

Pro gradu -tutkielma

Fysiikan suuntautumisvaihtoehto

ALLE 2 NM:N KOKOISTEN KLUSTERIEN TUOTTAMINEN JA  
KARAKTERISOINTI

Juha Kangasluoma

11.9.2012

Ohjaajat: Dos. Tuukka Petäjä, FM Heikki Junninen, FT Katrianne Lehtipalo

Tarkastajat: Dos. Tuukka Petäjä, Prof. Markku Kulmala

HELSINGIN YLIOPISTO  
FYSIKAN LAITOS

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)  
00014 Helsingin yliopisto

Sisällysluettelo	2
Tiivistelmä	3
1 Johdanto	4
2 Teoria ja menetelmät	6
2.1 Sähköinen liikkuvuus	6
2.2 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointori	7
2.3 Sublimoituminen ja koagulaatio	11
2.4 Varaaminen	11
2.5 Uuni	12
2.6 Kuumalankageneraattori	12
2.7 Kipinägeneraattori	13
2.8 Elektrospray	14
2.9 Lukumäärämittaus	15
2.10 Massan mittaus	17
3 Laiteasettelu ja mittaukset	19
3.1 Laiteasettelu	19
3.2 Mittaukset loppupalvella 2011	20
3.3 Mittaukset kesällä 2011	21
3.4 Mittaukset syksyllä 2011	22
4 Tulokset ja tulosten käsittely	24
4.1 Generointi ja massaspektrien analysointi	24
4.2 Näytteiden puhtaus	50
4.3 PSM tulokset	51
4.4 Suhteellisen kosteuden vaikutus havaintotehokkuuteen	62
4.5 Liikkuvuuden ja massan suhde	64
5 Johtopäätökset	75
6 Viitteet	77
7 Liite	82

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty/Section Matemaattisluonnontieteellinen tiedekunta		Laitos – Institution – Department Fysiikan laitos
Tekijä – Författare – Author Juha Kangasluoma		
Työn nimi – Arbetets titel – Title Alle 2 nm:n kokoisten klusterien tuottaminen ja karakterisointi		
Oppiaine – Läroämne – Subject Fysiikka		
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu	Aika – Datum – Month and year 11.9.2012	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 83
Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Uusien hiukkaslaskurien kehitys on luonut tarpeen tuottaa aerosoleja alle kahden nanometrin kokoluokassa. Kahden nanometrin kokoisten aerosolien tuottaminen ei ole uusi asia, mutta kyseisessä kokoluokassa esimerkiksi hiukkasten varaaminen ja epäpuhtaudet ovat merkittävässä roolissa. Sen vuoksi tämän työn mittauksissa on mukana myös massaspektrometri, jota ei aikaisemmin ole hyödynnetty hiukkaslaskurien kalibroinneissa. Tässä työssä tavoitteena oli tuottaa ja karakterisoida puhdas alle kahden nanometrin kokoinen aerosoli.</p> <p>Aerosolin tuottamiseen käytettiin uunia, kuumalankageneraattoria ja elektrosprayta. Elektrospraylla tuotetut hiukkaset olivat itsestään varattuja, muut tuotetut hiukkaset varattiin Am241 varaajalla. Liikkuvuusanalysointilaitteena oli korkean resoluution Herrmann DMA (differential mobility analyzer), joka valitsee näytteestä halutun kokoiset hiukkaset ja sen resoluutio on noin 20. DMA:n jälkeen näyte johdettiin kolmelle mittalaitteelle, jotka mittasivat rinnakkain. Massaspektrometri, API-TOF (atmospheric pressure interface, time of flight mass spectrometer) on hiukkasen lentoaikaa mittaava instrumentti, johon voidaan näyte johtaa suoraan ilmakehän paineesta. API-TOF:n rinnalla mittasi elektrometri, joka mittaa näytteen kokonaisvarauksen, sekä PSM, joka oli mittausten kalibroitava instrumentti. Vaihtelemalla DMA:lla valittua liikkuvuutta saatiin selville hiukkasten pitoisuus, PSM:n havaintotehokkuus sekä massaspektri koon funktiona.</p> <p>Ammoniumsulfaatin kemialliseksi koostumukseksi määritettiin <math>(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{SO}_4^-</math> ja <math>(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{H}_3\text{SO}_4^+</math>, natriumkloridin <math>(\text{NaCl})_x(\text{massa } 106)_y\text{Cl}^-</math> ja <math>(\text{NaCl})_x(\text{massa } 106)_y\text{Na}^+</math> ja volframioksidin <math>\text{H}_0\text{-2W}_y\text{O}_z(\text{massa } 88)_0\text{-2-}</math>. Positiivisen volframioksidin kemiallista koostumusta ei pystytty selvittämään. Positiivisesti varatut ammoniumsulfaatti, natriumkloridi ja volframioksidi olivat alle 1.5 nm:n koossa kontaminoituneet orgaanisilla yhdisteillä. Hopeanäytteestä tunnistettiin klusterit <math>\text{Ag}_x^-</math>, missä <math>x=7, 17, 19</math> ja <math>\text{Ag}_y(\text{massa } 224)^+</math> ja <math>\text{HAg}_y(\text{massa } 224)^+</math>. <math>y</math> on pariton kun klusterissa ei ole vetyä ja parillinen vedyn kanssa. Hopeaspektri oli kuitenkin pääosin kontaminoitunut hopean ja orgaanisten epäpuhtauksien klustereilla. PSM:n leikkausrajoiksi määritettiin 1.3, 1.6, 1.7, ja 1.7 nm:n negatiiviselle natriumkloridille, ammoniumsulfaattille, volframioksidille ja hopealle vastaavasti. Kaikkien positiivisten orgaanisten näytteiden leikkausraja oli noin 1.8 nm.</p>		
Avainsanat – Nyckelord – Keywords massaspektrometri, cpc, karakterisointi, kalibrointi		
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Fysiikan laitoksen kirjasto		
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information		

