



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**JAAKKO SARIN  
KAKSIVAIHEISEEN FOTOFRAGMENTOINTIIN PERUSTU-  
VAN MITTAUSTEKNIIKAN KOKEELLINEN TODENTAMI-  
NEN JA MITTAUSHERKKYYDEN MÄÄRITYS  
LYIJY(II)KLORIDILLE**

Diplomityö

Tarkastaja: dosentti Juha Toivonen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 4.9.2013

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**SARIN JAAKKO: Kaksivaiheiseen fotofragmentointiin perustuvan mittaus-  
tekniikan kokeellinen todentaminen ja mittausherkkyyden määrittäminen lyijy(II)kloridille**

Diplomityö, 49 sivua, 8 liitesivua

Helmikuu 2014

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: dosentti Juha Toivonen

Avainsanat: fotofragmentointi, raskasmetallihalidi, CPFAAS-tekniikka

Biomassan lisääntynyt käyttö energiantuotannon polttoprosessin polttoaineena on lisännyt kiinnostusta sen palamistuotteita ja -yhdisteitä kohtaan. Tampereen teknillisen yliopiston Optiikan laboratorion päämääränä oli jatkokehittää optinen menetelmä raskasmetalliyhdisteiden tutkimiseen aikasempien tutkimustulosten perusteella.

Korroosion kannalta merkittävimmät palamistuotteet ovat alkali- ja raskasmetallikloridit, jotka kondensoituvat helposti savukanavissa sijaitsevien tulistimien metallipinnoille. Kondensoituneet kloridiyhdisteet hidastavat lämmön siirtymistä savukaasusta tulistimessa kulkevaan höyryyn ja kiihdyttävät korkean lämpötilan korroosiota. Erityisesti lyijy(II)kloridin pitoisuuden mittaamisesta uutena tekniikkana ollaan kiinnostuneita.

Työn kokeellisessa osiossa osoitetaan, että lyijy(II)kloridia voidaan mitata fotofragmentaatio-tekniikalla. Tekniikassa lyijy(II)kloridimolekyylit pilkotaan kahdella peräkkäisellä valopulssilla Cl-atomeiksi ja Pb<sup>\*</sup>-atomiksi. Valopulssilla häirittyä tilavuutta tarkkaillaan jatkuvatoimisella laserilla, jonka aallonpituus 405,7807 nm vastaa virittyneen lyijyn elektronitransitiota. Fragmentointilasereiden aallonpituuksina käytettiin 355 ja 266 nanometriä.

Laitteistolla mitattiin virittyneen lyijyn absorptiovaikutusala ja havaintoraja. Mittauksissa tutkittiin myös ensimmäisen fragmentointilaserin energian vaikutusta signaalin voimakkuuteen ja hapen vaikutusta mittaussignaalin keston. Havaintorajaksi mitattiin noin 0,25 ppm. Vastaavien mittausten perusteella tiedetään, että pienempiin havaintorajoihin päästään parantamalla mittausteikon komponentteja ja optimoimalla mittausteikon parametreja.

Tässä työssä keskityttiin menetelmän toimivuuden todentamiseen sekä luomaan hyvät lähtökohdat teikon jatkokehittämiselle. Tekniikan kehittämistä motivoi mittaustekniikan tarve teollisen prosessin yhteydessä.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Masters Degree Programme in Science and Engineering

**SARIN JAAKKO : Experimental verification and determination of detection limit for a two phased photofragmentation measurement technique for lead chloride**

Master of Science Thesis, 49 pages, 8 Appendix pages

February 2014

Major: Technical Physics

Examiner: Dosent Juha Toivonen

Keywords: photofragmentation, heavy metalhalide, CPFAAS-technique

The growing use of biomass as a fuel in power production has increased interest in its combustion products. Optics laboratory of Tampere University of Technology's main objective was to further develop an optical technique to measure heavy metal compounds. The previous measurements were carried out with diatomic alkali halides.

The most interesting combustion products are alkali and heavy metal chlorides which easily condensate to metal surfaces in superheater tubes. The chloride compounds reduce the heat transfer from the flue gas to the vapor circulating in the superheater tubes and accelerate high-temperature corrosion. Especially measuring the concentration of lead(II) chloride has been under great interest.

It was shown experimentally that lead(II) chloride can be measured with photofragmentation technique. In this technique the lead(II) chloride is dissociated with two fragmenting light pulses and simultaneously measuring the absorption of the excited lead atom that was formed in fragmentation. The absorption is measured with a continuous wave laser and wavelength is set to atom's spectral line. The wavelengths of the used fragmentation lasers were 355 and 266 nanometers. The CW-laser was set to the excited lead atom's spectral line of 405.7807 nanometers.

The technique was used to measure the excited lead atom's absorption cross-section and detection limit. Also the effect of the first fragmentation laser's pulse energy to the signal strength and effect of oxygen to the signal duration were under research. The detection limit was determined to be about 0.25 ppm. Better detection limit can be reached by improving the setup components and by optimizing parameters of the measurement. This can be implied as a result of previous measurements.

The main purpose of these experiments were to verify that the technique works and create a solid groundwork for the future development of the technique. The development of this technique is motivated by industrial need.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston(TTY) Optiikan laboratoriossa, osana CLEEN Oy:n MMEA-tutkimusohjelmaa. Hankkeessa oli vahvasti mukana Metso Oy. Työ aloitettiin kesäkuussa 2012 ja saatiin päätökseen toukokuussa 2013. Työssä kehitettiin fotofragmentointiin perustuva mittauslaitteisto, jolla on tarkoitus mitata raskasmetalliyhdisteitä. Työn aikana kehitettyä mittauslaitteistoa sovellettiin lyijy(II)kloridin mittaamiseen.

Kiitän dosentti Juha Toivosta diplomityön tarkastamisesta ja hankkeen eteenpäin viennistä. Erityisesti kiitän työni ohjaajaa Tapio Sorvajärveä, jonka ohjaus on ollut sekä vuosien varrella että diplomityötä kirjoittaessa hyvin merkittävässä roolissa. Kiitos kuuluu myös Jussi Rossille mittausavusta ja Optiikan laboratorion henkilökunnalle. Erityistä kiitosta ansaitsee SK118-kommuunin tuki niin työ- kuin vapaa-ajallakin.

Haluan kiittää myös vanhempiani, jotka ovat tukeneet minua koko opiskeluni ajan. Haluan esittää myös suuret kiitokset kaikille uusille ja vanhoille kavereille sekä tuttavuuksille, joiden kanssa olen viettänyt viimeiset kuusi vuotta.

Diplomityötä viimeistellessäni pappani Uno Isotalo siirtyi ajasta ikuisuuteen, minkä vuoksi omistan tämän työni hänen muistolleen.

Tampereella 27.1.2014

Jaakko Sarin  
Kärkikuja 6 B41  
33720 Tampere

# SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto . . . . .	1
2. Teoria . . . . .	3
2.1 Optinen spektroskopia . . . . .	3
2.2 Valon ja aineen vuorovaikutukset . . . . .	4
2.3 Valon absorptioon mittaaminen . . . . .	5
2.4 Atomispektroskopia . . . . .	7
2.5 Molekyylispektroskopia . . . . .	8
2.6 Lyijyhalidimittaukset . . . . .	10
2.7 Valofragmentaatio-tekniikat . . . . .	11
2.8 Lyijy(II)kloridin mittaaminen valofragmentaatio-tekniikalla . . . . .	13
2.9 Teoreettinen tarkastelu lyijy(II)kloridin pitoisuudelle . . . . .	16
2.10 Laserin perusrakenne ja toiminta . . . . .	18
2.11 Laserin valinta . . . . .	21
3. Mittauslaitteisto . . . . .	24
3.1 Laserit . . . . .	24
3.2 Deuterium-Halogenlamppu ja spektrometri . . . . .	26
3.3 Kvartsiputki ja kuumennusuuni . . . . .	27
3.4 Lasersäteiden yhdistäminen ja erottaminen . . . . .	28
3.5 Mittausasetelmat . . . . .	29
3.6 Työturvallisuus . . . . .	31
4. Mittaustulokset ja niiden tarkastelu . . . . .	33
4.1 Mittausparametrit . . . . .	33
4.2 Lyijysignaalin demonstrointi . . . . .	34
4.3 Signaalin käsittely . . . . .	35
4.4 Pb*-atomin absorptiospekti . . . . .	36
4.5 Fragmentointilasereiden viiveen vaikutus signaalin voimakkuuteen . . . . .	38
4.6 Fragmentointilaserin valopulssin energian vaikutus signaalin voimakkuuteen . . . . .	39
4.7 Mittausympäristön vaikutus signaaliin . . . . .	40
4.8 Havaintoraja . . . . .	41
5. Yhteenveto ja johtopäätökset . . . . .	43
Lähteet . . . . .	45
Liitteet . . . . .	49

## TERMIT JA SYMBOLIT

$\alpha$	absorptiokerroin
$A$	absorbanssi
$A_{laser}$	laserpulssin pinta-ala
$A_k$	koetinlaserin säteen pinta-ala
$A_{p_1}$	ensimmäisen fragmentoivan laserpulssin pinta-ala
$A_{p_2}$	toisen fragmentoivan laserpulssin pinta-ala
$c$	valonnopeus väliaineessa
$c_0$	valonnopeus tyhjiössä
$D$	Gaussisen funktion etäisyys huipusta
$\Delta\lambda$	vapaa spektrinen matka
$\delta\lambda$	puoliarvonleveys
$E$	Fotonin energia
$E_0$	valopulssin energia ennen näytettä
$E_l$	valopulssin energia näytteen jälkeen
$E_{p_1,0}$	ensimmäisen fragmentoivan valopulssin energia ennen näytettä
$E_{p_1}$	ensimmäisen fragmentoivan valopulssin energia näytteen jälkeen
$E_{p_2,0}$	toisen fragmentoivan valopulssin energia ennen näytettä
$E_{p_2}$	toisen fragmentoivan valopulssin energia näytteen jälkeen
$F$	finessin vakio
$h$	Planckin vakio
$H$	Gaussisen funktion korkeus
$H_i$	Hermiten polynomi
$I_\lambda$	valon intensiteetti näytteen jälkeen
$I_{\lambda,0}$	valon intensiteetti ennen näytettä
$I_k$	koetinlaserin valon intensiteetti näytteen jälkeen
$I_{k,0}$	koetinlaserin valon intensiteetti ennen näytettä
$k_B$	Boltzmannin vakio
$L$	absorpiomatka
$\lambda$	aallonpituus
$\lambda_{p_1}$	ensimmäisen fragmentoivan laserin valopulssin aallonpituus
$\lambda_{p_2}$	toisen fragmentoivan laserin valopulssin aallonpituus
$m$	horisontaalinen kertaluku
$n$	vertikaalinen kertaluku
$n_{pit}$	pitoisuus
$n_t$	taitekerroin

$n_r$	resonaattorin taitekerroin
$\nu$	fotonin taajuus
$N$	molekyylien määrä
$N_{PbCl_2}$	lyijy(II)kloridien määrä
$N_{PbCl}$	lyijy(I)kloridien määrä
$N_{Pb^*}$	virittyneiden lyijyatomien määrä
$p$	paine
$\phi$	säteen saapumiskulma
$Q$	finessi
$R$	heijastuvuuskerroin
$\sigma$	vaikutusala
$\sigma_{a,\lambda}$	absorptiovaikutusala
$\sigma_{PbCl_2}$	lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusala
$\sigma_{PbCl}$	lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusala
$\sigma_{Pb^*}$	virittyneen lyijyn absorptiovaikutusala
$t$	aika
$T$	lämpötila
$V$	tilavuus
$V_{p_1}$	ensimmäisen fragmentoivan valopulssin tilavuus näytematkalla
$V_{p_2}$	toisen fragmentoivan valopulssin tilavuus näytematkalla
$w$	valosäteen gaussisen muodon säde
$x_{PbCl_2}$	lyijy(II)kloridien suhteellinen osuus
$x_{PbCl}$	lyijy(I)kloridien suhteellinen osuus
$x_{Pb^*}$	virittyneen lyijyatomien suhteellinen osuus
$CO_2$	hiilidioksidi
DFB	Distributed FeedBack (laser)
FFT	nopea Fourier-muunnos (Fast Fourier Transform)
FSR	vapaa spektrinen matka (Free Spectral Range)
FWHM	puoliarvonleveys (Full Width at Half Maximum)
IR	infrapuna
KBr	kaliumbromidi
KCl	kaliumkloridi
NaCl	natriumkloridi
NaOH	natriumhydroksidi

PbCl <sub>2</sub>	lyijy(II)kloridi
PbCl	lyijy(I)kloridi
Pb	neutraali lyijyatomi
Pb*	virittynyt lyijyatomi
ppm	miljoonasosa (parts per million)
ppb	miljardissosa (parts per billion)
ppt	triljoonasosa (parts per trillion)
TTL	Transistor-Transistor Logic
UV	ultravioletti



# 1. JOHDANTO

Fossiilisten polttoaineiden ehtyminen ja päästörajoitusten tiukentuminen ovat edistäneet uusien puhtaampien energialähteiden kehittämistä. Päästöttömät uusiutuvat energialähteet, kuten aurinkoenergia, tuulivoima ja vesivoima, ovat optimaalisia energialähteitä. Polttoprosesseissa on lisätty biopolttoaineiden ja -massojen käyttöä, koska niiden poltto ei kuormita ilmakehää fossiilisten polttoaineiden tavoin. Puun, turpeen, kivihiilen sekä yhdyskunta- ja teollisuusjätteiden polton yhteydessä vapautuu raskasmetalleja kuten elohopeaa, lyijyä, nikkeliä, sinkkiä, kromia, kadmiumia ja kuparia. Raskasmetallit aiheuttavat terveydellisiä riskejä, sillä ne säilyvät luonnossa pitkään hajoamattomina [1]. Myös kloorilla on merkittävä vaikutus raskasmetallien kulkeutumisessa. Nämä yhdisteet ovat helposti haihtuvina yhdisteinä haitallisia energiaprosessin toiminnan ja päästöjen kannalta.[2]

Biologisten polttoaineiden käytön lisääntyessä myös polttokattiloissa tapahtuvat reaktiot ja näiden mittaaminen on aiheuttanut mielenkiintoa. Tämä diplomityö tehtiin osana CLEEN Oy:n MMEA-tutkimusohjelmaa. Hankkeessa oli vahvasti mukana Metso Oy. Tampereen teknillisen yliopiston(TTY) Optiikan laboratorion päämääränä on ollut kehittää optisia menetelmiä alkali- ja raskasmetallihalidien havainnointiin. Tässä työssä keskityttiin patentoitavaksi lähetetyn menetelmän kehittämiseen ja tutkimaan sen soveltuvuutta lyijy(II)kloridin mittaamiseen.

Yleisin spektroskopian mittaamenetelmistä on suora absorptiomittaus, jossa verrataan näytteeseen saapuvan ja näytteen läpäisseen valon intensiteettejä. Aineiden yksilöllinen absorptiospektri määritetään joko mittaamalla kapeakaistaisen valonlähteen absorptiota eri aallonpituuksilla tai vertaamalla laajakaistaisen valonlähteen spektriä ennen ja jälkeen näytteen. Havaitsemalla tutkittavasta näytteestä tunnettu absorptiopiikki tai -kaista voidaan signaalin voimakkuudesta päätellä tutkittavan aineen konsentraatio. Suoralla absorptiomittaukselle ei saavuteta kuitenkaan riittävää herkkyyttä lyijy(II)kloridin havainnoinnissa, minkä seurauksena on päädytty käyttämään paremman herkkyuden ja selektiivisyyden mahdollistavaa fragmentaatiomittauslaitteisto perustuu näytemolekyylistä fotofragmentoinnilla tuotettujen atomien voimakkaiden spektriviivojen absorptio mittaamiseen. Diplomityötä edeltävissä mit-

tauksissa on todennettu tekniikan toimivuus kaksiatomisille alkalihalideille. Mittauksia on suoritettu kaliumbromidilla (KBr), kaliumkloridilla (KCl) ja natriumkloridilla (NaCl)[5, 6]. Aiemmissä mittauksissa saavutetut tulokset kannustivat tekniikan lisäkehityksen, minkä seurauksena kehitettiin mittauslaitteisto kolmiatomisten molekyylien havainnointiin.

Alkali- ja raskasmetallihalidien ultraviolettialueen spektrit ovat leveitä ja eri UV-aallonpituudet dissosioivat näytämolekyylin eri fragmentaatio-osiksi[7]. Kolmiatomisen molekyylin tapauksessa fragmentointiin vaaditaan kaksi pulssilaseria, joiden aallonpituudet valitaan aineelle ominaisten absorptio-ominaisuuksien perusteella sekä koetinlaser, jonka aallonpituus valitaan dissosiaatiossa vapautuneen atomin spektriviivan kohdalle. Lyijy(II)kloridin havainnointiin valittiin aallonpituudet 355 nm, 266 nm ja 405,7807 nm. Mittausten onnistumisen kannalta on tärkeää, että kaikki säteet ovat samalla polulla, fragmentoitvien säteiden pinta-alat ovat suurempia kuin koetinlaserin säteen pinta-ala ja fragmentoitvien valopulssien välinen viive on mahdollisimman pieni. Valopulssien viiveen minimoimisella varmistetaan, että saavutetaan mahdollisimman korkea konsentraatio vaaditun energiatason virittyneitä lyijyatomeja. Mittauksissa onnistuttiin kokeellisesti todistamaan mittaustekniikan toimivuus lyijy(II)kloridille ja määrittämään laitteistolle mittausherkkyyys.

Tämän diplomityön toisessa luvussa perehdytään tarkemmin teoriaan mittausten taustalla ja niiden perusteella tehtyihin laitteistovalintoihin. Kolmannessa luvussa käsitellään mittauslaitteiston eri komponentteja ja mittauserkkyysasetelmiä sekä käydään läpi myös laitteistoon ja mittauksiin liittyviä työturvallisuusasioita. Neljännessä luvussa todennetaan laitteiston soveltuvuus raskasmetallihalidien mittaamiseen ja käsitellään muita työn aikana tehtyjä mittauksia liittyen mittausherkkyyteen ja viritettyneen lyijyn absorptiovaikutusalaan.

## 2. TEORIA

Seuraavissa luvuissa käsitellään teoriaa mittausten taustalla. Luodaan pohja atomien ja molekyylien spektroskopisiin ominaisuuksiin, valofragmentaatiotekniikoihin ja niiden soveltumista lyijy(II)kloridin mittaamiseen.

### 2.1 Optinen spektroskopia

Spektroskopia on fysiikan alue, jossa tarkastellaan sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutusta aineen kanssa niiden spektrijakaumien perusteella, jotka syntyvät aineen emittoidessa, absorboidessa tai sirottaessa sähkömagneettista säteilyä. Optisen spektroskopian tapauksessa sähkömagneettinen säteily on valo.[3, s. 1-2]

Optisella spektroskopiolla on ollut suuri merkitys aineen atomaaristen ja molekulaaristen ominaisuuksien sekä rakenteiden perustutkimuksessa. Soveltavassa tutkimuksessa optisen spektroskopian käyttö on kasvanut ja kehittynyt suuresti viimeisten vuosikymmenien aikana. Kehitystä on ajanut laserin keksiminen 1960-luvulla ja sen kehittäminen, hienomekaniikka, automatiikka ja tietotekniikka sekä uudet optiset materiaalit, kuten valojohteet ja optiset kuidut. Diodilaserit ovat kehittyneet voimakkaasti optisen tietoliikennetekniikan vaikutuksesta. Diodilaserien kehittyminen myös spektroskopiaan soveltuviksi valonlähteiksi on avannut uudet näköalat spektroskopiaan perustuviin mittaamenetelmiin.[3, 8]

Kemian ja fysiikan perustutkimuksessa optinen spektroskopia on tärkeä väline molekyylin rakenteen tutkimuksessa. Spektrokemiallinen analyysi on sovellusala, jossa analysoidun aineen spektri on entuudestaan tunnettu kyseiselle aineelle ominaisena tuntomerkkinä. Tunnettaessa aineen spektri voidaan esimerkiksi laserin aallonpituus kohdistaa täsmälleen määrättyä transitiota vastaavalla aallonpituudella. Aineiden kvalitatiivinen erottaminen toisistaan spektroskooppisesti perustuu niiden spektrien yksilöllisyyteen. Ainemäärien kvantitatiivinen mittaaminen perustuu puolestaan ainemäärien verrannollisuuteen aineen ja valon vuorovaikutuksessa syntyvien spektroskooppisten signaalien voimakkuuteen. Moderni spektroskooppinen tekniikka on mahdollistanut erilaisissa kemiallisissa reaktioissa prosessin sisällä ja prosessin aikana suoritettavat spektrokemialliset mittaukset. Tällaisista mittauksista käytetään latinankielistä nimitystä *in situ* -mittaukset, joilla pyritään saamaan paikallisesti ja ajallisesti eroteltua tietoa reaktioista. [3, 8]

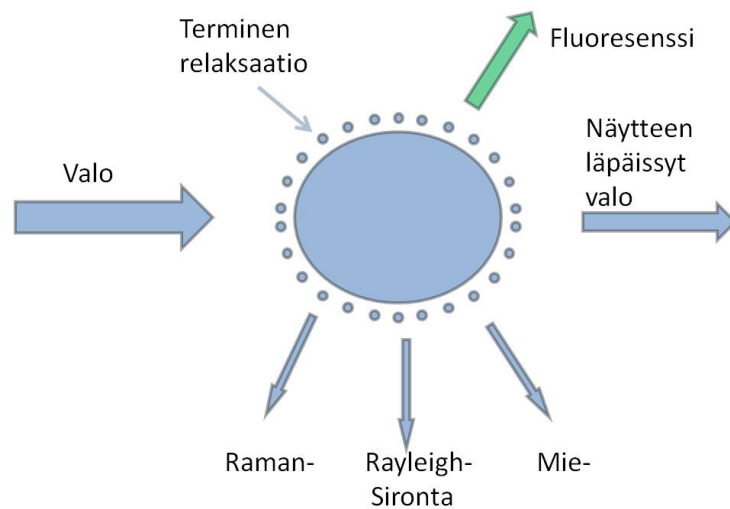
## 2.2 Valon ja aineen vuorovaikutukset

Valolla on sekä aalto- että hiukkasluonne. Aaltoluonteessa valon oletetaan olevan sähkömagneettista aaltoa, jolloin valon väri riippuu aallonpituudesta. Hiukkasluonteessa valon oletetaan puolestaan koostuvan valokvanteista eli fotoneista. Tätä valon olemuksessa ilmenevää kaksinaisuutta kutsutaan aalto-hiukkasdualismiksi [9, s.185-186, 212]. Fotoneilla on tietty energia

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (2.1)$$

missä  $h$  on Planckin vakio,  $\nu$  fotonin taajuus ja  $\lambda$  fotonin aallonpituus. Valon nopeus on tyhjiössä  $c_0 = 299792458$  m/s [10, s. 71]. Valon nopeus laskee taitekertoimesta  $n_t$  riippuen  $c = c_0/n_t$ . Ilman ainekertoimeksi on määritetty  $n_{t,ilma} = 1,0002817$  aallonpituudella 400 nm. [10, s. 85]

Fysikaaliselta kannalta spektroskopian sovelluksissa käytetään hyväksi valon vuorovaikutusta aineen kanssa. Tärkeimmät näistä vuorovaikutuksista ovat absorptio, emissio, sironta ja polarisaatio [3, s. 27-34]. Kuvassa 2.1 on havainnollistettu eräitä tärkeitä spektroskopiassa hyväksi käytettäviä vuorovaikutuksia.

