



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

TERHI PERKKALAINEN

Lyijy(II)kloridin fotofragmentointiin perustuvan mittaustekniikan kalibrointi ja vaihtoehtoisten valonlähteiden kartoitus

Diplomityö

Tarkastajat: DI Tapio Sorvajärvi, dosentti Juha Toivonen

Tarkastajat, työn aihe ja kieli hyväksytty luonnontieteellisen tiedekunnan tiedekuntaneuvoston kokouksessa 5.6.2013

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

PERKKALAINEN, TERHI: Lyijy(II)kloridin fotofragmentointiin perustuvan mittaustekniikan kalibrointi ja vaihtoehtoisten valonlähteiden kartoitus

Diplomityö, 56 sivua

Elokuu 2013

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Juha Toivonen, Tapio Sorvajärvi

Avainsanat: Lyijy(II)kloridi, fotofragmentointi, mittaustekniikan kalibrointi, vaihtoehtoiset valonlähteet

Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen biopolttoaineilla on lisännyt mielenkiintoa näiden poltossa vapautuvien metalli- ja raskasmetalliyhdisteiden aiheuttamiin ongelmiin energiantuotannon prosesseissa. Tampereen teknillisen yliopiston Optiikan laboratoriossa on tarkoituksena jatkokehittää menetelmä raskasmetalliyhdisteiden tutkimiseen polttolaitosolosuhteissa aikaisempien tutkimustulosten perusteella.

Jätteenpolton prosesseissa syntyvistä yhdisteistä alkali- ja raskasmetallikloridit ovat kiinnostavia tutkimuskohteita, sillä ne sekä alentavat polttolaitoksen hyötysuhdetta, että kiihdyttävät korroosiota. Erityisesti lyijy(II)kloridin pitoisuuden mittaamisesta ollaan kiinnostuneita sen aiheuttamien korroosio-ongelmien vuoksi. Aikaisemmin on pystytty osoittamaan, että lyijy(II)kloridin pitoisuus on mahdollista määrittää fotofragmentaatioon perustuvaa mittaustekniikkaa käyttäen. Tätä tekniikkaa halutaan hyödyntää myös laitosolosuhteissa.

Tässä diplomityössä keskityttiin lyijy(II)kloridin fotofragmentointiin perustuvan mittaustekniikan kalibrointiin selvittämällä kokeellisesti ennestään tuntemattomat absorptiovaikutusalat lyijy(II)kloridille, lyijy(I)kloridille sekä virittyneelle lyijyatomille. Kalibrointi ja absorptiovaikutusalojen määrittäminen on tärkeää suorittaa, sillä lyijy(II)kloridin pitoisuuden määrittämiseksi mittaustuloksista käytetään hyväksi Beer-Lambertin laista johdettua yhtälöä, jossa esiintyvät nämä absorptiovaikutusalat. Lisäksi työssä kartoitettiin markkinoilla olevia valonlähteitä ja niiden soveltuvuutta käytettäväksi osana mittauslaitteistoa. Tarkoituksena oli etsiä sellaiset valonlähteet, joita pystyttäisiin kuljettamaan mukana ja käyttämään vaativissakin laitosolosuhteissa.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

PERKKALAINEN, TERHI : Calibration of photofragmentation based measurement technique for lead(II)chloride and search for optional light sources

Master of Science Thesis, 56 pages

August 2013

Major: Physics

Examiner: Juha Toivonen, Tapio Sorvajärvi

Keywords: lead(II)chloride, photofragmentation, calibration of measurement technique, optional light sources

The substitution of fossil fuels with biofuels has increased the interest in the problems caused by metal and heavy metal compounds in the processes of energy production. The aim of Optics laboratory in the Tampere University of Technology is to develop further a method to study the heavy metal compounds in the conditions of a power plant combustion boiler based on the former research results.

One of the most harmful compounds formed in the burning processes of the waste are alkali- and heavy metal chlorides, since they both decrease the efficiency of the combustion boilers and accelerate the corrosion. Especially the determination of lead(II)chloride concentration has drawn attention due to its high corrosivity.

It has been proved earlier that it is possible to determine the concentration of lead(II)chloride by using a measuring technique based on photofragmentation. This technique is also wanted to be benefitted in the power plant conditions. This thesis is focused on the calibration of the measuring technique based on the photofragmentation of lead(II)chloride by solving experimentally the previously unknown absorption cross sections for lead(II)chloride, lead(I)chloride and for an excited lead atom. It is important to perform the calibration and the determination of the absorption cross sections, since the calculations to determine the concentration of lead(II)chloride are based on Beer-Lamberts law and include the absorption cross sections. In addition, the light sources available in the markets and their suitability as a part of the measuring equipment were surveyed. The aim was to find optional portable light sources, which could be used in demanding conditions of an incineration plant.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston optiikan laboratoriossa alkuvuoden 2013 aikana ja se on tehty osana CLEEN Oy:n MMEA-tutkimusohjelmaa. Tämä työ on jatkoa aiemmin tehdyille tutkimuksille, joilla on osoitettu mittaustekniikan toimivuus. Työn tarkoituksena oli suorittaa kolmen yhdensuuntaisen laserin menetelmään perustuvan lyijy(II)kloridi-pitoisuutta hyörystä määrittävän mittaustekniikan kalibrointi, sekä selvittää laitteiston prototyypin rakentamiseen ja suunnitteluun liittyviä asioita. Työssä tehtyjen mittausten perusteella pystyttiin suorittamaan tekniikan kalibrointi, ja tehtyjen selvitysten ja hankintojen perusteella pystyttiin löytämään sopivat valonlähteet osaksi mukana kuljetettavaa mittausteistoa.

Haluan kiittää dosentti Juha Toivosta diplomityöni tarkistamisesta, DI Tapio Sorvajärveä työni ohjaamisesta ja tarkistamisesta, sekä tuesta, avusta ja neuvoista koko tämän projektin aikana suunnittelusta kirjoittamiseen. Iso kiitos kuuluu myös muille saman projektin parissa jossain muodossa työskennelleille Jussi Rossille, Jan Viljaselle ja Jaakko Sarinille - teistä oli paljon apua ja iloa. Erityiset kiitokset haluan osoittaa Jouni Mäkitalolle, Matti Virkille ja Matti Javanaiselle LaTeX- ja Matlab-tuesta. Ilman teitä moni asia olisi saattanut viedä paljon enemmän aikaa. Lisäksi haluan kiittää koko optiikan laboratorion henkilökuntaa siitä, että joka päivä oli ilo tulla töihin. Kiitokset osoitan myös tämän projektin aikana kakkostyöpaikkanani toimineen S-marketin henkilökunnalle - oli enemmän kuin tarpeen siirtää ajatukset välillä pois tästä diplomityöstä ja te tarjositte siihen mahdollisuuden.

Kiitokset kuuluvat toki myös perheelle - äiti ja isä, joita ilman en olisi tässä - ja siskot, jotka ovat jaksaneet kuunnella (toisinaan ymmärtämättä sanaakaan) työhöni liittyviä pohdintoja. Lisäksi äidin suorasta palautteesta, ja molempien vanhempieni tuesta ja kannustuksesta oli suuri hyöty tätä diplomityötä kirjoittaessa. Viimeiseksi haluan kiittää puolisoani Jonia, joka on kannustanut ja ajanut minua eteenpäin opinnoissani ja tämän diplomityön kanssa, vaikka välillä on ollut tuskaista. Kiitos!

Tampereella 31.7.2013

Terhi Latvaniemi (os. Perkkalainen)

Annalankatu 11 A 8

33710 Tampere

terhi.latvaniemi@gmail.com

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Teoreettinen tarkastelu	3
2.1 Valon ja aineen vuorovaikutus	3
2.2 Laser valonlähteenä	9
2.3 Atomi- ja molekyyli-spektroskopia	14
2.4 Lyijy(II)kloridin fotofragmentaatio	17
2.5 Absorption voimakkuuden saturoituminen	18
2.6 Lyijy(II)kloridin pitoisuuden määrittäminen	21
3. Mittauslaitteisto	25
3.1 Mittauslaitteiston toimintaperiaate	25
3.2 Kalibrintimittauslaitteiston komponentit	26
3.3 Sovelluksen kannalta vaihtoehtoiset valonlähteet	28
3.4 Työturvallisuus	32
4. Valonlähteiden ominaisuudet	34
4.1 Lyijyn koetinlaserin testaaminen	34
4.2 Xenon välähdyslampun testaaminen	35
4.3 Vaihtoehtoisen fragmentointilaserin testaaminen	37
5. Mittaustulokset ja havainnot	38
5.1 Säteen koko ja fragmentoivan laserpulssin pintaenergia	38
5.2 Pb^* absorptiovaikutusala lyijyn absorptioviivasta	40
5.3 $PbCl_2$ absorptiovaikutusala saturaatiomittauksista	43
5.4 $PbCl$ absorptiovaikutusalan määrittäminen	44
5.5 Signaalin voimakkuus lyijy(II)kloridin pitoisuuden funktiona	45
5.6 $PbCl_2$:n havaintorajan määrittäminen	46
5.7 Mittausten yhteydessä tehtyjä havaintoja	46
6. Yhteenveto	50
Lähteet	52

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

α	absorptiokerroin
A	absorbanssi
A_{laser}	lyijyn koetinlaserin säteen pinta-ala
A_{p1}	ensimmäisen fragmentoilaserin säteen pinta-ala
A_{p2}	toisen fragmentoilaserin säteen pinta-ala
c	valonnopeus tyhjiössä
E	energia
E_i	tilan i energia
ΔE	energiatilojen välinen ero
E_f	fotonin energia
E_{0p1}	ensimmäisen fragmentoivan laserpulssin energia ennen näytettä
E_{p1}	ensimmäisen fragmentoivan laserpulssin energia näytteen jälkeen
E_{0p2}	toisen fragmentoivan laserpulssin energia ennen näytettä
E_{p2}	toisen fragmentoivan laserpulssin energia näytteen jälkeen
e	Neperin luku
h	Planckin vakio
\hbar	reduoitu Planckin vakio
I_0	valon intensiteetti ennen näytettä
I	valon intensiteetti näytteen jälkeen
k_B	Boltzmannin vakio
L	absorboivan aineen tai näytteen paksuus
λ	aallonpituus
λ_{p1}	ensimmäisen fragmentoivan laserpulssin aallonpituus
λ_{p2}	toisen fragmentoivan laserpulssin aallonpituus

ν	taajuus
$\tilde{\nu}$	aaltoluku
n_i	taitekerroin
n_t	taitekerroin
N_i	viritystilan i populaatio
P	teho
$PbCl_2$	lyijy(II)kloridi
$PbCl$	lyijy(I)kloridi
Pb^*	lyijyatomi, virittynyt
ppm	miljoonasosa (parts per million)
ppb	miljardisosa (parts per billion)
σ	absorptiovaikutusala
σ_{PbCl_2}	lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusala
σ_{PbCl}	lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusala
σ_{Pb^*}	virittyneen lyijyatomin absorptiovaikutusala
t	aika
T	lämpötila
θ_i	pintaan tulevan säteen ja pinnan normaalin välinen kulma
θ_t	pinnasta taittunen säteen ja pinnan normaalin välinen kulma
θ_r	pinnasta heijastuneen säteen ja pinnan normaalin välinen kulma
IR	infrapuna (InfraRed)
UV	ultravioletti (UltraViolet)
VIS	näkyvä valo (VISible)
TEM	laserin poikittaiset muodot (Transverse ElectroMagnetic)

1. JOHDANTO

Huoli fossiilisten polttoaineiden loppumisesta ja ilmaston lämpenemisestä on lisännyt vaihtoehtoisten energianlähteiden on kysyntää. Tuuli-, vesi- ja aurinkoenergian lisäksi esimerkiksi uusiutuvat biopolttoaineet kasvattavat osuuttaan energiantuotannossa koko ajan. Energiantuotannon uudistamiseen kohdituu suuria paineita, ei pelkästään fossiilisten polttoaineiden hinnannousun ja niukkuuden, vaan myös ilmansuojeluvototteiden ja kansainvälisten sopimusten myötä.[1-3]

Biopolttoaineiden yleistyessä energian tuotannossa niiden sisältämien metalli- ja raskasmetalliyhdisteiden aiheuttamiin ongelmiin prosessin eri vaiheissa kiinnitetään enemmän huomiota. Jätteenpolton prosessoinnissa eräs ongelmia aiheuttava yhdiste on lyijy(II)kloridi eli $PbCl_2$. Lyijy(II)kloridi aiheuttaa mittavia korroosio-ongelmia polttolaitoksissa [4]. Korroosio-ongelmien ehkäisemiseksi tulisi pystyä seuraamaan ja kontrolloimaan lyijy(II)kloridin määrää polttokaasuseoksessa. Sopivaa menetelmää, jolla sen pitoisuus voidaan mitata tarkasti, helposti, nopeasti ja *in-situ* eli suoraan polttokattilasta, ei ole ollut tarjolla. Tällainen mittausmenetelmä olisi kuitenkin tarpeellinen, koska tällöin vahinkoa aiheuttavan lyijy(II)kloridin suurta pitoisuutta voitaisiin yrittää laskea polttoainetta muuttamalla tai lisäaineita syöttämällä.

Spektroskopian mittausmenetelmät tarjoavat useita eri vaihtoehtoja aineen tutkimiselle. Yksi yleisimmin käytetty spektroskopian mittausmenetelmä on suora absorptiomittaus, jossa verrataan aineeseen tulevan ja sen läpäisseen valon intensiteettejä. Suorassa absorptiomittauksessa aineen pitoisuus voidaan määrittää esimerkiksi tarkastelemalla laajakaistaisen valonlähteen spektriä ennen näytettä ja näytteen jälkeen. Jos spektristä havaitaan aineelle ominainen absorptiokaista tai -piikki, voidaan signaalin voimakkuudesta määrittää aineen pitoisuus. Suora absorptiomittaus ei kuitenkaan aina tarjoa riittävää herkkyyttä ja selektiivisyyttä aineen pitoisuuden havainnointiin. Lyijy(II)kloridi absorboi valoa UV-alueella, mutta mittausolosuhteissa on läsnä monia muitakin yhdisteitä, kuten alkaliklorideja ja rikkidioksidia, jotka absorboivat valoa UV-alueella ja siten estävät suoran absorptiomittauksen käytön.[5, 6] Tästä syystä käyttöön on otettu toinen, fotofragmentaatioon perustuva mittausmenetelmä.

Fotofragmentaatioon ja siinä syntyvien fragmenttien havainnointiin perustuva menetelmä tarjoaa paremman herkkyyden aineen pitoisuuden määrittämiseen erityisesti kaasufaasissa. [7] Fotofragmentaatiossa tutkittava yhdiste dissosioidaan fo-

tonien avulla atomeiksi, virittyneiksi atomeiksi tai pienemmiksi yhdisteiksi.[8, s. 1] Tällöin on mahdollista havainnoida syntyneiden virittyneiden atomien fluoresenssia. [9] Tampereen teknillisen yliopiston optiikan laboratoriossa alkali- ja raskasmetallihalidien tutkimiseen on kehitetty fotofragmentaatioon perustuva mittausmenetelmä. Tätä mittausmenetelmää on aiemmin käytetty muun muassa KCl:n pitoisuuksien määrittämiseen olosuhteissa, jotka vastaavat lyijy(II)kloridin mittausolosuhteita, ja lisäksi kehitettyä menetelmää on onnistuneesti sovellettu useiden alkalikloridien samanaikaiseen mittaamiseen. [10, 11] Lyijy-yhdisteiden fotofragmentaatiota on tutkittu aiemmin menestyksekkäästi [12–14]. Lisäksi Tampereen teknillisen yliopiston optiikan laboratoriossa on pystytty osoittamaan, että aiemmin kaksiatomisille yhdistelle kehitetty, fotofragmentaatioon perustuva mittausmenetelmä soveltuu myös lyijy(II)kloridin pitoisuuden mittaamiseen. [15]

Tässä diplomityössä tehtyjen mittausten tarkoituksena on ollut kalibroida lyijy(II)kloridin pitoisuuden määrittämiseen kehitetty mittausmenetelmä. Menetelmä perustuu fotofragmentaatioon ja syntyneen fragmentin suoraan absorptio mittaukseen, jossa saadaan selville tutkittavan aineen pitoisuus. Koska lyijy(II)kloridi on kolmiatominen yhdiste, laitteistoon kuuluu kaksi fragmentoivaa laseria sekä koetinlaser. Fragmentoivien lasereiden avulla irrotetaan yhdisteestä klooriatomit, ja koetinlaserin avulla havainnoidaan vapautuneen lyijyatomien absorptio. Työssä käytettyjen lasereiden aallonpituudet on valittu siten, että voidaan varmistua havaittujen vapautuneiden atomien olevan peräisin tutkittavasta lyijy(II)kloridista. Mittauslaitteiston kalibrointi on tärkeää, jotta laitteistosta saadaan tehtyä voimalaitoskäyttöön soveltuva. Koska laitteistoa tullaan käyttämään voimalaitoksessa suoritettavissa mittauksissa, on laitteiston lopulliseen kokoonpanoon kiinnitettävä huomiota. Tässä työssä on pohdittu myös mittauslaitteiston eri komponenttien soveltuvuutta laitteiston lopullista käyttötarkoitusta ajatellen. Työssä on myös etsitty ja esitelty vaihtoehtoisia valonlähteitä käytettäväksi osana laitteistoa.

Tämän diplomityön toisessa luvussa käsitellään tarkemmin mittausten ja mittauslaitteiston toiminnan taustalla olevaa teoriaa, kolmannessa luvussa esitellään mittauslaitteiston toiminta ja komponentit, ja neljännessä luvussa esitellään tehdyt mittaukset sekä niistä saadut tulokset.

2. TEOREETTINEN TARKASTELU

Työn osiossa 'Teoreettinen tarkastelu' esitellään valon ja aineen vuorovaikutus, laser valonlähteenä sekä atomi- ja molekyyli-spektroskopia. Osiossa keskitytään tämän työn kannalta oleellisiin ilmiöihin ja menetelmiin.

2.1 Valon ja aineen vuorovaikutus

Näkyvä valo on sähkömagneettista säteilyä, mutta sähkömagneettisen säteily ei rajoitu pelkästään silmillä havaittavissa olevalle alueelle. Sähkömagneettisen säteilyn spektri kattaa kaikki aallonpituusalueet. Kuvassa 2.1 on esitettyä sähkömagneettisen säteilyn spektri.

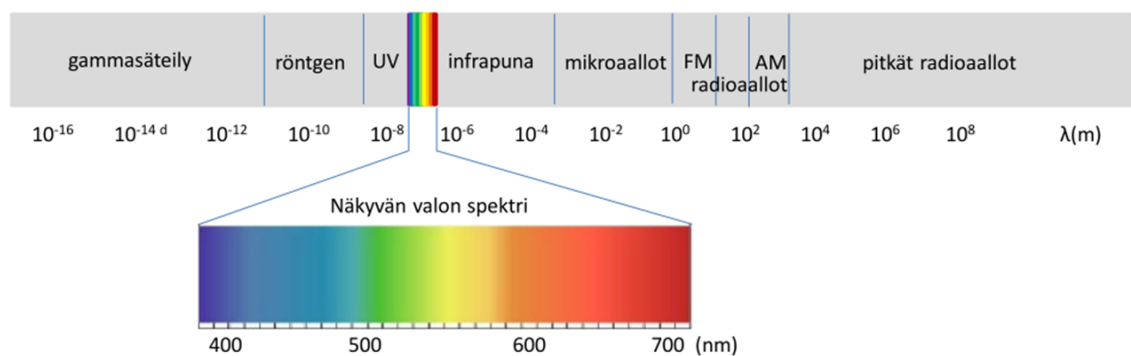
Sähkömagneettisen säteilyn aallonpituus λ (m) ja taajuus ν (Hz) riippuvat toisistaan yhtälön

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

mukaisesti. Tätä yhteyttä sanotaan aaltoyhtälöksi. Yhtälössä 2.1 esiintyvä vakio $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ m/s [17, s. XXV] on valonnopeus tyhjiössä. Taajuuden ja aallonpituuden lisäksi sähkömagneettisen säteilyn spektrin eri osia voidaan kuvata aaltoluvun

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (2.2)$$

avulla. Aaltoluvun yksikkönä on 1/m. Aaltoluonteensa lisäksi valolla on myös hiuk-



Kuva 2.1: Sähkömagneettisen säteilyn spektri. (Muokattu lähteestä [16])

kassäteilyn ominaisuuksia. Yksittäinen valokvantti eli fotoni on sähkömagneettisen vuorovaikutuksen välittäjähiukkanen. Taajuudella ν värähtelevään valonsäteilyyn liittyvien fotonien energia yhtä fotonia kohti on [17, s. 4]

$$E_f = h\nu, \quad (2.3)$$

missä $h = 6.62606876 \cdot 10^{-34}$ Js [17, s. XXV] on Planckin vakio.

Sähkömagneettisen säteilyn intensiteetti I on pintaan osuvan säteilyn teho pinta-alayksikköä kohden

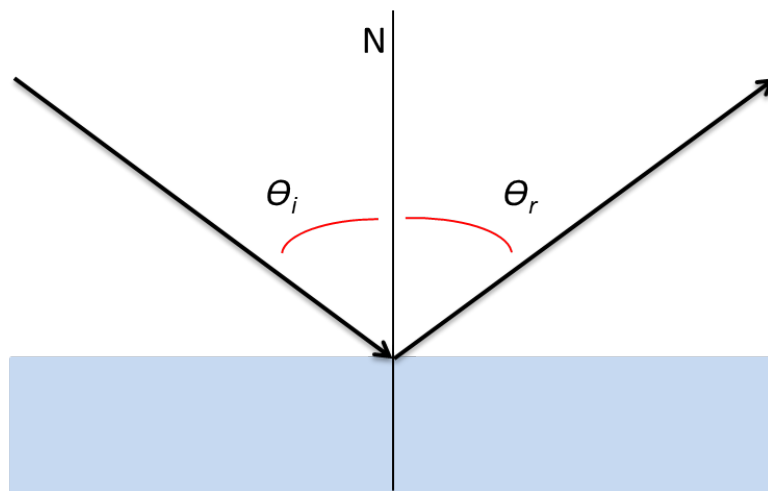
$$I = \frac{P}{A}. \quad (2.4)$$

Intensiteetin yksiköksi tulee tällöin W/m^2 . Optiikassa intensiteetti on usein myös säteilyn energia pinta-alaa kohti, jolloin yksikkönä on J/m^2 , eli

$$I = \frac{E}{A}. \quad (2.5)$$

Kohdatessaan kahden aineen rajapinnan osa valosta voi heijastua ja osa voi taittua. Valon heijastuminen tarkoittaa kahden eri aineen rajapinnalla tapahtuvaa vuorovaikutusta, jossa aaltoliike muuttaa suuntaansa ja jatkaa liikettään samassa aineessa. Rajapintaan tulevien ja siitä heijastuneiden säteiden etenemissuunnat muodostavat yhtä suuret kulmat rajapinnan normaalin kanssa, eli tulo- ja heijastuskulma ovat yhtä suuret.[18, s. 98] Kulmat määritellään säteilyn etenemissuunnan ja rajapinnan normaalin väliseksi, kuten kuvassa 2.2. Heijastumisessa siis pätee

$$\theta_i = \theta_r, \quad (2.6)$$



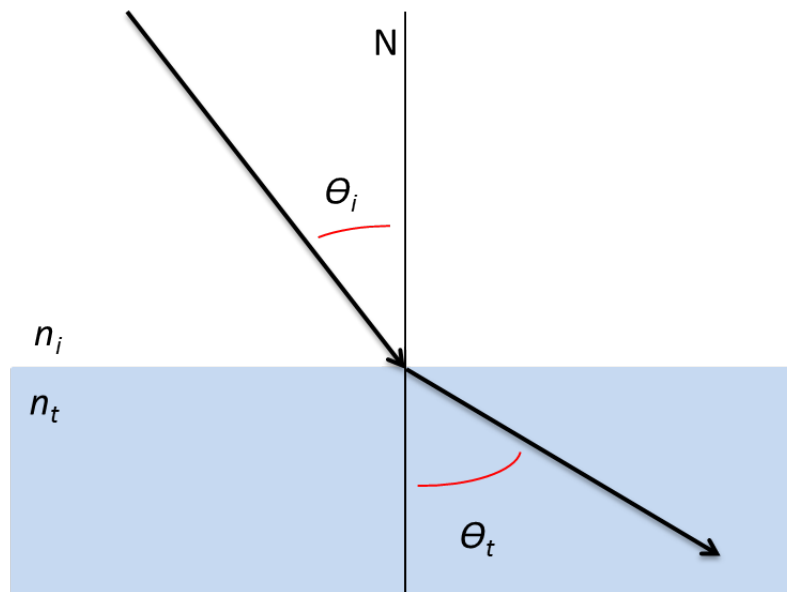
Kuva 2.2: Valon heijastuminen rajapinnasta.

missä θ_i on tulokulma ja θ_r on heijastuskulma. Esimerkiksi peileissä tapahtuu kokonaisheijastuminen.