# 1 Johdanto

Aerosolihiukkaset ovat määritelmänsä mukaan kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia kantajakaasussaan. Hiukkaset ovat kooltaan 1 nm - 100 µm ja niiden lukumääräpitoisuus ilmakehässä kuutiosenttimetrin kokoisessa tilavuudessa vaihtelee noin välillä 100 - 100 000. Hiukkaset, jotka ovat kooltaan riittävän suuria, noin 100 nm (Dusek et al. 2006), voivat sopivissa olosuhteissa kasvaa pilvipisaroiksi, ja siten vaikuttaa maapallon säteilypakotteeseen pilvien kautta. Tätä sanotaan aerosolien epäsuoraksi vaikutukseksi ilmastoon ja sen suuruutta ei tarkasti tunneta (IPCC 2007). Aerosolit myös sirottavat suoraan auringon valoa, mikä on aerosolien suora vaikutus ilmastoon. Aerosolien suora ja epäsuora ilmastovaikutus muuttaa maapallon säteilypakotetta ja aerosolit ovat siten merkittävä tekijä myös maailmanlaajuisessa ilmastomuutoksessa. Aerosoleja tulee ilmakehään antropogeenisistä lähteistä, kuten liikenteestä, maataloudesta ja teollisuudesta, sekä luonnollisista lähteistä, kuten meri, metsäpalot, kasvillisuus ja tulivuoret. Ilmakehässä havaitaan myös uusien hiukkasten muodostumista ilmakehän kaasuista (Kulmala et al. 2004), mikä tuottaa ilmakehään lukumäärällisesti suuren osan hiukkasista rajakerroksessa (Spracklen et al. 2005). Koska uusien hiukkasten muodostusta havaitaan ympäri maailmaa säännöllisesti, sen tutkimus on ilmaston kannalta merkittävää.

Muutamia vuosia sitten alle kolmen nanometrin kokoisten hiukkasten mittaaminen, ja siten hiukkasen muodostumistapahtumien suora havaitseminen, oli mahdotonta. Tavallisesti neutraalien hiukkasten pitoisuutta mitataan hiukkaslaskureilla, jotka eivät kuitenkaan ilman muokkaamista havaitse alle kolmen nanometrin kokoisia hiukkasia. Esimerkiksi ionispektrometreillä (Asmi et al. 2009) hiukkasia voi mitata noin kahteen nanometriin saakka ja vielä tätäkin pienempiä luonnollisesti varattuja ioneja, mutta neutraaleja alle kahden nanometrin kokoisia hiukkasia ionispektrometrillä eivät voi havaita. Massaspektrometrien ongelma ilmakehämittauksissa on ollut mm. laitteiden vaikea liikuteltavuus eivätkä nekään mittaa kuin varattuja hiukkasia. Laitekehityksen ansiosta nykyään uusilla hiukkaslaskureilla ja massaspektrometreillä (Junninen et al. 2010, Vanhanen et al. 2011) voidaan suoraan mitata ilmakehän hiukkasten pitoisuutta sekä kaikkein pienimpien ionien massaa kyseisessä kokoluokassa, mikä mahdollistaa

hiukkasenmuodostuksen suoran havaitsemisen. Että tulokset olisivat luotettavia, laitteet on kalibroitava laboratoriossa ennen varsinaisia mittauksia.