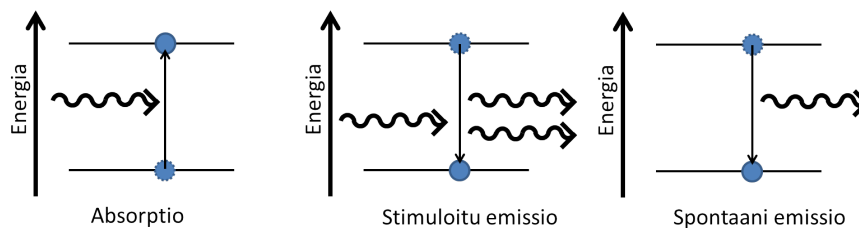


Kuva 2.1: Valon ja aineen fysikaalisia vuorovaikutuksia

Osa väliaineeseen saapuvan valon fotoneista läpäisee aineen, osa siroaa ja osa puolestaan absorboituu aineeseen virittäen molekyylit korkeammalle energiatilalle. Yleisimmät sirontamuodot ovat Raman-, Rayleigh- ja Mie-sironta. Rayleigh- ja Mie-sironta ovat elastista sirontaa ja Raman-sironta puolestaan epäelastista. Rayleigh-sirontaa tapahtuu hiukkasen koon ollessa huomattavasti pienempi kuin aallonpituus. Mie-sironta puolestaan dominoi, kun hiukkasen koko on aallonpituutta suurempi. Esimerkiksi taivaan sininen väri on seurausta atmosfäärissä tapahtuvasta Rayleigh-

sironnasta.[3, 11]

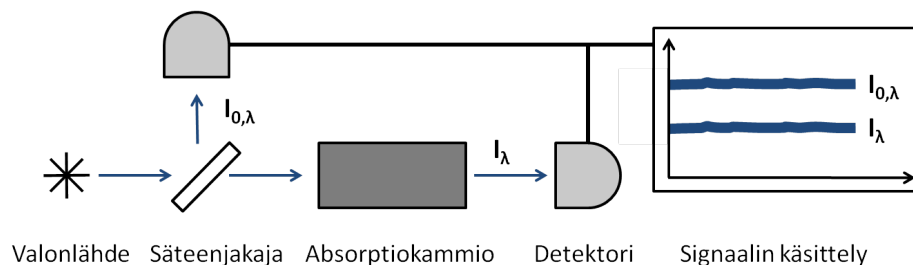
Absorption seurauksena virittynyt aine purkautuu alemmille energiatiloille joko spontaanin emission, stimuloitun emission tai termisten relaksaatioiden seurauksena. Spontaanissa emissiossa valo emittoituu absorboituneella tai sitä pidemmällä aallonpituudella satunnaiseen suuntaan. Emittoitunutta valoa kutsutaan fluoresenssiksi tai fosforenssiksi tilan elinajasta riippuen. Stimuloitu emissio vaatii tapahtuakseen toisen fotonin, jonka energia on virittyneen ja perustilan energioiden erotus. Virittyneen tilan purkautuessa fotonilla on sama aallonpituus, vaihe ja etenemissuunta kuin purkautumisen aiheuttaneella fotonilla. Kuvassa 2.2 on kuvattu stimuloitua ja spontaania emissiota energiadiagrammilla. Termisessä relaksaatiossa atomien viritysen energia muuttuu törmäysten kautta atomin kineettiseksi energiaksi.[3, 12]



Kuva 2.2: Energiadiagrammi, missä esitetään atomin viritystilan virittyminen absorptiolla ja purkautuminen stimuloitun ja spontaanin emission välityksellä

## 2.3 Valon absorption mittaaminen

Yksi yleisimmistä optisen spektroskopian menetelmistä on absorptiospektroskopia. Kun verrataan keskenään valonlähteen säteen voimakkuutta ennen näytettä ja sen jälkeen, saadaan laskettua näytteelle ominainen absorptiokerroin. Tunnettaessa absorboivan molekyylin tietyt spektroskooppiset ominaisuudet, voidaan mittauksen perusteella laskea molekyylien konsentraatio [3, s. 32-33, 42-43]. Kuvassa 2.3 on esitetty tyypillinen absorptiomittauslaitteisto pääkomponentteineen.



Kuva 2.3: Tyypillinen absorptiomittauslaitteisto

Kuvassa 2.3 esitetty valonlähde emittoi monokromaattista valoa, joka jaetaan

kahdelle polulle, joista toinen ohjataan absorboivan näytteen läpi. Jaetut valonsäteet ohjataan erillisille valodetektoreille ja vertailemalla intensiteettien voimakkuuksia saadaan signaalinkäsittelyllä laskettua näytteen absorptio monokromaattisen valon aallonpituudella.

Vaikutusala  $\sigma$  ilmaisee ydin- ja hiukkasfysiikassa hiukkasten välisen vuorovaikutuksen todennäköisyyden. Hiukkasen tai sähkömagneettisen säteilyn absorboitussa puhutaan absorptiovaikutusalasta ja vastaavasti sirotessa sirontavaikutusalasta. Absorption, sironnan ja luminisenssin vaikutusalojen summaa kutsutaan kokonaisvaikutusalaksi, joka kertoo vuorovaikutuksen todennäköisyyden ottaen huomioon kaikki mahdolliset vuorovaikutustavat. Vuorovaikutustodennäköisyys määritellään klassisesti törmäävien kappaleiden poikkipinta-alojen suhteena. Vaikka vaikutusala kuvaa vuorovaikutuksen todennäköisyyttä, ilmaistaan se kuitenkin yleensä efektiivisenä pinta-alana. Sähkömagneettisen säteilyn ja neutronien vaikutusala ilmaistaan yleensä yksiköissä  $\text{cm}^2$ . [13, 14, 15]

Absorptiovaikutusala  $\sigma_{a,\lambda}$  tietyllä aallonpituudella voidaan laskea, kun tunnetaan näytekaasun pitoisuus  $n$ , näytekammion pituus  $L$  ja absorbanssi  $A$ . Johdetaan absorptiovaikutusalalle kaava käyttämällä Beer-Lambertin kaavaa, joka esitetään yleisimmän muodossa

$$I_\lambda = I_{\lambda,0} \exp(-\alpha L) = I_{\lambda,0} \exp(-\sigma_{a,\lambda} L n) \quad (2.2)$$

missä  $I_\lambda$  on valon intensiteetti näytteen jälkeen,  $I_{\lambda,0}$  valon intensiteetti ennen näytettä ja  $\alpha$  absorptiokerroin. Pitoisuus  $n_{pit}$  voidaan kirjoittaa molekyylien määrän  $N$  ja niiden täyttämän tilan  $V$  funktiona

$$n_{pit} = N/V. \quad (2.3)$$

Intensiteetti ja energia ovat suoraan verrannollisia, joten Beer-Lambertin kaava voidaan kirjoittaa seuraavaan muotoon

$$I_\lambda/I_{\lambda,0} = (E_l/E_0) = \exp(-\sigma_{a,\lambda} L n_{pit}) \quad (2.4)$$

missä  $E_l$  on valopulssin energia näytteen jälkeen ja  $E_0$  valopulssin energia ennen näytettä. Ottamalla molemmilta puolilta luonnolliset logaritmit saadaan muoto

$$A = -\ln(I_\lambda/I_{\lambda,0}) = \sigma_{a,\lambda} L n_{pit}. \quad (2.5)$$

Absorptiovaikutusalalle  $\sigma_{a,\lambda}$  saadaan lauseke

$$\sigma_{a,\lambda} = \frac{A}{L n_{pit}}. \quad (2.6)$$

Vaikutusalaan vaikuttaa havaittavan aineen koko ja rakenne. Yksittäisten atomien vaikutusalat ovat huomattavasti molekyylien vaikutusaloja suurempia. [16, 17] Edullista olisi siis päästä hyödyntämään atomiluokan absorptiovaikutusaloja, joilla päästäisiin pienempiin havaintopitoisuuksiin.

## 2.4 Atomispektroskopia

Atomispektroskopiassa käsitellään atomin sisäisiä energiatiloja ja niiden erotusten suuruutta. Jos atomin kahden energiatilan välinen ero vastaa läpikulkevan valon aallonpituutta, osa valosta absorboituu. Tapahtuvan absorptio- suuruus voidaan laskea Beer-Lambertin lailla (ks. yhtälö 2.2). Atomin karakterisista elektronitilojen energioista voidaan siis päätellä näyteaine. Atomeissa mahdollisia energiatiloja on vähän verrattuna molekyylien energiatilojen lukumäärään, koska vibraatio- ja rotaatiotiloja ei muodostu pistemäisille atomeille.

Jokaisella atomilla on uniikki elektroniperustila eli miten elektronit ovat sijoittuneet atomin orbitaaleille. Elektronit täyttävät orbitaalit pienimmästä energiasta alkaen, kuitenkin samalla noudattaen Paulin kieltoääntöä. Paulin kieltoääntö- n mukaan kahdella elektronilla ei voi olla kaikkia samoja kvanttilukuja  $n, l, m_l, m_s$ , missä  $n$  on pääkvanttiluku,  $l$  sivu- eli atsimutaalikkvanttiluku,  $m_l$  magneettinen kvanttiluku ja  $m_s$  spinkvanttiluku. Saman pääkvanttiluvun elektronit kuuluvat samalle kuorelle ja saman pää- ja sivukvanttiluvun elektronit samalle orbitaalille. Kvanttiluvuille on määritetty sallitut arvot: pääkvanttiluvulle ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), sivukvanttiluvulle ( $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ), magneetti kvanttiluvulle ( $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$ ) ja spinkvanttiluvulle ( $m_s = -1/2, 1/2$ ). Jokainen orbitaali voi miehittää  $2(2l + 1)$  elektronia, eli alimmalle orbitaalille ( $l = 0$ ) mahtuu kaksi elektronia, seuraavalle kuusi elektronia ja niin edelleen. Kuoret on nimetty pääkvanttiluvun mukaan ja näistä ensimmäiset kuoret ovat K, L, M ja N. [3]

Atomissa yhden elektronin kokonaiskulmaliikemäärä  $P_j$  on elektronin rata ( $P_l$ )- ja spinkulmaliikemäärien ( $P_s$ ) vektorisumma, missä  $j$  on kvanttiluku. Kokonaiskulmaliikemäärällä pätee

$$P_j = P_l + P_s = \sqrt{l(l+1)}\hbar + \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.7)$$

$$\Leftrightarrow |P_j| = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \text{ kun} \quad (2.8)$$

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|. \quad (2.9)$$

Atomeissa on monia elektroneja vetyä lukuunottamatta, jolloin on otettava huomioon elektronien kulmaliikemäärien kytkentä. Kahden elektronin tapauksessa kokonaiskulmaliikemäärälle pätee

$$|\mathbf{P}_J| = \sqrt{\mathbf{J}(\mathbf{J} + 1)}\hbar, \text{ kun} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \mathbf{L} + \mathbf{S} - 1, \dots, |\mathbf{L} - \mathbf{S}|, \text{ kun} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{L} = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \text{ ja} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{S} = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|. \quad (2.13)$$

Multiplisiteetti ilmaisee, kuinka monella tavalla spinkulmaliikemäärä  $\mathbf{P}_L$  ja spinkulmaliikemäärä  $\mathbf{P}_S$  voidaan kytkeä. Multiplisiteetin arvo saadaan lausekkeesta  $2S + 1$ . Atomille voidaan nyt määrittää perustila edellä mainittujen tietojen ja Hundin neljän säännön perusteella. Esimerkiksi lyijyn peruskonfiguraatio on  $KL5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$  ja perustila  $^3P_0$ . Elektronitilojen välisille transiioille on olemassa yleiset valintasäännöt, jotka liittyvät kvanttilukujen muutoksiin ja tilojen symmetriaominaisuuksiin. Ratakulmaliikemäärän kvanttiluvulle pätee  $\Delta L = 0, \pm 1$ . Spinkvanttiluvulle on voimassa  $\Delta S = 0$ , joka kieltää transiitot singletti- ja triplettilojen välillä. Kokonaiskulmamäärään kvanttiluvulle pätee  $\Delta J = 0, \pm 1$ , joka määrää atomin hienorakenteen. Laporten sääntö puolestaan kieltää samaan konfiguraatioon kuuluvien tilojen väliset transiitot.[3]

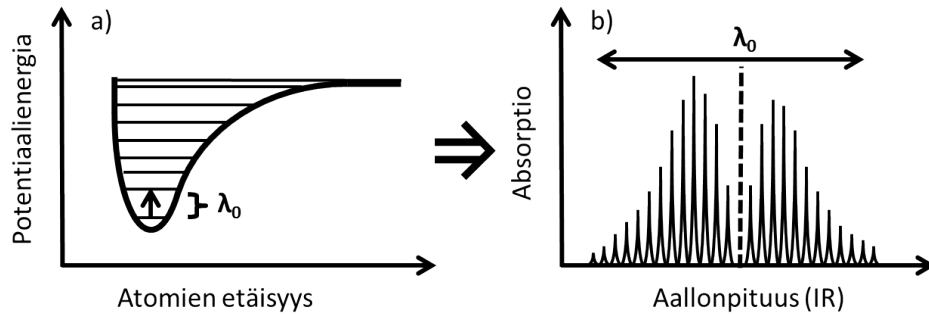
## 2.5 Molekyylispektroskopia

Molekyylissä atomien väliset sidokset sekä ei-ympyräsymmetrinen rakenne mahdollistavat vibraatio- ja rotaatioenergiatilojen muodostumisen. Vibraatiossa molekyylin atomit värähtelevät toisiinsa nähden ja rotaatiossa molekyyli pyörii akselinsa ympäri[3, s. 73-288]. Energeettisesti rotaatiotilat sijoittuvat kauko-IR alueella ja vibraatiotilat yleensä keski- tai lähi-IR alueelle. Molekyylien energeettisimmät transiitot tapahtuvat eri elektronitilojen välillä ja löytyvät yleensä UV-alueella. Elektronitransitiot määrittävät vyösystemin aallonpituuksellisen sijainnin ja molekyylin rotaatio- ja vibraatiotransiitot muodostavat systeemin hienorakenteen. Eri transiitioiden suhteellinen energia jakautuu seuraavalla tavalla

$$E_{rot} \ll E_{vib} \ll E_{el}. \quad (2.14)$$

Kuvassa 2.4 esitetään perinteinen kaksiatomisen molekyylin peruselektronitilan potentiaalienergiakäyrä ja sen transiioista syntyvä absorptiospektri. Kuvassa 2.4a on esitetty kaksiatomisen molekyylin perustilan potentiaalienergiakäyrä ja kuvassa 2.4b puolestaan kuvan 2.4a vibraatio- ja rotaatiotilojen välisten transiitioiden aiheuttamat absorptioviivat. Kuvassa 2.4b transiitioiden aiheuttamat absorptioviivat ovat infrapuna-alueella ja hyvin eroteltavissa. Viivat ovat helposti yksittäin havaittavia,

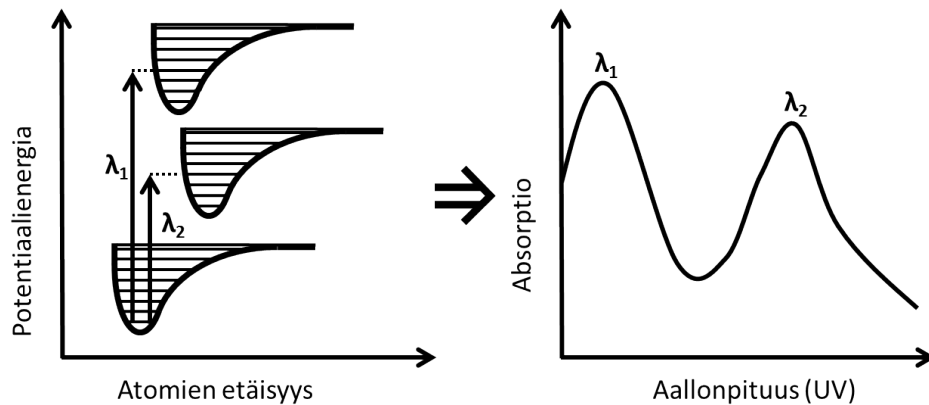




Kuva 2.4: Kaksiatomisen molekyylin perustilan potentiaalienergiakäyrä ja eri transiioista syntyvä absorptiospektri

koska mahdollisia transiioita on pelkässä perustilassa vähän. Infrapuna-alueen absorptiospektri mittauksia on suoritettu esimerkiksi vedellä ( $\text{H}_2\text{O}$ ), jossa jokainen piikki on eroteltavissa.[18]

Esimerkiksi laservalolle altistettaessa molekyyli voi virittyä ylemmälle elektronitilalle, joka koostuu myös eri vibraatio- ja rotaatiotiloista.[3] Huomioitavaa on, että nämä tilat kokevat merkittäviä muutoksia lämpötilaa muokattaessa. Kuvassa 2.5 on esitetty kaksiatomisen molekyylin perus- ja virittyneen elektronitilan potentiaalienergiäkäyrät ja transiioista syntyvä absorptiospektri.



Kuva 2.5: Kaksiatomisen molekyylin perustilan ja virittyneiden tilojen potentiaalienergiäkäyrät sekä eri transiioista syntyvä absorptiospektri

Kahden potentiaalienergiäkäyrän välisten mahdollisten transioiden määrä lisääntyy merkittävästi verrattuna pelkän perustilan transiioihin, koska toinen potentiaalienergiäkäyrä lisää mahdollisia energiatasoja. Rotaatio- ja vibraatiotilat yhdistettyinä elektronien energiatilan muutoksiin aiheuttavat molekyyille tyypillisen vyöspektrin ultraviolettialueella, jossa kapeilla aallonpituusalueilla on paljon spektriviivoja. Transioiden väliset aallonpituuserot ovat suhteellisen pieniä ja niiden

erottaminen edellyttää spektrometriltä hyvää resoluutiota.[3, s. 103-336]

## 2.6 Lyijyhalidimittaukset

Lyijyhalideita ( $PbX_y$ ) ja erityisesti lyijy(II)kloridia on mitattu onnistuneesti erinäisillä mittaustekniikoilla. Mittaustekniikoissa on hyödynnetty lyijyhaliden dissosiaatiota ja erinäisiä havainnointitekniikoita, kuten mitattu viritystilän purkautumisesta emittoituvia fotoneja.