Taittumisella tarkoitetaan valon etenemissuunnan muutosta sen siirtyessä väliaineesta toiseen. Taittumista voidaan kuvata Snellin lain avulla

$$\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_t} = \frac{n_t}{n_i}, \quad (2.7)$$

missä θ_i on rajapintaan tulevan valonsäteen ja rajapinnan normaalin välinen kulma, eli tulokulma, θ_t on rajapinnasta taittuneen valon ja pinnan normaalin välinen kulma eli taitekulma ja n_i ja n_t ovat aineiden optisia taitekertoimia.[18, s.101] Kuvassa 2.3 on esitettyä valon taittuminen kahden aineen rajapinnasta. Valon taittumista



Kuva 2.3: Valon taittuminen rajapinnasta.

käytetään hyväksi esimerkiksi linsseissä, joilla pystytään ohjaamaan valon kulkua Snellin lain mukaisesta.

Valo voi myös sirotta joutuessaan kosketuksiin aineen kanssa. Sironnassa valo tai liikkuva hiukkanen, muuttaa suuntaansa kohdatessaan esteen tai tiheyden muutoksen aineessa, jossa se kulkee. Tällainen este voi olla esimerkiksi rako, atomi tai molekyyli. Sironnasta sanotaan elastiseksi sironnaksi, jos sironneen fotonin energia on sama kuin tulevan fotonin, eli jos säteilyn energia ei muutu prosessissa. Jos taas säteilyn energia muuttuu on kyseessä epäelastinen sironnasta. [19, s. 175]

Sähkömagneettinen säteily voi myös olla vuorovaikutuksessa aineen kanssa. Aine voi tällöin *emittoida* eli luovuttaa tai *absorboida* eli vastaanottaa fotonin siirtyessään energiatilalta toiselle.

Olkoon energiatila 1 atomin tai molekyylin perustila ja tila 2 sen ensimmäinen

viritystila. Energiatiloja vastaavat energiat E_1 ja E_2 , joille pätee $E_2 > E_1$. [20, s.1] Näiden energiatiilojen välinen erotus on tällöin

$$\Delta E = E_2 - E_1. \quad (2.8)$$

Perustilalla tai alemmalla energiatilalla oleva atomi tai molekyyli voi virittyä ylemmälle energiatilalle vastaanottamalla fotonin kuten kuvan 2.4 kohdassa (a). Ehtona sille, että virittyminen voi tapahtua on, että vastaanotetun fotonin energia E_f (kaava 2.3) on yhtä suuri kuin atomin tai molekyylin energiatasojen välinen erotus (kaava 2.8), eli

$$\Delta E = h\nu. \quad (2.9)$$

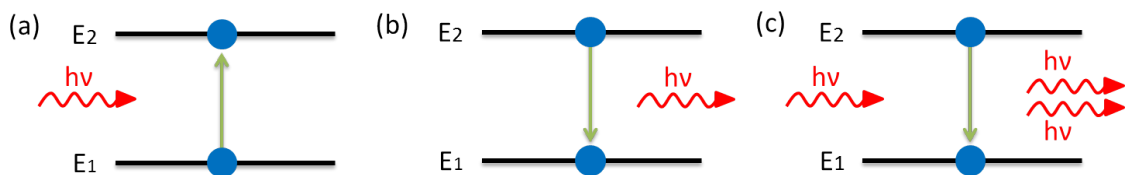
Ilmiötä, jossa atomi tai molekyyli vastaanottaa tai absorptoi fotonin kutsutaan *absorptioksi*. [21, s. 436]

Atomin tai molekyylin ollessa alunperin korkeammalla energiatilalla, se pyrkii palaamaan alemmalle energiatilalle. Paluu alemmalle energiatilalle voi tapahtua termisesti jolloin energia vapautuu lämpönä tai siten, että atomi tai molekyyli luovuttaa eli *emitto* energiatiilojen eroa vastaavan fotonin kuten kuvan 2.4 kohdassa (b). Tällöin myös luovutetun fotonin energia saadaan kaavan 2.9 mukaisesti. Ilmiö, jossa atomi tai molekyyli luovuttaa fotonin palatessaan korkeammalta energiatilalta perustilalle, on nimeltään *spontaani emissio*. [21, s. 435]

Jos korkeammalla energiatilalla oleva atomi altistetaan fotonille, jonka energia vastaa atomin energiatiilojen välistä eroa, saadaan atomi palaamaan alemmalle energiatilalle, ja samalla atomi emittoi fotonin, jonka energia ja vaihe ovat samat kuin altistavalla fotonilla. Tämä on esitettyä kuvan 2.4 kohdassa (c). Tätä ilmiötä kutsutaan *stimuloituksi emissioksi*, sillä virittynyt atomi saadaan emittoimaan fotonin stimuloimalla sitä toisella fotonilla.

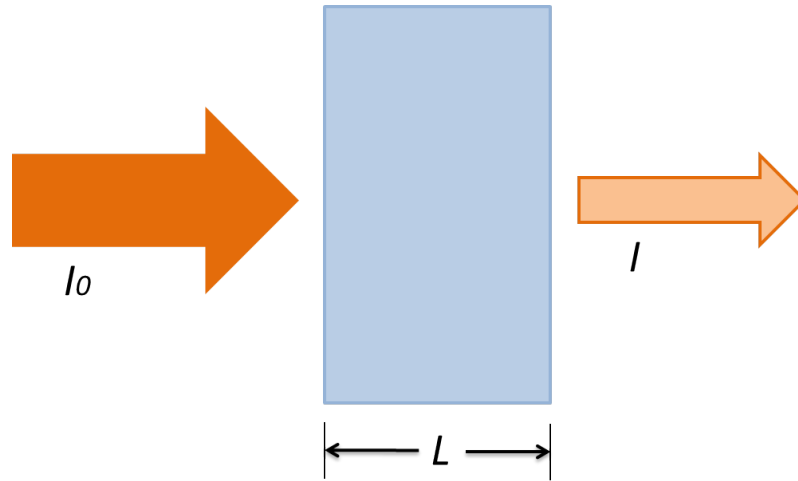
Aineeseen absorboituvan valon ja aineen paksuuden välisen yhteyttä voidaan kuvata Lambertin lailla

$$\frac{dI}{I} = -bdx, \quad (2.10)$$



Kuva 2.4: (a) Absorptio (b) Emissio (c) Stimuloitu emissio.

missä b on kullekin aineelle ominainen vakio, jonka arvo riippuu muun muassa aallonpituudesta. Lambertin lain mukaisesti kuhunkin homogeenisen aineen kerrokseen dx , absorboituu siihen tulevan valon intensiteetistä I aina yhtä suuri osa valoa dI . [19, s. 182]



Kuva 2.5: Valon absorpoituminen aineeseen.

Jos ennen ainetta valon intensiteetti on I_0 ja aineesta läpi tulevan valon intensiteetti on I , ja aineen paksuus on L (katso kuva 2.5), voimme ratkaista yhtälön 2.10 differentiaaliyhtälön [19, s. 182]:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^L -bdx. \quad (2.11)$$

Integroinnosta saadaan

$$\ln(I/I_0) = -bL, \quad (2.12)$$

josta

$$I/I_0 = \exp(-bL). \quad (2.13)$$

Tämän saadaan muotoon

$$I_0/I = \exp(bL), \quad (2.14)$$

josta kymmenkantaisen logaritmin puolittain ottamalla saadaan

$$\log_{10}(I_0/I) = \log_{10}(\exp(bL)). \quad (2.15)$$

Tätä saatua kaavan 2.15 mukaista aineeseen tulevan valon intensiteetin I_0 ja aineen läpi menevän valon intensiteetin I suhteen kymmenkantaista logaritmia sanotaan absorbanssiksi A , ja se saadaan vielä muotoon.

$$A = \log_{10}(I_0/I) = 0,4343bL = bL/2,303. \quad (2.16)$$

missä b on vakio, joka riippuu muun muassa absorpoivan aineen määrästä.

Absorboivan aineen konsentraation vaikutusta aineen kykyyn absorpoida valoa voidaan kuvata Beerin lailla

$$A = \varepsilon cL, \quad (2.17)$$

missä c (mol/dm³) on aineen konsentraatio, ja ε (dm³mol⁻¹cm⁻¹) on aineen molaarinen absorptiokerroin ja L (cm) on absorptiomatka.

Tämä kaavan 2.17 mukainen määritelmä aineen absorbanssille voidaan yhdistää Lambertin lakiin, jolloin saadaan Lambert-Beerin laki[19, s. 182]:

$$\log(I_0/I) = \varepsilon cL. \quad (2.18)$$

Aineesta läpi menneen valon intensiteetin I suhdetta aineeseen tulevan valon intensiteettiin I_0 kutsutaan transmittanssiksi T , eli

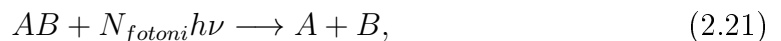
$$T = I/I_0. \quad (2.19)$$

Absorbanssi ja transmittanssi ilmoitetaan usein prosentteina (%). Lambert-Beerin laki kirjoitetaan usein muodossa

$$I = I_0 \exp(-\alpha L), \quad (2.20)$$

missä α on konsentraatiosta riippuva absorptiokerroin. Absorptiokerroin on aineelle ominainen ja se kuvaa absorptio todennäköisyyttä.

Fotodissosiaatio, *fotolyysi* tai *fotofragmentaatio* tarkoittaa molekyylin hajoamista valon vaikutuksesta tai molekyylin hajoittamista valon avulla. Kyseessä on valokeemiallinen reaktio, jota voidaan kuvata yleisesti reaktioyhtälöllä [8, s. 1]



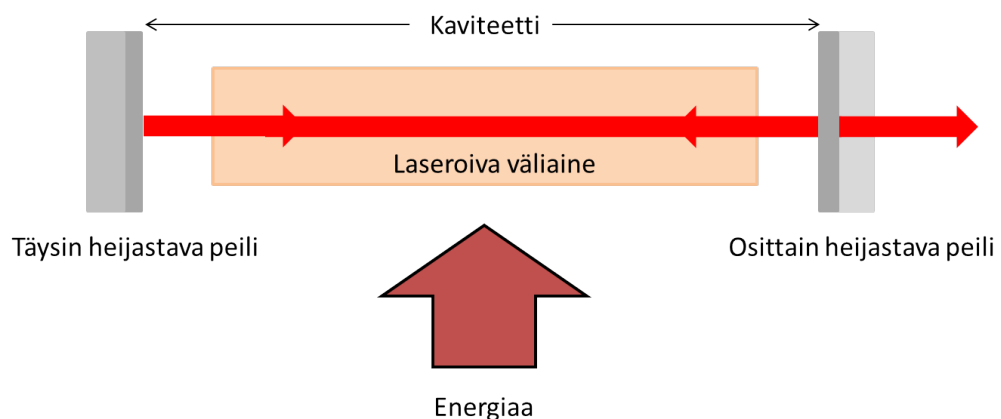
missä yhdisteeseen AB kohdistaan N_{fotoni} kappaletta fotoneja, joiden energia on $h\nu$ rikkoo yhdisteen komponenteiksi A ja B . Hajoituksen jälkeen komponentit A ja B voivat olla perustilalla olevia atomeja, virittyneitä atomeja tai jos hajoitettava molekyyli on ollut suuri voivat A ja B olla myös pienempiä molekyyliä. [8, s. 1]

Fotodissosiaatiossa on kyseessä on kemiallisen yhdisteen ja sähkömagneettisen säteilyn välinen vuorovaikutus. Fotodissosiaation tapahtuminen ei rajoitu näkyvän valon aallopituusalueelle, vaan mikä tahansa foton, jolla on oikea määrä energiaa, pystyy vaikuttamaan kemiallisen yhdisteen sidoksiin. Mikäli fotonin energia on oikea, tuloksena on se, että yhdisteen kemiallinen sidos hajoaa. Koska fotonin energia on kääntäen verrannollinen aallonpituuteen, näkyvä valo tai sitä korkeaaenergisempi ja siis lyhytaaltoisempi säteily, kuten esimerkiksi ultraviolettisäteily, gamma- tai röntgensäteily ovat fotodissosiaatiossa usein käytettyjä säteilyjä.

2.2 Laser valonlähteenä

Laser on laite, jolla pystytään tuottamaan stimuloitun emission avulla koherenttia monokromaattista valoa. Laser on sanana akronyyymi, eli kirjainlyhenne, joka tulee englannin kielen sanoista *L*ight *A*mplification by *S*timulated *E*mission of *R*adiation. [20, s. 9] Laser on valonlähteenä hyvin monipuolinen, ja suhteellisen edulliset laserkomponentit sekä koko ajan erikoistuvat lasertyypit mahdollistavat uusien aallonpituuskaistojen hyödyntämisen, suuremmat ulostulo- ja maksimitehot, paremman energiatehokkuuden ja tarkasti säädeltävät ulostulopulssit. Lasereilla onkin lukuisia sovelluskohteita esimerkiksi tietotekniikassa ja elektroniikassa [22] sekä lääketieteessä [23]. Laserien monikäyttöisyys johtuu niiden tuottaman valon monokromaattisuudesta, koherenttisuudesta ja kyvystä saavuttaa suuria tehoja.

Laser on optinen värähtelijä, joka koostuu vahvistavasta väliaineesta. Väliaine on sijoitettu sopivaan optiseen resonaattoriin tai kaviteettiin. Kaviteetti voi koostua esimerkiksi peileistä, joista yksi päästää hieman valoa läpi, luoden reitin ulostuleval-

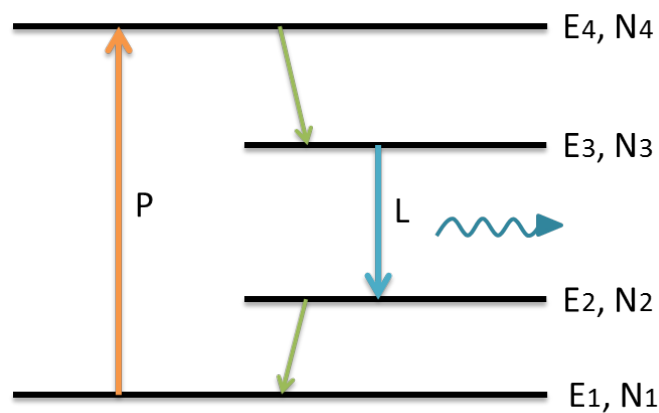


Kuva 2.6: Laserin toimintaperiaate. Väliaineeseen tuotetaan käänteinen miehitys pump-pauksella. Väliaine emittoi spontaania valoa, joka vahvistuu kaviteettiin sijoitetussa väliaineessa. Kaviteetissa oskilloivasta valosta osa emittoituu ulos osittain läpäisevän ulostulo-peilin läpi.

le lasersäteelle. Väliaine, joka voi olla kiinteä, neste tai kaasu, saadaan vahvistavaksi ulkoisella virittämisellä. Säteilyn oskillointia laserin kaviteetissa voidaan kuvata seisovana aaltona. [19, s. 189] Laserin yksinkertaistettua rakennetta on kuvattu kuvassa 2.6.

Laserin toiminta edellyttää *käänteisen miehityksen* eli *populaatioinversion* muodostumista. Populaatioinversio tarkoittaa, että useamman energiatason systeemisä ylemmällä energiatilalla on korkeampi miehitys kuin alemmalla energiatilalla. Tyypillisesti populaatioinversio saavutetaan kolmen tai neljän energiatason systeemin avulla. Esimerkiksi kahden energiatason systeemisä populaatioinversiota ei ole mahdollista saavuttaa suoralla pumppauksella tilojen välillä, sillä virittyminen ja viritystilän purkautuminen tapahtuvat yhtä nopeasti. Kahden energiatason systeemisä voidaan parhaillaan saavuttaa tilanne, jossa tilojen populaatiot olisivat samat $N_1 = N_2 = N/2$. Tällöin sanotaan, että systeemi on kyllästynyt. [19, s. 189]

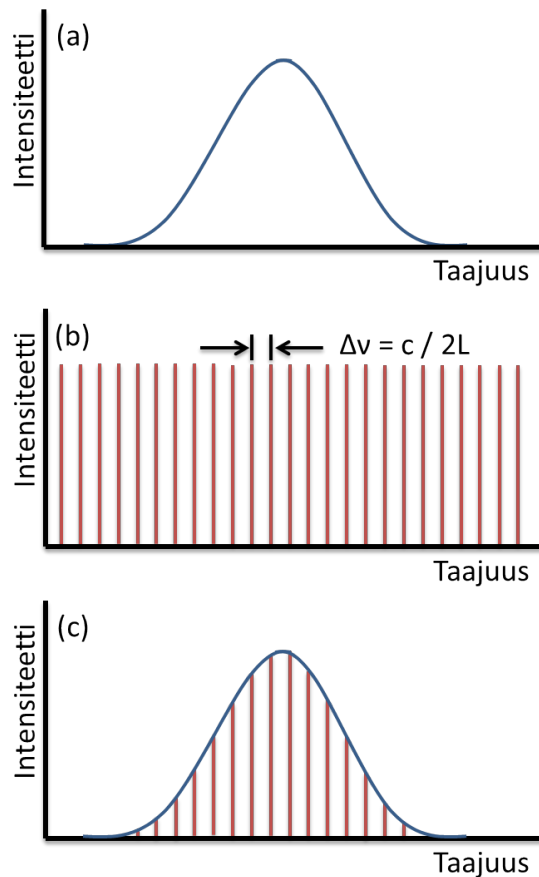
Useimmissa kiinteän aineen lasereissa käytetään laseroinnin aikaansaamiseksi neljän energiatason systeemiä. Neljän energiatason systeemisä tapahtuvaa laserointia on kuvattu kuvassa 2.7. Laseroivassa väliaineessa on neljä mahdollista energiatilaa perustila E_1 ja kolme ylemmää viritystilaa E_2 , E_3 ja E_4 , joille pätee $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$. Energiatiloja vastaavia miehityksiä merkitään N_1 , N_2 , N_3 ja N_4 . Tällaisessa systeemisä pumppaus, eli ulkoisen energian tuominen laseroivaan väliaineeseen, aiheuttaa virittymisen perustilalta E_1 tilalle E_4 (kuvassa 2.7 P (*Pumping*)). Tilalta 4 atomit palaavat nopeasti tilalle 3. Koska lasersiirtymän (kuvassa 2.7 L (*Lasing*)) elinikä τ on pidempi kuin siirtymän, joka tapahtuu tilalta 4 tilalle 3 ($\tau_{32} \gg \tau_{43}$) populaatio kasaantuu tilalle 3, joka on laseroinnin ylätila. Tila 3 voi palata joko spontaanin tai stimuloitun emission kautta tilalle 2 (laseroinnin alatila). Tilalta 2 tapahtuu myös nopea palautuminen perustilalle.[20, s. 7]



Kuva 2.7: Laseroinnin toimintaperiaate neljän energiatason systeemisä.

Tällaisessa neljän energiatason systeemissä energiatason E_2 miehitys on nopeasta palautumisesta johtuen käytännössä koko ajan nolla $N_2 \approx 0$. Samoin tilan E_4 miehitys palautuu hyvin nopeasti tilalle E_3 . Tämä on tärkeää, sillä tällöin populaation kasaantuminen tilalle E_3 aiheuttaa käänteisen miehityksen tilan E_2 suhteen. Tällöin säteilyn vahvistuminen kaviteetissa, ja siten myös laserin toiminta, tapahtuu taajuudella, joka vastaa näiden energiatiilojen eroa. [20, s. 7] Populaatioinversio voidaan saada aikaan käyttäen esimerkiksi optista pumppausta (diodi tai välähdyslamppu), elektronivirittämistä, epäelastisia atomi-atomitörmäyksiä tai kemiallisia reaktioita. [19, s. 190] Menetelmä, jolla populaatioinversio tehdään riippuu siitä, millainen laser on kyseessä ja erityisesti millaista laseroivaa väliainetta laserissa käytetään.

Laserin kaviteetin fyysiset ominaisuudet, kuten pituus ja leveys aiheuttavat nk. laserin muodot. Yleisesti valon muoto tarkoittaa systeemin kaikkia mahdollisia seisovia aaltoja. Laserin muoto tarkoittaa kaikkia mahdollisesti syntyviä seisovia aaltoja laserin kaviteetissa. Kuvassa 2.8 on esitetty laserin pitkittäisten muotojen syntyä.



Kuva 2.8: Laserin pitkittäisten muotojen syntyminen. Kuvassa (a) väliaineen atomitransition kaista, (b) laserkaviteetin pitkittäiset muodot ja (c) näiden yhdistelmästä muodostuva laserin ulostulosäteen pitkittäiset muodot.