Tavallisesti hiukkaslaskurit on kalibroitu mittaamalla niiden havaintotehokkuus hiukkasten liikkuvuushalkaisijan funktiona. Leikkausrajaksi kutsutaan kokoa, jossa havaintotehokkuus on 50% sen kokoisista hiukkasista. Alle kahden nanometrin hiukkasia mitattaessa leikkausrajaan vaikuttavia muuttujia ovat kalibrointi-ionien kemiallinen koostumus (Sipilä et al. 2009, Vanhanen et al. 2011), näyteilman suhteellinen kosteus ja lämpötila sekä näytteen epäpuhtaudet, jolloin leikkausrajaan vaikuttavat muutkin tekijät kuin hiukkasen koko. Lisäksi epävarmuuksia leikkausrajaan aiheuttaa kalibrointilaitteistossa hiukkasten mahdollinen varauksen siirto, haihtuminen ja tiivistyminen, sekä fragmentoituminen, joten lopulta on vaikea sanoa millaisia ioneja kalibrointinäytteessä todella on.

Tässä työssä tavoitteena oli rakentaa ja testata laitteisto, jolla voidaan kalibroida hiukkaslaskureita alle kolmen nanometrin kokoluokassa, sekä käyttää laitteistoa kalibrointimittauksiin. Lisäksi tavoitteena oli tuottaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisia, mahdollisimman monodispersejä, positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita aerosolinäytteitä. Myös testattiin tuotettujen näytteiden erilaisten ominaisuuksien, kuten koko, kompositio, varautuminen ja suhteellinen kosteus, vaikutusta hiukkaslaskureiden havaintotehokkuuteen. Aerosolinäytteitä tuotettiin monella tavalla, joista uuniin syvennyttiin tarkemmin. Mittauksissa mukana ollut massaspektrometri mahdollistaa myös hiukkasen kemiallisen komposition ja rakenteen tarkemman tutkimuksen. Tuloksissa keskityttiin näytteen kemiallisen koostumuksen selvittämiseen sekä erilaisiin leikkausrajaan vaikuttaviin tekijöihin. Jatkossa laitteistoa hieman muokkaamalla voidaan myös tutkia muita kalibrointeihin liittyviä fysikaalisia ja instrumentaalisia ongelmia, sekä tehdä fysiikan perustutkimusta

## 2 Teoria ja menetelmät

### 2.1 Sähköinen liikkuvuus

Varattuun hiukkaseen vaikuttaa sähkökentässä voima

$$F = neE \quad (1)$$

missä  $n$  on yksikkövarausten määrä,  $e$  on alkeisvaraus ja  $E$  on sähkökentän voimakkuus. Sähkökentästä aiheutuva voima kiihdyttää hiukkasta välittömästi sen saavuttua kenttään, jolloin väliaineen vastuksesta johtuva voima aiheuttaa vastakkaissuuntaisen kiihtyvyyden Stokesin lain mukaan

$$F_d = \frac{3\pi\eta v D_p}{C_c} \quad (2)$$

missä  $\eta$  on väliaineen dynaaminen viskositeetti,  $v$  on hiukkasen nopeus,  $D_p$  on hiukkasen halkaisija ja  $C_c$  on Cunninghamin korjauskerroin, joka korjaa väliaineen aiheuttaman epäjatkumon (slip correction). Cunninghamin korjauskerroin voidaan kirjoittaa muotoon

$$C_c = 1 + \frac{1.246\lambda + 0.420\lambda \exp(-0.87D_p/2\lambda)}{0.5D_p} \quad (3)$$

missä  $\lambda$  on kaasumolekyylien vapaa matka:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

missä  $k_B$  on boltzmannin vakio,  $T$  on lämpötila,  $d$  on halkaisija ja  $p$  on paine. Kun hiukkasen nopeus kasvaa, väliaineen vastustava voima kasvaa yhtä suureksi kuin sähkökentän aiheuttama voima, jolloin hiukkasen liikerata on suoraviivainen. Hiukkasen relaksaatioaika tarkoittaa aikaa, jonka kuluessa hiukkanen saavuttaa väliaineen nopeuden. Sille voidaan johtaa kaava

$$\tau = \frac{\rho D_p C_c}{18\eta} \quad (4)$$

missä  $\rho$  on hiukkasen tiheys. Tässä työssä käytettyjen hiukkasten relaksaatioajat ovat suuruusluokkaa  $1 \cdot 10^{-9}$  s, joten voidaan olettaa, että hiukkanen saavuttaa loppunopeutensa heti saavuttuaan sähkökenttään. Yhtälöt 1 ja 2 voidaan kirjoittaa muotoon