Cheng Bingying tutkimusryhmineen esitti neljän fotonin dissosiaatioprosessin lyijy(II)kloridille. Tekniikassa käytettiin aallonpituudeltaan näkyvän valon pumppulaseria, minkä seurauksena detektoreilla onnistuttiin havaitsemaan stimuloitua emissiota ( $\lambda = 722,7 \text{ nm}$ ) ja anti-Stokes Raman sirontaa ( $\lambda = 283,3 \text{ nm}$ ). Tutkimusryhmä osoitti, että yksinkertaisten molekyylien monen fotonin hajoituksella voidaan mahdollistaa UV-alueen anti-Stokes Raman -laser. Artikkelissa tutkittiin perusteellisesti myös lyijy(II)kloridin hajoamistuotteita ja energiatasoja.[4]

L. R. Marshall ja J.A. Piper selvittivät varausdissosiaation käytännöllisyyttä SRS(Stimulated Raman scattering)-mittauksiin. Purkausputkeen sijoitettiin lyijy(II)kloridia, joka dissosioitiin sähköpurkauksella. Dissosiaation seurauksena syntynyttä Pb-konsentraatiota mitattiin mittaamalla lyijyn emissioviivaa 283,3 nm. Mittauksessa käytettiin lämpötilaväliä 370 - 570 °C. Tekniikalla onnistuttiin luomaan  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pitoisuus lyijyatomeja lyijy(II)kloridia dissosioimalla. Tämän todettiin olevan puolet vaadittavasti pitoisuudesta, joka vaaditaan SRS:n havaitsemiseksi lyijykaasussa. Mittauksissa ei mitattu ollenkaan virittyneen lyijyn pitoisuutta.[19]

Zhang Jie tutkimusryhmineen havainnoivat neliaalto(4-wave mixing)-prosessia käyttämällä metastabiileja lyijyatomeja. Metastabiilit lyijyatomit tuotettiin dissosioimalla lyijy(II)kloridia kahdella UV-laserpulssilla( $\lambda = 266/280,2 \text{ nm}$ ). Näyteaine lämmitettiin kuumennusuunissa 450 °C-asteeseen. Prosessin seurauksena aallonpituudeltaan 405,8 nm koherentin emission lisäksi havaittiin emissiota IR-aallonpituuksilla. Lasereiden pumpputehoja tai toisen laserin aallonpituutta säätämällä oli mahdollista tuottaa stimuloitua Raman-sirontaa tietyillä IR-aallonpituuksilla.[20]

Cheng Binqingin artikkelissa raportoidaan stimuloidun emission havainnoinnista aallonpituudella 374 nm. Mittauksessa hyödynnettiin lyijy(II)- ja lyijy(I)kloridin vahvaa absorptiota aallonpituudella 266 nm, joka on tehokas dissosioimaan  $PbCl_2$ -molekyylejä. Valopulssin riittäväksi energiaksi määritettiin  $16 \text{ mJ/cm}^2$  lämpötilassa 500 °C. Mittauslaitteistossa laserpulssi fokusoitiin lämmitetyn näytekammion läpi ja signaalia mitattiin valomonistinputkella varustetulla hilaspektrometrilla. Näytekammio sisälsi muutaman gramman lyijy(II)kloridi- jauhetta ja argonia(30 mmHg) inerttikaasuna. Emissiota ei havaittu lämpötilan ollessa alle 450 °C-astetta, joka vastaa noin  $10^{15}$  molekyyliä kuutiosenttimetrillä. Mittauksessa dissosioitiin lyijy(II)kloridia seuraavasti  $PbCl_2 \xrightarrow{\text{kaksi-fotoni hajoitus}} Pb(6p^2 \ ^3P_2) \xrightarrow{\text{kolmas fotoni}} Pb(6p7s \ ^3P_2^0)$ . [21]

Lyijy(II)klodin UV-absorptioita ovat mitanneet myös K. J. De Vries ja Robert Byrne tutkimusryhmineen. Vriesin tutkimuksessa ohuille kalvoille kristallisoitiin lyijy(II)kloridia ja näistä kalvoista voitiin mitata absorptioon voimakkuutta spektrofotometrillä. Mittauksissa tutkittiin myös lyijyn ja kloorin vaikutusta absorptioon haihduttamalla puhdasta ainetta kalvon pinnalle. Byrnen tutkimuksessa sekoitettiin yhteen eri liuoksia, joiden Pb(II)-konsentraatio oli  $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{-3}$ . Liuosten absorptiossa mitattiin spektrofotometrillä. Tutkimuksen pääpainona oli selvittää eri liuottimen vaikutusta eri lyijy- ja lyijykloridi-ionien konsentraatioon.[22, 23]

## 2.7 Valofragmentaatio-tekniikat

Laserindusoitu fotofragmentointi- ja havainnointitekniikat hyödyntävät yhtä tai useampaa lasersädettä tutkittavan kaasumaisen aineen hajoittamisessa ja näytefragmenttien spektroskopisessa havainnoinnissa. Havainnointitekniikoita ovat laserindusoitu fluoresenssi, fotoionisaatio, nopea emissio, stimuloitu emissio ja ionisaatio-emissio spektroskopiat [24]. Fotofragmentointi tapahtuvaa prosessia kuvataan yleisesti reaktioyhtälöllä



missä  $AB$  on molekyyli ja  $A$  sekä  $B$  valopulssin seurauksena dissosioituneet atomit. Fotofragmentaatio-tekniikoita hyödynnetään, kun näytteen suora spektroskopinen havainnointi ei ole mahdollista. Atomeja ja pieniä molekyyliä voidaan yleisimmin mitata suoraan absorptiolla, fluoresenssilla tai fotoionisaatiospektroskopia-tekniikoilla suotuisien ja vahvojen optisten transitioiden sekä yksilöllisten spektroskopisten ominaisuuksien takia. Metalliklorideja huomattavasti raskaampien ja isompien molekyylien transitiot ovat usein heikkoja ja spektrit leveitä sekä huonosti tutkittuja. Tällöin suorat havainnointitekniikat eivät ole analyttisesti käytännöllisiä. [24]

Moniatomisten aineiden fotofragmentaatiotuotteet ovat usein yksi- tai kaksiatomisia, joiden havaitseminen on helpompaa. Fragmentaatio-osat ovat näytteelle ominaisia, mikä parantaa havainnoinnin selektiivisyyttä. Mittaustekniikan etu on fotofragmentoinnin spektrinen riippuvuus, jolla voidaan parantaa fragmentaatiotekniikan selektiivisyyttä.[24]

Tätä voidaan hyödyntää tiettyjen funktionaalisten ryhmien, kuten  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $\text{Na}$ , havainnoinnissa, jolloin fragmentointi voidaan kohdistaa tiettyyn ryhmään. Ensimmäiset fotofragmentointi-tekniikka mittaukset raportoitiin 1986 Baughcum ja Oldenborgin toimesta[25]. Samaa lähestymistapaa käyttävä Chadwick on mitannut natriumhydroksidin pitoisuutta muiden natriumtuotteiden läsnäollessa. Mittaus perustuu natriumhydroksidin( $\text{NaOH}$ ) ominaisuuteen absorboida voimakkaasti aallon-

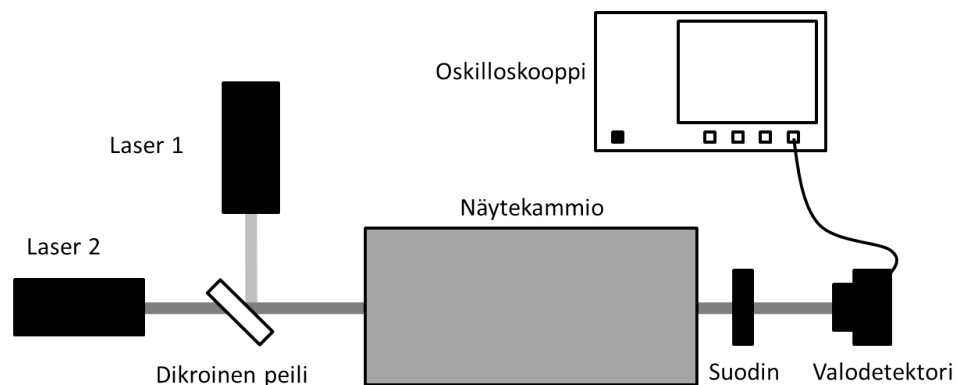
pituutta 355 nm, jota esimerkiksi natriumkloridi(NaCl) ei absorpooi[26]. Mittaus kuvaa hyvin fotofragmentaatio-tekniikoiden selektiivisyyttä. Vastaavia mittauksia on suoritettu mittaamalla samanaikaisesti natrium- ja kaliumkloridia, joissa kloridi on yhteisenä funktionalisena ryhmänä[27].

Edellä mainituissa mittaustekniikoissa mitattavat molekyylit fragmentoitiiin atomeiksi ja pienemmiksi molekyyleiksi, joista relaksaation seurauksena nähdään näytteille ominainen emissio. Fragmentaatiolla hajoitettun molekyylin fragmentaatioita voidaan mitata myös suoralla absorptiomittauksella.

### CPFAAS-tekniikka

Kollineaarinen fotofragmentointi ja atomiabsorptiospektroskopia eli CPFAAS-tekniikka on lyhenne englannin kielen sanoista *Collinear Photofragmentation and Atomic Absorption Spectroscopy*. Mittaustekniikka on saanut alkunsa Tampereen Teknillisen yliopiston Optiikan laboratoriossa vuonna 2009, jonka jälkeen tekniikasta on tehty patenttihakemus ja tekniikan kehittämistä jatkettu[28]. Tekniikka perustuu vähintään kahteen yhdensuuntaiseen valonlähteeseen: pulssitettuun ja jatkuvatoimiseen.

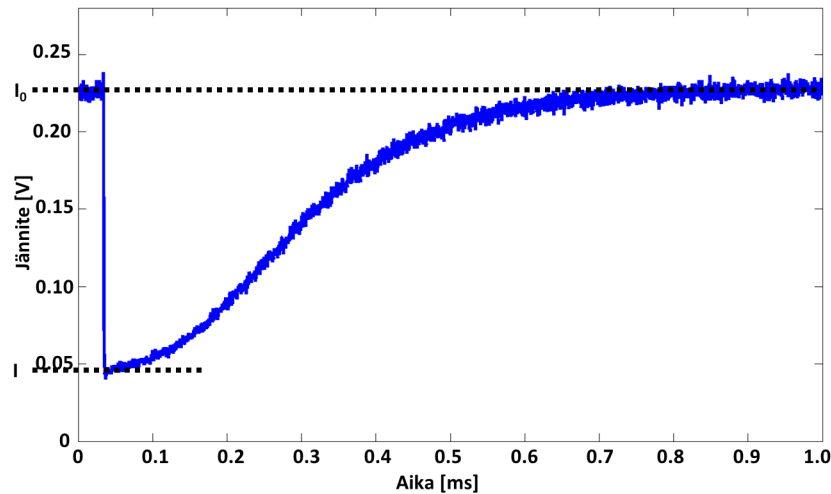
Ensimmäisenä tutkimuskohteena olivat alkalihalidit ja erityisesti kaliumkloridi (KCl)[5]. Alkalihalidit ovat ultraviolettialueella dissosiativisia eli molekyylit hajoaa atomeiksi UV-valolla altistettaessa. Fragmentoinnissa vapautuneet atomit eivät ole kuitenkaan stabiileja, vaan ne pyrkivät rekombinoitumaan takaisin molekyyleiksi. Atomien absorptio mittaamiseen on siis käytössä rajoitettu aikaikkuna. Kuvassa 2.6 on esitetty yksinkertaistettu CPFAAS-laitteisto.



Kuva 2.6: Yksinkertainen CPFAAS-laitteisto

Kuvassa 2.6 fragmentointilaserin säde (Laser 1) ohjataan samalle polulle koetinsäteen (Laser 2) kanssa dikroisella peilillä. Fragmentointilaserin säteen pinta-alan tulee olla vähintään yhtä suuri koetinlaserin säteen pinta-alan kanssa. Molemmat säteet

ohjataan näyttekammioon, jonka jälkeen UV-valopulssin pääsy valodiodille estetään suotimella. Koetinsäteen läpäisyssä havaitaan nopea pudotus samalla hetkellä, kun UV-pulssin aikana näytteen läpi kulkeneet koetinsädefotonit saavuttavat detektorin. Koetinlaserin aallonpituus on säädetty alkalimetallin spektriviivaan. Kuvassa 2.7 on esitetty esimerkki mittaussignaalista, joka on mitattu vuonna 2009 kaliumbromidilla.



Kuva 2.7: Esimerkki mittaussignaali kaliumbromidista, missä hetkellä  $t=30 \mu\text{s}$  havaitaan signaalin nopea pudotus uv-pulssin vaikutuksesta

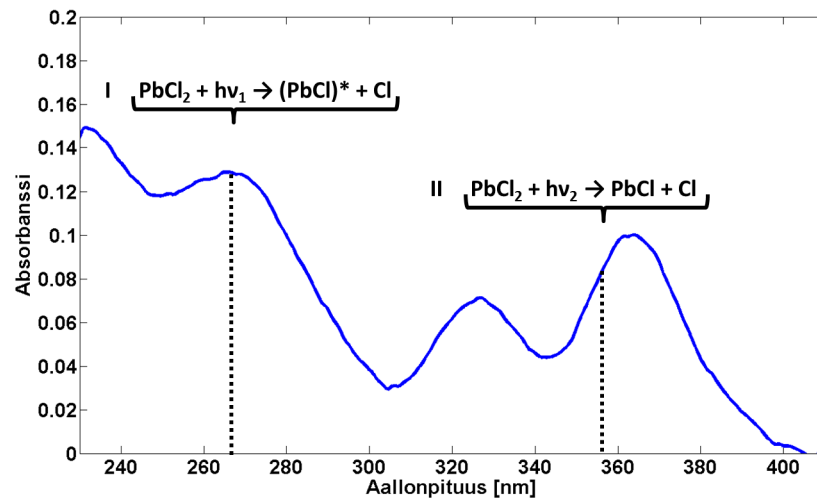
Kuvassa 2.7 nähdään ajallisesti ensin koetinlaserin intensiteetti  $I_0$ . Signaalin voimakkuus laskee voimakkaasti hetkellä  $t=30 \mu\text{s}$ , joka on peräisin kaliumatomien koncentraation kasvusta eli fragmentointilaserin ultraviolettivalo on juuri läpäissyt näyttekammion. Atomit alkavat pulssin jälkeen rekombinoitua takaisin molekyyleiksi, mistä seuraa signaalin eksponentiaalinen palautuminen tasolle  $I_0$ . [5]

Mittauksia on suoritettu samanaikaisesti myös kahdella eri alkalihalidilla. Tällöin käytössä on ollut kaksi eri atomin spektriviivaan kohdistettua jatkuvatoimista laseria ja yksi dissosiaation aiheuttava pulssilaser. Mittauksia on tehty esimerkiksi kalium- ja natriumkloridilla. Seuraava askel on siirtyminen kaksiatomisten alkalihalidien mittaamisesta raskaiden metallihalidien mittaamiseen. Erityisesti lyijy(II)kloridi on teollisuuden kannalta mielenkiintoinen tutkimuskohde. [6]

## 2.8 Lyijy(II)kloridin mittaaminen valofragmentaatio-tekniikalla

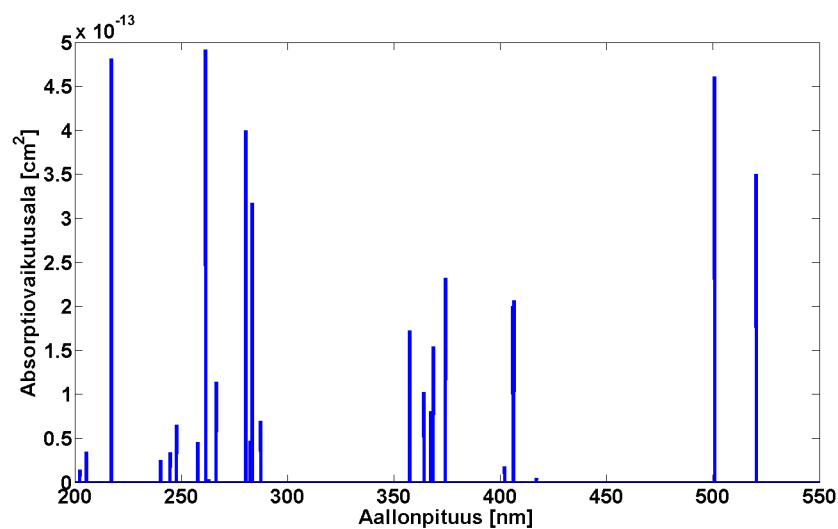
Lyijy(II)kloridin mittaamiseksi lähdettiin kehittämään CPFAAS-tekniikan kaltaista laitteistoa, jonka kehityksessä olivat mukana Tampereen teknillisen yliopiston Optiikan laitos ja Metso Power. Fotofragmentoinnissa on tärkeää tietää, millä aallonpituuksilla molekyyli hajoaa ja selvittää lopputuotteet. Kuvassa 2.8 on esitetty

lyijy(II)kloridin mitattu absorptiospektri ultravioletilla aallonpituusalueella.



Kuva 2.8: Työssä mitattu lyijy(II)kloridin absorptiospektri ja tietyillä aallonpituuksilla tapahtuvat reaktioyhtälöt[4, 7]

Kuvassa 2.8 esitetty absorptiospektri on mitattu suoralla absorptiomittauksella (ks. kuva 2.3) vertailemalla referenssisädettä näytekammion läpi ohjattuun säteeseen. Spektriä on konvoloitu matemaattisesti muodon selkeyttämiseksi. Kuvassa esitetyt reaktioyhtälöt kuvaavat lyijy(II)kloridin hajoamisreaktioita tietyn aallonpituusalueelle altistettaessa. Reaktio I tapahtuu aallonpituusalueella 350-390 nanometriä ja reaktio II puolestaan alueella 230-290 nanometriä.[4, 7]



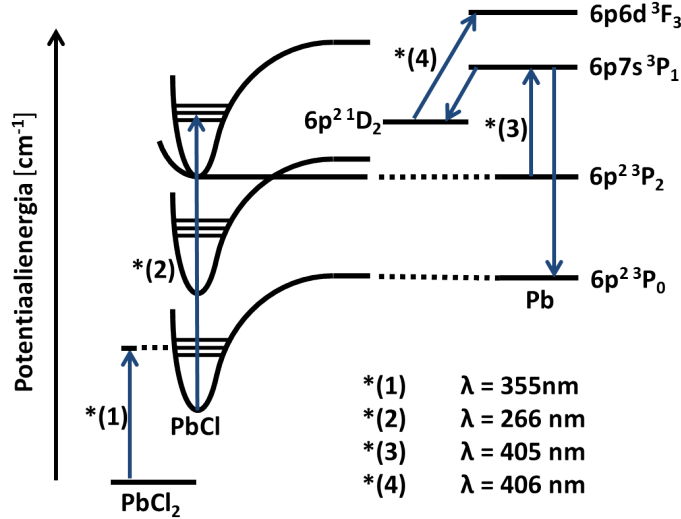
Kuva 2.9: Lyijyn spektriviivat

NIST-tietokannassa on listattu atomien ja virittyneiden atomien spektriviivoja. Vertailemalla kuvassa 2.8 esitettyä  $\text{PbCl}_2$ -molekyylin absorptiospektriä kuvassa 2.9

atomäärisen lyijyn absorptiovaikutusalajakaumaan, huomataan, että absorptio on huomattavasti aallonpituusriippuvampaa.

Kuvan 2.9 perusteella nähdään, että atomitason spektri rakentuu yksittäisistä kapeista piikeistä eli atomin spektriviivojen puoliarvonleveydet (FWHM - Full Width at Half Maximum) ovat tyypillisesti pieniä (alle 10-20 GHz levyisiä). Viivanleveyksien leveydet ovat olosuhteista riippuvia. Lisäksi atomien absorptioviivojen voimakkuus vaihtelee piikittäin. Virittyneen lyijyatomin voimakkain transiio tapahtuu ilmassa aallonpituudella 405,7807 nanometriä[29]. Transiio tapahtuu energiatasojen  $6p^2\ ^3P_2$  ja  $6p7s\ ^3P_1$  välillä[21]. Lyijyn kapeaan absorptioviivaan osuminen vaatii tarkkuutta ja stabilisuutta jatkuvatoimiselta laserilta.[8]

Lyijy(II)kloridin transiioita on esitetty paremmin kuvassa 2.10. Lyijy(II)kloridin havainnointiin käytettävien lasereiden aallonpituudet valikoituvat hajoamiskanavan perusteella. Valinnassa on otettava huomioon fragmentoitvien valopulssien vaadittavat energiat ja koetinlaserin teho.



Kuva 2.10: Lyijy(II)kloridin ja sen tuotteiden potentiaalienergiakäyrät aallonpituuksineen[21]

Kuvassa 2.10 on esitetty  $\text{PbCl}_2$ -molekyylin hajoaminen elektronitilalleen viritetyneeksi lyijyksi energiatasolle  $6p^2\ ^3P_2$ . Esitettyjen transioiden perusteella lyijy(II)kloridin havainnointiin käytettävien fragmentaatiolasereiden aallonpituuksiksi valittiin 355(\*1) ja 266(\*2) nanometriä. Koetinlaserin aallonpituudeksi valittiin 405,7807(\*3) nanometriä. [29] Tekniikan toimivuuden kannalta on tärkeää, että fragmentointilaserien säteiden pinta-alat ovat suurempia kuin koetinsäteen pinta-ala. Säteiden pinta-alojen tulee täyttää seuraava ehto

$$A_{p_1} \geq A_{p_2} \geq A_k, \quad (2.16)$$

missä  $A_{p_1}$  on ensimmäisen fragmentoilaserin säteen pinta-ala,  $A_{p_2}$  toisen fragmentoilaserin säteen pinta-ala ja  $A_k$  koetinsäteen pinta-ala.