Laserin kaviteettiin, jonka pituus on L , mahdollisesti syntyvien seisovien aaltojen lukumäärälle m pätee

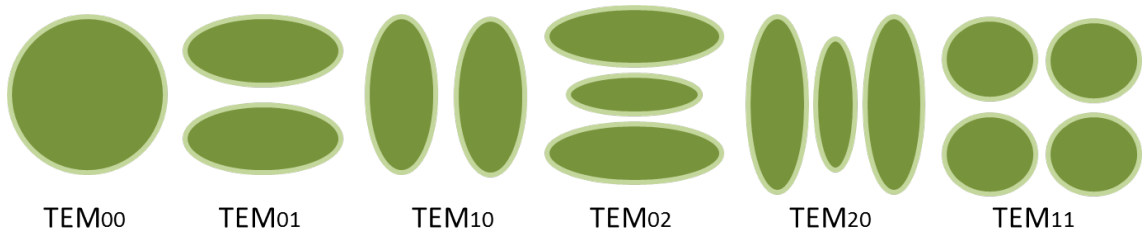
$$m = \frac{L}{\lambda/2}, \quad (2.22)$$

missä L (m) on kaviteetin pituus ja λ (m) on aallonpituus. Mahdollisesti syntyviä seisovia aaltoja on siis rajaton määrä. Tästä syystä myös laserilla on rajaton määrä *pitkittäisiä resonanssitaajuuksia*:

$$\nu_k = \frac{mc}{2L}, \quad (2.23)$$

missä ν_k on laserin resonanssitaajuus (Hz), m on seisovien aaltojen lukumäärä, c (m/s) on valon nopeus ja L (m) on kaviteetin pituus. Kaviteetille on siis rajaton määrä pitkittäisiä kaviteettimuotoja, joiden ero toisiinsa on vakio. Laserin kaviteetin pitkittäisillä resonanssimuodoilla on huomattavasti kapeampi taajuuskaista, kuin väliaineessa tapahtuvilla spontaaneilla atomitransitioilla. Tästä syystä laserin tuottama ulostulosäteen taajuus rajoittuu alueelle lähellä näitä kaviteetin resonanssitaajuuksia. Laseroivassa väliaineessa tapahtuvat atomien transiitot antavat suhteellisen laajan skaalan mahdollisille taajuuksille, josta kaviteetissa vahvistuu vain ne, jotka ovat lähellä kaviteetin omia muotoja. Laserissa voidaan myös kaviteetin ominaisuuksia muuttamalla valita, mikä taajuus vahvistuu, ja näin saadaan aikaan laserin näennäinen monokromaattisuus. [18, s. 592]

Pitkittäiset värähtelymoodit kuvaavat kaviteetin seisovia aaltoja kaviteetin suunnassa, eli sovitun z-akselin suunnassa. Näiden lisäksi kaviteetissa on myös poikittaisia muotoja. Näistä poikittaisista muodoista käytetään usein merkintää TEM_{mn} (*Transverse ElectroMagnetic*), missä alaindeksi mn kuvaa seisovan aallon solmu-kohtien määrää x- ja y-suunnassa. Poikittaiset muodot kuvaavat sähkömagneettisen säteilyn etenemissuuntaa vastaan kohtisuorassa olevia sähkö- ja magneettikentän värähtelyn muotoja. Laserin kaviteetin muoto ja koko rajoittavat myös myös poikittaisia värähtelymuotoja. Poikittaiset muodot kuvaavat laserin säteen muotoa, kun siitä on otettu poikkileikkaus etenemissuuntaa vasten. Kuvassa 2.9 on esitetty muu-



Kuva 2.9: Poikittaiset lasermuodot.

tamia laserin poikittaisia muotoja. Useimmiten laserin valmistuksessa pyritään siihen, että laserin kaviteetti suosisi poikittainen muotoa TEM₀₀. Tällöin laserin tuottaman säteen profiilin intensiteettijakauma olisi mahdollisimman lähellä Gaussista normaalijakaumaa.

Vaikka laserin toimintaperiaate on kaikissa lasereissa sama, eivät laserit ole kaikki samanlaisia. Erilaisilla laseroivilla väliaineilla, pumppausmenetelmillä ja kaviteetin rakenteilla saadaan aikaan lasereita, joissa vaihtelevat laserin tuottaman valon aallonpituus, teho, pulssin pituus ja myös käyttötarkoitus.

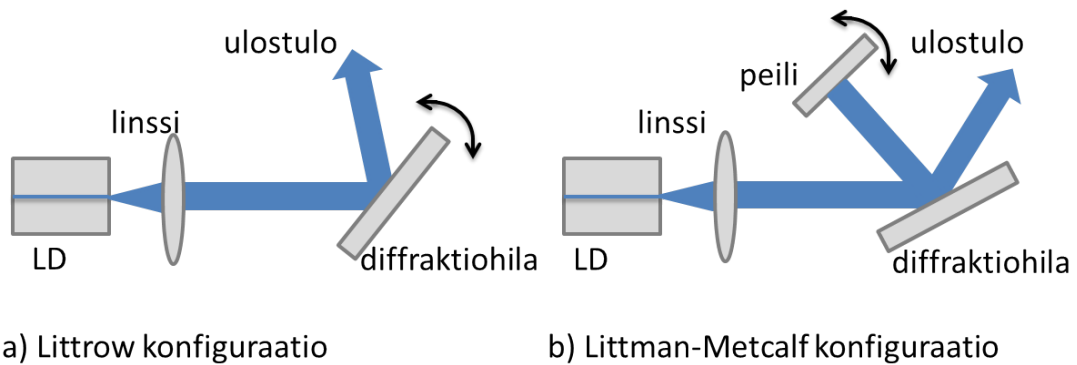
Diodilaser on sähköisesti pumpattu puolijohdelaser, jonka laseroiva väliaine koostuu eri tavalla seostetuista p- ja n-tyypin puolijohdeista. Puolijohdelaserissa optinen vahvistus saadaan aikaan p- ja n-tyyppisen puolijohde välisessä rajapinnassa, pn-liitoksessa, syöttämällä sinne virtaa elektrodien kautta. Tämän rajapinnan, nk. aktiivisen alueen ympärille saadaan aikaiseksi optinen kaviteetti esimerkiksi pinnoittamalla puolijohdemateriaalin vastakkaiset pinnat peilimäisiksi. Kun myötäsuuntaan pn-liitokseen syötettävän virran arvo saavuttaa niin kutsutun kynnysvirran arvon, optinen vahvistus voittaa väliaineen materiaalissa ja kaviteetissa aiheutuvat energia häviöt, aktiivinen alue alkaa laseroida.[20, s. 604]

Kiinteän olomuodon laserissa laseroiva väliaine on kiinteää ainetta. Usein väliaineena on jokin kide tai lasi, johon on lisätty metalli-ioneita. Eräs kiinteän olomuodon lasereissa käytetty väliaine on Nd:YAG neodymiumilla rikastettu ytterium-alumiini kide. Kiinteän olomuodon laser voi olla **välähdyslamppupumpattu** tai **diodipumpattu**. [20, s. 201] Välähdyslampulla pumppaus on yleensä tehokasta ja sen avulla pystytään saavuttamaan korkeita energioita. Välähdyslampun käyttö pumpauksessa aiheuttaa kuitenkin lämmön nousua ja siihen liittyviä ilmiöitä väliaineessa. Tästä syystä kiinteän olomuodon lasereissa käytetään usein diodipumppausta. Diodipumppauksella saavutetaan muitakin etuja: laserista saadaan kompaktimman kokoinen ja pidempi ikäinen. Usein sen avulla saadaan aikaan myös hyvä säteen laatu. Lisäksi diodilasereilla on usein parempi hyötysuhde, joten ne myös kuluttavat vähemmän sähköä.

Laser voi olla **jatkuvatoiminen** (CW, continuous wave) tai **pulssitettu**. Jatkuvatoiminen laser tuottaa koko ajan valoa samalla energialla. Pulssitettu laser taas tuottaa lyhyitä valopulsseja, jolloin voidaan saavuttaa suurempia hetkellisiä tehoja kuin jatkuvatoimisilla lasereilla. Pulssitettujen lasereiden pulssit luodaan esimerkiksi **muotolukituksella** tai **Q-kytkimellä**. Muotolukituksessa luodaan laserin pitkittäisten, vaiheiltaan epäkoherenttien muotojen välille tietty vaihesuhde ja lukietaan nämä muodot tähän vaihesuhteeseen. Q-kytkennällä tarkoitetaan menetelmää, jossa väliaineeseen varastoidaan energiaa, joka vapautetaan kerralla voimakkaana pulssina. **Aktiivinen Q-kytkentä** toteutetaan ulkoisesti säädettävän muuttuvan vaimentimen avulla. Vaimennin voi olla pyörivä prisma, peili tai hammaspyörä, tai

se voi olla myös avautuva ja sulkeutuva luokku. *Passiivinen Q-kytkentä* koostuu saturoituvasta muuttuvasta vaimentimesta. Vaimennin on tällöin saturoituvaa absorboivaa materiaalia, jonka transmissio kasvaa, kun valon intensiteetti ylittää jonkin tietyn raja-arvon. Passiivisena Q-kytkimenä voi olla ionilla rikastettu kide, kuten Cr:YAG tai passiivinen puolijohde-elementti.

Väliaineen valinnalla ja laserin kaviteetin valinnalla voidaan saada laser tuottamaan valoa vain yhdellä aallonpituudella. Myös valon aallonpituutta voidaan säätää erilaisin keinoin. Tällöin kyseessä on *aallonpituussäädettävä laser*. Laserin ulostulon aallonpituutta säädetään usein ulkoisella kaviteetilla. Tällöin kaviteetin muutos aiheuttaa muutoksen laserin aallonpituudessa. Aallonpituussäädettävissä diodilasereissa useimmiten käytettyjen ulkoisen kaviteetin rakenteita on esitetty kuvassa 2.10.[24] Säättämällä ulkoisessa kaviteetissa diffraktiohilan (kuva 2.10 a)) tai peilin



Kuva 2.10: Littrow (kuva a) ja Littman-Metcalf (kuva b) konfiguraatioilla toteutetut diodilaserin ulkokaviteetit. (Kuva muokattu lähteestä [24])

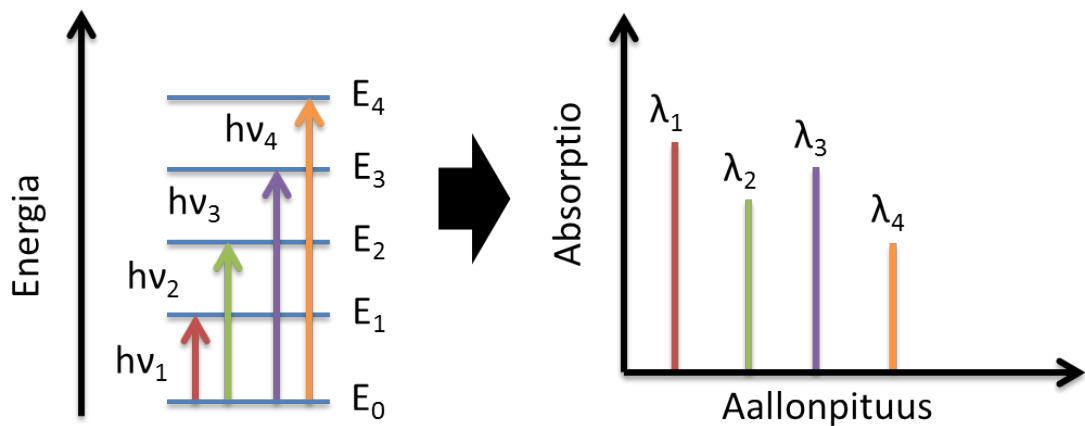
(kuva 2.10 b)) kulmaa ja etäisyyttä, muuttuvat kaviteetin ominaisuudet siten, että ne suosivat eri aallonpituuksia. Näin voidaan säätää laserin aallonpituutta.

2.3 Atomi- ja molekyyli-spektroskopia

Spektroskopia käsitteenä pitää sisällään useita tutkimusmenetelmiä, joiden yhteisenä piirteenä on se, että niissä tutkitaan aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutusta.[19, s. 142] Spektroskopia voidaan jakaa eri osa-alueisiin käytettävän sähkömagneettisen säteilyn aallonpituuden mukaan, tai sen mukaan tarkastellaanko aineen läpäisevää, heijastamaa, sirottamaa, absorpoimaa vai emittoimaa säteilyä. Optisesta spektroskopiasta puhutaan silloin, kun käytettävä sähkömagneettinen säteily on valoa. Optisen spektroskopian menetelmiä käytetään laajalti aineen rakenteen ja kemiallisten ominaisuuksien tutkimiseen, aineiden tunnistamiseen, sekä aineiden pitoisuuksien määrittämiseen. [25]

Absorptiospektroskopia on yksi yleisimmistä optisen spektroskopian menetelmistä. Suorassa absorptiospektroskopiassa verrataan näytteeseen tulevan ja näytteen läpi menneen valonsäteen voimakkuutta. Atomiabsorptiospektroskopiassa (AAS) tutkitaan atomien absorboimaa valoa ja menetelmää käytetään alkuainemäärittelyyn.

Yksittäisten atomien absorboima valo on hyvin spesifistä. Atomi absorboi valoa vain sen energiatilojen eroa vastaavilla aallonpituuksilla, jotka ovat alkuainekohtaisia. Tämän vuoksi menetelmällä saadaan hyvin tarkasti selvitettyä näytteen sisältämät alkuaineet. Atomin absorptiospektrin muodostumista on esitetty kuvassa 2.11.



Kuva 2.11: Vasemman puoleisessa kuvassa esitettynä atomin energiatilat, sekä mahdolliset siirtymät energiatilojen välillä. Atomi voi absorboida valoa vain energiatilojen eroa vastaavilla aallonpituuksilla. Tuloksena on kullekin atomille spesifinen absorptiospektri, viivaspektri, jollainen on esitettynä oikeanpuoleisessa kuvassa.

Spektriviivan leveys kuvaa nimensä mukaisesti spektrin viivan leveyttä. Esimerkiksi atomin absorptiolla on yleensä hyvin kapea spektriviivan leveys, sillä siirtymät atomin energiatilojen sisällä voivat tapahtua vain tietyillä fotonin energioilla. Spektriviivan leveyden arvo määritetään usein ns. FWHM-kohdasta (*Full Width Half Maximum*), eli kohdasta, jonka absorptio on puolet piikin maksimiabsorption arvosta.

Spektriviivan muoto ja leveys riippuvat monista tekijöistä. Luonnollisesti leveneellä viivalla profiili on Lorentz-profiili, joka voidaan esittää muodossa

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\frac{\Delta\nu}{2})^2}, \quad (2.24)$$

missä $\Delta\nu$ (Hz) on profiilin puoliarvonleveys ja ν_0 (Hz) on profiilin keskustaajuus. Luonnollinen leveneminen on seurausta Heisenbergin epätarkkuusperiaatteesta. Kvant-

timekaanisesti ajateltuna atomin energiatiloista vain perustila on stabiili, muilla energiatiloilla on äärellinen elinikä τ (s). Heisenbergin epätarkkuusperiaatteen mukaisesti

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (2.25)$$

missä nyt $\Delta t = \tau$ (s) on tilan elinikä, \hbar (Js) on redusoitu Planckin vakio ja ΔE (J) on energiatilojen epämääräisyys, josta spektriviivan leveys seuraa.[21, s. 444]

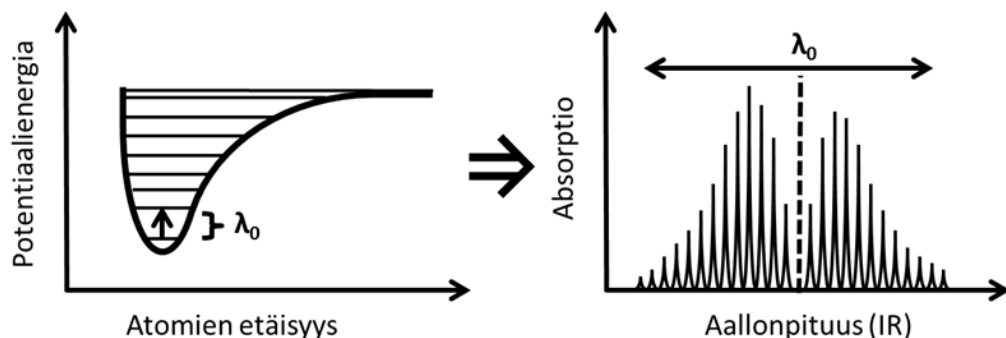
Spektriviiva levenee myös hiukkasten lämpöliikkeen vaikutuksesta. Tätä kutsutaan Doppler-levenemiseksi. Eri nopeuksilla liikkuvien yksittäisten atomien emittoiman tai absorboiman säteilyn taajuus muuttuu hieman Dopplerin ilmiön seurauksena. Doppler-profilin viivanleveys tietyssä lämpötilassa saadaan laskettua yhtälöstä

$$\Delta f_{FWHM} = \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}} \nu_0, \quad (2.26)$$

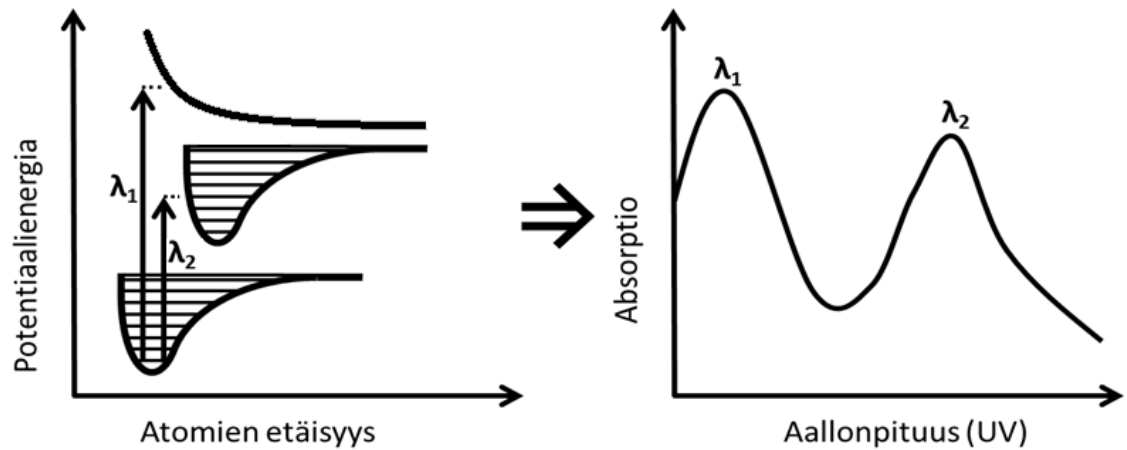
missä m on partikkelin massa (kg), ν_0 (Hz) on viivan keskustaajuus, k (J/K) on Boltzmannin vakio, T (K) on lämpötila ja c (m/s) on valonnopeus tyhjiössä.[26]

Mikäli absorboivat hiukkaset törmäilevät toisiinsa jatkuvasti, muuttuvat hiukkasten energiatilat. Tämä aiheuttaa myös spektriviivan levenemistä. Spektriviivan lopullinen muoto onkin yhdistelmä kaikista levenemisen muodoista. Spektriviivan muotoa kuvataan Voigt-profililla, joka on Doppler-profilin ja Lorentz-profilin konvoluutio.

Molekyylispektroskopiassa spektrin rakenne poikkeaa selvästi yksittäisen atomin spektristä. Vapaan molekyylin kokonaisenergia muodostuu elektronien energiasta, rotaatioenergiasta ja vibraatioenergiasta.[27, s. 1-2] Tilannetta kaksiatomisen vapaan molekyylin virittyessä energiatilalta toiselle on havainnollistettu kuvassa 2.12.



Kuva 2.12: Kaksiatomisen vapaan molekyylin peruselektronitilan transiatioissa eri vibraatio- ja rotaatitilat aiheuttavat spektrissä havaittavan nk. piikkikamman. (Kuva muokattu lähteestä [15, s. 7])



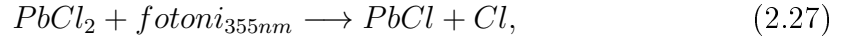
Kuva 2.13: Kaksiatomisen molekyylin virittyessä elektronitilalta toiselle havaitaan spektrissä laaja piikki, joka aiheutuu eri rotaatio- ja vibraationtilojen piikkien yhdistyessä (λ_2). Mikäli molekyyli altistetaan valolle, jonka energia riittää hajottamaan sen, spektriin muodostuu dissosiaatiolle ominainen laaja piikki (λ_1). (Kuva mukattu lähteestä [15, s. 8])

Molekyyli voi virittyä elektronitilalta toiselle tai se voi dissosioitua eli hajota, jos se altistetaan voimakkaalle valolle. Molekyylin ja valon välistä vuorovaikutusta on havainnollistettu kuvassa 2.13. Kahden tai useamman elektronitilan potentiaalienergiakäyrien välillä tapahtuvien mahdollisten transitioiden määrä on huomattavasti suurempi kuin pelkän perustilan. Rotaatio- ja vibraatiotilat yhdistettynä elektronien energiatilojen muutoksiin saavat aikaan molekyyille tyypillisen vyöspektrin UV-aallonpituusalueella. Tällöin kapeilla aallonpituuskaistoilla on paljon spektriviivoja, ja koska transitioiden väliset erot ovat tavallisesti hyvin pieniä, ei spektrometrin erottelukyky tavallisesti riitä yksittäisten piikkien erotteluun ja syntyy ns. jatkuva spektri. [17, s. 200-336]

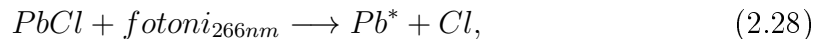
2.4 Lyijy(II)kloridin fotofragmentaatio

Tässä työssä on käytetty kollineaaristen lasersäteiden avulla toteutettua fotofragmentaatioon ja suoraan atomiabsorptiospektroskopiaan perustuvaa CPFAAS-mittausmenetelmää (*Collinear PhotoFragmentation and Atomic Absorption Spectroscopy*). Menetelmä perustuu siihen, että tutkittava aine fragmentoidaan eli hajoitetaan laserpulssin avulla ja syntyneet atomifragmentit havaitaan käyttäen suoraa absorptiospektroskopiaa.[10] Tässä työssä menetelmää käyttäen on tutkittu lyijy(II)kloridia $PbCl_2$. Lyijy(II)kloridi hajoitetaan fotofragmentaation avulla virittyneeksi lyijyatomiksi Pb^* ja klooriatomeiksi Cl . Fragmentaatiosta syntyneet Pb^* -atomit pystytään havaitsemaan suoralla absorptiomittauksella. Näin voidaan määrittää lyijy(II)kloridin konsentraatio.

Tässä työssä tutkitun yhdisteen fragmentointi tapahtuu kahdessa osassa. Ensiksi yhdisteeseen kohdistetaan hajottava laservalopulssi, jonka aallonpituus on 355 nm. Tämä pulssi saa aikaan reaktion [28, s.127]



jossa lyijy(II)kloridi fragmentoituu lyijy(I)kloridiksi. Tämän jälkeen yhdisteeseen kohdistetaan toinen hajottava laservalopulssi aallonpituudella 266 nm. Tämä pulssi saa aikaan ensimmäisen pulssin rikkomassa yhdisteessä reaktion



jossa ensimmäisen rikkovan pulssin tuottama lyijy(I)kloridi hajoaa edelleen virittyneeksi lyijyatomiksi. Käyttämällä kahta eri laseria saadaan aikaan toivotunlainen fragmentaatio-sarja, josta syntyy virittyneitä Pb^* -atomeja, jotka pystytään havainnoimaan. Havaitseminen tehdään 405,8 nm laserilla. Tämä aallonpituus vastaa virittyneelle lyijyatomille spesifistä siirtymää. Lyijy(II)kloridin sekä fragmentoinnissa syntyvien tuotteiden potentiaalienergiakäyrät [12] ja siirtymiä vastaavat aallonpituudet on esitettyinä kuvassa 2.14.

Tässä työssä käytetty fragmentointisarja on siitä erityinen, että kaikilla menetelmällä havaitut lyijyatomit ovat peräisin näytetilassa olevasta lyijy(II)kloridista, eikä näytteen taustalyijypitoisuus haittaa mittauksia. Mittausmenetelmä on siis hyvin spesifinen havaitsemaan juuri lyijy(II)kloridin pitoisuuksia.