$$v = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} E \quad (5)$$

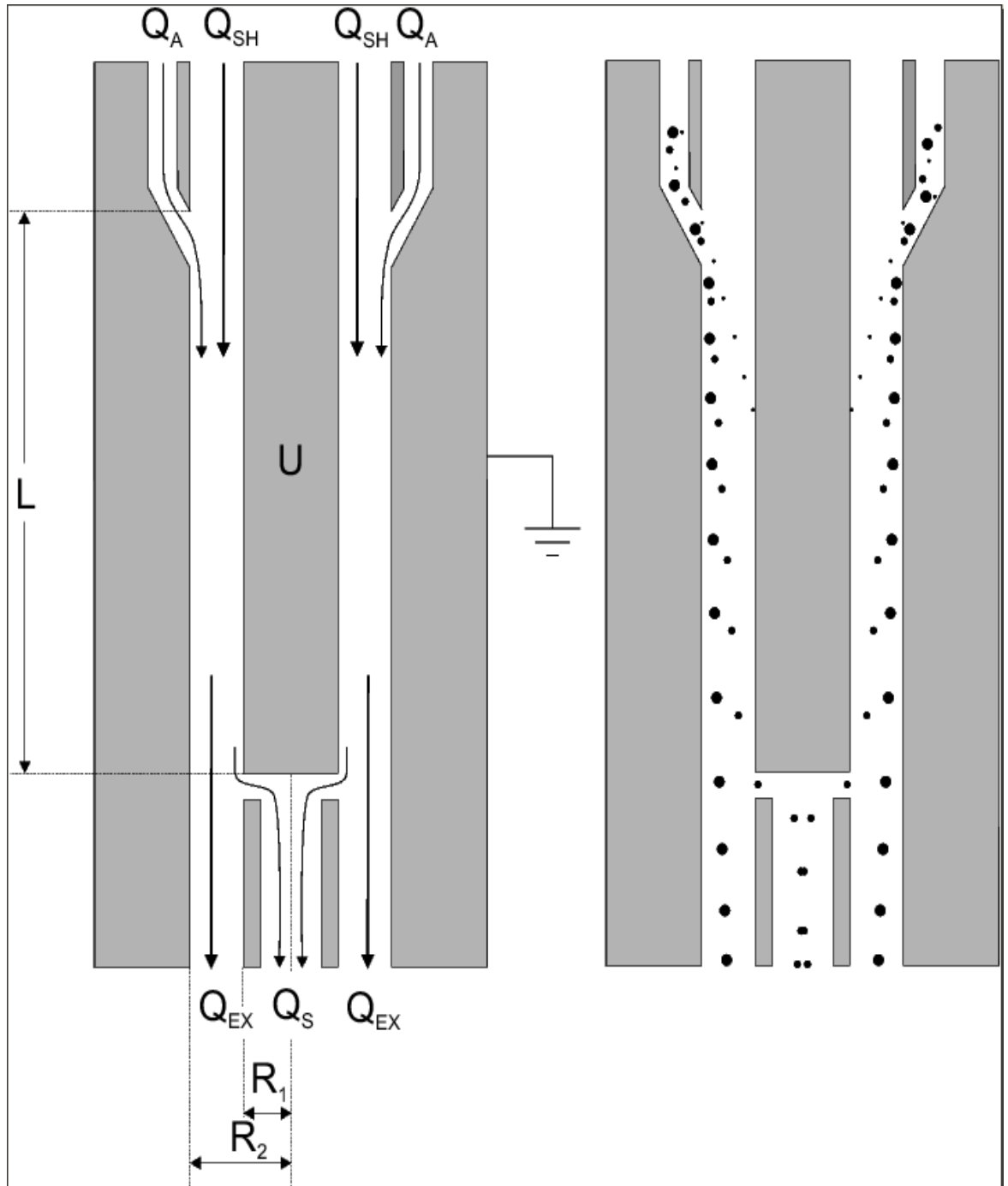
josta nähdään, että hiukkasen nopeus on suoraan verrannollinen sähkökenttän voimakkuuteen. Sähköinen liikkuvuus määritellään verrannollisuuskertoimena

$$Z = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} \quad (6)$$

Tässä työssä kun puhutaan hiukkasen liikkuvuudesta ja halkaisijasta, tarkoitetaan sähköistä liikkuvuutta ja liikkuvuushalkaisijaa. Molekyylillä tarkoitetaan atomeista koostuvaa rypästä, joka ei hajoa pienempiin molekyyliin kuten esimerkiksi bisulfaattimolekyylillä  $\text{HSO}_4$ . Klusterilla tässä työssä tarkoitetaan molekyyli-rypästä (esim.  $(\text{HSO}_4)_3\text{SO}_4^-$ ) ja ionilla varattua molekyyliä tai klusteria.