## 2.9 Teorettinen tarkastelu lyijy(II)kloridin pitoisuudelle

Mitattaessa lyijy(II)kloridia CPFAAS-tekniikalla tarvitaan kolmea laseria. Kaksi hajoittavaa pumppulaseria, jotka nimetään lasereiksi  $p_1$  ja  $p_2$  sekä koetinlaser  $k$ . Mitauksen yhteydessä tunnetaan yleensä absorptiomatka  $L$ , näytteeseen menevän valon intensiteetti  $I_0$  ja energia  $E$  sekä lukuarvot absorptiovaikutusaloille käytettyjen lasereiden aallonpituuksilla. Koetinsäteen absorptio on verrannollinen dissosiaatiossa vapautuneiden virittyneiden lyijyatomien  $N_{Pb^*}$  lukumäärään, joka puolestaan voidaan laskea lyijy(II)kloridimolekyylien absorboiman energian ja yksittäisten transiitotapahtumien vaatiman energian suhteena. Kirjoitetaan ensin virittyneelle lyijylle  $N_{Pb^*}$  ja lyijy(I)kloridille  $N_{PbCl}$  vapautuneet lukumäärät. Laskenta perustuu samaan ajatukseen kuin CPFAAS-tekniikassakin.[30]

$$N_{PbCl} = x_{PbCl}N = \frac{\frac{E_{p_1,0} - E_{p_1}}{E_{p_1,0}} E_{p_1,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p_1}}} \quad (2.17)$$

$$N_{Pb^*} = x_{Pb}N = \frac{\frac{E_{p_2,0} - E_{p_2}}{E_{p_2,0}} E_{p_2,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p_2}}}, \quad (2.18)$$

missä  $h$  on planckin vakio,  $c$  valon nopeus ja  $\lambda_{p_i}$  laservalon aallonpituus.  $E_{p_i,0}$  kuvaa nyt laserin energiaa ennen näytettä ja  $E_{p_i}$  puolestaan energiaa näytteen jälkeen.  $x$  termit kuvaavat suhteellista osuutta kokonaishiukkasmäärästä  $N$ . Yllä kirjoitetuissa yhtälöissä lasketaan siis matkalla  $L$  absorpoituneen energian ja yksittäisen valofotonin energian osamäärä. Beer-lambertin laista (ks. yhtälö 2.4) saadaan laserien valon absorptiolle seuraavat yhtälöt:

$$\frac{E_{p_1,0} - E_{p_1}}{E_{p_1,0}} = 1 - \exp(-\sigma_{PbCl_2} \frac{N_{PbCl_2}}{V} L) \quad (2.19)$$

$$\frac{E_{p_2,0} - E_{p_2}}{E_{p_2,0}} = 1 - \exp(-\sigma_{PbCl} \frac{N_{PbCl}}{V_{p_1}} L), \quad (2.20)$$

missä  $\sigma_{PbCl_2}$  on lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusala,  $\sigma_{PbCl}$  lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusala,  $V$  näytetilavuus ja  $V_{p_i}$  pumppusäteen peittämää tilavuutta. Sijoitta-



malla yhtälö 2.19 yhtälöön 2.17 ja 2.20 yhtälöön 2.18 saadaan

$$N_{PbCl} = \frac{E_{p1,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}} [1 - \exp(-\sigma_{PbCl_2} \frac{N_{PbCl_2}}{V} L)] \quad (2.21)$$

$$N_{Pb^*} = \frac{E_{p2,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}} [1 - \exp(-\sigma_{PbCl} \frac{N_{PbCl}}{V_{p1}} L)]. \quad (2.22)$$

Koetinsäteen kokemalle absorptiolle voidaan kirjoittaa Beerin lailla

$$\frac{I_k}{I_{k,0}} = \exp(-\sigma_{Pb^*} \frac{N_{Pb^*}}{V_{p2}} L). \quad (2.23)$$

Sijoitetaan yhtälö 2.22 yhtälöön 2.23

$$\frac{I_k}{I_{k,0}} = \exp\left\{-\frac{\sigma_{Pb^*} L}{V_{p2}} \frac{E_{p2,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}} [1 - \exp(-\sigma_{PbCl} \frac{N_{PbCl}}{V_{p1}} L)]\right\}. \quad (2.24)$$

Sijoitetaan yhtälö 2.21 yhtälöön 2.24

$$\frac{I_k}{I_{k,0}} = \exp\left\{-\frac{\sigma_{Pb^*} L}{V_{p2}} \frac{E_{p2,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}} \left\{1 - \exp\left\{-\frac{\sigma_{PbCl} L}{V_{p1}} \frac{E_{p1,0}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}}\right.\right.\right. \\ \left.\left.\left. [1 - \exp(-\sigma_{PbCl_2} \frac{N_{PbCl_2}}{V} L)]\right\}\right\}\right\}. \quad (2.25)$$

Ideaalikaasulle ja valosäteen alalle pätevät seuraavat yhtälöt

$$pV = Nk_B T \quad (2.26)$$

$$A_{laser} = \frac{V}{L}, \quad (2.27)$$

missä  $p$  on ilmanpaine,  $k_B$  Boltzmanin vakio,  $T$  lämpötila ja  $A_{laser}$  laserin säteen poikkipinta-ala. Tällöin sisimmän termin osalle saadaan

$$\frac{N_{PbCl_2}}{V} = x_{PbCl_2} \frac{N}{V} = x_{PbCl_2} \frac{p}{k_B T}. \quad (2.28)$$

Tällöin saadaan koetinsäteen absorptiolle lauseke

$$\frac{I_k}{I_{k,0}} = \exp\left\{-\frac{\sigma_{Pb^*} E_{p2,0}}{A_{p2}} \frac{hc}{\lambda_{p2}} \left\{1 - \exp\left\{-\frac{\sigma_{PbCl} E_{p1,0}}{A_{p1}} \frac{hc}{\lambda_{p1}} \left[1 - \exp\left(-\sigma_{PbCl_2} x_{PbCl_2} \frac{p}{k_B T} L\right)\right]\right\}\right\}\right\}. \quad (2.29)$$

Tästä ratkaistaan lyijy(II)kloridin suhteelliselle osuudelle  $x_{PbCl_2}$  lauseke

$$x_{PbCl_2} = -\ln\left\{1 + \frac{A_{p1}}{\sigma_{PbCl}} \frac{hc}{\lambda_{p1}} \ln\left[1 + \frac{A_{p2}}{\sigma_{Pb^*}} \frac{hc}{\lambda_{p2}} \ln\left(\frac{I_k}{I_{k,0}}\right)\right]\right\} \frac{k_B T}{p \sigma_{PbCl_2} L}. \quad (2.30)$$

Sijoitetaan yhtälöön 2.30 arviot suureille, jotta saadaan laskettua lyijy(II)kloridille havaintoraja käytetyllä menetelmällä. Sijoitettujen suureiden arvot ovat:

$$\left( \begin{array}{llll} k_B & = & 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} & h & = & 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} & c & = & 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \\ \lambda_{p1} & = & 355 \cdot 10^{-9} \text{ m} & \sigma_{PbCl} & = & 10^{-21} \text{ m}^2 & E_{p1} & = & 50 \cdot 10^{-3} \text{ J} \\ \lambda_{p2} & = & 266 \cdot 10^{-9} \text{ m} & \sigma_{Pb^*} & = & 10^{-16} \text{ m}^2 & E_{p2} & = & 50 \cdot 10^{-6} \text{ J} \\ A_{p1} & = & 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 & \sigma_{PbCl_2} & = & 10^{-21} \text{ m}^2 & p & = & 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ A_{p2} & = & 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 & T & = & 1000 \text{ K} & L & = & 1 \text{ m} \\ I_k/I_{k,0} & = & 0,99 & & & & & & \end{array} \right)$$

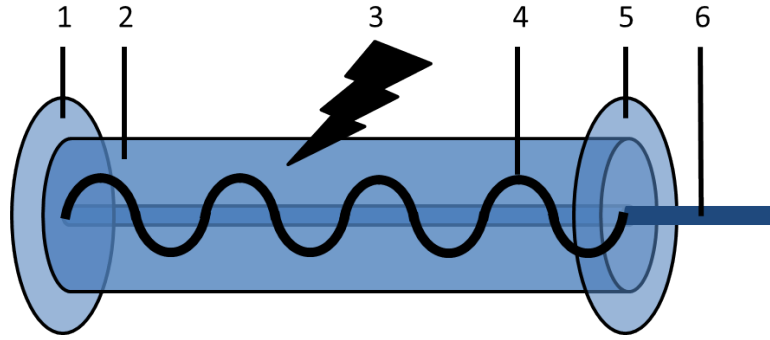
Arvoissa on luonnonvakioita ja tietoja käytettyjen lasereiden ja näyttekammion osalta. Vaikutusaloille on arvioitu tieteellisten artikkelien perusteella suuntaa antavat arvot. Tällöin havaintorajaksi saataisiin

$$x_{PbCl_2} = 0,88 \text{ ppb}. \quad (2.31)$$

## 2.10 Laserin perusrakenne ja toiminta

Laser on valonlähde, joka tuottaa koherenttia valoa. Tällöin kaikki valoallot ovat samanpituisia ja värähtelevät samassa suunnassa ja samalla taajuudella. Laser on lyhenne englannin kielen sanoista *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Yksinkertaisen laserin perusrakenne on esitetty kuvassa 2.11.[31]

Laserin pääkomponentit ovat laseroiva väliaine ja optinen resonaattori. Vaaditut ominaisuudet täyttävä väliaine saadaan laseroimaan, kun siihen pumpataan energiaa. Pumppausta voidaan tehdä optisesti syöttämällä valoenergiaa törmäysviritysmenetelmällä, jolloin energia siirtyy atomitörmäyksissä tai syöttämällä varauksenkuljettajia väliaineeseen. Laserin toiminta vaatii väliaineessa käänteisen miehityksen eli väliaineen ylemmän energiatason miehitys on oltava suurempi kuin perusenergia-



Kuva 2.11: Laserin perusrakenne, missä 1) on hyvin heijastava peili, 2) aktiivinen laseroiva väliaine, 3) laserin pumppausenergia, 4) resonaattoriin syntyvä seisova aalto, 5) puoliläpäisevä peili ja 6) lasersäde.

tason. Tällöin väliaineen läpi kulkeva optinen säde saa aikaan enemmän stimuloitua emissiota kuin absorptiota ja säde vahvistuu. Tuotetun valon aallonpituus, vaihe ja polarisaatio säilyvät. Tästä seuraa laservalolle ominainen koherenssi ja polarisaatioominaisuuksien sekä kaviteetin rakenteen avulla saavutetun monokromaattisuuden säilyminen.[31]

Optinen resonaattori on useimmiten kahdesta peilistä rakennettu laite, joka mahdollistaa seisovien valoaltojen synnyn. Peilien heijastuvuuden ansiosta jokainen fotoni kulkee väliaineen läpi useita kertoja ennen kuin se emittoituu laserin suuaukosta tai menetetään absorptioon tai diffraktioon takia. Stimuloidut emissiot vähentävät väliaineen vahvistusta, minkä seurauksena vahvistus voi satureoitua. Tällöin väliaineeseen pumpattu energia, säteen vahvistus ja energianmenetykset ovat tasapainossa. [31]

Laserin valo on hyvin kollimoitunutta, mutta täydellisen kollimoitunutta sädettä ei saada diffraktion vuoksi aikaiseksi. Lasersäteen leviäminen riippuu voimakkaasti laserin tyypistä. Suurten kaasulasereiden säteet ovat usein hyvin kollimoituja, mutta pienten puolijohdelasereiden säteet divergoivat voimakkaasti heti laserin suuaukon jälkeen. Nämä hajaantuvat säteet voidaan kuitenkin kollimoida uudestaan optisilla laitteilla.[31]

Laserin ulostulovalo ei ole aina täysin ympyräsymmetrinen eli poikittaista sähkömagneettista moodia  $TEM_{00}$ . Moodi on aina tyyppiä  $TEM_{m,n}$ , missä  $m$  ja  $n$  ovat horisontaalinen ja vertikaalinen kertaluku. Moodin intensiteettijakauma voidaan laskea kaavalla

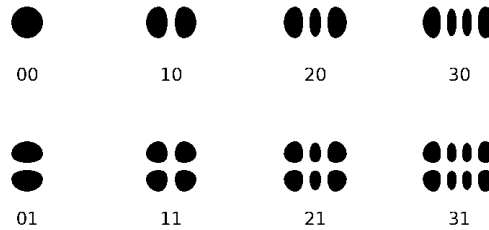
$$I_{m,n}(x, y, z) = I_0 \left[ H_m \left( \frac{\sqrt{2}x}{w} \right) \exp \left( -\frac{x^2}{w^2} \right) \right]^2 \left[ H_n \left( \frac{\sqrt{2}y}{w} \right) \exp \left( -\frac{y^2}{w^2} \right) \right]^2, \quad (2.32)$$

missä  $I_0$  on valon intensiteetin lukuarvo,  $w$  valosäteen gaussisen muodon säde,  $x, y$

paikkavektorit ja  $H_i$  Hermiten polynomien niin sanottu fyysikkomuoto. Hermiten polynomien kaava on

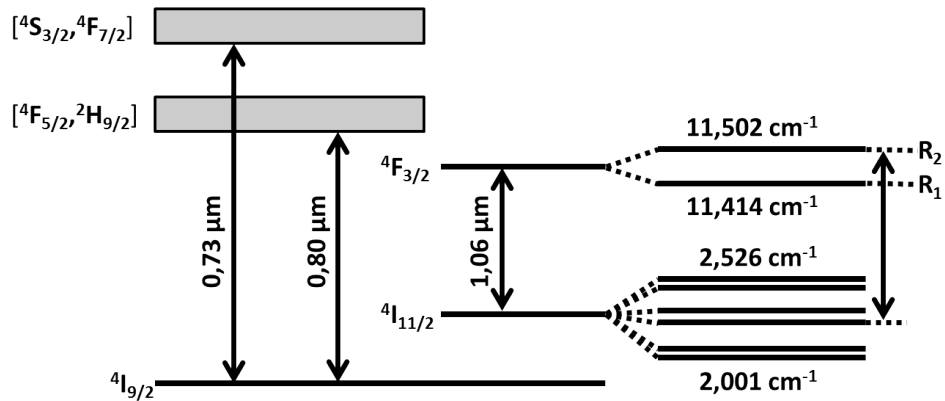
$$H_i(a) = (-1)^i \exp(a^2) \frac{d^i}{da^i} \exp(-a^2). \quad (2.33)$$

Kuvassa 2.12 on esitetty  $TEM_{m,n}$ -muodossa muutama esimerkki eri moodeista.



Kuva 2.12: Eri  $TEM_{m,n}$ -moodeja

Yksi yleisimmistä lasertyypeistä on Nd:YAG-laserit, joka saa nimensä aktiivisen väliaineensa mukaan. Väliaineen kemiallinen kaava on  $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ . Kuvassa 2.13 on esitetty Nd:YAG:in yksinkertaistettu energiakaavio.



Kuva 2.13: Nd:YAG yksinkertaistettu energiakaavio

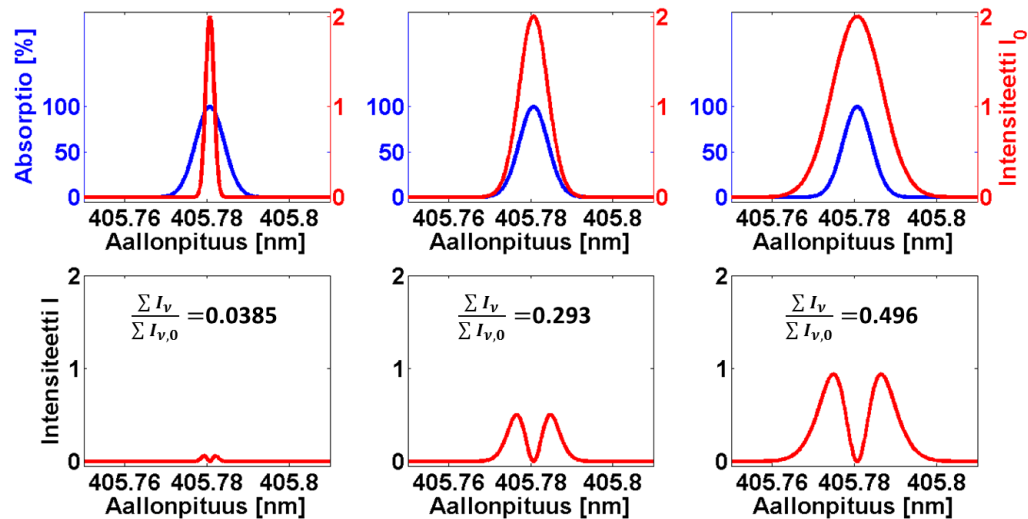
Kaksi pääpumppausaallonpituutta ovat 730 ja 800 nm. Molemmat tilat purkautuvat säteilemättömällä siirtymällä tilalle  $4F_{3/2}$ . Tältä tilalta on monta mahdollista transitiota, mutta voimakkain on tilalle  $4I_{11/2}$ . Starkin ilmiön takia nämä tilat ovat jakautuneet useampaan osaan:  $4F_{3/2}$  kahteen ja  $4I_{11/2}$  kuuteen. Starkin ilmiö on seurausta sähkökentän vaikutuksesta. Kuvassa 2.13 voimakkain transitiio esiintyy siis

aallonpituudella 1064 nm. Ylemmän energiatason pitkä elinikä (230  $\mu\text{s}$ ) mahdollistaa Q-kytkimen käyttämisen. Q-kytkin laitteistolla on saavutettu 250 MW ulostulotehoja ja 10-25 ns pulssiaikoja.[31, 32]

Toinen mainitsemisen arvoinen lasertyyppi on Fabry-Perot laser, joka on yksi monista puolijohdelaser-tyypeistä. Puolijohdelaserien aallonpituusalue on noin 400 nm:sta IR-alueelle. Fabry-Perot laser on yksinkertaisin puolijohdelasereista ja sen rakenne vastaa hyvin kuvan 2.11 rakennetta. Aktiivisena väliaineena käytetään puolijohdetta. Väliaine tukee Fabry-Perot resonaattorin montaa pitkittäistä muotoa, joka mahdollistaa näiden muotojen laseroinnin. Yleisesti laserin tehoa ja aallonpituutta voidaan säätää diodin lämpötilaa ja/tai virtaa säätämällä. Ero on erityisen selkeä IR-alueen laseriodiolla. Laseriodin lämpötilaa säätämällä voidaan aallonpituutta muuttaa noin 10 nm laseriodista riippuen.[33]

## 2.11 Laserin valinta

Virittyneen lyijyn absorptioon mittaamiseen käytettävältä laserilta vaaditaan stabiisuutta valitun aallonpituuden alueella ja laserin viivan tulee olla kapea (<100 MHz). Laserin viivan ollessa atomin viivaa leveämpi, on absorptiota vaikea havaita kuvan 2.3 laitteistolla. Tämä on seurausta spektrisesti kapeasta absorptiosta, jolloin suuri osa valosta ei vuorovaikuta merkittävästi aineen kanssa. Kuvassa 2.14 on verrattu laserin ja atomin välistä viivan leveyttä sekä niiden eron vaikutusta tapahtuvaan absorptioon.



Kuva 2.14: Atomin spektriviivan ja laserin viivan vertaileminen, missä punainen viiva kuvaa laserin emittoimaa viivaa ja sininen atomin spektriviivaa

Kuvassa 2.14 punainen viiva kuvaa laserin emittoimaa viivaa ja sininen puolestaan atomin spektriviivaa. Atomin spektriviivan puoliarvonleveys on 9 pm, ja laserien

profiilien puoliarvonleveydet puolestaan vasemmalta oikealle 2 pm, 11 pm ja 15 pm. Molempia viivoja on approksimoitu Gaussisella funktiolla. Gaussinen profiili voidaan piirtää yhtälöllä 2.33.

$$f(x) = H \exp(-(x - D)^2 / 2W^2), \quad (2.34)$$

missä  $H$  on huipun korkeus,  $D$  keskusaallonpituus,  $x$  etäisyys huipusta ja  $W$  kontrolloi profiilin leveyttä. Puoliarvoveveys(FWHM) saadaan lausekkeesta  $2\sqrt{2\ln 2}W$ . Vertailemalla valon intensiteettiä ennen ja jälkeen näytteen, huomataan, että valon kokonaisabsorptio on suurempaa laserin viivan ollessa atomin spektriviivaa kapeampi. Laserin puoliarvoveyden ollessa 2 pm kokonaisabsorptio oli noin 96 prosenttia, 11 pm tapauksessa 71 prosenttia ja 15 pm tapauksessa 50 prosenttia. Laserlähteen viivanleveyden on siis oltava huomattavasti atomin spektriviivaa kapeampi mittausmekaniikan optimoimiseksi.

Laserin emittoiman viivan puoliarvonleveyteen läheisesti liittyviä käsitteitä ovat vapaa spektrinen matka  $\Delta\lambda$  (FSR - Free Spectral Range) ja finessi. Vapaalle spektriselle matkalle pätee seuraava yhtälö

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2n_r l \cos\phi + \lambda_0} \approx \frac{\lambda_0^2}{2n_r l \cos\phi}, \quad (2.35)$$

missä  $\lambda_0$  on keskusaallonpituus,  $n_r$  resonaattorin väliaineen taitekerroin,  $l$  resonaattorin pituus ja  $\phi$  säteen saapumiskulma[31, s. 143-144]. Vapaa spektrinen matka kuvaa siis kahden rinnakkaisen transmissiopiikin välistä etäisyyttä. Finessille  $Q$  pätee seuraava yhtälö

$$Q = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\pi}{2 \arcsin(1/\sqrt{F})}, \quad (2.36)$$

missä  $\delta\lambda$  on puoliarvonleveys ja  $F$  finessin vakio, joka määritetään seuraavasti

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2}, \quad (2.37)$$

missä  $R$  on laserin resonaattorin peilien heijastuvuus. Finessi kuvaa siis kuinka paljon kapeampi laserin transmissiopiikki on verrattuna vapaaseen spektriseen matkaan. Lasereille on optimaalista, että finessin arvo on mahdollisimman suuri. Tyyppillisesti paljon suurempi kuin 1.