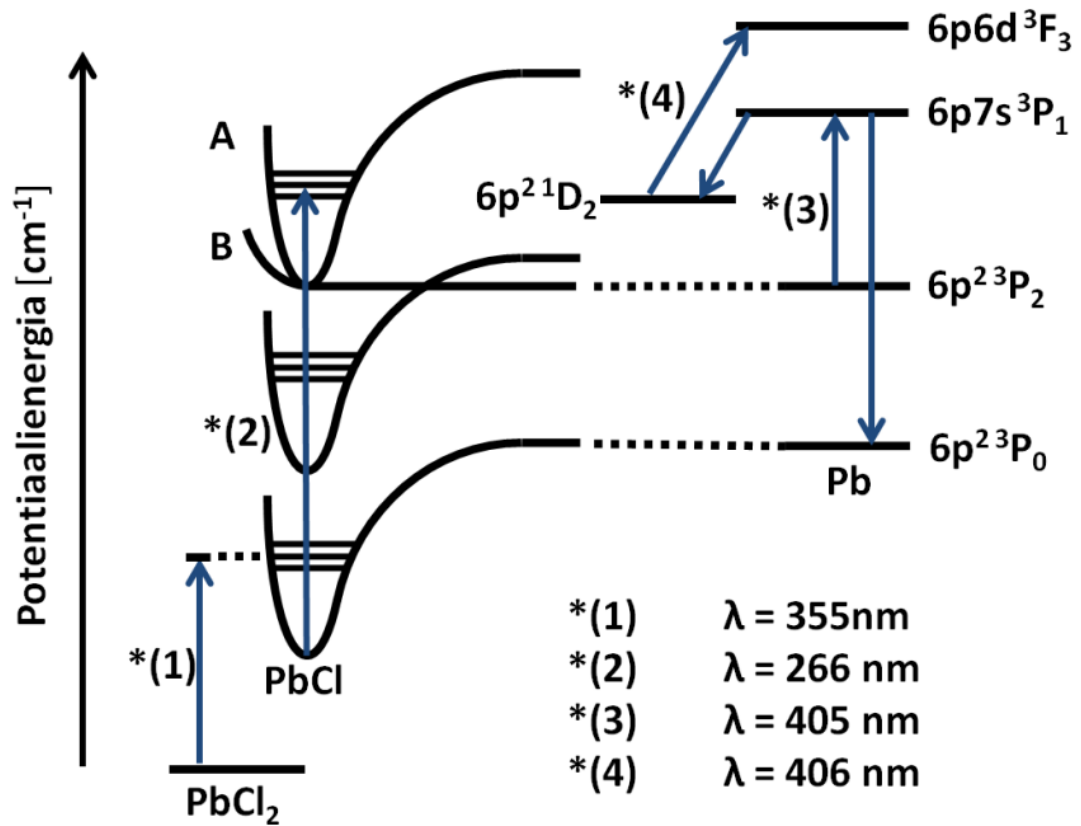
2.5 Absorption voimakkuuden saturoituminen

Lyijy(II)kloridin määrittämiseksi suoritettavat mittaukset tehdään valodiodilla, joka havainnoi näytteen läpi tulevan koetinlaserin valon intensiteettiä. Kun näytteeseen syntyy fragmentointilasereiden avulla koetinlaserin valoa absorboivia virittyneitä lyijy-atomeja, havaitaan pudotus valodiodin mittaamaan signaalin perustason nähden. Valodiodin mittaaman signaalin perustason I_0 ja signaalin minimin I yhteys absorption voimakkuuteen on

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha L, \quad (2.29)$$

missä αL kuvaa absorption voimakkuutta.

Mitattavan absorption voimakkuus ei riipu ainoastaan havainnoitavan aineen eli lyijy(II)kloridin määrästä, vaan havaittuun absorption voimakkuuteen vaikuttavat myös käytetyt aallonpituudet ja käytettyjen fragmentoivien laserpulssien energiat. Absorption voimakkuuden αL ja fragmentoivan pulssilaserin energian E_p väliselle riippuvuudelle voidaan johtaa yhteys.



Kuva 2.14: Lyijy(II)kloridin sekä fragmentoinnissa syntyneiden tuotteiden potentiaalienergiakäyrät, ja siirtymiä vastaavat aallonpituudet. [15, s. 13]

Tarkasteltava näyte on ainetta, joka absorboi fragmentoivan laserpulssein valoa. Tätä voidaan pitää laserin laseroivana väliaineena. Tarkastellaan väliainetta kahden energiatason systeeminä. Aineeseen kohdistettu sähkömagneettinen pulssi absorboituu aineeseen ja aiheuttaa hiukkasten siirtymisen alemmalta energiatilalta ylemmälle. Tarpeeksi voimakas aineeseen kohdistettu sähkömagneettinen pulssi aikaansaa tilanteen, jossa tilojen miehitykset ovat yhtä suuret. Tällaista tilannetta kutsutaan saturaatioksi. [20, s. 64]

Kahden energiatason systeemissä ylemmän energiatilan miehitykselle voidaan kirjoittaa

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_t(N_2 - N_1) - \frac{N_2}{\tau}, \quad (2.30)$$

missä N_2 on ylemmän energiatilan miehitys, N_1 on alemman energiatilan miehitys, W_t on ajasta riippuvainen absorptio todennäköisyys, ja τ (s) on ylemmän energiatilan elinaika. [20, s. 64] Tarkastelun helpottamiseksi lyijy(II)kloridin tapauksessa oletetaan, että ylemmän tilan elinaika on pitkä fragmentoivan laserpulssein keston

verrattuna, ja lisäksi oletetaan, että ylempi tila on dissosiatiiivinen. Tällöin ylempään energiatilan miehitys voidaan kirjoittaa muodossa

$$\frac{dN_2}{dt} = W_t N_1. \quad (2.31)$$

Systemin kokonaismiehitykselle N_{TOT} pätee

$$N_{TOT} = N_1 + N_2, \quad (2.32)$$

joten yhtälö 2.31 voidaan kirjoittaa muodossa

$$\frac{dN_2}{dt} = W_t N_{TOT} - W_t N_2. \quad (2.33)$$

Tämä yhtälö voidaan myös kirjoittaa muodossa

$$\frac{dN_2}{N_{TOT} - N_2} = W_t dt. \quad (2.34)$$

Absorptiokerroin W_t riippuu fragmentoivan laserpulssin intensiteetistä ja taajuudesta yhtälön

$$W_t = I_t \frac{\sigma}{h\nu} \quad (2.35)$$

mukaisesti, missä σ (m²) on absorptiovaikutusala. Toisaalta laserpulssin intensiteetti I_t voidaan kirjoittaa tehon ja pinta-alan avulla muodossa

$$I_t = \frac{P_t}{A}. \quad (2.36)$$

Tällöin integroimalla yhtälö 2.34 puolittain fragmentoivan laserpulssin keston t_p yli

$$\int_0^{N_2(t_p)} \frac{dN_2}{N_{TOT} - N_2} = \int_0^{t_p} \frac{P_t}{A} \frac{\sigma}{h\nu} dt, \quad (2.37)$$

saadaan

$$\ln(N_{TOT} - N_2) - \ln(N_{TOT}) = \frac{E_p}{A} \frac{\sigma}{h\nu}, \quad (2.38)$$

sillä integroitaessa laserpulssin hetkellistä tehoa P_t koko pulssin keston t_p yli saadaan pulssin energia

$$\int_0^{t_p} P_t dt = E_p. \quad (2.39)$$

Muokkaamalla yhtälön 2.38 se saadaan johdettua muotoon

$$N_2 = N_{TOT} \left(1 - e^{\left(-\frac{E_p}{A} \frac{\sigma}{h\nu}\right)} \right). \quad (2.40)$$

Havaittu koetinlaserin absorptiovoimakkuus αL näytteeseen on suoraan verrannollinen ylemmän energiatilan miehitykseen N_2 , sillä tässä tarkastelussa ylemmän energiatason miehitys kuvaa niiden hiukkasten lukumäärää, jotka absorboivat koetinlaserin valoa. Voidaan siis kirjoittaa, että koetinlaserin absorptiovoimakkuus fragmentoivan laserpulssin energian funktiona

$$\alpha L = N_{TOT} \left(1 - e^{\left(-\frac{E_p}{A} \frac{\sigma}{h\nu}\right)} \right). \quad (2.41)$$

Tämän yhtälön 2.41 mukaisesti, koetinlaserin absorptiovoimakkuus saturoituu ja on riippuvainen fragmentoivan laserpulssin energiasta E_p .

2.6 Lyijy(II)kloridin pitoisuuden määrittäminen

Lyijy(II)kloridin pitoisuuden määrittämiseksi käytetty CPFAAS-menetelmä hyödyntää suoraa absorptiospektroskopiaa. Tätä menetelmää on käytetty aiemmin kaliumkloridin (KCl) pitoisuuden määrittämiseen [10]. Lyijy(II)kloridista irrotetaan klooriatomit laservalopulsseilla ja havainnoidaan vapautunutta virittyntä lyijyatomia koetinlaserilla. Tässä kappaleessa johdetaan yhtälö lyijy(II)kloridin pitoisuudelle, kun tiedetään intensiteettinotkahdus lyijyn koetinlaserille.[29, 30]

Kirjoitetaan ensin yhtälöt pumppusäteillä tuotettaville lyijy(I)kloridille ja Pb^* -atomille. Ensimmäisen pumppulaserin intensiteetti vaimenee Beer-Lambertin lain mukaisesti:

$$\frac{E_{p1}}{E_{0p1}} = \exp(-\alpha L) = \exp\left(-\frac{N_{PbCl_2}}{V_{p1}} \sigma_{PbCl_2} L\right), \quad (2.42)$$

missä E_{0p1} (J) on ensimmäisen pumppulaserin energia ennen näytettä, E_{p1} (J) on ensimmäisen pumppulaserin energia näytteen jälkeen, L (m) on näytepituus, V_{p1} (m³) on tilavuus, jonka pumppulaserin säde määrittää näytteessä, N_{PbCl_2} on lyijy(II)kloridien lukumäärä ja σ_{PbCl_2} (m²) on lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusala. Yhtälössä esiintyvä α (1/m) on aineelle ominainen absorptiokerroin.

Jokainen absorboitunut fotoni fragmentoi yhden lyijy(II)kloridin kloori-atomiksi ja lyijy(I)kloridiksi, jolloin syntyneiden lyijy(I)kloridien lukumäärä ensimmäisen laserpulssin vaikutusalueella N_{PbCl} on

$$N_{PbCl} = \frac{E_{0p1} - E_{p1}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}}, \quad (2.43)$$

missä h (Js) on Planckin vakio, c (m/s) on valonnopeus tyhjiössä ja λ_{p1} (m) on ensimmäisen pumppulaserin aallonpituus. Hieman muokkaamalla kaavaa 2.43

$$N_{PbCl} = \frac{\frac{E_{0p1} - E_{p1}}{E_{0p1}} E_{0p1}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}} = \frac{(1 - \frac{E_{p1}}{E_{0p1}}) E_{0p1}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}}, \quad (2.44)$$

ja yhdistämällä kaavat 2.42 ja 2.44 saadaan ensimmäisen pumppulaserin muodostaman lyijy(I)kloridin määräksi

$$N_{PbCl} = \frac{(1 - \exp(-\frac{N_{PbCl_2}}{V_{p1}} \sigma_{PbCl_2} L)) E_{0p1}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}}. \quad (2.45)$$

Toisen pumppulaserin intensiteetin vaimenemiselle voidaan kirjoittaa Beer-Lambertin lain mukaisesti

$$\frac{E_{p2}}{E_{0p2}} = \exp(-\frac{N_{PbCl}}{V_{p2}} \sigma_{PbCl} L), \quad (2.46)$$

missä E_{0p2} (J) on toisen pumppulaserin energia ennen näytettä, E_{p2} (J) on toisen pumppulaserin energia näytteen jälkeen, L (m) on näytepituus, V_{p2} (m³) on toisen pumppulaserin säteen määrittämä tilavuus näytteessä, N_{PbCl} on lyijy(I)kloridin määrä ja σ_{PbCl} (m²) on lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusala.

Jälleen oletetaan, että jokainen absorboitunut fotoni fragmentoi yhden lyijy(I)kloridin klooriatomiksi ja virittyneeksi lyijyatomiksi. Syntyneiden lyijyatomien määrä N_{Pb^*} on

$$N_{Pb^*} = \frac{E_{0p2} - E_{p2}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}}, \quad (2.47)$$

missä N_{Pb^*} on lyijyatomien lukumäärä ja λ_{p2} (m) on toisen pumppulaserin aallonpituus. Muokkaamalla kaavaa 2.47

$$N_{Pb^*} = \frac{\frac{E_{0p2} - E_{p2}}{E_{0p2}} E_{0p2}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}} = \frac{(1 - \frac{E_{p2}}{E_{0p2}}) E_{0p2}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}}, \quad (2.48)$$

ja yhdistämällä kaavat 2.46 ja 2.48 saadaan syntyneiden virittyneiden lyijyatomien määräksi

$$N_{Pb^*} = \frac{(1 - \exp(-\frac{N_{PbCl}}{V_{p2}} \sigma_{PbCl} L)) E_{0p2}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}}. \quad (2.49)$$

Näytteen läpi kulkevan koetinlaserin valon intensiteetti laskee, kun näytteeseen syntyy koetinlaserin valoa absorpoivia Pb^* -atomeja. Intensiteetin vaimenemiselle voi-

daan kirjoittaa

$$\frac{I_k}{I_{0k}} = \exp\left(-\frac{N_{Pb^*}}{V_{p2}}\sigma_{Pb^*}L\right), \quad (2.50)$$

missä I_{0k} (J/m²) on koetinlaserin intensiteetin alkutaso, I_k (J/m²) on intensiteetin laskenut taso Pb^* -atomien absorboidessa osan valosta, N_{Pb^*} on virittyneiden lyijyatomien lukumäärä, σ_{Pb^*} (m²) on virittyneen lyijyatomien absorptiovaikutusala, L (m) on näytepituus ja V_{p2} (m³) on toisen pumppulaserin säteen määrittämä tilavuus näytteessä. Yhtälöstä 2.50 saadaan ratkaistua myös virittyneiden lyijyatomien määrä, jota voidaan merkitä vakiolla C_1

$$N_{Pb^*} = \frac{-\ln\left(\frac{I_k}{I_{0k}}\right)V_{p2}}{\sigma_{Pb^*}L} = C_1, \quad (2.51)$$

Koska $N_{Pb^*} = C_1$ yhtälön 2.51 mukaisesti, voidaan merkitä yhtälön 2.49 oikeaa puolta nyt myös C_1 :llä, eli

$$\frac{(1 - \exp\left(-\frac{N_{PbCl}}{V}\sigma_{PbCl}L\right))E_{0p2}}{\frac{hc}{\lambda_{p2}}} = C_1, \quad (2.52)$$

jolloin saadaan, että

$$N_{PbCl} = -\ln\left(1 - \frac{C_1hc}{\lambda_{p2}E_{0p2}}\right)\frac{V_{p1}}{\sigma_{PbCl}L} = C_2, \quad (2.53)$$

Kun tämä sijoitetaan yhtälöön 2.45 saadaan

$$\frac{(1 - \exp\left(-\frac{N_{PbCl_2}}{V}\sigma_{PbCl_2}L\right))E_{0p1}}{\frac{hc}{\lambda_{p1}}} = C_2, \quad (2.54)$$

josta termejä siirtämällä saadaan

$$1 - \exp\left(-\frac{N_{PbCl_2}}{V}\sigma_{PbCl_2}L\right) = \frac{C_2hc}{\lambda_{p1}E_{0p1}}, \quad (2.55)$$

ja edelleen

$$-\frac{N_{PbCl_2}}{V}\sigma_{PbCl_2}L = \ln\left(1 - \frac{C_2hc}{\lambda_{p1}E_{0p1}}\right), \quad (2.56)$$

Nyt tiedetään, että

$$N_{PbCl_2} = x_{PbCl_2}N, \quad (2.57)$$

missä N on hiukkasten kokonaismäärä ja x_{PbCl_2} on lyijy(II)kloridin osuus (ppm), ja että

$$pV = Nk_B T, \quad (2.58)$$

missä p (Pa) on paine, V (m³) on tilavuus, k_B (J/K) on Boltzmannin vakio ja T (K) on lämpötila. Näitä tietoja hyödyntäen saadaan yhtälöstä 2.56

$$x_{PbCl_2} = -\ln\left(1 - \frac{C_2 hc}{\lambda_{p1} E_{0p1}}\right) \frac{k_B T}{p} \frac{1}{\sigma_{PbCl_2} L}, \quad (2.59)$$

Kun sijoitetaan tähän C_2 yhtälöstä 2.53 saadaan

$$x_{PbCl_2} = -\ln\left(1 - \frac{-\ln\left(1 - \frac{C_1 hc}{\lambda_{p2} E_{0p2}}\right) \frac{V_{p1}}{\sigma_{PbCl_2} L} hc}{\lambda_{p1} E_{0p1}}\right) \frac{k_B T}{p} \frac{1}{\sigma_{PbCl_2} L}, \quad (2.60)$$

ja kun tähän sijoitetaan yhtälöstä 2.51 C_1 saadaan

$$x_{PbCl_2} = -\ln\left(1 - \frac{-\ln\left(1 - \frac{-\ln\left(\frac{I_k}{I_{0k}}\right) \frac{V_{p2}}{\sigma_{PbL}} hc}{\lambda_{p2} E_{0p2}}\right) \frac{V_{p1}}{\sigma_{PbCl_2} L} hc}{\lambda_{p1} E_{0p1}}\right) \frac{k_B T}{p} \frac{1}{\sigma_{PbCl_2} L}, \quad (2.61)$$

Kun tähän sijoitetaan $V_{pi}/L = A_{pi}$, eli pumppulaserin säteen pinta-ala A_{pi} (m²), ja kaavaa sievennetään saadaan lopulta lyijy(II)kloridin pitoisuudeksi x_{PbCl_2} (ppm)

$$x_{PbCl_2} = -\ln\left\{1 + \ln\left[1 + \ln\left(\frac{I_k}{I_{0k}}\right) \frac{A_{p2}}{\sigma_{Pb} E_{0p2}} \frac{hc}{\lambda_{p2}}\right] \frac{A_{p1}}{\sigma_{PbCl_2} E_{0p1}} \frac{hc}{\lambda_{p1}}\right\} \frac{k_B T}{p} \frac{1}{\sigma_{PbCl_2} L}. \quad (2.62)$$

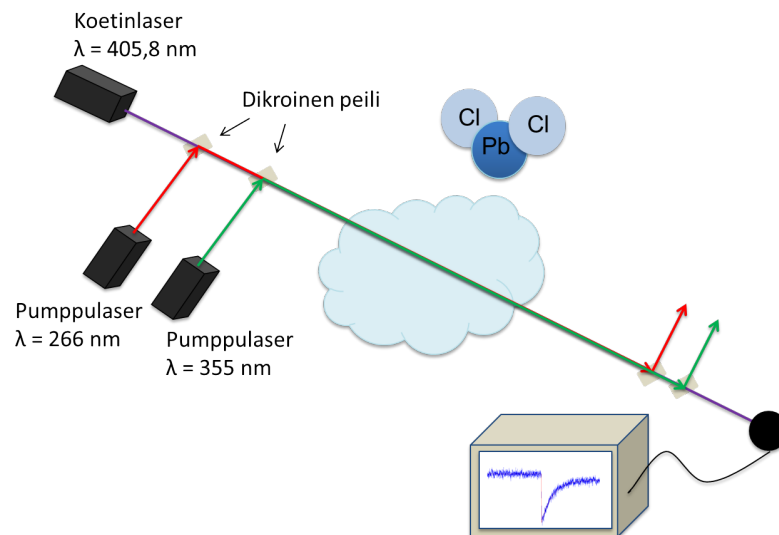
Tämä kaava on johdettu olettaen, ettei näyttilässä ole muita koetinlaserin valoa tai fragmentointilasereiden valoa absorboivia aineita. Lisäksi kaavan johdossa oletetaan, että molempien fragmentoivien laserpulssien energia näytteen läpi on vakio, ja että 266 nm aallonpituudella fragmentoiva laserpulssi vuorovaikuttaa ainoastaan lyijy(I)kloridin kanssa. Näitä oletuksia voidaan pitää perusteltuina tarkasteltaessa tilannetta laboratorio-olosuhteissa.

3. MITTAUSLAITTEISTO

Tässä osiossa esitellään mittauslaitteisto, jota on käytetty työssä tehtyjen mittausten suorittamiseen, ja josta tämän työn mittausten ja tulosten pohjalta pyritään kehittämään prototyyppi. Ensimmäisessä kappaleessa esitellään käytettävän mittauslaitteiston perusrakenne ja toimintaperiaate, toisessa kappaleessa esitellään hieman tarkemmin tässä työssä käytetyn laitteiston komponentteja, ja kolmannessa kappaleessa esitellään vielä niitä mittauslaitteiston komponentteja, jotka voisivat korvata joitain nykyisiä mittauslaitteiston komponentteja.

3.1 Mittauslaitteiston toimintaperiaate

Aikaisemmissa mittauksissa [15] on osoitettu, että lyijy(II)kloridin havaitseminen on mahdollista kolmen yhdensuuntaisen laserin mittaumenetelmää käyttäen. Tämä menetelmä tunnetaan myös CPFAAS-menetelmänä.[10] Tässä työssä käytetty mittauslaitteisto suunniteltiin toiminnaltaan vastaamaan aiemmin käytettyä. Yksinkertaistettuna mittauslaitteisto on esitetty kuvassa 3.1.



Kuva 3.1: Työssä käytetyn mittauslaitteiston yksinkertaistettu periaatekuva.

Mittauslaitteisto koostuu kahdesta pumppulaserista, koetinlaserista, näyteputkesta, detektorista ja peileistä, joiden avulla fragmentoivat lasersäteet saadaan tuotua samaan linjaan koetinlaserin säteen kanssa ja myös poistettua tältä linjalta

ennen detektoria. Koetinlaserin aallonpituus on valittu siten, että fotofragmentoinnista syntyvä virittynyt lyijyatomi Pb^* absorboi valoa juuri tällä aallonpituudella. Pumppulaserien aallonpituudet on valittu siten, että ensimmäisen laserpulssin aallonpituus on 355 nm ja toisen 266 nm. Tällöin laserpulssit rikkovat lyijy(II)kloridin ensin lyijy(I)kloridiksi ja tämän jälkeen viritetyksi lyijyatomiksi.

Mittauslaitteiston toimintaperiaate on yksinkertainen, mutta käytännössä sen rakentaminen laboratoriossa osoitti, että laitteistossa oli mukana paljon enemmän komponentteja kuin kuvan 3.1 yksinkertaistetussa versiossa. Tämä johtui lähinnä tiettyjen komponenttien koosta ja niiden sijoittelusta rajallisessa tilassa, mutta perusidealtaan mittauksissa käytetty mittalaitteisto toimii kuten kuvassa 3.1. Lisätyt komponentit olivat lähinnä peilejä ja linsejä, joilla ohjailtiin säteitä, muokattiin säteiden kokoa, tai mitattiin säteiden energiaa tai aallonpituutta. Seuraavassa kapaleessa on esitelty tarkemmin käytetyn mittauslaitteiston komponentteja.

3.2 Kalibrointimittauslaitteiston komponentit

Fragmentointiin käytetyt laserit

Mittalaitteistoon kuuluu kaksi erillistä pumppulaseria, joiden tuottamien pulssien tarkoitus on fragmentoida näyte. Pumppulasereiden valintaan vaikutti niiden tuottama aallonpituus, pulssin energia ja pulssin pituus.