## 2.2 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite (DMA) erottaa hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden perusteella. Sylinterimäisen DMA:n toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1. Ulomman ja sisemmän sylinterin välissä kulkee hiukkasista suodatettua suojailmaa, ja siihen syötetään ulkoreunalta aerosolivirtaus. Sylinterien välissä on sähkökenttä, joka ajaa vain tietyn liikkuvuuden omaavat hiukkaset sisemmän sylinterin päässä olevasta reiästä läpi näyteilmaan. Sähkökenttää (jännitettä) muuttamalla valitaan eri kokoisia hiukkasia. Neutraalit ja vastakkaisen polariteetin hiukkaset DMA suodattaa pois näyteilmasta.

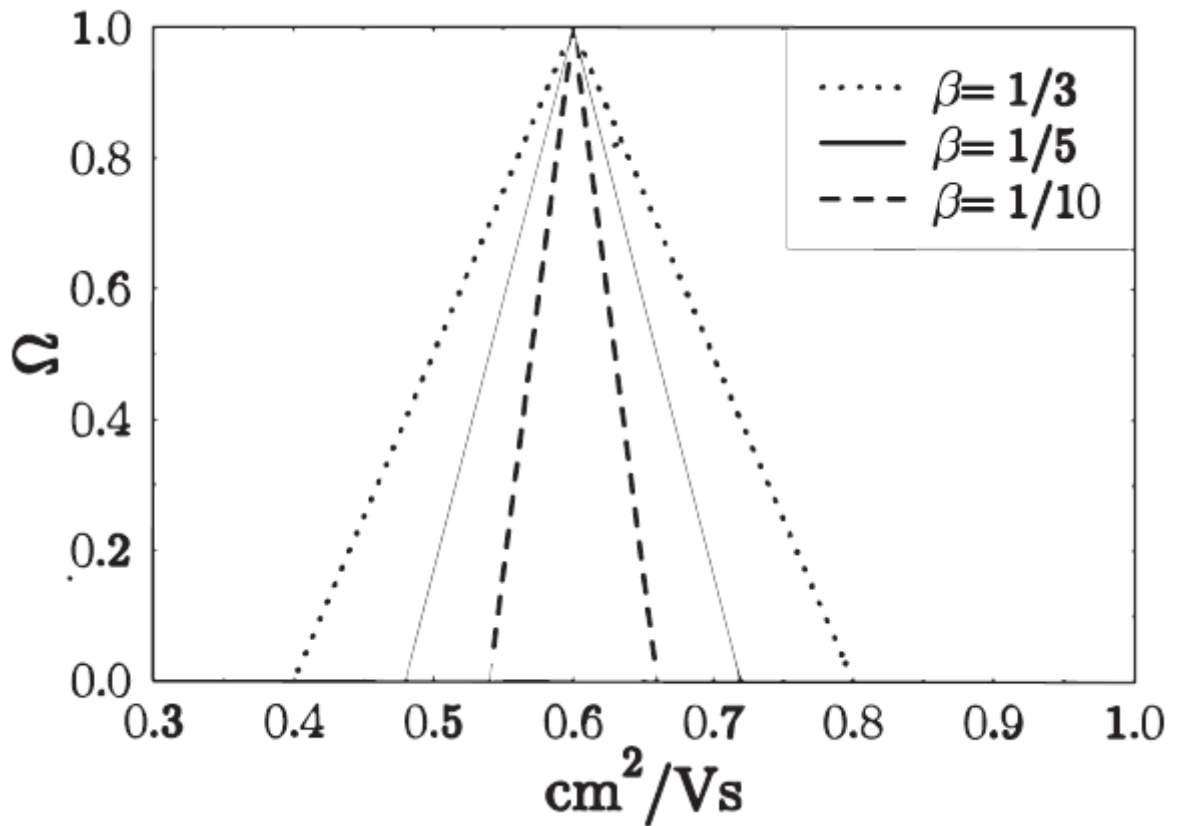


Kuva 1. Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto luokittelee hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden perusteella.