Optiikan laboratoriossa tehdyissä edeltävissä CPFAAS-mittauksissa käytettiin DFB-laseria(Distributed FeedBack). Nämä laserit emittoivat valoa MHz-luokan viivanleveydellä ja ovat stabiileja valonlähteitä[8]. Mittauksissa tutkittiin kaliumbromidia ja mitattiin kaliumin atomiviivaa 766,7 nm. Virittyneen lyijyatomien havaitsemiseen tarvittavan 405,8 nm aallonpituuden DFB-laseria ei ollut tarjolla, joten etsittiin vaihtoehtoisia laserlähteitä. Aallonpituus 405,8 nm voidaan tuottaa GaN-

puolijohdelaserilla[34]. Kapea emissioviiva saavutetaan, joko ulkokaviteettirakenteella tai "volume-bragging-grating" hilalla[35]. Kyseinen aallonpituus voidaan saavuttaa myös taajuustuplatulla GaAs-puolijohdelaserilla.

### 3. MITTAUSLAITTEISTO

Kappaleessa käsitellään mittauksissa käytettyjä lasereita ja muita komponentteja. Esitellään myös rakennettuja mittauslaitteistoja ja käydään läpi työturvallisuutta.

#### 3.1 Laserit

Lyijy(II)kloridin fotofragmentoinnin ensimmäinen hajoitus tehtiin 5 ns pitkällä valopulssilla, jonka aallonpituus oli 355 nm. Pulssi tuotettiin pulssilaserilla (NT342/1 /UVE, Ekspla Ltd.). Laser sisältää pumppulaserin NL301 ja toisen sekä kolmannen harmonisen tuottamiseen tarvittavat epälineaariset kiteet.

Pumppulaser NL301 sisältää Nd:YAG-kiteestä valmistetun vahvistinsauvan, Pockells-kennolla ja lineaaripolarisaattorilla toteutetun Q-kytkimen sekä etu- ja takapeilin. Ulostuleva 1064 nm laserpulssi syntyy, kun Q-kytkin avataan ja salama-valolampulla vahvistinsauvaan pumpattu energia purkautuu stimuloitun emission kautta. Pumppulaserista saatavat valopulssit ovat horisontaalisesti lineaarisesti polarisoituneita. Pulssien maksimitoistotaajuus on 10 Hz. [37]

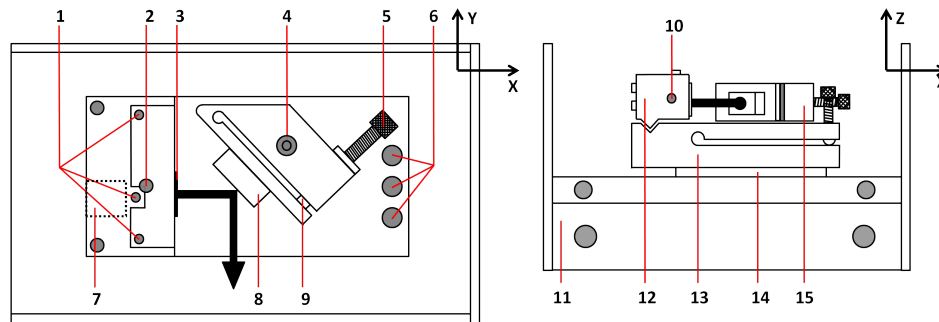
Pumppulaserissa muodostetun 1064 nm valon aallonpituutta muokataan ohjaamalla valo taajuuden kahdennus- ja summauskiteen läpi. Kiteiden jälkeen valo sisältää aallonpituudet 1064, 532 ja 355 nm, joista käyttöön otetaan vain 355 nm valo. Ulostulovalo ei ole poikittaismuodoltaan yksimuotoinen TEM<sub>00</sub>, mikä hankaloittaa kollimointia pitkälle matkalle. [37]

Fotofragmentoinnin toinen vaihe tehdään 266 nm aallonpituuksisella valopulssilla, joka tuotetaan NL202(Ekspla Ltd.) pumppulaserilla. Laser sisältää Nd:YAG-kiteestä valmistetun vahvistinsauvan, Pockells-kennolla ja ohutkalvopolarisaattorilla toteutetun Q-kytkimen sekä etu- ja takapeilin. Ulostuleva 1064 nm laserpulssi syntyy, kun Q-kytkin avataan ja diodipumpulla vahvistinsauvaan pumpattu energia purkautuu stimuloitun emission kautta. Pumppulaserista saatavat valopulssit ovat ajallisesti noin kuuden nanosekunnin mittaisia ja horisontaalisesti lineaarisesti polarisoituneita. Pulssien toistotaajuutta voidaan säätää yksittäispulssien ja kilohertsin välillä.

Ohjaamalla pumppulaserissa muodostunut 1064 nm valo käytössä olevien SHG, THG tai FHG -kiteen läpi, saadaan halutessa käyttöön toinen, kolmas tai neljäs harmoninen. Neljäs harmoninen, eli aallonpituus 266 nm, saadaan aikaiseksi ohjaamalla valo SHG ja FHG -kiteiden läpi (1064 nm  $\xrightarrow{SHG}$  532 nm  $\xrightarrow{FHG}$  266 nm). Mittauksissa käytettiin laserin toistotaajuutena kymmentä hertsiä.



Virittyneen lyijyn havaitsemiseen käytettiin hilastabilisoitua diodilaseria (DL100, Toptica Photonics AG). Laserpään rakenne ja komponentit on esitetty kuvassa 3.1.[38]

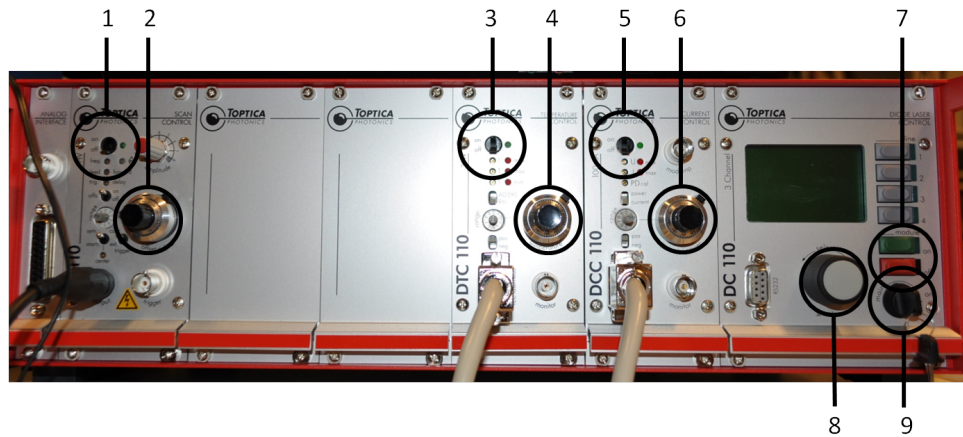


Kuva 3.1: Laserpään kytkentäkaavio ja peruskomponentit, missä 1) on kollimaattorilinsin vertikaalinen säätö, 2) kollimaattorin lukitusruuvi, 3) kollimoinnin fokusoinnin säätö, 4) kiinnitysruuvi(hilan pidike), 5) mikrometriruuvi, karkean aallonpituuden säätö, 6) mikrometriruuvi, takaisinkytkennän vertikaalinen säätö, 7) laserdiodi, 8) hila, 9) piezo, 10) kollimaattorilinsin horisontaalinen säätö, 11) laseryksikön pohjalevy, 12) kollimaattorin pidike, 13) laserin kantalevy, 14) peltier-elementti ja 15) hilapidike. Paksu nuoli kuvaa lasersädettä.

Laserdiodin etusivusta emittoitu valo on kollimoitu hyvin lyhyen polttovälin multielementtilinssillä (diffraktio-rajoitettu) heijastushilaan. Hila(8) on säädetty niin sanottuun Littrow-asetelmaan, jossa hilan ensimmäinen kertaluokka heijastuu takaisin kohti laserdiodia(7) läpäisten kollimaattorin uudelleen ja fokuoituen takaisin laserdiodiresonaattoriin. Hilan takaisinkytkentä on huomattavasti suurempaa kuin takaisinkytkentä Fabry-Perot laserdiodin etusivusta, jolloin valo muodostaa laserdiodin takasivun ja hilan välille seisovan aallon eli uuden resonaattorin. Tämän resonaattorin vapaa spektrinen matka on noin sata mikrometriä pienempi kuin laserdiodin resonaattorin, jolloin finessi paranee ja viivanleveys pienenee noin yhteen megahertsiin.[38]

Laserin karkea aallonpituuden säätö tehtiin kuvassa 3.1 esitetyllä ruuvilla 5, joka muuttaa resonaattorin pituutta hilaa liikuttamalla. Karkeasäädöllä aallonpituus on muokattavissa käytetyllä diodilla välillä 403,3-407,1 nm. Diodin sarjanumero on LD-0405-0120-1. Ruuvilla aallonpituutta säädettyessä pienin muutos on noin 30 pm. Kuvassa 3.2 on esitetty koetinlaserin ohjausyksikkö ja tärkeimmät säätöosat.

Laser käynnistetään ohjausyksiköllä seuraavassa järjestyksessä. Ensin kytketään laitteeseen virta(9), käynnistetään lämpötilayksikkö(3) ja annetaan laitteen lämpötilan stabiloitua muutaman minuutin ajan. Lämmityksen jälkeen kytketään virtayksikkö(5) päälle ja käynnistetään laser vihreästä käynnistysnapista(7). Laser alkaa emittoimaan valoa heti päällekytkemisen jälkeen. Lopuksi käynnistetään piezoyksikkö.

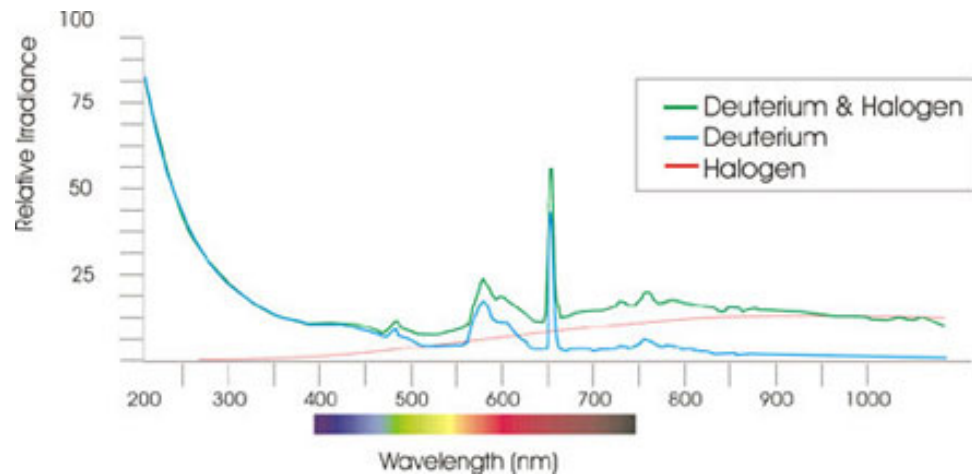


Kuva 3.2: Koetinlaserin ohjausyksikkö, missä 1) piezoyksikön käynnistys, 2) piezon jännitteen säätö, 3) lämpötilayksikön käynnistys, 4) lämpötilan säätö, 5) virtayksikön käynnistys, 6) virran säätö, 7) laseryksikön käynnistys, 8) käyttöyksikön valikon valinta ja 9) ohjausyksikön käynnistys.

Aallonpituuden tarkka säätäminen onnistuu säätämällä ohjausyksiköstä joko lämpötilayksikköä tai samanaikaisesti piezo- ja virtayksikköä. Pääosin aallonpituutta säädetään jälkimmäisellä keinolla. Säädetessä piezon jännitettä(2) suuremmaksi aallonpituus kasvaa, mutta samaan aikaan virtayksikön virtaa(6) on laskettava, jottei ylitetä laseriodin maksimivirtaa 41 mA. Laserointikynnys on 26 mA. Virtaa säätämällä voidaan helposti säätää aallonpituutta 0,5 pm tarkkuudella. Aallonpituutta kasvatettaessa tapahtuu toisinaan muotohyppyjä, jolloin aallonpituuden arvo kasvaa noin 30 pm. Tätä hyppelyä voidaan välttää säätämällä lämpötilayksikköä. Kasvattamalla lämpötilaa(4) saadaan siirrettyä mahdollista hyppyvapaata aallonpituusväliä pidemmille aallonpituuksille. Sallittu lämpötilan säätöväli on 21-29 °C. Laseriodin lämpötilaa säädetessä on hyvä antaa lämpötilan stabilisoitua muutama minuutti. [38] Koetinlaserin maksimiteho on 17,2 mW.

### 3.2 Deuterium-Halogenlamppu ja spektrometri

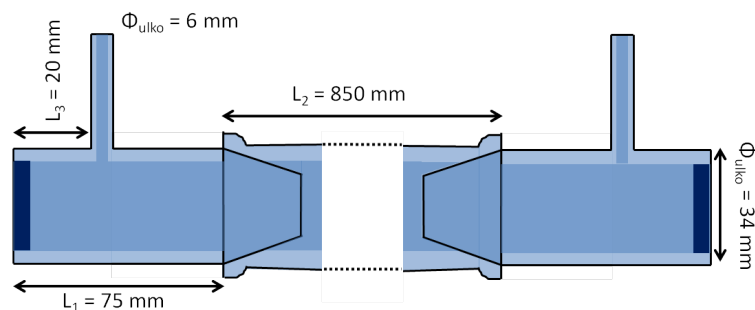
Lyijy(II)kloridin spektrin mittauksessa käytettiin deuterium-halogen valolähdettä (Avalight-DHS, Avantes) ja spektrometriä (AvaspecULS2048-UA-50-UV, Avantes). Valonlähde sisältää kaksi erillistä lamppua, jotka voidaan kytkeä päälle yhdessä tai erikseen. Valonlähteen ulostulo on kytketty 800  $\mu\text{m}$  SR-kuituun, mikä helpotti valon kollimointia. Mitattu lyijy(II)kloridin spektri on esitetty kuvassa 2.8. Molempien lamppujen spektrit on esitetty kuvassa 3.3. Mittauksessa huomattiin että halogenlampun vaikutus UV-alueella on hyvin pientä, joten mitattaessa UV-spektrejä käytettiin ainoastaan deuteriumlamppua.



Kuva 3.3: Avalight-DHS valonlähteen ulostulospektri [40]

### 3.3 Kvartsiputki ja kuumennusuuni

TTY:n Optiikan laboratoriossa suunniteltu ja Finnish Specialglassissa valmistettu kvartsiputki on esitetty kuvassa 3.4. Kammio rakentuu vaihdettavasta näyteputkesta ja kahdesta putken tiiviisti sulkevasta liitospalasta. Materiaalit on toimittanut saksalainen yritys Heraeus Quarzglas. Kvartsiputki on yrityksen HSQ300-laatua ja kammion optiset ikkunat puolestaan Suprasil-materiaalia.



Kuva 3.4: Mittauksissa käytetty näytekammio mittoineen

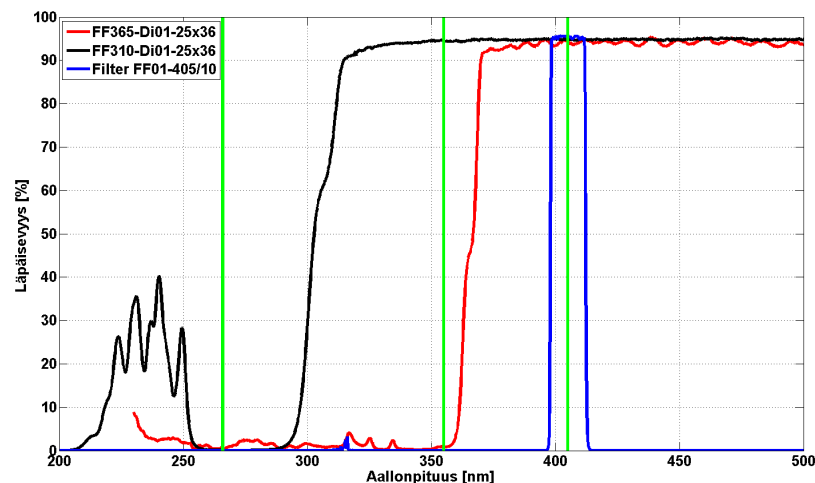
Näytekammio koostuu kvartsista valmistetusta uuniputkesta ja irroitettavista päädyistä, jotka ovat tiiviisti liitettävissä putken hiosliitoksilla. Näyteputken materiaaliksi valittiin kvartsilasi sen hyvän lämmönkestokyvyn ja reagoimattomuuden vuoksi. HSQ300-kvartsia voidaan lämmittää 1160 °C asti [41]. Päädyt on valmistettu ikkunoita lukuunottamatta samasta kvartsista. Päädyikkunat ovat Suprasil-materiaalia, joka toimii hyvin käytetyllä aallonpituusalueella. Päädyikkunat on liitetty hieman vinoon takaisinkytkennän välttämiseksi. Valmistusvaiheessa päädyikkunat on kiinnitetty kvartsiin kuumentamalla, jolloin ikkunoiden reunoilta muuta-

ma millimetri ei ole optista laatua. Tämä otettiin huomioon suunnitteluvaiheessa ja hyvälaatuisen alueen halkaisija on noin 25 millimetriä. Päädyistä löytyy myös ilman tulo- ja poistokanavat inerttikaasun lisäämiseen ja paineen tasaamiseen. Mittauksissa näytekammion takaikkunaan alkoi härmistyä näytekaasua tulokanavasta virtaavan typen virtauksen takia. Parannettuun irroitettavaan takapäättyyn lisättiin kaasunsyöttö myös aivan takaikkunan eteen.

Näytekammiota kuumennetaan kuumennusuunilla. Uunin lämpötilaa muutetaan lämpöohjaimella, joka säätelee uunissa sijaitsevien lämpövastusten läpi kulkevaa virtaa. Uunin lämpötilaa voidaan nostaa aina 1100 °C asti. Kammion lämpötilaa tarkkaillaan termoelementillä. Lämpötilan tarkkailu on olennainen osa mittauksia, koska kammiossa oleva näytehöyryn konsentraatio lasketaan lämpötilaan ja paineeseen perustuvilla höyrynpaineen tasapainolaskelmilla HSC Chemistry 5.1(Outokumpu)-ohjelmalla.

### 3.4 Lasersäteiden yhdistäminen ja erottaminen

CPFAAS-tekniikan käyttö edellyttää, että säteet ovat kollineaarisesti samalla polulla koko näytematkan. Laser säteet linjattiin samalle polulle dikroisilla peileillä (FF-365-Di01/FF-310-Di01, Semrock), jotka valittiin käytettävien aallonpituuksien perusteella. Kuvassa 3.5 on esitetty käytettyjen dikroisten peilien läpäisevyys aallonpituuden funktiona. Vihreät pystyviivat kuvaavat käytettyjen laserien aallonpituuksia, jotka ovat 266 nm, 355 nm ja 406 nm. Kuvassa on esitetty myös valodetektorin edessä käytetty suodin (FF01-405/10, Semrock), joka esti ei-suotuisien aallonpituuksien pääsyn valodetektorille.

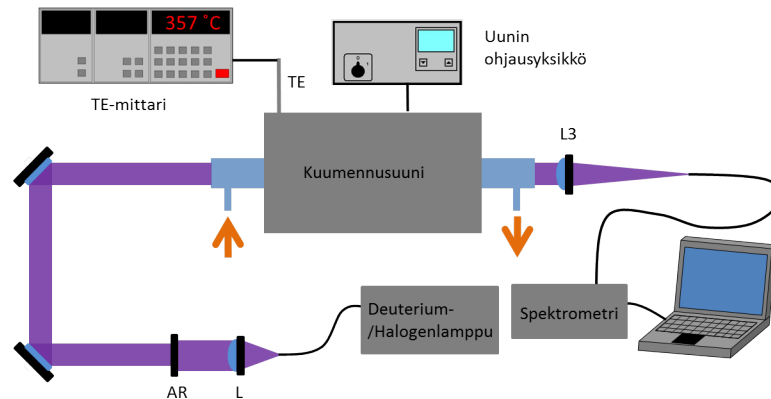


Kuva 3.5: Dikroisten peilien ja filttien läpäisevyys aallonpituuden funktiona

### 3.5 Mittausasetelmat

#### Lyijy(II)kloridin absorptiospektrin mittaus

Lyijy(II)kloridin absorptiospektri mitattiin suoralla absorptio -mittauksella. Mittauksessa verrattiin spektrometrillä näytekammion läpitulleen valon spektrejä eri lämpötiloissa. Mittausasetelma on esitetty kuvassa 3.6.