Ensimmäinen mittauslaitteistossa käytetty pumppulaser on OPO-laser (NT342/1/UVE, Ekspla Ltd.), joka tuottaa ensimmäisen fragmentoivan laserpulssin aallonpituudella 355 nm. Kyseessä on kiinteän olomuodon Nd:YAG laser, jota pumpataan välähdyslampun avulla. Tässä työssä käytettiin tämän laserin pumppuyksikköä, jonka tuottaman 355 nm laserpulssin maksimienergia on 70 mJ, kesto on 4-6 ns ja toistotaajuus on 10 Hz. [31]

Toisena fragmentointilaserina, eli 266 nm aallonpituudella valoa tuottavana laserina on passiivisesti Q-kytketty, diodipumpattu kiinteän olomuodon laser (FQSS 266-200, CryLas^{GmbH}), jonka pulssin maksimienergia on 200 μ J, pulssin kesto n. 1 ns ja toistotaajuus on säädettävissä aina 60 Hz asti.[32]

Lyijyn koetinlaser

Lyijyn koetinlaserina mittalaitteistossa on aallonpituussäädettävä diodilaser (DL-100 Tunable Diode Laser, Toptica Photonics). Laserin aallonpituutta muutetaan säätämällä laserin ulkoisen kaviteetin pituutta, laseriodin virtaa tai lämpötilaa. [33]

Tämän laserin etuna on sen aallonpituussäädettävyys alueella, jolla tarkasteltava lyijy(II)kloridin fragmentoinnissa syntynyt virittynyt lyijyatomi absorboi valoa. Laser on kuitenkin herkkä häiriöille, kuten värinäälle ja lämpötilan muutoksille. Ulkoiset

häiriöt aiheuttavat sen, että laserin aallonpituus ei pysy stabiilina, vaan aallonpituus muuttuu ulkoisten häiriöiden seurauksena. Tästä syystä koetinlaserin aallonpituutta tarkkailtiin mittausten aikana aallonpituusmittarilla (Wavemeter WA-1500, Burleigh [34]). Aallonpituusmittarin avulla laserin aallonpituus pystyttiin määrittämään 0,1 pm tarkkuudella, aallonpituusmittarin virherajojen puitteissa, ja aallonpituus saatiin stabiiliksi (yli 2 h) vakio-olosuhteissa laboratoriossa. Laserin aallonpituutta pystyttiin hienosäätämään noin 30 pm halutun aallonpituuden ohi ilman muotohyppyjä lämpötilan ja virran ollessa vakioita.

Näytteen läpi tulevan lyijyn koetinlaserin säteen intensiteetin havainnointiin käytettiin detektorina diodia (DET 10A/M, Thorlabs [35]) ja diodin havaitseman signaalin mittaamiseen käytettiin oskilloskooppia (MSO 44MXs-B Mixed Signal Oscilloscope 400 Hz 5GS/s, LeCroy [36]).

Säteiden ohjaamiseen käytetyt peilit

Lasersäteiden ohjaus näyteputken läpi toteutettiin peilien avulla, jotka on suunniteltu kestävämmän käytettyjä UV-aallonpituuksia (PF10-03-F01 D=1 inch UV Enhanced Aluminum Coated Metallic Mirror, Thorlabs). Lisäksi käytettiin toisenlaisia peilejä (NB1-K08 D = 1"Nd:YAG Mirror, $\lambda = 349\text{-}355$ nm, 0° and 45° AOI, Thorlabs) 355 nm laserin säteen ohjaamiseen, koska nämä kyseiset peilit on suunniteltu kestävämmän tätä aallonpituutta suurillakin energioilla.

Lasersäteiden yhdistäminen samalle reitille ennen näyteputkea ja säteiden erottaminen näyteputken jälkeen tehtiin käyttäen dikroisia peilejä. Dikroinen peili on aallonpituus-spesifioitu peili, jolla on tietty raja-aallonpituus ja peili joko päästää valoa läpi tai heijastaa sitä riippuen valon aallonpituudesta. Tässä mittauslaitteistossa käytössä oli kahdenlaisia dikroisia peilejä: sellaisia, jotka heijastivat alle 310 nm valonsäteet, mutta päästivät sitä suuremmat aallonpituudet läpi (365 nm edge BrightLine[®] single-edge dichroic beamsplitter : FF365-Di01-25x36, Semrock), ja sellaisia, jotka heijastivat alle 365 nm valonsäteet, mutta päästivät sitä suuremmat aallonpituudet läpi (310 nm edge BrightLine[®] single-edge dichroic beamsplitter : FF310-Di01-25x36, Semrock). Ensiksi mainittua käytettiin 266 nm lasersäteen tuomiseen ja poistamiseen koetinlaserin reitiltä, jälkimmäiseksi mainittua käytettiin tekemään sama 355 nm lasersäteelle.

Energiamittarit

Tulosten tarkastelua varten täytyi mittauksissa tietää käytettyjen pumppulaseerien energiat. Energia mitattiin käyttäen kolmea erilaista energiamittaria (PE9, PD10 ja PB25, Ophir)[37]. Mittauksissa käytettiin PD10-sensoria mittaamaan 266 nm laserin pulssienergiaa ja sensoreita PB25 ja PE9 käytettiin mittaamaan 355 nm laserin pulssienergiaa. Energioita seurattiin yhdistämällä mittapäätt tietokoneeseen

käyttäen Pulsar yksikköä (Pulsar, Ophir [38]). Lasersäteiden energia mitattiin ottamalla säteistä niiden kulkureitiltä ikkunaheijastukset energiamittareille käyttäen ikkunoita (1 inch Wedged Fused Silica Laser Window, Uncoated, Thorlabs).

Mittauslaitteistoon liitetyille energiamittareille heijastetun valon määrä kalibroitiin mittauksia varten. Tulosten kannalta on tärkeää tietää, kuinka paljon laserpulsin energia on näyteputken sisällä, mutta energiamittareita ei voida asettaa näyteputken sisälle. Kalibrointi suoritettiin tämän vuoksi siten, että mitattiin energia näyteputken jälkeen ilman näytekammion päätylasia, jolloin saatiin putken sisällä olevan laserpulsin energia. Tämän jälkeen mittari asetettiin paikoilleen mittausjärjestelyyn ja katsottiin, kuinka paljon valoa heijastuu mittarille.

Näiden kahden arvon perusteella laskettiin mittausjärjestelmässä olevan energiamittarin näyttämän sekä näyteputken sisällä olevan energia-arvon välinen suhde. Putken sisällä oleva energiamäärä saadaan kertomalla mittausjärjestelyn energiamittarin antama arvo tällä suhteella.

Näyteputki ja kuumennusuuni

Näytekammiona toimii kvartsista valmistettu näyteputki, jonka kummankin pään sulki tiiviisti liitospalat. Liitospalojen päissä olevat kammion optiset ikkunat ovat Suprasil-materiaalia, joka toimii hyvin käytetyillä aallonpituusalueilla. Liitospalojen päädyissä on myös tulo- ja poistokanavat ilmalle inerttikaasun lisäämistä ja paineen kontrolloimista varten. Lisäksi näytekammion takana olevassa liitospalassa on kanava erilliselle inerttikassun virrälle. Kaasun tehtävänä on estää näytteen keräytyminen takalasiin.

Näytekammiota lämmitetään mittausten aikana kuumennusuunilla. Uunin lämpötilaa kontrolloidaan lämpöohjaimella, joka säätää uunin lämpövastuksen läpi kulkevaa virtaa. Näytekammion lämpötilaa tarkkaillaan erillisellä termoelementillä, joka on sijoitettu uunin keskelle.

Deuterium-halogenilamppu ja spektrometri

Lyijy(II)kloridin absorptiospektrin mittaamiseen käytetään deuterium-halogenilamppua (Avalight-DHS, Avantes) [39] ja spektrometriä (AvaspecULS2048-UA-50-UV, Avantes)[40]. Deuterium- ja halogenilamppuja voidaan joko yhdessä tai erikseen. Lampun spektri mitattiin UV-alueella edellä mainitulla spektrometrillä. Koska työssä mittausten edetessä huomattiin, että halogenilampun vaikutus tarkasteltavalla UV-alueella on hyvin pieni, mittauksissa käytettiin ainoastaan deuteriumlampua.

3.3 Sovelluksen kannalta vaihtoehtoiset valonlähteet

Koska mittauslaitteiston toiminta perustuu valon absorptioon, on laitteiston suunnittelun tärkeä osatekijä valonlähteiden valinta. Mittauksissa käytettävä valo voi olla

peräisin mustan kappaleen säteilyä hyödyntävästä hehkuvasta valonlähteestä, stimuloituu emissioon perustuvasta laserista tai valokaaren emittoimaan valoon perustuvasta valokaarilähteestä. Yleensä mustan kappaleen säteilylähteillä ei kuitenkaan saavuteta samanlaisia tehotehyyksiä kuin lasereilla tai valokaarilähteillä.[41, s.28] Tästä syystä laserit ja valokaarisäteilylähteet soveltuvat paremmin optiseen spektroskopiaan perustuviin mittalaitteistoihin.

Lasereiden käyttö on todistettu toimivaksi ratkaisuksi tätä työtä edeltäneissä mittauksissa [15] ja muissa vastaavanlaisissa mittauksissa [10]. Tämän työn yhtenä tavoitteena on kuitenkin etsiä ja kokeilla myös vaihtoehtoisia valonlähteitä. Syynä vaihtoehtoisten valonlähteiden kartoittamiseen on laitteiston nykyisten komponenttien sopimattomuus suunnitteilla olevaan mittauslaitteiston prototyyppiin. Erilaisia valonlähteitä vertailemalla on tarkoituksena löytää kooltaan ja suorituskyvyltään sellaiset valonlähteet, jotka sopisivat parhaiten osaksi mittauslaitteistoa. Koska suunnitteilla olevan laitteiston on tarkoitus olla liikuteltava, käytettävien valonlähteiden fyysinen koko ja paino ovat rajoittavia tekijöitä. Toisaalta valonlähteiden tulee olla myös tarpeeksi tehokkaita ja suorituskyvyltään sopivia käytettäväksi osana laitteistoa.

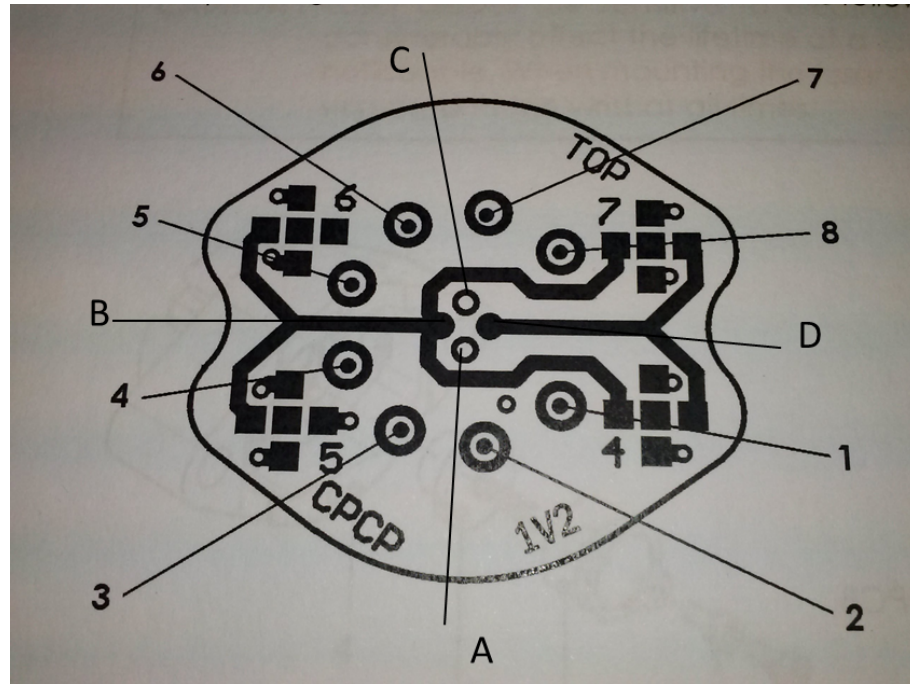
Tässä kappaleessa on seuraavaksi esitelty niitä valonlähteitä, joita on harkittu osaksi mittauslaitteistoa korvaamaan laitteiston nykyisiä komponentteja.

Vaihtoehtoinen lyijyn koetinlaser

Tässä työssä käytetty lyijyn koetilaserina (DL-100, Toptica Photonics) ei soveltu kenttämittauksiin suuren kokonsa vuoksi. Lisäksi laserin aallonpituus on herkkä muuttuville olosuhteille, ja laserin aallonpituuden herkkyys tärinälle aiheuttaisi isoja ongelmia laserin käytössä laboratorion ulkopuolella. Koska mittausten onnistuminen riippuu koetinlaserin oikeasta aallonpituudesta, täytyi koetinlaseriksi etsiä stabiilimpaa vaihtoehtoa.

Paras vaihtoehto jo käytössä olleelle, aallonpituussäädettävälle lyijyn koetinlaserille on Ondaxin valmistama aallonpituusstabiloitu laseriodi (Wavelength Stabilized Laser Diode, Ondax), jonka keskusaallonpituuden saa tilausvaiheessa valita. Tällöin laseriodi tuottaa säteilyä juuri tuolla oikealla, mitattavan virittyneen lyijyatomin absorptiota vastaavalla aallonpituudella. Laser koostuu laseriodista ja VHG-hilasta (*Volume Holographic Grating*), joka pystytään tuottamaan diodin kapea aallonpituuskaista. [42]

Kyseinen diodi asetettiin adapteriin (Cold Pack, Toptica Photonics), jonka avulla diodin lämpötilaa ja virtaa pystyttiin kontrolloimaan. Virta- ja lämpötila-ajurina diodille käytettiin erillistä ajuria (ITC-510 Laser Diode Combi Controller, Profile). Adapterin pinnien järjestys on esitetty kuvassa 3.2. Diodi kytkettiin adapteriin siten, että diodin anodi liitettiin kohtaan C, diodin katodi kohtaan A ja diodin



Kuva 3.2: Käytetyn adapterin pinnien järjestys ja numerointi. Kiinnitettävän diodin pinnit kiinnitetään kirjaimilla A-D merkittyihin kohtii ja virta-/lämpötila-ajurin johdot kiinnitetään numeroilla 1-8 merkittyihin pinneihin.[43, s. 6]

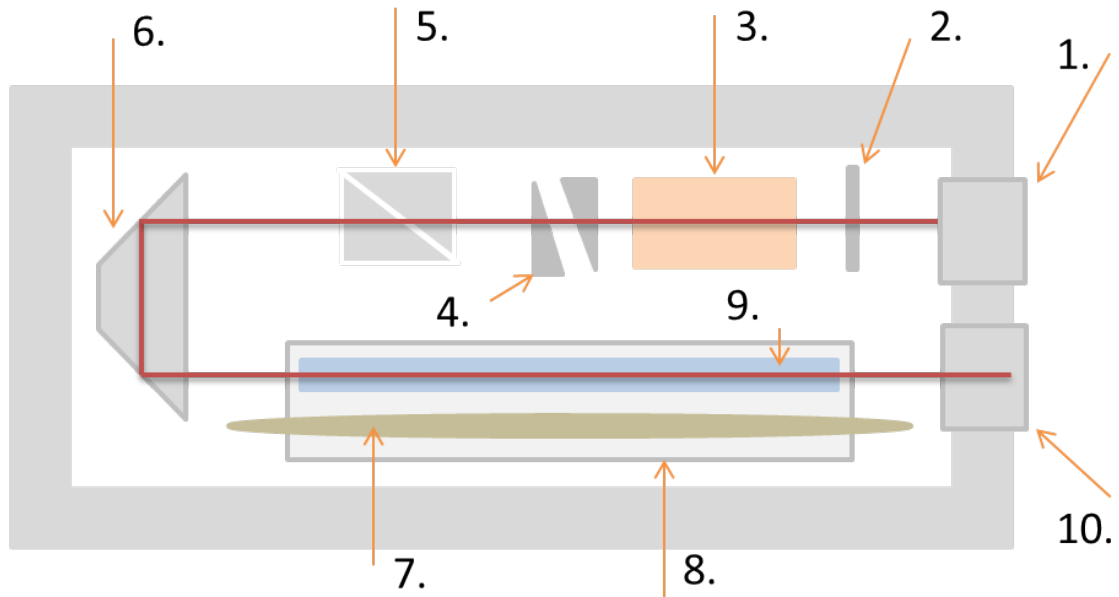
tyhjä pinni tuli kohtaan D. Virta-ajurin johdot kytkettiin adapterin pinneihin (katso kuva 3.2) siten, että pinniin 1 kiinnitettiin TEC (+) johto, pinniin 8 TEC (-) johto, pinneihin 2 ja 3 kiinnitettiin termistorin johdot, pinniin 5 kiinnitettiin diodin anodin johto ja pinniin 6 diodin katodin johto.

Vaihtoehtoinen pumppulaser

Tässä työssä käytetyn mittauslaitteiston komponentit ovat liian suuria, jotta niitä voitaisiin käyttää mukana kuljetettavassa laitteistossa. Suurimman ongelman aiheuttaa työssä ensimmäisenä pumppulaserina toiminut 355 nm laser (NT342/1/UV E OPO-laser, Ekspla). Vaikka tämän laserin käyttö tehtyihin kalibrointimittauksiin on perusteltua, se ei sovellu mukana kuljetettavaan laitteeseen kokonsa takia. Lisäksi tämän aktiivinen Q-kytkin aiheuttaa häiriön, joka näkyy mittauksissa ja täytyy ottaa huomioon esimerkiksi laserpulssien ajoittamisessa.

Vaihtoehtona tälle laserille on Quantelin valmistama Ultra 100 mJ laser. Kyseessä on aktiivisesti Q-kytketty, välähdyslampulla pumpattu kiinteän olomuodon laser. Laseroivana väliaineena on Nd:YAG-kide, jolla tuotetaan ensin aallonpituudeltaan 1064 nm laserpulssi, josta edellen tuotetaan laserpulssi tuolla halutulla 355 nm aallonpituudella.

Laserin rakenne on esitetty kuvassa 3.3.[44] Tällä rakenteella laser tuottaa 1064



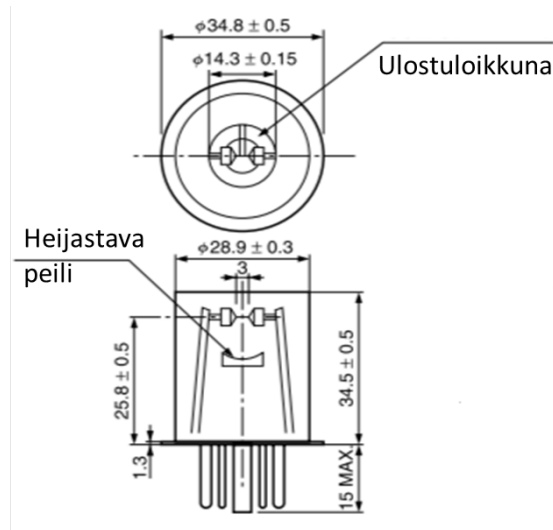
Kuva 3.3: Ultra 100 mJ laserin rakenne sisältä: 1. heijastava peili, 2. 1/4 aaltolevy, 3. litium-niobaatti kide, 4. Risley-prisma, 5. polarisaattori, 6. taittoprisma, 7. välähdyslamppu, 8. keraaminen heijastin, 9. Nd:YAG-tanko ja 10. laserin ulostulo.

nm valopulssin. Säteen aallonpituuden muokkaus 355 nm tehdään erillisillä harmonisilla komponenteilla, jotka asetetaan laserin ulostulon jälkeen. Laserin koko, teho ja suorituskyky vaikuttivat siihen, että tämä laser on hyvin potentiaalinen vaihtoehto 355 nm aallonpituudella toimivalle fragmentointilaserille. Laserin tuottaman pulssin kesto on 8 ns, pulssin maksimienergia on 30 mJ ja toistotaajuus on säädettävissä aina 20 Hz asti.[45]

Xenon-välähdyslamppu

Ensimmäisen pumppulaserin voi korvata myös xenon-välähdyslampulla. Xenon-välähdyslamput tuottavat valokaarilähteistä suurimmat energiatiheydet [41, s.28], ja ovat täten potentiaalisin vaihtoehto laserin tilalle osaksi toteutettavaa mittalaitteistoa. Xenon-välähdyslamppun toimintaperiaate on samanlainen kuin muissakin valokaarilähteissä. Lampussa oleva xenon-kaasu ionisoidaan, jonka jälkeen sen läpi johdetaan suuri virtapulssi. Kaasujen resistanssi on yleensä hyvin suuri, jonka vuoksi ionisoidun kaasun läpi johdettu pulssi voi saavuttaa useiden tuhansien ampeerien suuruuden.

Tähän työhön on vaihtoehtoiseksi valonlähteeksi ensimmäiselle pumppulaserille valittu Hamamatsun xenon-välähdyslamppu (Xenon Flash Lamp : L7684 Built in reflection mirror, Hamamatsu)[46]. Lampun rakenne on esitettyinä kuvassa 3.4. Lamppu tuottaa valoa aallonpituuskaistalla 240-1100 nm, sen pulssin kesto on 5 μ s



Kuva 3.4: Xenon-välähdyslampun rakenne. [46]

luokkaa. Lisäksi lampun koko ja hinta asettavat sen hyvin mielenkiintoiseksi vaihtoehdoksi osaksi mittauslaitteistoa.

3.4 Työturvallisuus

Tässä työssä ollaan tekemisissä sekä vaarallisten laitteiden että vaarallisten kemikaalien kanssa. Seuraavaksi muutamia tässä työssä huomioitavia seikkoja työturvallisuuteen liittyen.

Työskentely lasereiden kanssa

Lasereita jaetaan turvallisuusluokkiin niiden aallonpituuden ja tehon mukaan. Luokkaan 1 kuuluvat laserit ovat heikkotehoisia ja ne toimivat UV-säteilyn, näkyvän valon ja infrapunasäteilyn aallonpituuksilla. Luokan 1 laserin lähettämä säteily ei aiheuta vaaraa eikä suojaustoimenpiteitä tarvita normaalissa käyttötilanteessa edes pitkällä altistusajoilla. [47]

Luokkaan 2 kuuluvat laserit ovat pienitehoisia ja toimivat näkyvän valon aallonpituusalueella 400-700 nm. Jatkuvat toimisen luokan 2 laserin suurin sallittu säteilyteho on 1 mW. Silmän sulkeutumisrefleksin, jonka reagoimisaika on noin 0,25 sekuntia, katsotaan suojaavan silmää vaurioitumiselta. Luokan 2 säteily voi aiheuttaa vaurion vain, jos säde suunnataan suoraan silmään ja katsomista säteeseen pitkitetään tietoisesti. [47]

Luokka 3R käsittää laserit, joiden säteily voi ylittää viisinkertaisesti luokan 1 (näkyvä valo) ja luokan 2 (näkyvä valo) lasereiden emissiorajat. Vaikka suojaamattoman silmän altistuksen enimmäisarvot ylittyvät, sisältävät ne sellaisen turvamarginaalin, että vahinkoja ei käytännössä esiinny luokan 3R lasereilla. Kuiten-

kin suoraan silmään osuva säde tai säteen heijastuminen sileästä pinnasta voi aiheuttaa pysyvän vaurion silmässä. Luokka 3B puolestaan käsittää laserit, joiden säteily ylittää luokan 3R emissiorajat. Luokkaan 3B kuuluvan laserin suora ja peiliheijastunut säde on aina vaarallinen silmille. Luokan 3B laser voi aiheuttaa pieniä ihovaurioita.[47]

Luokka 4 käsittää laserit, joiden säteily ylittää luokan 3B emissiorajat. Luokan 4 lasereiden voimakkuudelle ei ole ylärajaa. Luokan 4 laserin säde on niin voimakas, että se voi polttaa iholle palovamman hetkessä. Silmä voi vaurioitua jopa hajaheijastuksesta. Suuritehoinen lasersäde voi sytyttää puun tai kankaan tuleen.[47]

Tässä työssä käytettävät laserit kuuluvat luokkiin 3B ja 4. Tästä syystä lasereiden kanssa on työskenneltävä varoen ja erityisesti on suojattava silmiä UV-säteiltä käyttämällä suojasilmälaseja.