Siirtofunktio määritellään tietyn liikkuvuuden omaavan hiukkasen todennäköisyytenä läpäistä DMA. Siirtofunktion muoto kolmella eri virtaussuhteella on esitetty kuvassa 2, tarkemman johtamisen on esittänyt Vilho Jokinen (1995). Muuttamalla



aerosolivirtauksen ja näyteilman suhdetta vaikutetaan siirtofunktion leveyteen; kun suhde on pieni, resoluutio on suuri ja läpäisykaista pieni.



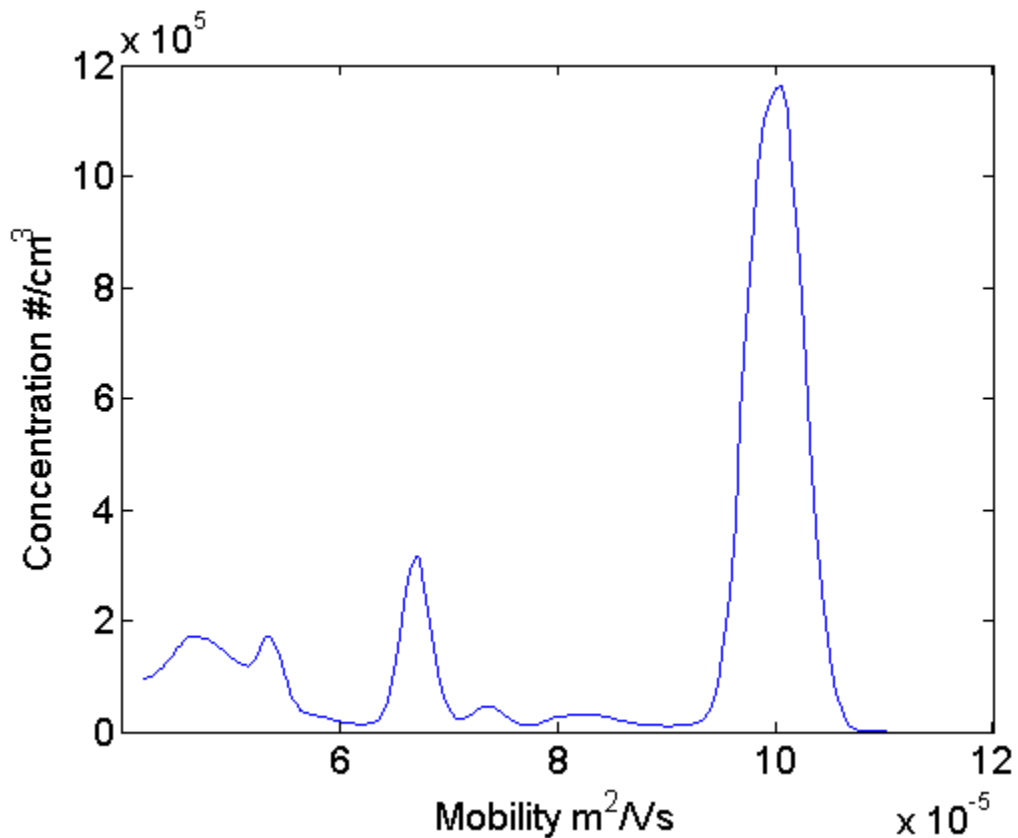
Kuva 2. Siirtofunktion muoto ja riippuvuus virtaussuhteesta (Jokinen 1995).

Tässä työssä käytetty DMA on malliltaan korkea resoluutioinen Herrmann DMA (Herrmann, 2000). Sen geometria on suunniteltu siten, että suojavirtaus ei muutu turbulentiksi vaikka se on suuruusluokkaa 1000 litraa minuutissa. Erittäin suurella suojavirtauksella voidaan käyttää suuria jännitteitä jolloin saavutetaan lyhyt kulkeutumisaika DMA:n sisällä. Tämä kaventaa teoreettista siirtofunktiota, koska diffuusiosta johtuva leveneminen pienenee ja liikkuvuudeltaan pienimmän ja suurimman läpäisevän hiukkasen kokoero pienenee, koska kulkeutumisaika sylinterien välillä pienenee. Siirtofunktion leveyttä ei kyseisellä DMA:lla säädellä muuttamalla virtausten suhdetta, vaan käytännössä vain muuttamalla suojavirtausta. Koska suojavirtausta ei tarkasti tunneta, täytyy DMA kalibroida aina ennen mittauksia (kuva 3). Yleinen käytäntö kalibroimiseen on käyttää referenssinä tunnettua monodispersiä aerosolia, jonka liikkuvuus tiedetään. Tässä työssä kalibrointiin käytetään

tetraheptyyliammoniumbromidin positiivista monomeeria ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6]_4\text{N}^+$ , THAB, (Ude ja de la Mora, 2005)), jolla saadaan yhteys DMA:ssa käytetyn jännitteen ja liikkuvuuden välille. Liikkuvuus voidaan laskea seuraavasti

$$Z = \frac{V(\text{THABmon}^+)}{1.03V} \quad (7)$$

missä  $V(\text{THABmon}^+)$  on jännite DMA:ssa, joka päästää THAB:n positiivisen monomeerin läpi, 1.03 on THAB:n monomeerin käänteinen liikkuvuus ja  $V$  on valittu jännite DMA:ssa. Tämän jälkeen liikkuvuushalkaisija voidaan laskea kaavan 6 mukaisesti.