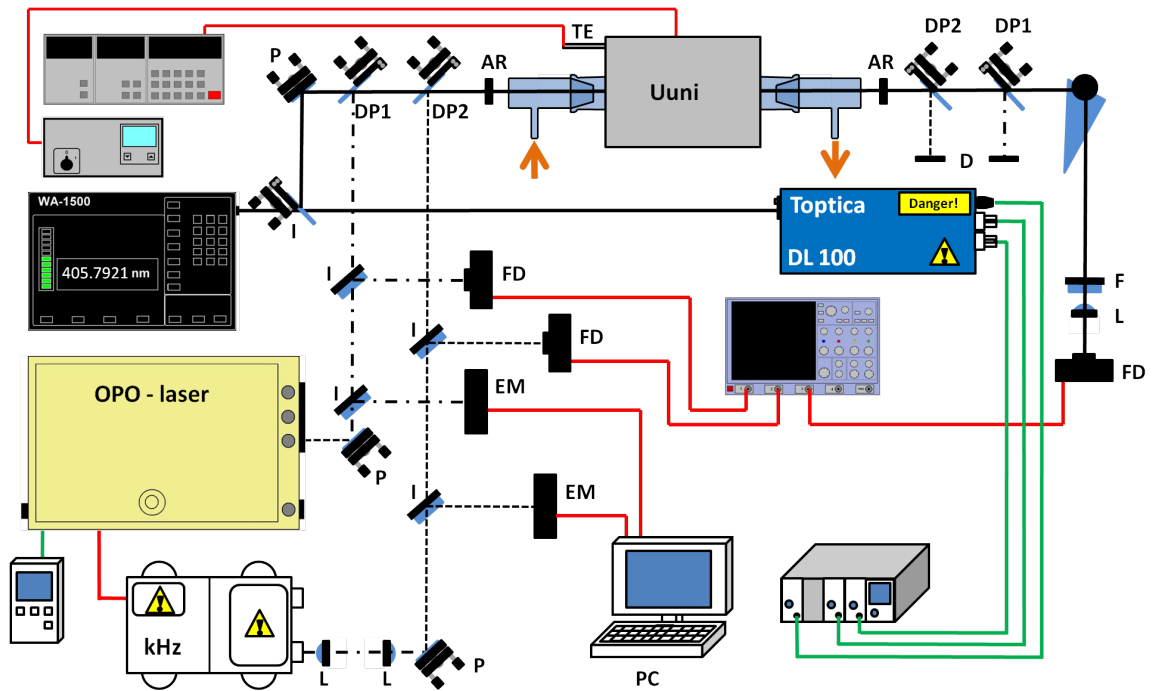
Kuva 3.6: Lyijy(II)kloridin mittausasetelma, missä L on linssi ja AR aukkorajoitin

Deuterium-/halogenlampun laajakaistainen ja divergoiva valo kollimoitiin linssillä ja sädettä siistittiin aukkorajoittimella. Säde ohjattiin näytekammion läpi, jonka lämpötila oli mittauksena aikana 490 °C. Kammion jälkeen säde fokusoitiin tietokoneeseen kiinnitetyn spektrometrin optiseen kuituun, jolla mitattiin valon spektri. Mitattu lyijy(II)kloridin absorptiospektri esitettiin kuvassa 2.8.

#### Virittyneen lyijyatomien mittaus

Virittyneen lyijyn mittaamiseen kehitetty CPFAAS-tekniikkaan perustuva mittauslaitteisto on esitetty kuvassa 3.7. Mittauksessa käytettiin edellä mainittuja komponentteja ja lasereita.

Toptica DL100 -laserin säde ohjataan säteenjakajaan, joka heijastaa noin 90 prosenttia valosta. Säteenjakajan läpäissyt valo kohdistetaan aallonpituusmittarille (WA-1500, Burleigh), jolla mitataan koetinlaserin aallonpituutta ja sen stabiilisuutta. Aallonpituusmittarille luvataan 0,2 pm tarkkuutta [43]. Heijastunut valo ohjattiin näytekammion läpi valodiodille. Koetinsäteen optisella polulle asetettiin aukkorajoittimet näytekammion molemmiin puolin varmistamaan säteiden päällekkäisyys näytekammiossa. Prisma ja kaistanpäästösuodatin estivät fragmentointipulssien pääsyn valodiodille. Fragmentointipulssien halkaisijat rajoitettiin 5 mm:iin aukkorajoittimilla. Koetinlaserin säteen halkaisija oli noin 3,25 mm. Koetinsäde fokusoitiin detekto-



Kuva 3.7: Virittyneen lyijyn mittausasetelma, missä L on linssi, P peili, I säteenjakaja, DP dikroinen peili, AR aukorajoitin, D sädeloukku, F suodin, FD fotodetektor ja EM energiamittari.

rin aktiivisella pinnalle 75 mm polttovälin linssillä (LA4725-ML, Thorlabs). Valon mittauksessa käytettiin vahvistimella varustettua valodiodia (PDA10A, Thorlabs).

Ensimmäisen fragmentointilaserin (OPO-laser) 355 nm ja toisen fragmentointilaserin (kHz) 266 nm valopulssit ohjataan dikroisilla peileillä samalle polulle koetinsäteen kanssa. Molempien fragmentointilaserien säteet ohjataan kahden säteenjakajan läpi, joiden noin viiden prosentin heijastukset ohjataan valodiodeille (DET10A/M, Thorlabs) ja energiamittareille (PD10/PE9, Thorlabs). Energiamittareilla mitattiin näytekammioon menevien valopulssien energiat ja valodiodeja käytettiin pulssien välisen viiveen mittaamiseen. Näytekammion jälkeen fragmentoivat valopulssit ohjataan dikroisilla peileillä sädeloukkuun. CPFAAS-tekniikassa on tärkeää, että hajottavien valopulssien säteenkoko on suurempi kuin koetinsäteen, minkä takia kHz-laserin sädettä kasvatettiin ohjaamalla se 35 ja 300 mm polttovälillisten linssien läpi.

Mittauksessa on tärkeää, että fragmentointipulssien välinen viive voidaan asettaa halutuksi. Laserpulssien ajoitus määritetään ensimmäisen fragmentointilaserin sisäisen kellon mukaan. Kun ensimmäisen fragmentointilaserin Q-kytkin aukeaa, lähettää laser TTL (transistor-transistor logic)-signaalin fragmentointilaserille 2, joka ampuu puolestaan valopulssin. Q-kytkimen ja TTL-signaalin välistä viivettä voidaan säätää 125 ns askelin. Laserpulssien aikaeroa eli viivettä seurataan ennen näytekammiota olevilla valodiodeilla. Kaikki valodiodit on kiinnitetty bnc-kaapeleilla oskilloskoop-

piin(WaveRunner 6100, LeCroy). Koetinsäteen läpäisykäyrän tallennusajankohta liipaistiin toisen fragmentointilaserin valopulssin perusteella.

Mittauksissa uuni lämmitettiin maksimissaan 500 °C lämpötilaan lyijy(II)kloridinäytteen sulamisen välttämiseksi. Uunin ohjausyksikkö on esitetty kuvassa 3.7. Uuniin on kiinnitetty termoelementti(TE), jolla lämpötilaa monitorioidaan. Kuumentusuunin sisälle asetetaan näyttekammio, joka on noin kaksikymmentä senttimetriä uunia pidempi, jolloin näyttekammion vaihdettavat lasipäädtyt ja ilmansyöttöputket pysyvät uunin ulkopuolella. Kammioon liitetään kaasun syöttö- ja poistoputki, jolloin kammioista saadaan tiivis ja vältetään myrkyllisten kaasujen pääseminen huoneilmaan. Kamion inerttikaasun O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-suhde säädettiin sekoittamalla paineilmaa ja typpeä massavirtasäätimellä.

Kammioon asetetaan useimmiten N<sub>2</sub>-ympäristö, mutta myös hapen vaikutusta signaaliin tutkitaan. Tällöin syöttöputkeen liitetään massavirtasäädin, jolloin sekoittamalla paineilmaa ja typpeä saadaan haluttu happipitoisuus.

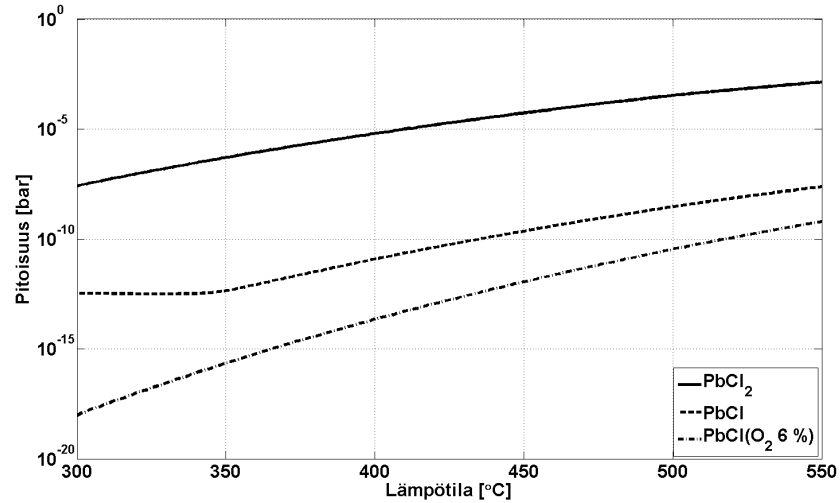
### 3.6 Työturvallisuus

Lyijy(II)kloridi on määritelty vaaralliseksi aineeksi, joka aiheutti varotoimia ja toimintapojen suunnittelua. Lyijy(II)kloridiin suoraan kohdistunut kosketus on terveydelle haitallista ja ruuansulatukseen joutuessaan jopa hengenvaarallista. Metallihalidin myrkyllisyys otettiin huomioon työtavoissa ja mittauskammiota suunniteltaessa. Työturvallisuustiedotteen ohjeiden mukaisesti mittauksissa mittauksiin osallistuvat henkilöt perehdytettiin aineen myrkyllisyyteen ja toimintatapoihin tapaturman sattuessa. [44]

Lyijy(II)kloridia säilytettiin suunnitellussa näyttekammiossa tai ilmatiiviissä säilytysastiassa vetokaapissa. Pölyntyminen on suurin terveysriski huoneenlämmössä, mutta sublimoituneen kaasun merkitys korostuu korkeissa lämpötiloissa. Kuvassa 3.8 on esitetty lämpötilan vaikutus sublimoituvien aineiden pitoisuuksiin.

Lyijy(I)kloridin sublimoitunut pitoisuus riippuu käytetystä inerttikaasusta. Laskemalla PbCl<sub>2</sub>:n pitoisuus paineilman 6 prosentin happipitoisuudessa nähdään, että pitoisuus on pienempi kuin typpiympäristössä. Lämpötilavälillä 400-500 °C typpiympäristössä lyijy(I)kloridin pitoisuus vaihtelee välillä 0,014 - 2,8 ppm (parts per million) ja hapen läsnäollessa puolestaan välillä 0,020 - 0,32 ppt (parts per trillion). Laskuissa käytettiin HSC Chemistry 5.1(Outokumpu) -ohjelmaa, jolla voidaan tehdä laskelmia kemiallisista reaktioista ja termisistä tasapainotiloista. Termodynaamisia ominaisuuksia sisältävä tietokanta sisältää entalpian, entropian ja lämpökapasiteetin arvot monelle kemialliselle yhdisteelle. Ohjelma laskee termodynaamisen tasapainotilan Gibbsin energian avulla. Tasapainotilassa gibbsin energia on minimissä.[42]

Myrkyllisille aineille altistuminen vältettiin mittaushuoneen riittävällä ilmanvaihdolla ja käsittelemällä ainetta käsineillä ja erinäisillä työkaluilla. Lyijy(II)kloridia ei



Kuva 3.8: Lyijy(II)kloridin kuumennuksesta sublimoituneiden aineiden pitoisuudet lämpötilan funktiona

saa myrkyllisyyden takia hävittää viemäriin, vaan käytetyt aineet hävitetään erikseen. Lyijy(II)kloridin käyttöturvallisuustiedote löytyy liitteenä 1.[44]

Toisen turvallisuusrisikin aiheuttavat käytettävät laserit, jotka jaetaan turvallisuusluokkiin aallonpituuden ja tehon mukaan. Luokan 1 laserit eivät voi aiheuttaa silmä- tai ihovammoja. Luokan 2 laserien turvallinen altistumisaika on 0,25 s eli silmän sulkeutumisaika. Luokan 3 ja 4 lasereista suoraan kohdistuva säteily on vaarallista silmille ja iholle. Myös hajaheijastunut säteily saattaa olla haitallista silmille.

Fragmentointi- ja koetinlaserin aallonpituudet ovat 266, 355 ja 406 nm. Eli puhutaan UV-A/B ja näkyvän valon alueesta. Ultraviolettivalo aiheuttaa haittaa lähinnä sarveiskalvoon ja mykiöön, mutta näkyvä valo tunkeutuu verkkokalvolle asti ja fokuoituu suhteellisen pienelle alueelle silmän linssijärjestelmän seurauksena.

Koetinlaserin luokka on 3B ja molempien fragmentointilaserien 4. Luokan 4 laserit aiheuttavat ihovaurioita, joten mittauslaitteistojen heijastukset estettiin ja mitauselektroniikka asetettiin heijastusvapaaseen tilaan.

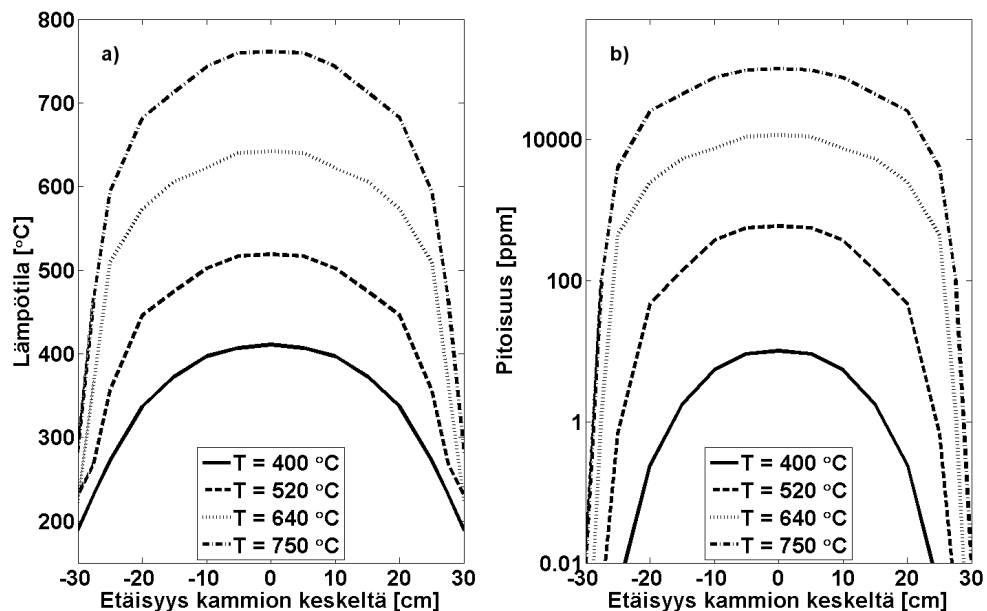


## 4. MITTAUSTULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Kappaleessa käsitellään tehtyjen havaintomittausten tulokset ja niiden perusteella tehtyjä kehitysehdotuksia. Tarkoituksena on selvittää hyvät lähtökohdat tulevaisuuden mittauksille ja menetelmän soveltuvuus teollisuuden käyttöön.

### 4.1 Mittausparametrit

Mittauksien pääpaino on mittaustekniikan toimivuuden ja tarkkuuden todentamisessa. Mittaukset aloitettiin kappaleessa 3 esitetyn kuvan 3.7 kaltaisella laitteistolla. Kuumennusuunin lämpötila asetettiin noin 500 asteen lämpötilaan, jossa HSC-ohjelmistolla laskettu pitoisuus  $\text{PbCl}_2$ -kaasulle on noin 300 ppm. Todellisuudessa mittauskammion lämpötilaprofiili ja pitoisuusjakauma ei ole homogeeninen, vaan huippukonsentraatio saavutetaan ainoastaan uunin keskikohdassa. Kuvassa 4.1 on esitetty näytekammion lämpötila ja pitoisuus keskikohdan etäisyyden funktiona.



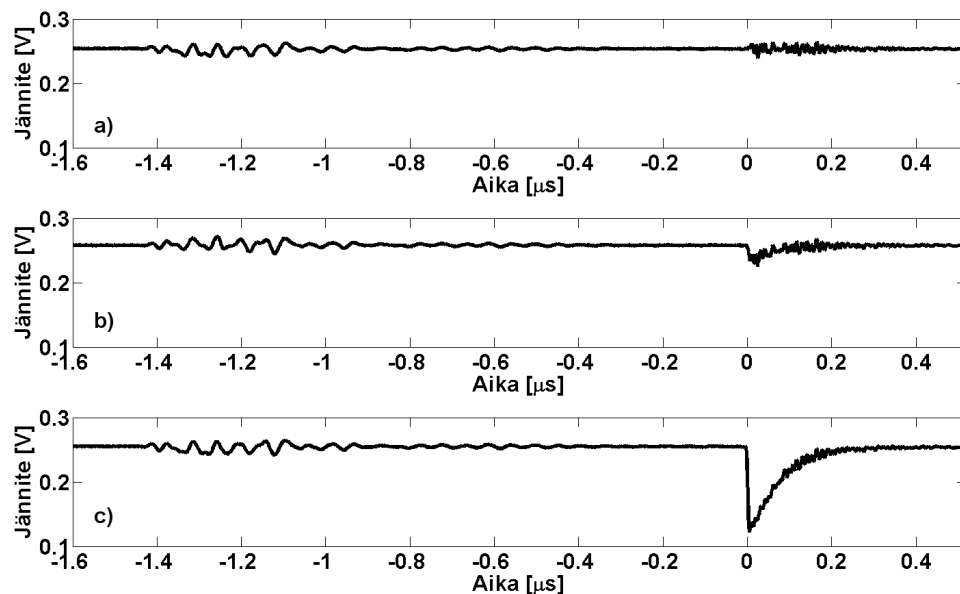
Kuva 4.1: Näytekammion lämpötila ja pitoisuus etäisyyden funktiona

Lämpötilajakauman perusteella todelliseksi pitoisuudeksi lämpötilassa 493 °C

määritettiin noin 150 ppm koko kammion matkalta. Lämpötilaa ei nostettu mittauksissa yli 500 asteen lyijy(II)kloridin sulamisen välttämiseksi. Nestemäistä olomuoto vältettiin valumisen estämiseksi, joka puolestaan aiheuttaa epätasaisuutta pitoisuudessa.  $\text{PbCl}_2$ :n sulamispiste on 501 astetta. Mittauksissa mitattiin pelkästään kiinteästä aineesta sublimoitunutta lyijy(II)kloridikaasua. Mittausten aikana mittauskammioon asetettiin typpiympäristö. Typpi syötettiin kammioon lasereiden sisääntulopuolelta ja poistettiin ulostulopäästä. Mittausten ajaksi typpivirtaus pysäytettiin vakaan mittausympäristön saavuttamiseksi.

## 4.2 Lyijysignaalin demonstrointi

Kuvassa 4.2 havainnollistetaan  $\text{PbCl}_2$ :n ja  $\text{PbCl}$ :n valofragmentoinnin eri vaiheita. Mittauksessa fragmentointilasereiden väliseksi aikaviiveksi asetettiin noin 1.4 mikrosekuntia, jonka oletettiin olevan lyhyempi aika kuin  $\text{PbCl}$ :n elinaika. Tämä mahdollistaisi lyijy(I)kloridin uudelleenajoittamisen. Molempien laserien pulssienergioita pystyttiin mittauksessa säätämään, mutta NL202 pulssilaserin energioita ei mitausten aikana säädetty. Toisen fragmenttilaserin 266 nm valopulssin energia oli noin 30 mikrojoulea ja säteen pinta-ala noin  $20 \text{ mm}^2$ . Koetinlaserin aallonpituutta valvottiin aallonpituusmittarin avulla ja aallonpituus valittiin kirjallisuusviitteiden avulla [7, 4, 29]. Mittaus suoritettiin  $490 \text{ }^\circ\text{C}$ -asteen lämpötilassa ja typpiympäristössä.



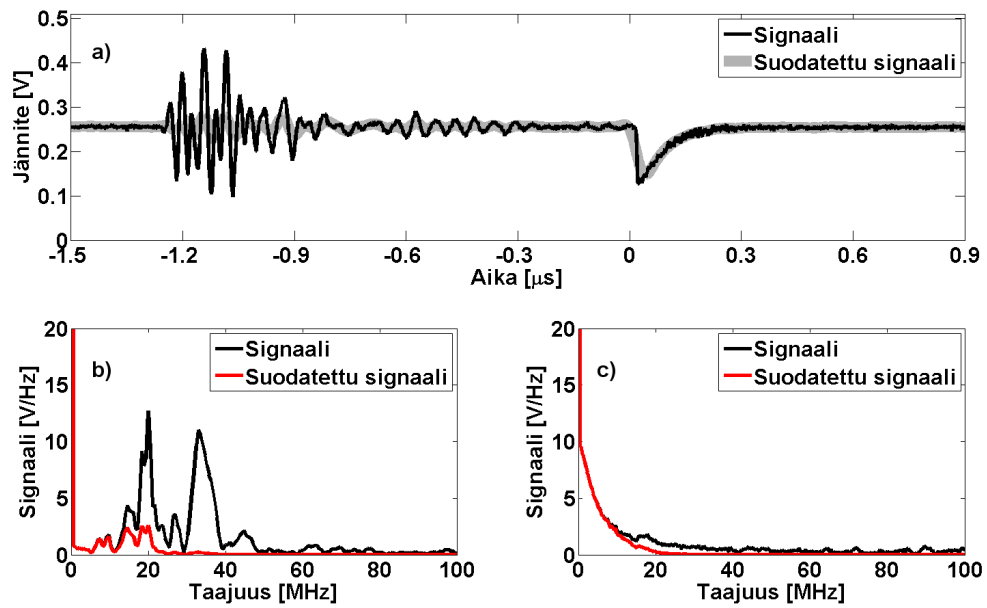
Kuva 4.2: Koetinsäteen läpäisykäyrä eri tilanteissa. a)-kuvassa pelkästään 355 nm valo päästettiin kammioon, b)-kuvassa pelkästään 266 nm valo ja c)-kuvassa molemmat. Hetkellinen heikkeneminen havaitaan kohdassa  $t = 0 \text{ } \mu\text{s}$ .