Työskentely kemikaalien kanssa

Lyijy(II)kloridi on luokiteltu vaaralliseksi aineeksi. [48] Tämä aiheuttaa aineen kanssa työskennellessä varotoimia ja toiminnan suunnittelua. Koska lyijy(II)kloridiin kohdistunut suora kosketus on terveydelle haitallista ja ruuansulatukseen jou tuessaan jopa hengenvaarallista, täytyi mittauslaitteisto ja ja työtavat suunnitella niin, ettei altistuksia tulisi. Ennen aineen kanssa työskentelyä kaikki henkilöt tulee perehdyttää myös aineen käyttöturvallisuustiedotteeseen, jotta aineen käsittely ja toiminta mahdollisen tapaturman sattuessa olisi ohjeiden mukaista. [48]

Tämän työn mittauksissa ainetta säilytettiin ilmatiiviissä mittauskammiossa tai ilmatiiviissä astiassa vetokaapissa. Lisäksi huolehdittiin riittävästä ilmanvaihdosta. Aineen lisääminen ja poistaminen näytekammiosta tehtiin vetokaapissa käyttäen tarpeellisia suojavaarusteita, jotka tässä olivat hengityssuojain, suojalasit, suojatakki ja kumihanskat. Aineen myrkyllisyyden vuoksi lyijy(II)kloridia ei saa hävittää viemäriin tai roskiin, vaan kaikki aineesta saastuneen materiaalit suljettiin ilmatiiviiseen pussiin odottamaan hävitystä.

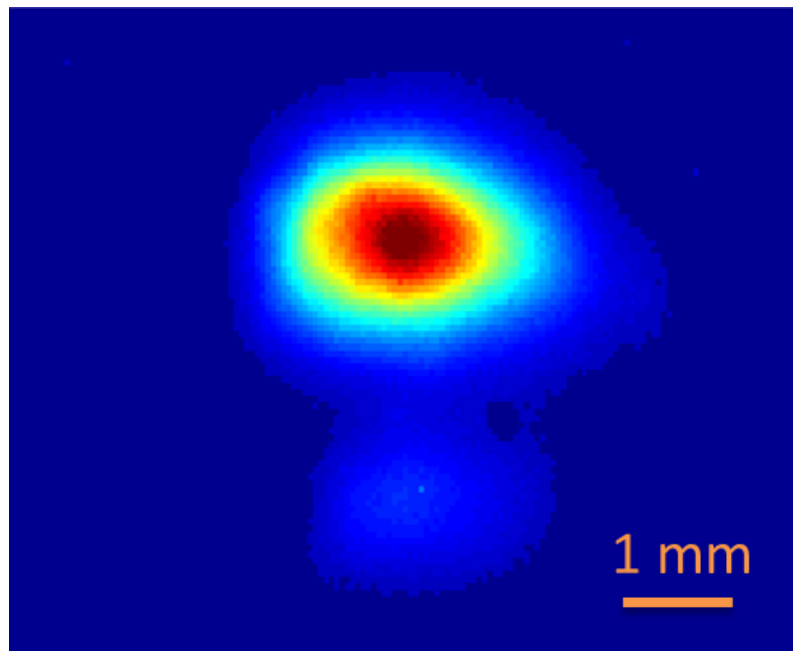
4. VALONLÄHTEIDEN OMINAISUUDET

Kappaleessa 'Valonlähteiden ominaisuudet' esitellään vaihtoehtoisille valonlähteille tehdyt testit ja mittaukset, sekä niiden pohjalta tehdyt johtopäätökset valonlähteiden soveltuvuudesta osaksi mittauslaitteistoa.

4.1 Lyijyn koetinlaserin testaaminen

Vaihtoehdoksi jo käytössä olleelle lyijyn koetinlaserille hankittiin Ondaxin valmistama aallonpituusstabiloitu laseriodi (SureLock 405nm 40mW Wavelength Stabilized Laser Diode, Ondax). Tälle hankitulle diodille suoritettiin testaus, jolla pyrittiin selvittämään laserin aallonpituuden stabiilisuus ja säädettävyys lämpötilan ja virran avulla. Lisäksi mitattiin lasersäteen teho ja otettiin kuva diodin sädeprofiilista.

Diodin sädeprofiili on esitettyä kuvassa 4.1. Kuvasta nähdään, että diodin tuottama pääsäde on lähes muotoa TEM_{00} . Laseriodi tuottaa myös toisen vaimeamman säteen, joka näkyy kuvassa alareunassa.



Kuva 4.1: Hankitun laseriodin tuottama säde koostuu kahdesta osasta, joista toinen on huomattavasti vaimeampi.

Laserdiodille käytetyn adapterin (ColdPack, Toptica Photonics) termistorin resistanssille pätee

$$R = R_0 e^{\frac{\beta}{T} - \frac{\beta}{T_0}}, \quad (4.1)$$

missä $R_0 = 10 \text{ k}\Omega$, $\beta = 3895 \text{ K}$, $T_0 = 298 \text{ K}$ ja T on lämpötila kelvinasteina. [43, s. 2] Mittauksissa käytettiin lämpötilasäätöjä $T_{set} = 10,855 \text{ k}\Omega$ ja $T_{act} = 10,841 \text{ k}\Omega$. Nämä vastaavat diodin käyttölämpötilaa $23,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Suoritetuissa mittauksissa todettiin, että diodi pysyy stabiilina noin 1 pm tarkkuudella halutussa aallonpituudessa. Diodin stabiloituminen haluttuun aallonpituuteen vei aikaa keskimäärin 15 minuuttia. Diodille mitattiin tehoksi $P = 3,7 \text{ mW}$, kun virta $I = 37,4 \text{ mA}$ ja ajurin lämpötilasäädöt olivat jo edellä mainitut. Näillä asetuksilla diodin aallonpituuden mitattiin olevan $405,7922 \text{ nm}$.

Tehtyjen mittausten perusteella hankittu diodi vaikuttaa hyvältä vaihtoehdolta lyijyn koetinlaseriksi osaksi mittauslaitteistoa.

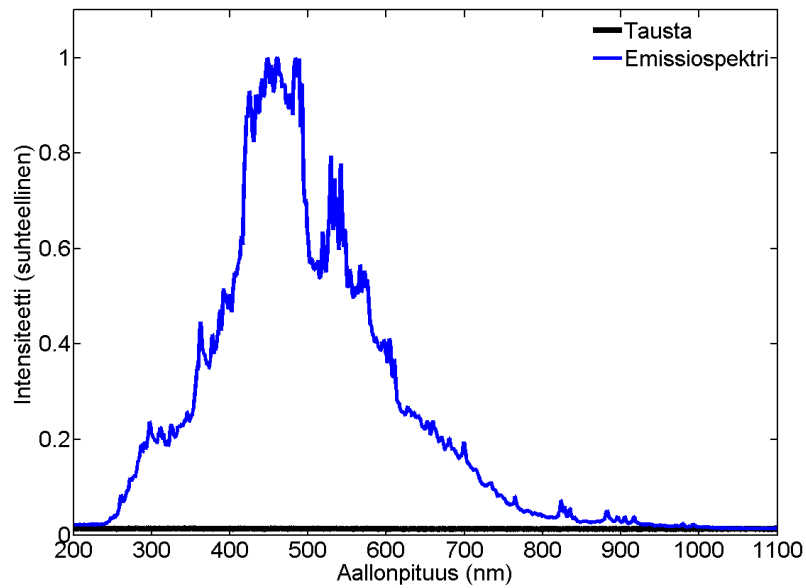
4.2 Xenon välähdyslampun testaaminen

Vaihtoehdoksi mittauslaitteistossa olevalle 355 nm aallonpituudella lyijy(II)kloridia fragmentoivalle laserille ajateltiin xenon-välähdyslamppua. Tällainen välähdyslamppu hankittiin (Xenon Flash Lamp L7684, Hamamtsu), ja sen käyttökelpoisuutta osana mittauslaitteistoa testattiin mittaamalla lampun tuottama spektri, pulssin pituus ja pulssin energia.

Xenon-välähdyslampun tuottama spektri on esitettynä kuvassa 4.2. Spektri mitattiin suoraan lampun tuottaman säteen keskeltä, noin puolen metrin päässä lampusta käyttäen spektrimetriä (AvaspecULS2048-UA-50-UV, Avantes). Xenon-välähdyslamppu tuottaa valoa $240 - 1100 \text{ nm}$ aallonpituusalueella, ja sen tuottaman valon suurin intensiteetti saavutetaan näkyvän valon aallonpituuksilla.

Lampun tuottaman pulssin pituus määritettiin käyttäen apuna oskilloskooppia (MSO 44MXs-B Mixed Signal Oscilloscope 400 MHz 5 GS/s, LeCroy). Pulssin pituus on esitettynä kuvassa 4.3. Pulssin pituudeksi mitattiin $5 \mu\text{s}$. Pulssin pituus mitattu kohdasta, jossa pulssin maksimi-intensiteetti on tippunun arvoon $1/e$.

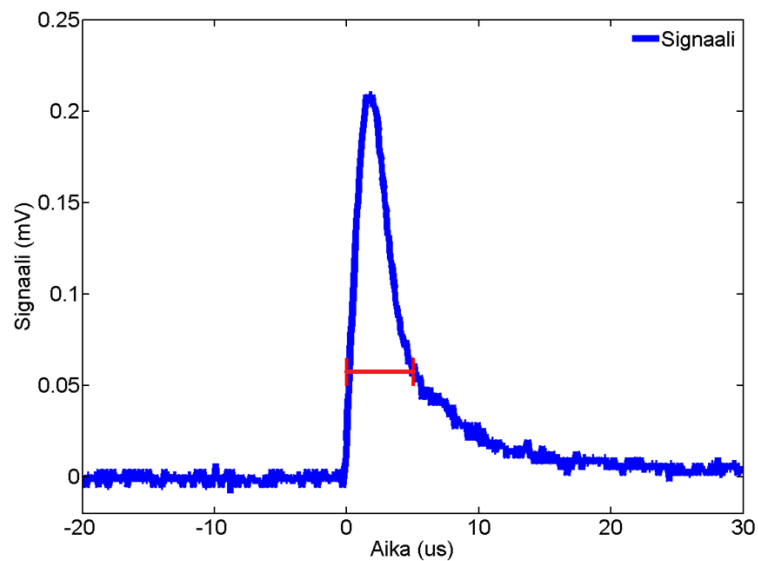
Xenon-välähdyslampun tuottamalle pulssille mitattiin energiamittarilla (Pulsar, Ophir) energiaksi $3,5 \text{ mJ}$. Xenon-välähdyslamppu tuottaa valoa aallonpituusalueella $240-1100 \text{ nm}$, ja siitä halutaan käyttöön vain osa 355 nm aallonpituuden ympäriltä. Tästä syystä välähdyslampun tuottamaa valoa rajoitettiin kahdella filterillä, joista toinen päästi läpi valoa 335 nm pidemmällä aallonpituuksilla (FGB37M, Mounted d=25,0 mm 335-610 nm BandPass Color Filter, Thorlabs) ja toinen 395 nm lyhyemmällä aallonpituuksilla (FGUV5M, Mounted d=25,0 mm 240-395 nm BandPass Color Filter, Thorlabs). Käyttöön saatiin siis aallonpituuskaista $335-395 \text{ nm}$.



Kuva 4.2: Xenon-välähdyslampun tuottama spektri 240 - 1100 nm alueella. Suurin intensiteetti saavutetaan näkyvän valon alueella.

Tälle halutulle aallonpituuskaistalle mitattiin myös pulssienergia energiamittarilla (Pulsar, Ophir). Energiaksi saatiin $300 \mu\text{J}$.

Tehtyjen mittausten perusteella huomattiin, että halutulla aallonpituuskaistalla 335-395 nm välähdyslampun tuottaman pulssin energia on noin 50 kertaa liian pieni, jotta lampua voitaisiin käyttää fragmentoimaan lyijy(II)kloridia osana mittaus-



Kuva 4.3: Xenon-välähdyslampun tuottaman pulssin pituus.

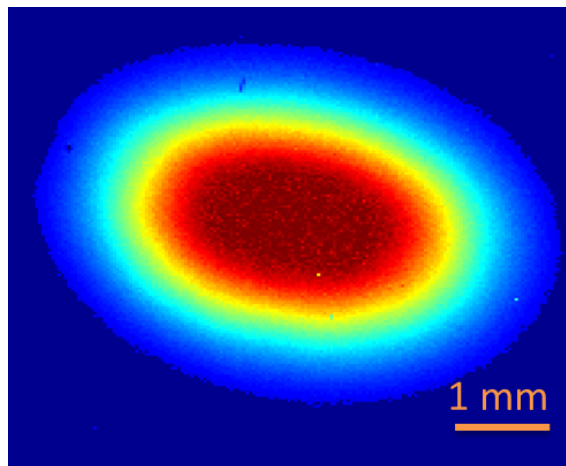
laitteistoa. Pulssin pituuden ollessa $5 \mu\text{s}$ se ei aiheuta ongelmaa osana laitteistoa, ja filttareiden avulla lampusta saatiin käyttöön haluttu aallonpituuskaista. Mittausten perusteella voidaan todeta, että mikäli tarpeeksi tehokas välähdyslamppu löytyisi, lampua voitaisiin kuvitella käytettävän osana mittauslaitteistoa.

4.3 Vaihtoehtoisen fragmentointilaserin testaaminen

Erääksi vaihtoehtoiseksi valonlähteeksi 355 nm pulssilaserille harkittiin Quantelin Ultra 100 mJ välähdyslamppupumpattua kiinteän olomuodon laseria. Pääsimme testaamaan tällaisen laserin käyttöä, ja kokeilemaan sen toimintaa osana mittalaitteistoa. Kyseisen laserin ulostuloenergia on 355 nm aallonpituudella maksimissaan 30 mJ, josta riittää käytettäväksi suoritettavissa mittauksissa jo 10 mJ.

Laserille mitattiin säteen profiili ja säteen koko, sekä sen toimivuutta osana mittauslaitteistoa testattiin. Laserin tuottaman säteen profiili on esitettyinä kuvassa 4.4. Laserin säteen koko määritettiin noin 50 cm päästä laserin ulostulosta ja noin 4 m päässä laserin ulostulosta. Näin pystyttiin määrittämään kuinka hyvin kollimoitunut laserin ulostulosäde on. Tulokseski saatiin, että 50 cm päässä laserin ulostulosta lasersäteen halkaisija on 2 mm ja 4 m päässä lasersäteen halkaisija on 6 mm. Laserin ulostulo on siis hyvin kollimoitunutta, ja soveltuu siten osaltaan hyvin osaksi mittauslaitteistoa, koska säteen kokoa ei tarvitse muokata.

Laserilla suoritettujen testien ja koekäytön perusteella Quantelin laser osoittautui potentiaalisimmaksi vaihtoehdoksi korvaamaan 355 nm aallonpituudella lyijy(II)kloridia fragmentoivan laserin osana mittauslaitteistoa. Testattu laser on käytettävyydeltään ja ominaisuuksiltaan hyvä vaihtoehto osaksi mittauslaitteistoa, laitteen koko ei aiheuta ongelmia, ja lisäksi kyseinen laser on suunniteltu kestävämmän hankalia olosuhteita ja liikuttelua.



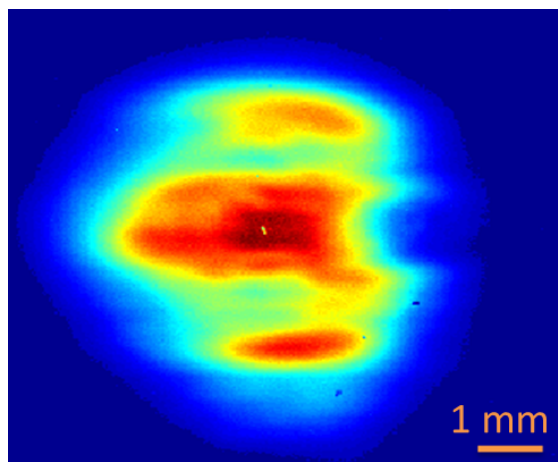
Kuva 4.4: Quantelin laserin säteen profiili 355 nm aallonpituudella.

5. MITTAUSTULOKSET JA HAVAINNOT

'Mittaustulokset ja havainnot' -osiossa esitellään tehdyt laitteiston kalibrointiin liittyvät mittaukset, tulosten tarkastelu, sekä mittauksista saadut tulokset ja johtopäätökset.

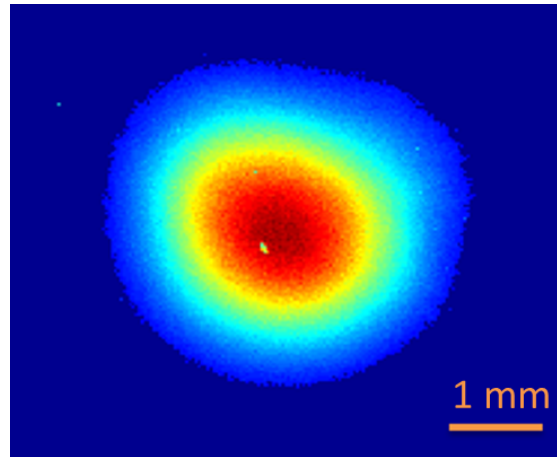
5.1 Säteen koko ja fragmentoivan laserpulssin pintaenergia

Lasersäteen koko määritettiin ottamalla lasersäteistä kuva sädekameralla käyttäen apuna fluoresenssilevyä. Säteistä otettuja kuvia käsiteltiin käyttäen Matlab-ohjelmaa. Säteen kokoon ja energiaan liittyvät mittaukset suoritettiin aina, kun laitteistoa muutettiin, tai jotain sen komponenteista vaihdettiin. Näin meneteltiin, koska muiden mittausten tulosten tarkastelun kannalta on ehdottoman tärkeä tietää säteiden koko ja laserpulssin pinta-energia, eli kuinka paljon fragmentoivan laserpulssin energia oli pinta-alaa kohden.



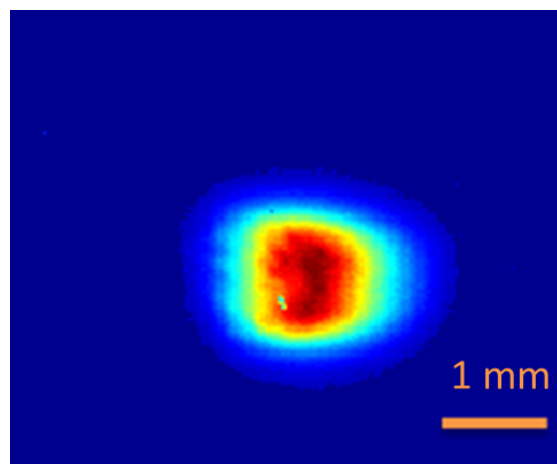
Kuva 5.1: 355 nm lasersäteen profiili.

Fluoresenssilevy on fluoresoivaa materiaalia, jonka ympärillä on kalibroitiruudukko. Kalibroitiruudukko koostuu 5 mm * 5 mm ruuduista, jolloin riippumatta siitä, kuinka kaukaa tai mistä suunnasta kuva säteestä on otettu, saadaan määritettyä säteen koko. Kalibroitiruudukko olisi hyvä saada näkyviin jokaiseen kuvaan, jotta kalibrointi voitaisiin aina tehdä kuvakohtaisesti, mutta jos kamera ja fluoresenssilevy pidetään paikoillaan kuvien oton ajan, voi kalibroinnin suorittaa vain yhden kuvan perusteella.



Kuva 5.2: 266 nm lasersäteen profiili.

Säteen koko pystytään määrittämään, kun otettu kuva avataan Matlab-ohjelmalla ja kuvista lasketaan yhden kalibrointiruudun koko pikseleinä. Lasersäteen koko pystytään määrittämään, kun tiedetään, kuinka monesta pikselistä säde koostuu ja mitä yhden pikselin koko vastaa luonnossa.



Kuva 5.3: 405 nm lasersäteen profiili.

Kaikista käytetyistä lasersäteistä otettiin sädekameralla kuva säteen profiilin, koon ja säteiden päällekkäisyyden määrittämiseksi. Säteiden profiilit on esitettyinä kuvissa 5.2, 5.1 ja 5.3. Näyteputken keskellä säteiden koot on esitettyinä taulukossa 5.1. Säteiden koko on määritetty säteen kohdasta, jossa säteen maksimi-intensiteetti on pienentynyt arvoon $1/e$.

Fragmentoivan laserpulssin pinta-energiaa määritettäessä oletettiin energian jakautuvan tasaisesti koko lasersäteiden alueelle. Kun tiedetään energia ja säteen koko saadaan laskettua säteen energia pinta-alaa kohden. Säteiden koko ja fragmentoivien laserpulssien pinta-energiat määritettiin jokaisessa mittauksessa erikseen, sillä niitä

Taulukko 5.1: Käytettyjen lasereiden säteiden halkaisijat x- ja y-suunnassa. Säteen koko on määritetty kohdasta, jossa säteen intensiteetti on $(1/e)I_{max}$.

Laserin aallonpituus (nm)	Säteen halkaisija (mm)	
	x-suunnassa	y-suunnassa
355	4,88	5,39
266	2,29	2,54
405	1,56	1,40

tarvittiin muiden tulosten laskentaan. Otettujen kuvien perusteella pystyttiin myös toteamaan lasersäteiden yhdensuuntaisuus ja päällekkäisyys näytetilassa.

5.2 Pb* absorptiovaikutusala lyijyn absorptioviivasta

Lyijyn absorptiopiikin tarkka aallonpituus ja virittyneen lyijyatomien absorptiovaikutusala määritettiin mittaamalla koetinlaserin signaalin voimakkuutta eri aallonpituuksilla. Pumppulasereiden tehot pidettiin vakioina, samoin kuin näyteputken lämpötila uunissa. Mittaukset toteutettiin säätämällä koetinlaserin aallonpituutta n. 30 pm matkalta ennen ja jälkeen oletetun absorptiopiikin keskusaallonpituuden ohi. Signaali määritettiin 100 pulssin keskiarvosta. Molempien pumppulasereiden energiat, sekä koetinlaserin aallonpituus kussakin mittauksessa otettiin ylös tulosten tarkastelua varten. Mittaukset lyijyn absorptiovaikutusosalalle suoritettiin sekä pelkässä typpi-ilmakehässä, sekä siten, että läsnä oli noin 4% happea.