Kuva 3. THABr:n positiivisten klusterien liikkuvuusspektri, jonka korkeinta piikkiä, monomeeria, käytetään DMA:n kalibrointiin sekä resoluution määrittämiseen. Kuvassa näkyy myös siirtofunktion leventyminen diffuusion vuoksi.

## 2.3 Sublimoituminen ja koagulaatio

Hiukkasten tuotto korkeissa lämpötiloissa, kuten uunissa ja kuumalankageneraattorissa perustuu näytteen sublimoitumiseen ja koaguloitumiseen. Usein puhutaan hiukkasten tuotossa haihtumisesta vaikka prosessi on tarkasti ottaen sublimoituminen. Sublimoituminen tarkoittaa aineen faasimuutosta kiinteästä kaasuksi olematta nestettä missään vaiheessa. Aineella täytyy siis olla faasimuutoksen kolmoispiste korkeammassa paineessa kuin normaali ilmanpaine, jotta sublimaatio voidaan saada aikaan lämmittämällä. Sublimoituminen on rajapintailmiö, jossa korkea lämpötila aiheuttaa kiteen uloimpien atomien värähtelyn, ja kun lämpötila on tarpeeksi korkea, suuremmasta kiteestä irtoaa pienempiä klustereita ympäröivään kaasuun. Samalla myös suurempi kide jäähtyy, koska irronneella molekyylillä tai klusterilla on korkeampi lämpötila kuin suuremmalla kiteellä keskimäärin. Korkeampi lämpötila aiheuttaa voimakkaamman värähtelyn kiinteään kiteeseen, ja irrottaa suurempia klustereita kuin matalammat lämpötilat.

Klusterien ja molekyylien joutuessa ympäröivään kaasuun, joka on viileämpää kuin alkuperäinen kiinteä aine, ne törmäilevät ja luovuttavat liike-energiaa kantajakaasulle ja sen kautta linjan seinille. Kun molekyylien ja klusterien lämpöliike on riittävän vähäistä, ne pystyvät jälleen muodostamaan sidoksia keskenään ja koaguloitumaan suuremmiksi hiukkasiksi. Koska kantajakaasu on puhdasta ja inerttiä instrumenttityyppä, näyte ei reagoi kantajakaasun kanssa. Sublimoitumis-koagulaatioreaktio tuottaa siis puhtaita hiukkasia kiinteästä näytteestä mikäli kaasussa tai näytteessä ei ole muita epäpuhtauksia joiden kanssa näyte voisi muodostaa hiukkasia.

## 2.4 Varaaminen

Suuria (>20 nm) hiukkasia tuotettaessa ongelmana ovat olleet monesti varatut hiukkaset. Näyte voidaan kuitenkin varata tasapainovarausjakaumaan radioaktiivisella varaajalla (Wiedensohler ja Fissan 1991). Varaajassa radioaktiivinen säteily törmää todennäköisesti ensimmäisenä kaasumolekyylisiin ja varaa sen, jolloin syntyy primäärisiä ioneja  $N_2^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^+$  jne (Sekimoto 2007 ja 2008). Ionien törmäillessä keskenään tapahtuu

prosesseja, jotka tunnetaan huonosti, sillä ne ovat erittäin nopeita ja vaikeasti tutkittavia. Kuitenkin lopputuloksena varaajassa muodostuu 1-1.5 nm:n kokoisia nk. varaajaioneja, eli prosessien jälkeinen ionipilvi, jossa positiivinen varaus on korkeimman protoniaffiniteetin omaavilla ioneilla ja negatiivinen matalan protoniaffiniteetin ioneilla. Mittauksissa tämä tarkoittaa, että kantajakaasussa tai varaajassa on epäpuhtauksia, jotka varautuvat ja ne havaitaan varaajaioneina. Tarkkaa teoriaa (esim. Keefe et al. 1959) siitä, mitä alle kahden nanometrin kokoisille hiukkasille tapahtuu varaajassa ei ole ja mitattaessa ioneja varaajaionien kokoluokassa, varaajaionit ovat helposti sekoittuneena näytteeseen (Manninen et al. 2012).