Kuvassa 4.2 on esitetty kolme eri mittaussignaalia, joiden avulla pystytään todentamaan mittaustekniikan toimivuus. Kuvissa koetinlaser aiheuttaa perusjännitetason, ja hetkellä  $t = -1,4 \mu s$  havaitaan 355 nm valopulssi ja hetkellä  $t = 0 \mu s$  266 nm valopulssi. Kuvassa 4.2a pelkkä 355 nm valopulssi päästetään näytekammioon, jolloin hetkellä  $t = -1,4 \mu s$  odotettua signaalin muutos ei ole havaittavissa. Tämä on seurausta jostain seuraavista vaihtoehdoista: PbCl ei absorboi 355 nm valoa tai PbCl absorboi 355 nm valoa, mutta saavutettu viritystila ei ole dissosiaatiivinen tai tila on dissosiaatiivinen, mutta on muodostunut Pb eikä Pb\*. Kuvassa havaittavat vaihtelut ovat peräisin eri fragmentaatiolasereiden häiriöistä. Kuvassa 4.2b signaalissa nähdään pieni absorptio, kun pelkkä 266 nm valopulssi päästetään näytekammioon. Absorptio on seurausta kammioon sublimoituneista PbCl-molekyyleistä. Pelkkä matalaenerginen 266 nm valopulssi on niin heikko hajoitamaan PbCl<sub>2</sub>-molekyyliä Pb\*-tilaan asti, ettei tuotettua konsentraatiota pystytä havaitsemaan. Kuvassa 4.2c nähdään selkeä ja äkillinen signaalin heikkeneminen, minkä jälkeen signaali palaa eksponentiaalisesti alkuperäiselle tasolle. Signaalin nopea heikkeneminen kertoo valodetektoriin pääsevän jatkuvatoimisen laserin valon intensiteetin vaimenemisesta. Tämä on seurausta näytekammioon tuotettujen Pb\*-atomien konsentraation äkillisestä kasvusta ja niiden kyvystä absorboida käytettyä koetinsäteen aallonpituutta. Mitattu signaali vastaa muodoltaan hyvin muilla aineilla tehtyjä aiempia CPFAAS-mittauksia[5]. Signaali ilmestyy ajallisesti, kun fragmentaatiolaserilla 2 tuotettu 266 nm valo osuu aikaisemmin 355 nm valolla tuotettuun lyijy(I)kloridiin. Heikentyneen läpäisyn kesto typpiolosuhteissa mitattiin kestävän kokonaisuudessaan noin kolme sataa nanosekuntia (300 ns). Mittauksissa onnistuttiin todistamaan tekniikan toiminta käytännössä, minkä jälkeen pyrittiin selvittämään tekniikan käyttötarkoituksia ja -rajoituksia.

### 4.3 Signaalin käsittely

Signaalikäsittely on tärkeässä osassa mittauksia ja edistää osaltaan laitteiston kehittämistä teollisuuden työkaluksi. Kuvissa 4.3 ja 4.4 on esitetty, miltä raakasignaali ja tietokoneella suodatettu signaali näyttävät.

Kuvassa 4.3a nähdään signaalissa havaittava häiriö. Häiriö muodostuu NL301-laserin aktiivisessa Q-kytkimessä, joka aukeamisensa yhteydessä säteilee ympäristöön oskilloivan sähkömagneettisen häiriön. Häiriö esiintyy samanaikaisesti, kun laser emittoi pulssin. Häiriö voidaan jättää huomioimatta fragmentointilaserien välisen valopulssien aikaeron eli viiveen ollessa yli 1,2 mikrosekuntia. Tieteellisesti on mielenkiintoista mitata myös viiveen ollessa pienempi kuin 1,2 mikrosekuntia. Kuvassa 4.3b kuvan 4.3a signaalille ( $t = -1.3 - 0 \mu s$ ) on tehty fourier:n muunnos, jossa nähdään häiriöpiikit taajuustasossa. Q-kytkimen lisäksi häiriötä aiheuttavat mittauksessa käytetyn valodetektorin vahvistin ja "signaalin digitoinnista" aiheutuva virhe.



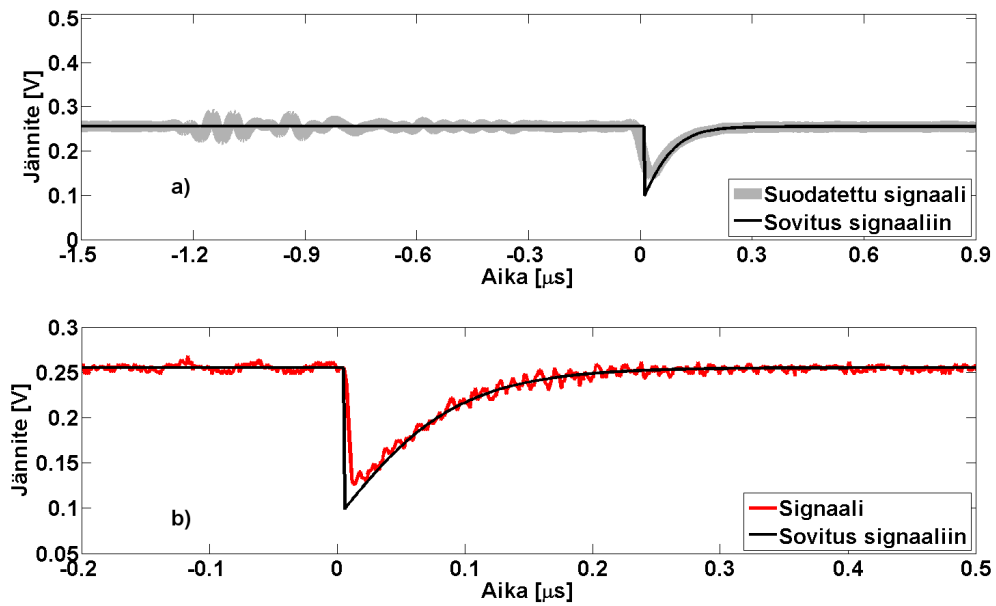
Kuva 4.3: Raakasignaali ja sen ajallisesti paloitellut taajuuskaistat. a)-kuvassa on esitetty raakasignaalin ja suodatetun signaalin ero, b)-kuvassa signaalien ero verrataan taajuustasossa aikavälillä  $t = -1,3 - 0 \mu s$  ja c)-kuvassa aikavälillä  $t = 0 - 0,9 \mu s$

Kuvassa 4.3c on esitetty signaalin ( $t = 0 - 0,9 \mu s$ ) fourier muunnos (FFT - Fast Fourier Transform), jossa huomataan signaalin häiriöiden olevan huomattavasti pienempiä. Eli asettamalla fragmentointilasereiden viiveeksi yli  $1,2 \mu s$ , voidaan käyttää huomattavasti lievempää suodatusta signaalia käsitellessä.

Kuvassa 4.4a suodatettuun signaaliin on tehty matemaattinen sovitus. Sovituksessa häiriöt eivät ole enää näkyvissä ja signaalissa näkyy terävä signaalin lasku. Verrattaessa raakasignaalia ja sovitetta kuvassa 4.4b havaitaan, että sovitteessa on syvempi kuoppa. Todellisuudessa vahvistettu valodiode rajoittaa signaalin laskunopeutta ja osa  $Pb^*$ -atomeista purkaa viritystilansa laitteiston seurantavasteajan puitteissa. Mittausten rajoittava komponentti on vahvistettu valodiode ja sen analoginen taajuuskaista on 0-150 MHz. Sovituksella pyritään matemaattisesti arvioimaan todellista  $Pb^*$ -pitoisuutta heti toisen hajoittavan UV-valopulssin jälkeen.

#### 4.4 $Pb^*$ -atomin absorptiospekti

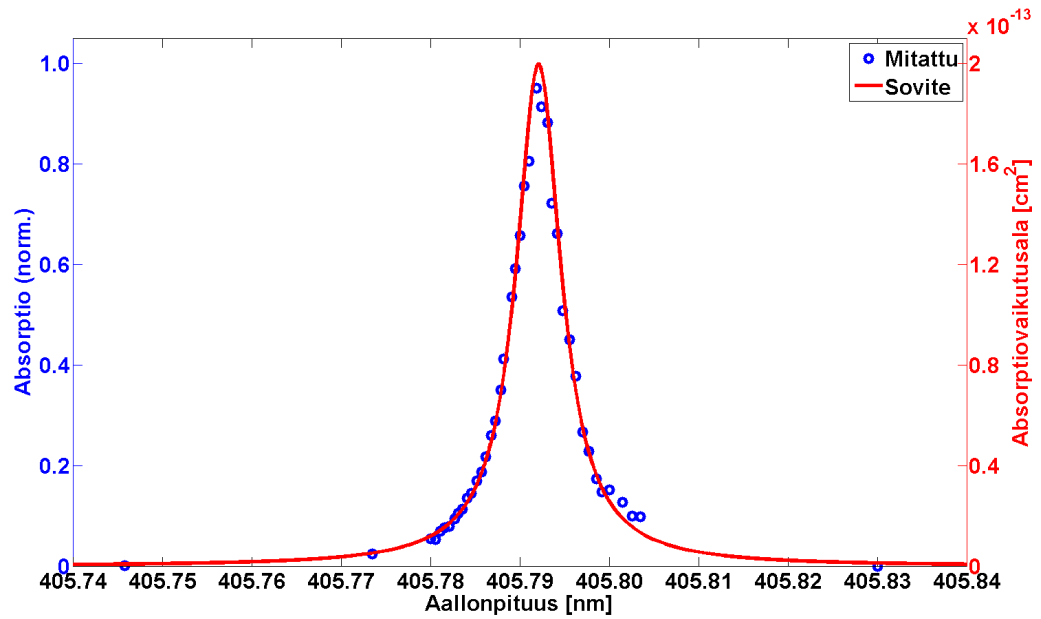
Jatkuvatoimisen laserin tarkan aallonpituuden säätäminen on tärkeää halutun absorption havaitsemiseksi. Mittauksissa  $PbCl_2$ -molekyylä dissosioidaan atomeiksi, jolloin molekyylin laajakaistaisen spektrin mittaamisesta siirrytään mittaamaan hyvin kapeita ja atomispesifisiä spektriviivoja. Koetinlaserin aallonpituuden optimoimiseksi mitattiin  $Pb^*$ -spektriviivan muoto, joka on esitetty kuvassa 4.5.



Kuva 4.4: Käsitellyjä signaaleja. a)-kuvassa on verrattu suodatettua ja sovitettua signaalia ja b)-kuvassa puolestaan raaka- ja sovitesignaalia

NIST:n tietokannan mukaan  $Pb^*$ -atomin keskusaallonpituus on 405,7807 nm kohdalla, jonka perusteella mittaussparametrit säädettiin. Mittaus suoritettiin mainitun aallonpituuden alueella 0,5 pikometrin askelin, 2 mikrosekunnin viiveellä ja tyyppiympäristössä 493 °C-asteen lämpötilassa. Puoliarvonleveydeksi (FWHM) määritettiin noin 6,1 pikometriä ja voimakkain signaali saatiin koetinsäteen aallonpituudella 405,7921 nanometriä. National Institute of Standards and Technology (NIST) listaa atomispektrikirjastossaan  $Pb^*$ -spektriviivan arvoksi ilmassa 405,7807 nanometriä[29]. Mitattu arvo on hieman NISTin arvoa suurempi, mutta epätarkkuus on hyvin pieni ja selitettävissä näyttekammiossa tapahtuvalla painelevenemisellä. Aallonpituusmittarin kalibroinnin tarkkuudesta ei voida myöskään olla täysin varmoja. Mittauspisteiden perusteella on kuvaan piirretty Voight-sovite, jonka avulla pystyttiin määrittämään virittyneen lyijyn absorptiovaikutusala. Optimaalimman Voight-sovitteen Lorentz-leveys oli  $\Delta\nu_L = 0,3669 \text{ cm}^{-1}$  ja Doppler-leveys  $\Delta\nu_D = 0,0500 \text{ cm}^{-1}$ . Absorptiovaikutusala määritettiin Jaakko Tarhasaaren diplomityönä tehdyn Matlab-koodin avulla[45]. Absorptiovaikutusala on myös esitetty aallonpituuden funktiona kuvassa 4.5.

Absorptiovaikutusalan huippuarvoksi saadaan aallonpituudella 405,7921 nm  $\sigma_{Pb^*} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Absorptiovaikutusalan määrittäminen auttaa erityisesti tulevaisuissa mittauksissa ja auttaa teoreettisessa laskennassa lyijy(II)kloridin pitoisuutta määrittettäessä.

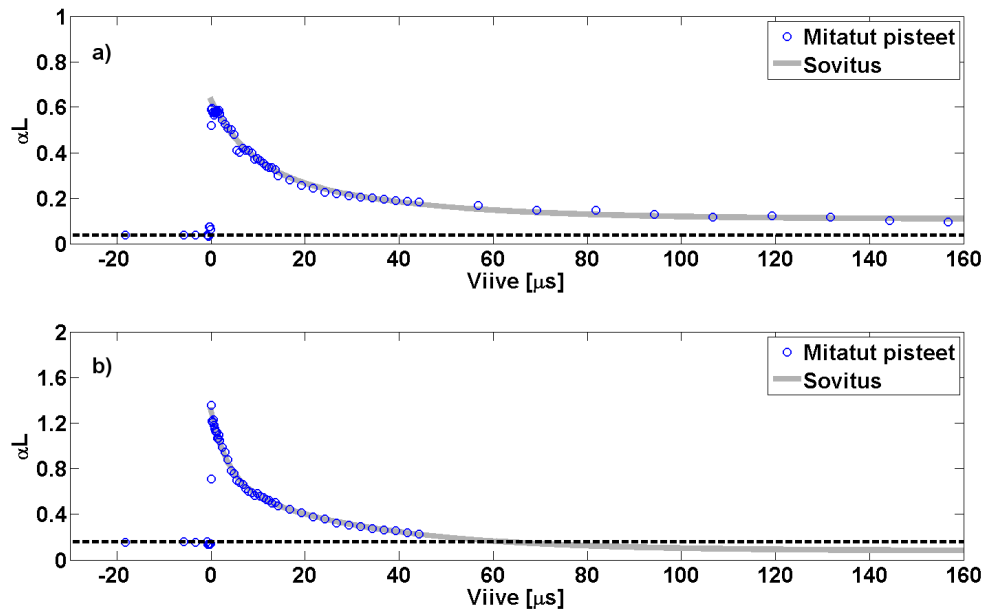


Kuva 4.5: Signaalin voimakkuus ja absorptiovaikutusala aallonpituuden funktiona

## 4.5 Fragmentointilasereiden viiveen vaikutus signaalin voimakkuuteen

Kahden ultravioletivalopulssin aikaväliä pystyttiin säätämään noin 125 nanosekunnin askelilla. Ensimmäisen valopulssin tiedetään hajoittavan lyijy(II)kloridin lyijy(I)kloridiksi, joka tietyn ajan kuluttua rekombinoituisi takaisin lyijy(II)kloridiksi. Kuvassa 4.6 on esitetty signaalin voimakkuus pulssien välisen viiveen funktiona.

Molemmat mittaukset suoritettiin 490 °C-asteen lämpötilassa, vastaavilla pumpuenergioilla ja puskurikaasua vaihdettaessa systeemin annettiin asettua kymmenen minuuttia näyttekammion pitoisuuden tasapainottumiseksi. Kahden valopulssin välisellä viiveellä todettiin olevan huomattava vaikutus signaalin voimakkuuteen. Kuvassa x-akselin nollakohta merkitsee hetkeä, jolloin valopulssit ovat saapuneet mittauskammioon samaan aikaan. Negatiivisella puolella 266 nm valo on ammuttu ennen 355 nm valoa ja positiivisella puolella toisinpäin. Mittaus suoritettiin kahdessa ympäristössä. Ensimmäinen mittaus kuvassa 4.6a suoritettiin typpiympäristössä, jolloin PbCl:n  $\frac{1}{e}$ -vaimenemisaikavakioksi määritettiin 30  $\mu s$ . Kuvan 4.6b mittauksessa ympäristönä oli happi/typpi -ympäristö kuuden prosentin happipitoisuudella. Lyijy(I)kloridin  $\frac{1}{e}$ -vaimenemisaikaksi määritettiin 14  $\mu s$ . Molempiin kuviin on laskettu eksponentiaalisesti laskevat sovitukset, jotta pystyttiin arvioimaan viiveen vaikutusta mittauspisteiden ulkopuolelta. Mittauksista huomattiin, että hapen läsnäollessa PbCl:n vaimenemisaika on huomattavasti lyhyempi, joka on huomioitava mahdollisissa polttokattila mittauksissa. Hapen läsnäollessa pohjatason pitäisi olla



Kuva 4.6: Fragmentointilaserien viiveen vaikutus signaalin voimakkuuteen. a)-kuvassa mitaus suoritettu typpiympäristössä ja b)-kuvassa kuusi prosentisessa happiympäristössä

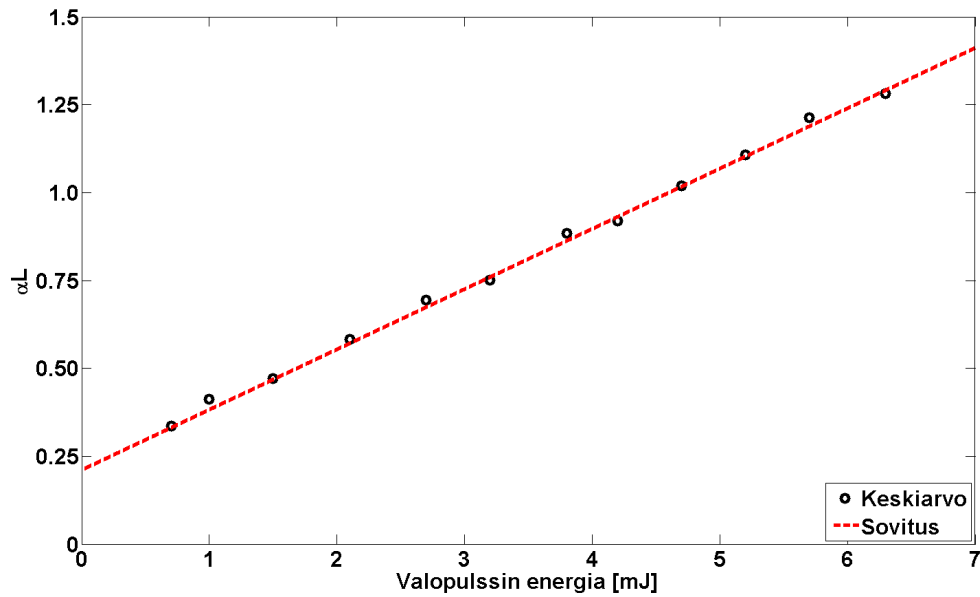
hyvin lähellä nollassa, mutta signaalin käsittelyssä sovite aiheuttaa pohjatason nousumisen.

Kuvassa huomataan selkeä signaalin voimistuminen hetkellä nolla, jolloin valopulssit saapuvat näyttekammioon samaan aikaan. Signaalin voimakkuus viiveen ollessa 0 – 5 mikrosekuntia, huomataan, ettei signaalissa tapahdu huomattavaa muutosta. Tarkemmalle tutkimukselle valopulssien viiveen ollessa hyvin pieni on kuitenkin tarvetta. Käytetty mittauslaitteisto aiheuttaa valopulssien triggauksessa noin sadan nanosekunnin hyppelyjä, jolloin signaalin voimakkuuden suhteellinen vaihtelu on sitä suurempi nollakohdan läheisyydessä.

## 4.6 Fragmentointilaserin valopulssin energian vaikutus signaalin voimakkuuteen

Näyttekammion lämpötilaa nostettaessa lähelle lyijy(II)kloridin sulamispistettä, kasvava lyijy(II)kloridikaasun pitoisuus huomattavasti. Kasvattamalla näyttekammion läpäisevän valopulssin energiaa voidaan kasvattaa hajoavien molekyylien osuutta. Tämä vaikuttaa puolestaan suoraan kasvattavasti havaitun signaalin voimakkuuteen. Kuvassa 4.7 on esitetty signaalin voimakkuus ensimmäisen fragmentointilaserin pulssienergian funktiona. Fragmentoivan laserpulssin ala oli mittauksen aikana noin  $20 \text{ mm}^2$ .