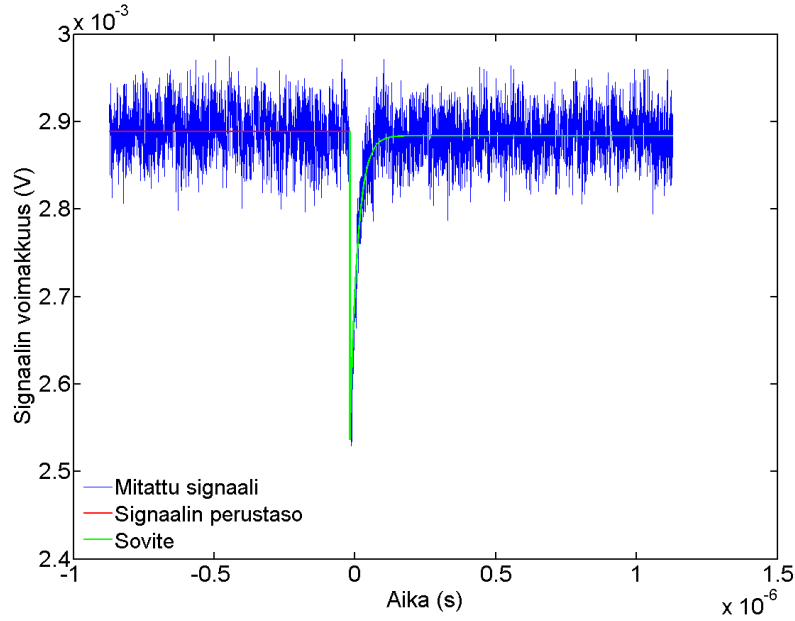
Mitatuista signaaleista määritettiin absorptiovoimakkuutta kuvaava αL kullekin mittaukselle tekemällä mitattuun dataan sovite, ja saadut tulokset piirrettiin koetinlaserin aallonpituuden funktiona. Mittausdataan tehty sovite on muotoa

$$y = y_0 * \exp(-\alpha L * \exp(-x/\tau)) + C, \quad (5.1)$$

missä y_0 kuvaa mitatun signaalin perustasoa, termi $\exp(-x/\tau)$ kuvaa ilmiön nopeutta ja C on vakio. Kuvassa 5.4 on esitettyinä mittausdata ja siihen tehty sovite. Mitattuun signaalin tehdyn soviteen perusteella saatiin laskettua absorptiovoimakkuutta kuvaava αL , joka saatiin siis signaalin minimiarvon ja signaalin perustason välisen suhteen negatiivisesta luonnollisesta logaritmistä

$$\alpha L = -\ln\left(\frac{y}{y_0}\right). \quad (5.2)$$

Kun mittauksille on määritetty absorptiovoimakkuutta kuvaava αL , voidaan tarkastella sen käyttäytymistä koetinlaserin aallonpituuden funktiona. Tämä kuvaa virittyneen lyijyatomien absorptioviivaa aallonpituuden funktiona. Saatuun dataan voidaan sovittaa Voigt-profilii. Voigt-profilii kuvaa lyijyn absorptioviivan le-



Kuva 5.4: Oskilloskoopilla tallennettu signaali ja siihen tehty sovite. Signaali on 4 % happipitoisuudessa tehdystä mittauksesta, jossa koetinlaserin aallonpituus on 405,7915 nm.

venemistä painelevenemän seurauksena. Koska Voigt-profiili on konvoluutio Lorentz ja Doppler viivanprofileista, dataan sovitettiin ensin Lorentz-profiili, ja määritettiin sen puoliarvonleveys määritettiin FWHM-kohdasta.

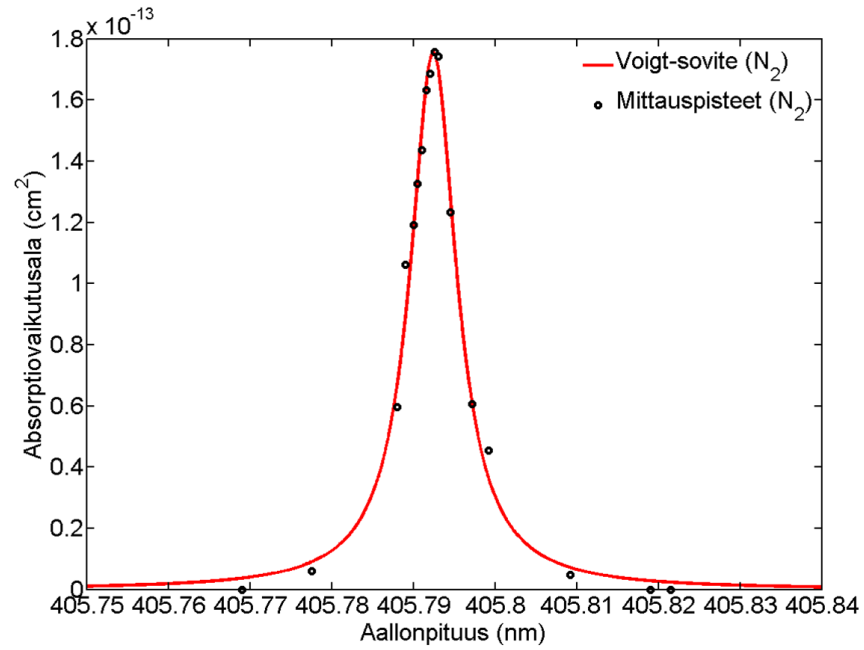
Doppler-profiilin puoliarvonleveys mittausta vastaavassa lämpötilassa laskettiin käyttäen kaavaa

$$\Delta\tilde{\nu}_D = \sqrt{\frac{8kT\log(2)}{m * m_u * c^2}} * \tilde{\nu}_0, \quad (5.3)$$

missä T on lämpötila (K), k on Boltzmannin vakio (J/K), c on valonnopeus tyhjiössä (m/s), m on absorptioivan atomin massa (u), m_u on atomimassavakio (kg) ja ν_0 on Lorentz-sovitteen määräämän profiilin keskusaaltoluku (1/cm). Laskuissa lyijyatomin massalle ja atomimassavakiolle käytetyt arvot ovat $m_{Pb} = 207,2$ u, $m_u = 1,7705402 * 10^{-27}$ kg. [49, s. 738-742]

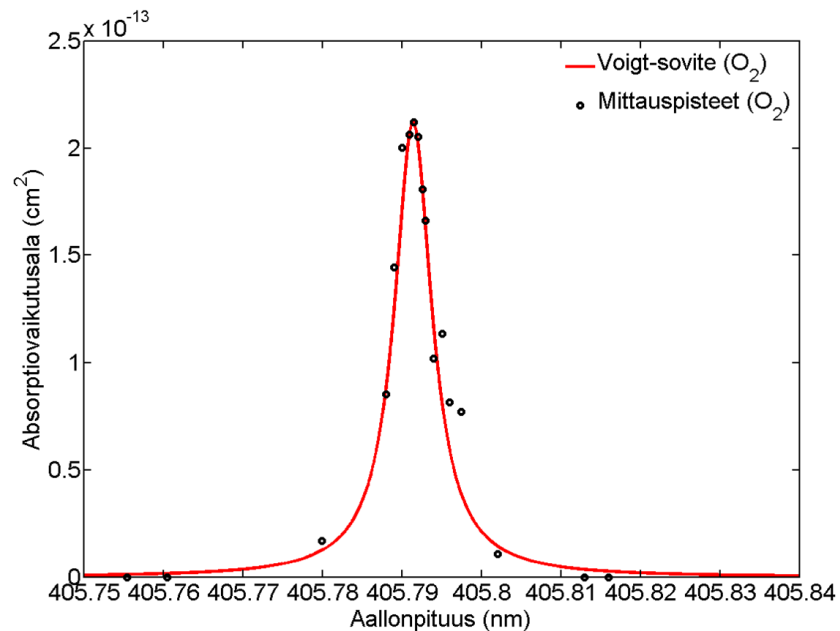
Selvitettyjen Lorentz- ja Doppler-profiilien puoliarvonleveyksien avulla ja käyttäen Jaakko Tarhasaaren diplomityönä tekemää Matlab-koodia [50] pystyttiin määrittämään virittyneen lyijyatomin absorptiovaikutusala. Kuvissa 5.5 ja 5.6 on esitettyinä määritetyt absorptiovaikutusalat virittyneelle lyijyatomille pelkässä typpi-ilmakehässä sekä 4% happea sisältäneessä ilmakehässä.

Tehtyjen mittausten perusteella lyijyn absorptioviivan keskusaallonpituudeksi saatiin 405,7924 nm pelkkää typpeä sisältävässä ilmakehässä ja 405,7914 nm 4% happea sisältävissä ilmakehässä. Saadut tulokset ovat hyvin lähellä aikaisempia mitta-



Kuva 5.5: Virittyneen lyijyatomin Pb* absorptiovaikutusala σ (cm^2) aallonpituuden λ (nm) funktiona pelkässä typpi-ilmakehässä suoritetuissa mittauksissa.

tuloksia [15]. Absorptiovaikutuslaksi lyijyatomille saatiin mittausten perusteella $1,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. Tämä on suuruusluokkaa, joka vastaa atomin absorptiovaikutusala, ja siksi saatua tulosta voidaan pitää luotettavana.



Kuva 5.6: Virittyneen lyijyatomin Pb* absorptiovaikutusala σ (cm^2) aallonpituuden λ (nm) funktiona 4% happea sisältäneessä ilmakehässä suoritetuissa mittauksissa.

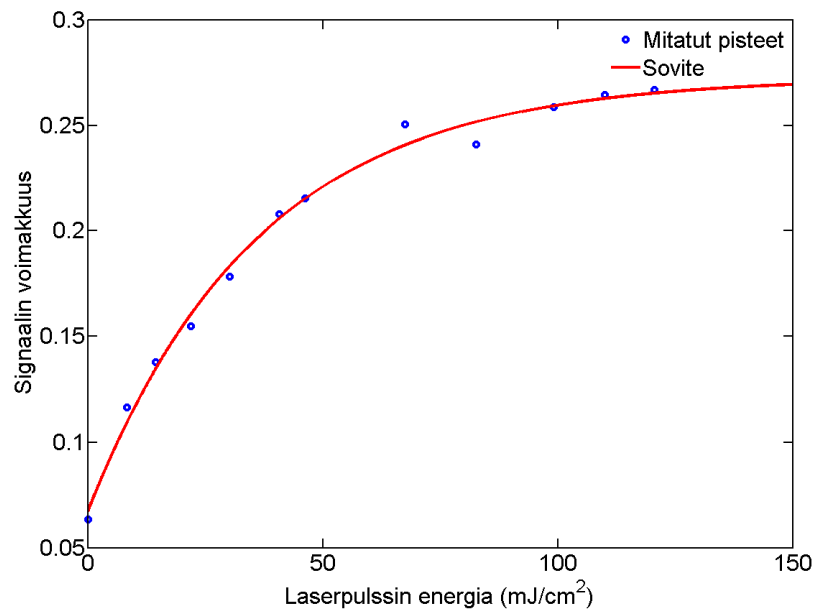
5.3 PbCl₂ absorptiovaikutusala saturaatiomittauksista

Lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusala määritettiin mittaamalla koetinlaserin absorptiovoimakkuutta ensimmäisen fragmentoivan laserin (355 nm) pulssienergian funktiona. Tällöin absorptiovoimakkuus lähtee satureitumaan fragmentointilaserin pulssienergian noustessa tarpeeksi suureksi (n. 20 mJ). Saturaatiomittaukset suoritettiin mittausseläitteistolla pitäen koetinlaserin aallonpituus vakiona aiemmin määritetyn lyijyn absorptiovoimakkuuden keskusaallonpituuden kohdalla ja säätämällä ensimmäisen fragmentoivan pulssilaserin energiaa kunnes saavutettiin koetinlaserin absorptiovoimakkuuden satureituminen. Toisen fragmentoivan pulssilaserin energia pidettiin mittausten ajan vakiona.

Absorptiovoimakkuutta kuvaava αL mitatuista signaaleista saatiin sovittamalla niihin yhtälön 5.1 mukainen sovite, ja määrittämällä signaalin minimin ja perustason välisen suhteen negatiivinen luonnollinen logaritmi. Tämän jälkeen absorptiovoimakkuutta kuvaava αL esitettiin fragmentoivan laserpulssin energian funktiona. Tähän dataan sovitettiin absorptiovoimakkuuden satureitumista kuvaavan yhtälön 2.41 mukainen sovite

$$y = N \left(1 - e^{-\frac{x}{A} \frac{\sigma}{h\nu}} \right) + C \quad (5.4)$$

Sovitteesta saadaan tällöin suoraan arvo lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusalueelle



Kuva 5.7: PbCl₂ tarkkailevan koetinlaserin mittaussignaalin voimakkuus ensimmäisen fragmentoivan laserin (355 nm) pulssienergian funktiona.

σ_{PbCl_2} . Sovitteessa mukana oleva vakio C kuvaa sitä, että koetinlaserin valoa absorboituu näytteeseen hieman myös silloin, kun 355 nm aallonpituudella fragmentoitavan laserpulssin pääsy näytteeseen estetään. Tämä kertoo lähinnä siitä, että näyte sisältää myös pieniä määriä lyijy(I)kloridia, joka havaitaan pelkän 266 nm aallonpituudella fragmentoitavan laserpulssin avulla.

Mittaustuloksiin tehdyn sovitteen perusteella lyijy(II)kloridin absorptiovaikutusalalle saadaan arvoksi $\sigma_{PbCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$. Tämä arvo vastaa suuruusluokaltaan muiden metallikloridien, esimerkiksi elohopea(II)kloridin $HgCl_2$ [51], absorptiovaikutusaloja, joten tästä syystä saatu tulos on johdonmukainen ja sitä voidaan pitää oikeana.

5.4 PbCl absorptiovaikutusalan määrittäminen

Lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusala määrittäminen tehtiin muiden määritettyjen vakioiden ja mittausten avulla.

Pitoisuuden määrittämistä varten mitattiin näytetilavuuden läpi menevän UV-valon spektri huoneenlämmössä. Näin saatiin vertailuspektri tilanteessa, jossa putkessa ei vielä ollut yhtään lyijy(II)kloridia. UV-spektri mitattiin myös uunin lämpötilan ollessa 483 astetta, jolloin lyijy(II)kloridipitoisuuden uunissa tulisi olla noin 200 ppm. Tasapainopitoisuus on laskettu käyttäen kaupallista ohjelmistoa (HSC 5.1, Outotec Oy). Mittauslämpötilassa määritetyn UV-spektrin perusteella saatiin määritettyä absorbanssi aallonpituudella 355 nm, eli pystyttiin määrittämään lyijy(II)kloridin määrä näytetilassa.

Mittauslämpötilassa määritettiin lisäksi koetinlaserin absorption voimakkuus näyteputkesta, sekä käytettyjen fragmentointisäteiden energiat, pinta-alat ja aallonpituuudet. Näiden määritettyjen tietojen avulla yhtälöstä 2.62 tiedetään kaikki paitsi tuo lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusala, ja se voidaan laskea.

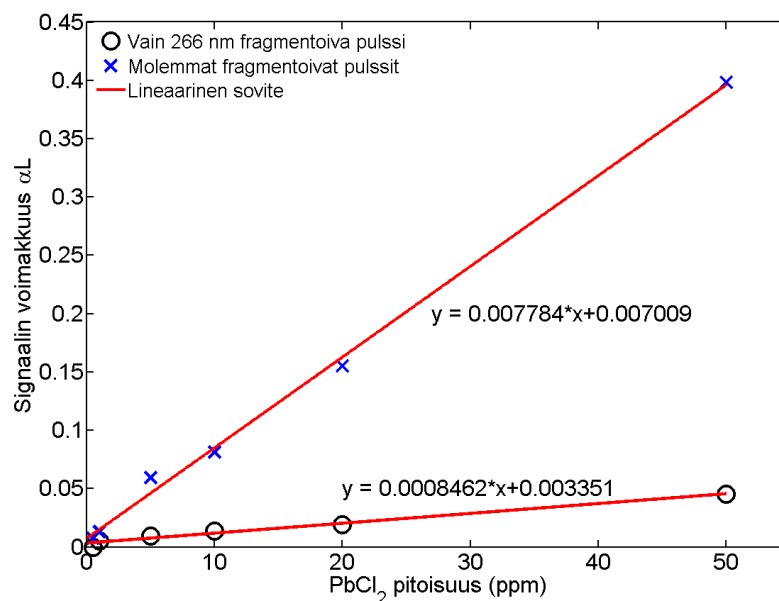
Mitatusta UV-spektristä saadaan absorbanssiksi aallonpituudella 355 nm 0,1112. Koetinlaserille mitatun absorption voimakkuus on 0,09, lasersäteen pinta-ala on $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, ja energiat fragmentoiville pulsseille ovat 355 nm laserille 0,4 mJ ja 266 nm laserille 20 uJ. Mittauksia suoritettaessa paine oli 101325 Pa, ja putken pituus oli 50 cm. Aikaisempien tulosten perusteella absorptiovaikutusalat virittyneelle lyijyatomille ja lyijy(II)kloridille ovat $\sigma_{Pb^*} = 1,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ja $\sigma_{PbCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$.

Tulokseksi saatiin lyijy(I)kloridin absorptiovaikutusalalle $\sigma_{PbCl} = 2,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$. Tämä on hieman oletettua pienempi tulos, mutta suuruusluokaltaan se vastaa muiden vastaavien molekyylien absorptiovaikutusaloja.

5.5 Signaalin voimakkuus lyijy(II)kloridin pitoisuuden funktiona

Näytetilassa kaasufaasissa olevan havaittavan aineen pitoisuus riippuu uunin lämpötilasta. Mitattavan signaalin voimakkuuden riippuvuus lyijy(II)kloridin pitoisuudesta haluttiin osoittaa mittauksella, jossa koetinlaserin absorptio voimakkuutta näytteeseen mitattiin eri lämpötiloissa.

Mittaukset suoritettiin lämmittämällä uuni tiettyyn lämpötilaan ja mittaamalla signaali tässä lämpötilassa. Korkeammassa lämpötiloissa kiinteää näytettä höyrystyy enemmän, eli sitä on suurempi pitoisuus kaasufaasissa. Koetinlaserin absorptio voimakkuus mitattiin sekä molempien fragmentoivien laserpulssien kanssa, sekä siten, että 355 nm aallonpituudella lyijy(II)kloridia fragmentoivan laserpulssin pääsy näytteeseen estetään. Tällöin voitiin havainnoida myös sitä, kuinka voimakas signaali saadaan pelkästään 266 nm aallonpituudella fragmentoivan laserpulssin avulla. Pelkän 266 nm aallonpituudella fragmentoivan laserin käyttö aikaansaa signaalin vain hapettomissa olosuhteissa, joten mittaukset suoritettiin pelkässä typpi-ilmakehässä.



Kuva 5.8: Lyijy(II)kloridin pitoisuutta mittaavan signaalin voimakkuus kasvaa lämpötilan kasvaessa, ja on voimakkaampi molempien fragmentoivien lasereiden ollessa käytössä.

Saadut tulokset on esitettyä kuvassa 5.8. Saadut tulokset osoittavat, että pitoisuuden kasvaessa, myös absorptio voimakkuus kasvaa lineaarisesti. Mittaustuloksista huomataan myös se, että molempien fragmentoivien pulssien käyttö lisää huomattavasti signaalin voimakkuutta ja näin myös parantaa mittaustarkkuutta. 355 nm pulssin vahvistuskerroin havaittavaan signaaliin on 9,2 typpioloissa.

5.6 PbCl₂:n havaintorajan määrittäminen

Lyijy(II)kloridille määritetään myös havaintoraja. Havaintoraja kertoo teoreettisen arvion siitä, kuinka pieni pitoisuus lyijy(II)kloridia mittaustekniikalla pystytään kaasuvaasista havaitsemaan ja mittaamaan. Havaintoraja määritetään laskemalla käyttäen yhtälöä 2.62.

Havaintorajan määrittämiseen käytetyt arvot:

$$\lambda_{p1} = 355 \text{ nm},$$

$$\lambda_{p2} = 266 \text{ nm},$$

$$E_{0p1} = 20 \text{ mJ},$$

$$E_{0p2} = 50 \text{ uJ},$$

$$A_{p1} = A_{p2} = 1 * 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\sigma_{PbCl_2} = 1,5 * 10^{-21} \text{ m}^2$$

$$\sigma_{PbCl} = 2,3 * 10^{-22} \text{ m}^2$$

$$\sigma_{Pb^*} = 1,9 * 10^{-16} \text{ m}^2$$

$$\frac{I_k}{I_{k0}} = 0,99$$

$$T = 700 \text{ K}$$

$$p = 101325 \text{ Pa}$$

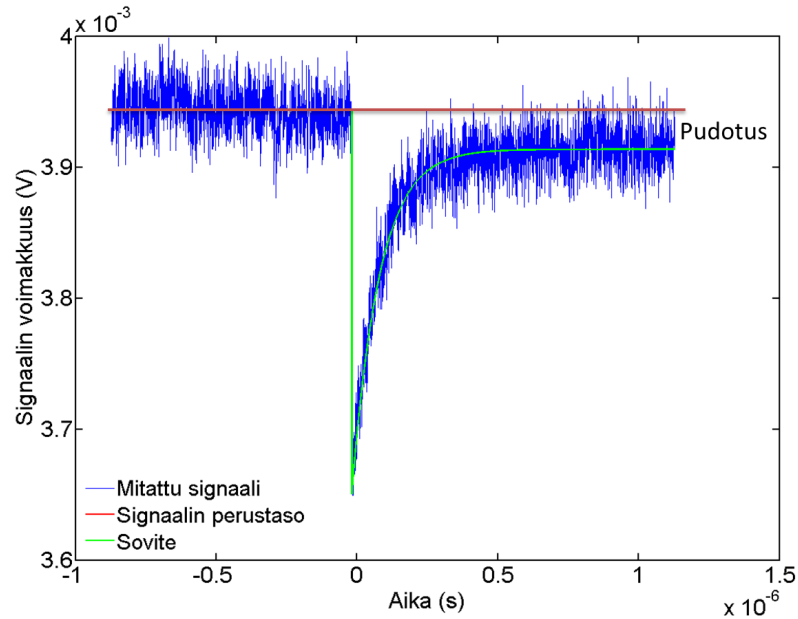
$$L = 1 \text{ m}$$

Havaintorajan laskemiseen käytetyt arvot vastaavat tilannetta, joka vallitsee oikeassa mittausympäristössä. Mittaustekniikan havaintorajaksi lyijy(II)kloridin pitoisuudelle saatiin 60 ppb. Määritetty havaintoraja tarkoittaa sitä, että mittaustekniikan avulla pystytään mittaamaan lyijy(II)kloridin pitoisuus laitosolosuhteissa vaadittavalla tarkkuudella.

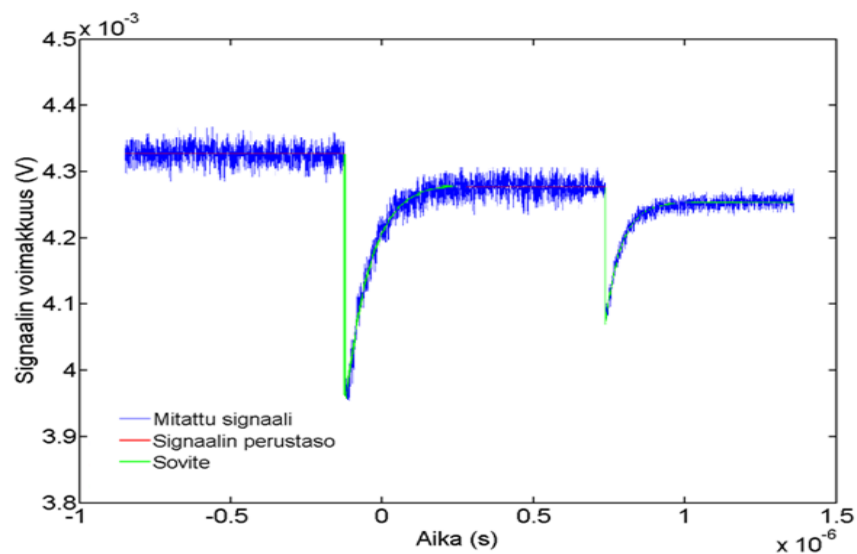
5.7 Mittausten yhteydessä tehtyjä havaintoja

Työssä suoritettujen mittausten aikana huomattiin muutamia ennalta odottamattomia ilmiöitä. Näitä ilmiöitä ei tämän työn aikataulun puitteissa ollut mahdollista tarkastella lähemmin, mutta niiden katsottiin olevan merkityksellisiä tulevien mittaustekniikojen kannalta. Ensimmäinen asia, joka huomattiin oli se, että lämpötilan ollessa yli 430 astetta, mitattavan koetinlaserin signaalin intensiteetti ei palautunut eksponentiaalisesti lähtötasolleen fragmentoitvien laserpulssien jälkeen. Tilannetta on havainnollistettu kuvassa 5.9. Tätä ilmiötä ei havaittu, kun näytetilassa oli läsnä happea.

Havaittu ilmiö aiheutuu todennäköisesti fragmentoinnissa syntyneiden virittyneiden lyijyatomien reagoidessa näytetilassa, jolloin tilaan muodostuu yhdistettä, joka absorboi koetinlaserin valoa. Lisäksi mittausten yhteydessä havaittiin, että kun 355 nm aallonpituudella fragmentoituva laserpulssi tuli näytteeseen vasta 266 nm aallonpituudella fragmentoitavan laserpulssin jälkeen, nähtiin toinen mittaussignaali. Tätä



Kuva 5.9: Mitattaessa pelkkää tyypeä sisältävässä ilmakehässä huomattiin, että virittyntä lyijyatomia mittaavan koetinlaserin signaali ei palautunut takaisin perustasolle.



Kuva 5.10: Kun 355 nm aallonpituudella fragmentoiva laserpulssti ammuttiin vasta 266 nm aallonpituudella fragmentoivan pulssin jälkeen havaittiin toinen signaali.

tilannetta on havainnollistettu kuvassa 5.10. Pelkän 355 nm aallonpituudella fragmentoivan laserpulsstin käyttäminen ei saa aikaan mitaussignaalia lyijyn koetinlaserin absorptiota mitatessa. Tässä ilmiössä on todennäköisesti kyse siitä, että 266 nm laserpulsstin jälkeen näytetilaan syntyy jotain lyijy-yhdistettä, joka pystytään rikkomaan 355 nm pulssilla siten, että edelleen saadaan aikaan jokin yhdiste tai atomi,

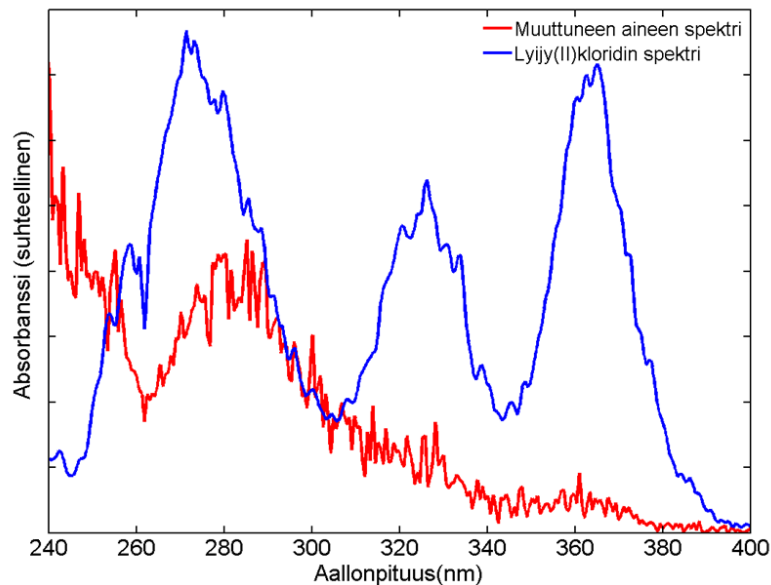
joka absorboi valoa käytetyn lyijyn koetinlaserin aallonpituudella.

Toinen mielenkiintoinen ilmiö havaittiin, kun mittauksissa siirryttiin käyttämään erillisiä mittalaivoja näytteen viemiseen näytetilaan. Aiemmin näyte oli asetettu suoraan lasisen näyteputken pohjalla. Havaittiin, että mittalaivassa oleva lyijy(II)kloridi muuttui joksikin toiseksi yhdisteeksi, ilmeisesti reagoidessaan mittalaivan pinnoitemateriaalin kanssa tai pinnoitteen toimiessa katalyyttinä kemialliselle reaktiolle. Yhdisteen muuttuminen havaittiin jauhemaisen näytteen värin vaihtumisena valkoisesta keltaiseksi ja edelleen harmaaksi (katso kuva 5.11).



Kuva 5.11: Käytettäessä keraamista laivaa lyijy(II)kloridinäytteen asettamiseen näytetilaan, huomattiin näytteen reagoivan joksikin toiseksi yhdisteeksi. Tämä pystyttiin havaitsemaan näytteen värin muutoksesta.

Näyteaineen muuttuminen toiseksi yhdisteeksi pystyttiin havaitsemaan myös näytteestä mitatuista absorptiospektreistä, jotka on esitettyinä kuvassa 5.12.



Kuva 5.12: Tutkittavan lyijy(II)kloridin (480 °C) sekä tuntemattoman aineen absorptiospektri (450 °C). Lyijy(II)kloridi ilmeisesti reagoi keraamisen astian pinnoitteen kanssa muuttuen toiseksi aineeksi, jonka absorptiospektri poikkeaa lyijy(II)kloridin spektristä.

Tämän diplomityön aikataulun puitteissa ei ollut mahdollista perehtyä tarkemmin näihin havaittuihin ilmiöihin. Nämä ennalta odottamattomat ilmiöt osoittavat, että lyijy(II)kloridin käyttäytyminen fragmentoinnin jälkeen pelkkää tyypeä sisältävissä olosuhteissa vaatii lisää perehtymistä, jotta havaitut ilmiöt pystytään selittämään. Laitosolosuhteissa mittauksissa on läsnä happea, joten havaitut ilmiöt eivät aiheuta ongelmia tekniikan käytössä laitoksissa. Havaittujen ilmiöiden syiden selvittäminen antaisi paremman kuvan tekniikan käytöstä lyijy(II)kloridin pitoisuuden mittaamiseen. Lisäksi käytettyjen mittalaivojen aikaansaama näytteineen muuttuminen toiseksi yhdisteeksi on tarkemman perehtymisen arvoinen asia. Tuntemattoman aineen kanssa työskentely aiheuttaa tarpeettomia riskejä työturvallisuutta ajatellen ja lisäksi yhdisteen muuttuminen toiseksi vääristää mittaustuloksia.

6. YHTEENVETO

Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen vaihtoehtoisilla energianlähteillä kohdistaa suuria paineita energiantuotantoon. Biopolttoaineiden käytön yleistyessä niiden sisältämien metalli- ja raskasmetalliyhdisteiden aiheuttamiin ongelmiin energiantuotannon prosessin eri vaiheissa täytyy kiinnittää yhä enemmän huomiota. Jätteenpolton prosessoinnissa lyijy(II)kloridi eli $PbCl_2$ aiheuttaa mittavia korroosio-ongelmia polttolaitoksissa, joiden ehkäisemiseksi tulisi pystyä seuraamaan ja kontrolloimaan lyijy(II)kloridin määrää polttokaasuseoksessa. Tätä varten tarvitaan menetelmä, jolla pitoisuus voidaan mitata tarkasti, jolloin havattua lyijy(II)kloridin liian suurta pitoisuutta voitaisiin yrittää laskea polttoainetta muuttamalla tai lisäaineita syöttämällä.

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston optiikan laboratoriossa osana CLEEN Oy:n MMEA-tutkimusohjelmaa. Ohjelman tarkoituksena on kehittää mittaamenetelmiä alkali- ja raskasmetallihalidien tutkimiseen. Tässä diplomityössä perehdyttiin lyijy(II)kloridin fotofragmentaatioon ja syntyvien fragmenttien havainnointiin perustuvaan mittaamenetelmään ja suoritettiin mittaustaitteiston kalibrointi lyijy(II)kloridin pitoisuutta määrittäviin mittauksiin. Mittaustaitteiston kalibrointi on tärkeää, jotta laitteistosta saadaan tehtyä voimalaitoskäyttöön soveltuva. Lisäksi tässä diplomityössä selvitettiin vaihtoehtoisia valonlähteitä käytettäväksi osana mittaustaitteistoa voimalaitoksissa.

Diplomityössä tehty laitteiston kalibrointi koostui ennalta tuntemattomien lyijy(II)kloridin fragmentaatioon liittyvien absorptiovaikutusalojen kokeellisesta määrittämisestä. Absorptiovaikutusalat määritettiin lyijy(II)kloridille, virittyneelle lyijyatomille, ja fragmentointiprosessissa syntyvälle välituotteelle lyijy(I)kloridille. Kokeellisesti määritetyille absorptiovaikutusaloille saatiin arvoiksi $\sigma_{PbCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-21} \text{m}^2$, $\sigma_{PbCl} = 1,3 \cdot 10^{-24} \text{m}^2$ ja $\sigma_{Pb^*} = 1,9 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$. Lisäksi saatiin havaintorajaksi lyijy(II)kloridipitoisuudelle 60 ppb, joka on riittävä tarkkuus, jotta menetelmää voidaan käyttää laitosolosuhteissa.

Työssä kartoitetuista vaihtoehtoisista valonlähteistä löytyi korvaava vaihtoehto aiemmin käytössä olleelle lyijyn koetinlaserille sekä 355 nm aallonpituudella fragmentoivalle laserille. Uusi koetinlaser on aallonpituudeltaan stabiilimpi ja eikä ole niin altis häiriöille kuin edellinen koetinlaser. Lisäksi uusi koetinlaser on kooltaan kompakti, ja siksi parempi vaihtoehto mukana liikuteltavaan mittaustaitteistoon.

Uusi fragmentointilaser on toiminnaltaan, tehoiltaan ja säteenlaadultaan sellainen, että sen ottaminen osaksi mittauslaitteistoa on perusteltua. Laser on myös kooltaan sellainen, että sitä pystyy pienellä vaivalla kuljettamaan mukana. Lisäksi vaikka tässä työssä tarkastelussa ja kokeilussa ollut xenon-välähdyslamppu ei tuottanutkaan tarpeellista määrää energiaa, jotta sitä olisi voitu käyttää osana prototyyppiä, saatiin mittauksista kuitenkin selville, että tällaisen lampun käyttö on mahdollista, mikäli tarpeeksi tehokas lamppu löytyy.

Tässä diplomityössä tehtyjen mittausten ja niistä saatujen tulosten perusteella pystyttiin kalibroimaan fotofragmentaatioon perustuva mittaustekniikka lyijy(II)kloridin pitoisuuden määrittämiseksi kaasufaasista. Lisäksi työssä kartoitettujen valonlähteiden joukosta löytyi sellaiset vaihtoehdot, jotka ovat liikuteltavia ja kestävätkäytön polttolaitosolosuhteissa. Työssä tehtiin mittausten yhteydessä myös mielenkiintoisia havaintoja liittyen fragmentoidessa syntyneen virittyneen lyijyatomin reaktioihin, ja näiden ilmiöiden syntyyn ja seurauksiin on syytä kiinnittää huomiota. Saatujen tulosten pohjalta pystytään kuitenkin sanomaan, että lyijy(II)kloridin pitoisuuden mittaaminen tarkasti kaasufaasista on mahdollista, ja laituskäyttöön soveltuvaa mittauslaitteistoa pystytään suunnittelemaan tehtyjen uusien valonlähdehankintojen ympärille.

LÄHTEET

- [1] European Comission. *National Renewable Energy Action Plans. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council*, 23.4.2009. Saatavissa suomeksi osoitteessa: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:FI:PDF> [viitattu 14.5.2013].
- [2] Tiina Koljonen, Juha Forsström, Veikko Kekkonen, Göran Koreneff, Maija Ruska, Lassi Similä, Katri Pahkala, Laura Solanko. *Suomalaisen energiategollisuuden kilpailukyky ilmastopolitiikan muuttuessa*. 2009. Saatavissa osoitteessa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2009/T2487.pdf> [viitattu 15.5.2013].
- [3] Jukka Hoffrén. *Öljyn aikakausi pian ohi. Futura 25 (2006): 4*, 2006. Saatavissa osoitteessa: http://koti.mbnet.fi/~jukkah/futura_4_2006_JH.pdf [viitattu 16.5.2013].
- [4] Dorota Bankiewicz, *et al.*. *Corrosion behaviour of boiler tube materials during combustion of fuels containing Zn and Pb*. 2012. Saatavissa osoitteessa: http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/77050/bankiewicz_dorota.pdf?sequence=2 [viitattu 15.5.2013].
- [5] J. E. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton. *Ultraviolet Absorption of Alkali Halides. Phys. Rev.*, Dec 1959. volume 116:pages 1099–1105. Saatavissa osoitteessa: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.1099>.
- [6] Christer Forsberg, Markus Brostrom, Rainer Backman, Elin Edvardsson, Shariar Badiie, Magnus Berg, Hakan Kassman. *Principle, calibration, and application of the in situ alkali chloride monitor. Review of Scientific Instruments*, 2009. volume 80(2):pages 023104–023104.
- [7] J.B. Simeonsson, R.C. Sausa. *Laser photofragmentation/fragment detection techniques for chemical analysis of the gas phase. TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1998. volume 17(8):pages 542–550. Saatavissa osoitteessa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993698000557> [viitattu 5.6.2013].
- [8] Reinhard Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, 1993.
- [9] Rosario C. Sausa, Vaidhianat Swayambunathan, Gurbax Singh. *Detection of Energetic Materials by Laser Photofragmentation/Fragment Detection and Pyrolysis/Laser-Induced Fluorescence*. Technical report, DTIC Document,

2001. Saatavissa osoitteessa: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA387435> [viitattu 16.4.2013].
- [10] Tapio Sorvajärvi, Jaakko Saarela, Juha Toivonen. *Optical detection of potassium chloride vapor using collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy*. *Optics Letters*, 2012. volume 37(19):pages 4011–4013.
- [11] Tapio Sorvajärvi, et al.. *In-Situ Measurement Technique for Simultaneous Detection of K, KCl and KOH Vapors Released During Combustion of Solid Biomass Fuel in Single Particle Reactor*. 2013.
- [12] Zhang Daozhong, Cheng Bingying, Zhang Jie, Wang Lihua. *Ultraviolet stimulated emission in photodissociated lead*. *Optical and quantum electronics*, 1988. volume 20(1):pages 26–29.
- [13] Roy E McClean, John W Simons. *Production and decay of ground-state gaseous lead from the 308-nm photodissociation of gaseous lead diiodide*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991. volume 95(24):pages 9853–9859.
- [14] Roy E McClean, John W Simons, Richard C Oldenberg. *Production and Decay of PbI (g) from the 308-nm Photodissociation of PbI₂ (g)*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994. volume 98(7):pages 1864–1867.
- [15] Jaakko Sarin. *Kaksivaiheiseen fotofragmentointiin perustuvan mittaustekniikan kokeellinen todentaminen ja mittausherkkyyden määrittäminen lyijy(II)kloridille*. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, 2013.
- [16] Wikipedia. *Tiedosto:EM spectrum fi.svg*. Svg-tiedosto [Internet] (päivätty 13.2.2011). Saatavissa osoitteessa: https://fi.wikipedia.org/wiki/Tiedosto:EM_spectrum_fi.svg [viitattu 25.5.2013].
- [17] Michael J. Hollas. *Moderns Spectroscopy*. John Wiley et Sons, 4th edition, 2004.
- [18] Eugene Hecht. *Optics*. Addison Wesley, fourth edition, 2002.
- [19] K. Kalliorinne, A. Kankaanperä, K. Kivinen, S. Liukkonen. *Fysikaalinen Kemia 1 Kvanttikemia ja spektroskopia*. Kirjayhtymä, 1988.
- [20] Orazio Svelto. *Principles of Lasers*. Springer, fifth edition, 2010.
- [21] Bahaa E.A. Saleh, Malvin Carl Teich. *Fundamentals of photonics*. John Wiley et Sons Inc, 1991.

- [22] M. Ikeda, S. Uchida. *Blue-Violet Laser Diodes Suitable for Blu-ray Disk. physica status solidi (a)*, 2002. volume 194(2):pages 407–413.
- [23] Rodney MD Perkins. *Lasers in medicine. Lasers Invention to Application*, 1987. pages 101–110.
- [24] Rüdiger Paschotta. *RP Photonics Encyclopedia: External-cavity Diode Lasers*, 30.5.2013. Saatavissa osoitteessa: http://www.rp-photonics.com/external_cavity_diode_lasers.html [viitattu 2.6.2013].
- [25] P.S. Sindhu. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New Age International (P) Limited Publishers, 2006.
- [26] Markus Böttcher. *Line Broadening Mechanisms*, 2012. Pdf-dokumentti [Internet]. Saatavissa osoitteessa: http://www.phy.ohiou.edu/~mboett/astro401_fall12/broadening.pdf.
- [27] Seppo Alanko. *Luentomoniste Infrapunaspektroskopia*, 2003. Pdf-dokumentti [Internet]. Saatavissa osoitteessa: http://physics.oulu.fi/fysiikka/oj/761662S/2006/Luennot/Luku_01.pdf [viitattu 14.3.2013].
- [28] R Samuel. *The dissociation spectra of covalent polyatomic molecules. Reviews of Modern Physics*, 1946. volume 18(1):page 103.
- [29] Tapio Sorvajärvi, Juha Toivonen. *Principles and characterization of collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy. Applied Physics B: Lasers and Optics*, Manuscript submitted.
- [30] Tapio Sorvajärvi. *Kaavanjohto. Keskustelua kaavanjohdosta*, 2012.
- [31] EKSLPA. *NT340 Series Tunable Wavelength Laser*. Pdf-dokumentti [Internet]. Saatavissa osoitteessa: <http://www.ekspla.com/wp-content/uploads/2011/05/nt340-series-tunable-wavelength-lasers.pdf> [viitattu 5.5.2013].
- [32] CryLas GmbH. *Crystal Laser Systems FQSS 266-200*. CryLas GmbH Website. Saatavissa osoitteessa: http://www.crylas.de/productsheets/FQSS_266-200.pdf [viitattu 5.6.2013].
- [33] Toptica Photonics. *Technical Drawings DL 100*. Toptica Photonics Website. Saatavissa osoitteessa: http://www.toptica.com/uploads/media/toptica_TD_DL_100.pdf [viitattu 5.6.2013].
- [34] Burleigh Instruments Inc. *WA-1500 / WA-1000 Wavemeter (R) Laser Wavelength Meters*. Pdf-dokumentti [Internet]. Saatavissa osoitteessa: <http://www.lasershs.com/Downloads/WA1500.pdf> [viitattu 6.5.2013].

- [35] Thorlabs. *DET10A/M - Si Detector, 200-1100 nm, 1 ns Rise Time, 0.8 mm², Metric*. Thorlabs Website. Saatavissa osoitteessa: <http://thorlabs.com/thorProduct.cfm?partNumber=DET10A/M> [viitattu 4.6.2013].
- [36] Teledyne LeCroy. *Pruducts Oscilloscopes MSO 44MXs-B*. Teledyne LeCroy Website. Saatavissa osoitteessa: <http://teledynelecroy.com/oscilloscope/oscilloscopemodel.aspx?modelid=4681&capid=102&mid=504> [viitattu 10.6.2013].
- [37] Ophir. *Laser Energy Sensors*. Saatavissa osoitteessa <http://www.ophiropt.com/laser-measurement-instruments/laser-power-energy-meters/products/energy-sensors> [viitattu 17.6.2013].
- [38] Ophir. *Pulsar*. Saatavissa osoitteessa: <http://www.ophiropt.com/laser-measurement-instruments/laser-power-energy-meters/products/pc-interface/pulsar> [viitattu 17.6.2013].
- [39] Avantes. *Avaligth-DHS Deuterium-Helogen Ligth Sources*. Saatavissa osoitteessa: <http://www.avantes.com/Chemistry/AvaLight-DH-S-Deuterium-Halogen-Light-Sources/Detailed-product-flyer.html> [viitattu 15.6.2013].
- [40] Avantes. *Star Line Spectrometers*. Saatavissa osoitteessa : <http://www.avantes.com/UV-/-VIS-Spectrometers/View-all-products.html> [viitattu 15.6.2013].
- [41] Tommi Lehtinen. *Välähdyslamppuherätteisen fotoakustisen spektroskopian soveltuvuus teolliseen savukaasuanalyysiin*. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Diplomityö, 1996.
- [42] Gregory J. Steckman, Wenhai Liu, René Platz, Dominic Schroeder, Christophe Moser, Frank Havermeier. *Volume holographic grating wavelength stabilized laser diodes. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 2007. volume 13(3):pages 672–678.
- [43] Toptica Photonics AG. *ColdPack TO-3 Adapter with integrated Thermoelectric Cooler Manual*, 2008.
- [44] Quantel. *Ultra and CFR Brochure*. Pdf-dokumentti [Internet]. Saatavissa osoitteessa: http://www.quantel-laser.com/tl_files/client/MY%20QUANTEL%20SPACE/Sales%20Literature/CFR&Ultra_Brochure_EN_2009.pdf [viitattu 10.5.2013].

- [45] Quantel. *Ultra Datasheet*. Pdf-dokumentti [Internet]. Saatavissa osoitteessa: http://www.quantel-laser.com/tl_files/client/MY%20QUANTEL%20SPACE/Sales%20Literature/Ultra_Specs_032009.pdf [viitattu 9.5.2013].
- [46] Hamamatsu Photonics. *Hamamatsu 60 W Xenon Flash Lamp Series Catalog*. Hamamatsu Website.
- [47] STUK Säteilyturvakeskus. *Laserit*. Internet-sivut (päivitetty 17.6.2013) osoitteessa: http://www.stuk.fi/sateilytietoa/sateilevat_laitteet/fi_FI/laser/ [viitattu 28.6.2013].
- [48] Sigma-Aldrich. *Käyttöturvallisuustiedote*. Internet pdf-dokumentti. Muutettu viimeksi 30.10.2012. Saatavissa osoitteessa: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=268690&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F268690%3Flang%3Dfi> [viitattu 13.3.2013].
- [49] Michael Mansfield, Colm O'Sullivan. *Understanding Physics*. John Wiley Sons Ltd, 1999.
- [50] Jaakko Tarhasaari. *Atomi- ja molekyylipektritietokantojen hyödyntäminen Matlab-ympäristössä*. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö, 2010.
- [51] C. Roxlo, A. Mandl. *Vacuum ultraviolet absorption cross sections for halogen containing molecules*. *Journal of Applied Physics*, 1980. volume 51(6):pages 2969–2972.