Kuvasta 4.7 nähdään, että mitatun absorptio voimakkuus on lineaarisesti riip-



Kuva 4.7: Havaitun maksimi absorbanssin voimakkuus ensimmäisen fragmentointilaserin energian funktiona

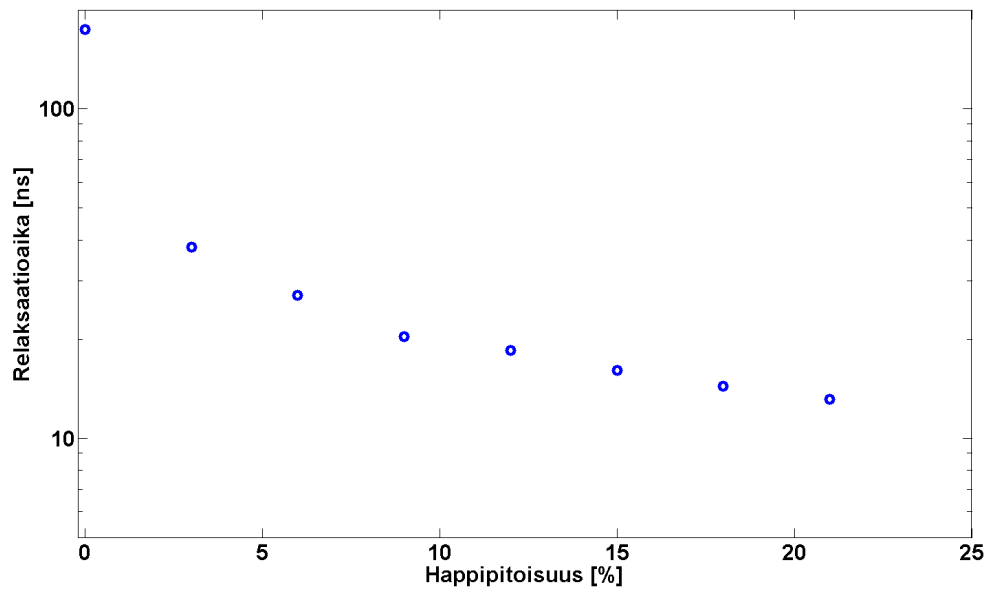
puva 355 nm valopulssin energiasta. Mittaukset on siis suoritettu absorptio lineaarisella alueella eikä käytössä ole ollut liikaa tehoa. Energiaa enemmän kasvattamalla saavutetaan piste, jossa valo dissosioi kaikki lyijy(II)kloridimolekyylit. Tällöin absorptio pysyy edelleen vakiona, vaikka energiaa kasvatettaisiin. Siirrettävää koemittauslaitteistoa suunniteltaessa joudutaan kompromisoimaan laitteiston siirrettävyyden ja lyijy(II)kloridin hajoittamissuhteen välillä.

## 4.7 Mittausympäristön vaikutus signaaliin

Mittaukset suoritettiin pääosin typpiympäristössä, jossa absorptio vaimenemisaikojen havaittiin olevan pidempi. Mittaustekniikan kehityksen pääkäyttökohteena on kuitenkin teollisuuden polttouunit ja polttoaineita polttaessa on aina läsnä happea. Kuvassa 4.8 on esitetty, miten hapen prosentuaalinen määrä vaikuttaa  $Pb^*$ -signaalin keston.

Näyttekammioon luotiin haluttu happipitoisuus massavirtasäätimellä ja mittaus suoritettiin kolmen prosentin askelin aina 21 prosentin happipitoisuuteen asti. Happea lisättäessä relaksaatioaika pienenee huomattavasti. Puhtaassa typpiympäristössä relaksaatioajaksi mitattiin noin 170 nanosekuntia, kun puolestaan kuuden prosentin happiympäristössä relaksaatioaika on laskenut jo noin 25 nanosekuntiin ja ilmaympäristössä alle kymmenen nanosekunnin. Relaksaatioajan ollessa alle kymmentä nanosekuntia absorptio voimakkuuden määrittäminen alkoi rajoittaa käytettävän elektronikan herkkyyttä. Polttokattiloiden happipitoisuudet ovat yleensä 3-4





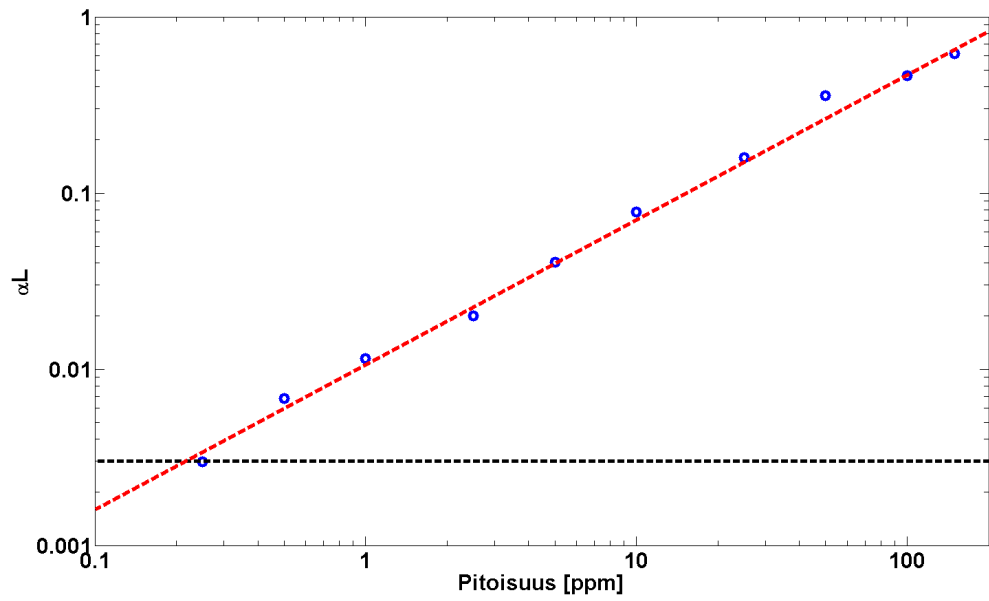
Kuva 4.8:  $\text{Pb}^*$ :n relaksaatioaika hapen prosentuaalisen osuuden pitoisuuden funktiona

prosentin luokkaa, joten ajallisesti signaalin keston ei pitäisi aiheuttaa liian suuria vaatimuksia mittaustulosten elektronille.

## 4.8 Havaintoraja

Teollisuudessa käytettävillä mittausten menetelmillä pyritään mahdollisimman pienien pitoisuuksien havaitsemiseen ja täsmälliseen tarkkuuteen. Kuvassa 4.9 on esitetty signaalin voimakkuus sublimoituneen lyijy(II)kloridin pitoisuuden funktiona.

Mittauksissa on nyt otettu huomioon HSC-ohjelmiston ennustama pitoisuus ja kuvassa 4.1 esitetty lämpötilajakauma. Kammion todellisen pitoisuuden arvioidaan olevan noin puolet ohjelman ennustamasta. Molemmat akselit on esitetty logaritmisella skaalalla, jolloin mittauspisteet seuraavat lineaarista trendiä. Tässä työssä käytetyllä mittaustulosten pienin havaittava pitoisuus oli noin 0,25 ppm. Havaintorajamittauksessa keskiarvoistettiin 100 pulssia. Huomioitavaa on, että kuvassa 4.9 esitetty dataa mitattaessa 355 nm pulssin energia oli noin 4 mJ. Lasereiden energioita nostamalla päästäisiin parempaan mittausherkkyyteen, mutta enemmän tarkkuutta löydetään paremmilla laitteilla, optimoimalla asetuksia ja parantamalla signaalin käsittelyä. Käyttämällä passiivisen Q-kytkimen fragmentointilaseja päästäisiin eroon suurista häiriöistä, joka helpottaisi myös huomattavasti signaalin käsittelyä. CPFAAS-tekniikalla on mahdollista mitata  $\alpha\text{L}$ -arvoja jopa tarkkuudella 0,0001, mutta tämä vaatii, että  $I_{0,\lambda}$  on hyvin stabiili tai oskilloskooppista löytyy lisää vertikaaliresoluutiota. Mittauksessa käytetyssä oskilloskoopissa on



Kuva 4.9: Signaalin voimakkuus pitoisuuden funktiona

8 bittiä. Vastaavilla  $\alpha L$  arvoilla päästäisiin käytetyillä parametreilla noin 10 ppb:n havaintorajalle ( $L=0,5$  m). Tässä mittauksessa lasereiden aiheuttamat häiriöt rajoittivat  $\alpha L$ :n määrittystarkkuudeksi 0.003.

## 5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämä diplomityö oli osa CLEEN Oy:n MMEA-tutkimusohjelmaa. Hankkeessa oli vahvasti mukana Metso Oy. Tampereen teknillisen yliopiston Optiikan laboratorion tavoitteena oli kehittää tekniikka polttoprosessin yhteydessä muodostuvan lyijy(II)kloridin havainnointiin ja spektroskopisten ominaisuuksien selvittämiseen. Työssä jatkokehitettiin fotofragmentointi-tekniikkaa, jota on tähän asti hyödynnetty kaksiatomisten alkalihalidien mittauksessa.

Työssä demonstroitu mittaustekniikka perustuu lyijy(II)kloridin UV-virityksen kautta tapahtuvaan dissosiaatioon. Fotofragmentoinnissa käytettiin kahta fragmentoivaa Nd:YAG pulssilaseria ja jatkuvatoimista laseria, jonka aallonpituus vastasi virittyneen lyijyatomin tilaa. Mittauksia varten suunniteltiin kvartsilasista ilmatii-vis näytekammi, joka mittauksissa kuumennettiin maksimissaan noin 500 °C.

Laitteistoa sovellettiin lyijy(II)kloridikaasun mittaamiseen ja tarkoituksena oli selvittää hyvät lähtökohdat tulevaisuuden mittauksille. Mittaustekniikan osoittauttua toimivaksi, työssä keskityttiin selvittämään ennalta tuntemattomia PbCl<sub>2</sub>:n fragmentointiin liittyviä parametrejä. Mittauksissa määritettiin kokeellisesti virittyneen lyijyn maksimi absorptiovaikutusalaksi  $\sigma_{Pb^*} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ , tutkittiin kahden fragmentointilaserin viiveen vaikutusta signaaliin voimakkuuteen ja määritettiin ensimmäisen fragmentointilaserin energian ja signaalin voimakkuuden välille lineaarinen riippuvuus. Voimakkain signaali saatiin fragmentointi-lasereiden viiveen ollessa mahdollisimman pieni. Mittauksissa lyijy(II)kloridin havaintorajaksi määritettiin 0,25 ppm. Havaintorajaa rajoittivat käytettyjen fragmentointi-lasereiden aiheuttamat häiriöt, jotka ajoittuivat samalle hetkelle mitatun absorption kanssa. Pienempi häiriöisillä lasereilla havaintorajan arvioitiin parantuvan kertoimella 10-50. Käytetyllä inerttikaasulla havaittiin olevan vaikutus signaalin relaksaatioaikaan. Inerttikaasuna käytettiin useimmissa mittauksissa puhdasta typpeä, mutta osassa mittauksia jäljiteltiin polttokattilaolosuhteita lisäämällä mittaustilavuuteen happea. Esimerkiksi 6 prosentin happipitoisuudella havaittiin selkeä signaalin relaksaatioajan lyheneminen typpiolosuhteisiin verrattuna.

Polttokattiloissa jo 1 ppm pitoisuus lyijy(II)kloridia aiheuttaa huomattavia korroosio-ongelmia, minkä vuoksi PbCl<sub>2</sub>:a olisi tarve mitata tarkkuudella 0,05 ppm. Jatko-tutkimuksessa lasereiden aiheuttamaa häiriötä on pienennettävä. Erityisesti ensimmäisen fragmentointilaserin aiheuttama noin 1,3 mikrosekunnin pituinen häiriö vai-

keutti signaalin käsittelyä. Paremmilla ominaisuuksilla varustettu oskilloskooppi ja herkempi valoilmaisin parantaisivat myös tuloksia.

Diplomityön aikana suoritetut mittaukset osoittivat tekniikan toimivuuden. Työssä onnistuttiin myös määrittämään monia tärkeitä parametrejä mittaustekniikan kehittämisen kannalta. Havaintoraja ei vastaa vielä laitteistolta vaadittavaa tarkkuutta, mutta rajoittavat tekijät on tunnistettu ja niitä pyritään jatkossa parantamaan. Mittaustekniikka on sovellettavissa polttokattila-olosuhteisiin, mutta esimerkiksi toisen fragmentointilaserin pulssienergian vaikutus signaalin voimakkuuteen vaatii lisäselvitystä. Mittauslaitteiston liikuteltavuudella on huomattava merkitys laitteistoa rakennettaessa ja suunniteltaessa, joten myös muita fragmentointimenetelmiä on harkittava. Kirjallisuusselvitysten perusteella raskasmetallihalidien ultravioletti-alueen absorptioiden samankaltaisuudesta voidaan päätellä laitteiston soveltuvan myös muillekin raskasmetallihalideille lyijy(II)kloridin lisäksi[46], mikä antaa laitteistolla hyvät tulevaisuuden näkymät.

## LÄHTEET

- [1] Energiateollisuus ry. - Muut ilmapäästöt [Internet] [Viitattu 26.7.2012] Saatavissa: <http://www.energia.fi/energia-ja-ymparisto/ymparisto-ja-kestava-kehitys/ymparistovaikutukset/muut-ilmanpaastot>
- [2] Lyyränen J., Ohlström M., Moilanen A., Jokiniemi J., Selvitys raskasmetallipäästöistä Suomen energiatuotannossa [Internet] [Viitattu 26.7.2012] Saatavissa: <http://www.energia.fi/sites/default/files/115771.pdf>
- [3] J. Michael Hollas (2005), Modern Spectroscopy 4th Edition, John Wiley and Sons, Ltd 452 s.
- [4] C. Binqing, Z. Daozhong, Chinese Phys. Lett. Vol. 6, Generation of stimulated emission by visible multiphoton dissociation of  $\text{PbCl}_2$  Molecules, (1989) Saatavissa: <http://iopscience.iop.org/0256-307X/6/5/002>
- [5] T. Sorvajärvi, J. Saarela, J. Toivonen, Optics Letters, Vol. 37, Optical detection of potassium chloride vapor using collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy, s. 4011-4013 (2012) Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1364/OL.37.004011>
- [6] T. Sorvajärvi, J. Sarin, A. Härkönen, V-M. Korpijärvi, J. Toivonen, käsikirjoitus lähetetty vertaisarviointiin, Simultaneous detection of multiple alkalichloride vapors using collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy (2013)
- [7] R. Samuel, Rev. Mod. Phys. 18, The Dissociation Spectra of Covalent Polyatomic Molecules, s. 103–147 (1946)
- [8] A. A. Bol'shakov, A. A. Ganeev, V. M. Nemets, Russian Chemical Reviews, Vol. 75, Prospects in Analytic Atomic Spectrometry, s. 289–302 (2006) Saatavissa: <http://arxiv.org/abs/physics/0607078>
- [9] Tipler A. Llewellyn A. (2008), Modern physics, 5th Edition, W. H. Freeman and Company, 706 s.
- [10] Maol-taulukot (2001), Otavan Kirjapaino Oy
- [11] Blue Sky and Rayleigh Scattering, Hyperphysics [Internet] [viitattu 20.6.2012] Saatavissa: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html>
- [12] Quantum Processes, Hyperphysics [Internet] [viitattu 20.6.2012] Saatavissa: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod5.html>

- [13] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler (1999), Analytical Chemistry: An Introduction, 7th Edition
- [14] A. H. Beckett and J. B. Stenlake (1988), Practical Pharmaceutical Chemistry, 4th Edition
- [15] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2003), Fundamentals of Analytical Chemistry, 8th Edition
- [16] NIST - Neutron scattering lengths and cross sections [Internet] [Viitattu 25.3.2013] Saatavissa: <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- [17] MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules [Internet] [Viitattu 25.3.2013] Saatavissa: <http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2295>
- [18] R. S. Watt, T. Laurila, C. F. Kaminski, J. Hult, Applied Spectroscopy, Vol. 63, Cavity Enhanced Spectroscopy of High-Temperature H<sub>2</sub>O in the Near-Infrared Using a Supercontinuum Light Source, s. 1389-1395 (2009) Saatavissa: <http://www.opticsinfobase.org/as/abstract.cfm?uri=as-63-12-1389>
- [19] L.R. Marshall, J.A. Piper, J. Opt. Soc. Am. B 9, Discharge dissociation of Pb halides: pulsed Raman media, s. 1320-1326 (1992) Saatavissa: <http://www.opticsinfobase.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-9-8-1320>
- [20] Zhang Jie, Cheng Bingying, Zhang Daozhong, Zhao Lizeng, Zhao Yuying, Wang Tianjuan, Chinese Phys. Lett. 5, Coherent wave mixing process by using metastable atoms s. 349 (1988) Saatavissa: <http://iopscience.iop.org/0256-307X/5/8/004/>
- [21] C. Binqing, Z. Daozhong, Z. Jie, W. Lihua, Optical and Quantum Electronics, Volume 20, Issue 1, Ultraviolet stimulated emission in photodissociated lead, s. 26-29 (January 1988)
- [22] K. J. De Vries, J. H. Van Santen, Physica, Vol. 30, Issue 11, Ultraviolet absorptions of non-stoichiometric lead chloride PbCl<sub>2</sub>, s.2051-2058 (1964) Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891464900266>
- [23] Robert H. Byrne, Richard W. Young, William L. Miller, Journal of Solution Chemistry Volume 10, Issue 4, Lead chloride complexation using ultraviolet molar absorptivity characteristics, s. 243-251 (1981)
- [24] J.B Simeonsson, R.C Sausa, TrAC Trends in Analytical Chemistry Vol. 17, Laser photofragmentation/fragment detection techniques for chemical analysis of the gas phase, s. 542-550 (1998) Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993698000557>

- [25] R.C. Oldenborg, S.L. Baughcum, *Anal. Chem.* 58, Photofragment fluorescence as an analytical technique: application to gas-phase alkali chlorides, s. 1430-1436 (1986), Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1366/0003702971941368>
- [26] B.L. Chadwick, P.G. Griffin, R.J.S. Morrison, *Appl. Spectrosc.* 51, Quantitative Detection of Gas-Phase NaOH Using 355-nm Multiple-Photon Absorption and Photofragment Fluorescence, s. 990-993 (1997)
- [27] F. Greger, K.T. Hartinger, P.B. Monkhouse, J. Wolfrum, H. Bauman and B. Bonn, Twenty Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, (1996)
- [28] T. Sorvajärvi, J. Saarela, J. Toivonen, A. Manninen, Alkalihalidihöyryn paikallinen in-situ mittaus voimalaitoskattilassa, keksintöilmoitus TTY (5/2009)
- [29] NIST - Basic Atomic Spectroscopic data - Pb [Internet] [Viitattu 30.3.2013] Saatavissa: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/leadtable2.htm>
- [30] T. Sorvajärvi, J. Toivonen, käsikirjoitus lähetetty vertaisarviointiin, Principles and Characterization of collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy (2013)
- [31] Orazio Svelto (2010), Principles of Lasers 5th Edition, Springer, 625 s.
- [32] Walter Koechner (1965), Solid-state laser engineering, Springer, 507 s.
- [33] Takahiro Numai (2010), Laser Diodes and their Applications to Communications and Information Processing, John Wiley & Sons, Inc., 390 s.
- [34] S. Heppel, A. Hangleiter, *Physica*, Vol. 188, Issue 1, Systematics of Optical Gain in GaInN/GaN Laser Structures, s. 59-63, (November 2001)
- [35] George B. Venus, Armen Sevian, Vadim I. Smirnov, Leonid B. Glebov, High-Power Diode Laser Technology and Applications III, High-brightness narrow-line laser diode source with volume Bragg-grating feedback, (2005) Saatavissa: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1324220>
- [36] Buzzle - Blu-ray Discs [Internet] [Viitattu 30.3.2013] Saatavissa: <http://www.buzzle.com/articles/blu-ray-discs.html>
- [37] T. Sorvajärvi, Pulssilaserheräteinen fotoakustinen resonanssispektroskopia metallihalidien mittausmenetelmänä. Diplomityö, Tampere 2008. Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen osasto. 32 s.
- [38] Toptica Photonics, DL100 Grating Stabilized Diode Laser Head manual

- [39] Avantes - StarLine spectrometers [Internet] [Viitattu 1.4.2013] Saatavissa: <http://www.avantes.com/UV-/-VIS-Spectrometers/View-all-products.html>
- [40] Avantes - Avalight-DHS Deuterium-Halogen Light Sources [Internet] [Viitattu 17.7.2012] Saatavissa: <http://www.avantes.com/Chemistry/AvaLight-DH-S-Deuterium-Halogen-Light-Sources/Detailed-product-flyer.html>
- [41] Overview of Quartz Base Material Grades, Heraeus [Internet] [Viitattu 6.7.2012] Saatavissa: <http://base-materials.heraeus-quarzglas.com/en/materialgrades/overviewofquartzbasematerialgrades/Overview.aspx>
- [42] Roine A. HSC Chemistry 5.1 User's Guide (2002)
- [43] LaserSHS, WA-1000/WA-1500 [Internet] [Viitattu 10.1.2013] Saatavissa: <http://www.lasershs.com/Downloads/WA1500.pdf>
- [44] Sigma-Aldrig, Lyijy(II)kloridin työturvallisuustiedote, ks. Liite 1 [Internet] [Viitattu 24.5.2013]
- [45] Tarhasaari, J., Atomi- ja molekyyli-spektritetokantojen hyödyntäminen matlab-ympäristössä. Diplomityö, Tampere 2010. Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen osasto.
- [46] Jakob Maya, J. Chem. Phys. 67, Ultraviolet absorption cross sections of HgI<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> and tin(II)halide vapors, (1977)



# LIITTEET

Liite 1: Lyijy(II)kloridin turvallisuustiedote