## 2.5 Uuni

Uuni on noin puoli metriä pitkä putki, jota lämmitetään ulkopuolelta ja jonka sisällä on pienessä keraamisessa veneenmuotoisessa astiassa valittu kiinteä näyte. Uunin lämpötila valitaan näytteen, uunin ja typpivirtauksen mukaan riittävän suureksi, 250-1200 °C. Mitä voimakkaammat sidokset näytteen molekyylien välillä ovat, sitä korkeampi lämpöliike ja lämpötila tarvitaan sidoksen rikkomiseen ja siten näytteen tuottamiseen. Kirjallisuuden mukaan (esim. Magnusson 1999) suuremmat lämpötilat tuottavat suurempia hiukkasia, mikä havaittiin myös mittauksissa. Lisäksi havaittiin, että positiivisesti varattuja hiukkasia tuotettaessa tarvittiin korkeampi lämpötila kuin negatiivisesti varattuja hiukkasia tuotettaessa. Suuri typpivirtaus jäädyttää näytettä uunin sisällä, joten uunin lämpötilat olivat usein reilusti yli näytteen sulamispisteen. Kuumasta näytteestä sublimoituu kantajakaasuun näytettä ja näyte nukleoituu suuremmiksi hiukkasiksi kun se jäähdytetään.

## 2.6 Kuumalankageneraattori

Kuumalankageneraattori on tiiviin metallikuoren sisällä oleva metallilanka, jonka läpi johdetaan suuri tasavirta, joka lämmittää lankaa resistiivisesti kaavan

$$P = \frac{U^2}{R} \quad (8)$$

mukaan, missä  $P$  on lämmitysteho,  $U$  on jännite ja  $R$  langan resistanssi. Tasavirtaa käytetään, koska vaihtelu lämmitysteossa ja lämpötilassa muuttaa langan resistanssia, joten hiukkaspitoisuus pysyy tasaisempana ja lanka ei katkea yhtä helposti kuin vaihtovirralla. Generaattorin kuorta jäädytetään puhaltimella epäpuhtauksien vähentämiseksi ja hiukkasten kasvun minimoimiseksi. Langan ohi kulkee typpivirtaus. Kun lanka on tarpeeksi kuuma, siitä sublimoituu hiukkasia kantajakaasuun. Irronneet hiukkaset eivät kuitenkaan ohenna lankaa oleellisesti (Peineke et al. 2006). Myös lankageneraattorissa suurempi lämpötila, siis suurempi virta langan läpi, tuottaa suurempia hiukkasia.

## 2.7 Kipinägeneraattori

Kipinägeneraattorissa on kaksi sylinterin muotoista metallitankoa vastakkain samanlaisessa metallikuoressa, kuin kuumalankageneraattorissa. Toinen tanko asetetaan maapotentiaaliin, ja toinen on kytketty kondensaattoreihin, joihin asetetaan korkeajännite. Kondensaattorien latautuessa potentiaaliero elektrodien välillä kasvaa ja lopulta purkautuu läpilyöntinä, valokaarena. Kipinägeneraattorin on karakterisoinut esimerkiksi Roth et al. (2004). Mittausolosuhteita karakterisoi Paschenin käyrä (Paschen 1889), joka kertoo läpilyöntijännitteen riippuvuuden elektrodien etäisyydestä. Läpilyönnissä tapahtuu seuraavanlainen lumivyöryilmiö: elektrodien välinen sähkökenttä kiihdyttää vapaita elektroneja, jotka tarvitsevat riittävän liike-energian yhden typpi-atomien elektronien irrottamiseen. Kun elektronit keskimäärin ehtivät saada riittävän liike-energian ylimääräisen elektronin irrottamiseen, syntyy läpilyönti, koska jokainen vapaa elektroni tuottaa yhden uuden vapaan elektronin. Paschenin käyrällä on minimijännite, jota pienemmällä elektrodien välimatkoilla elektronien keskimääräinen vapaa matka on suuri jolloin tarvitaan suurempi jännite varmistamaan valokaari. Suuremmilla välimatkoilla elektronit taas törmäilevät enemmän, mikä vähentää niiden liike-energiaa ja todennäköisyyttä synnyttää valokaari.

Kun valokaari syntyy, katodilta irtoaa materiaalia korkean energian elektronien törmäyksen takia. Jos valokaarta pidetään yllä, katodista irtoava vuo on melko tasainen.

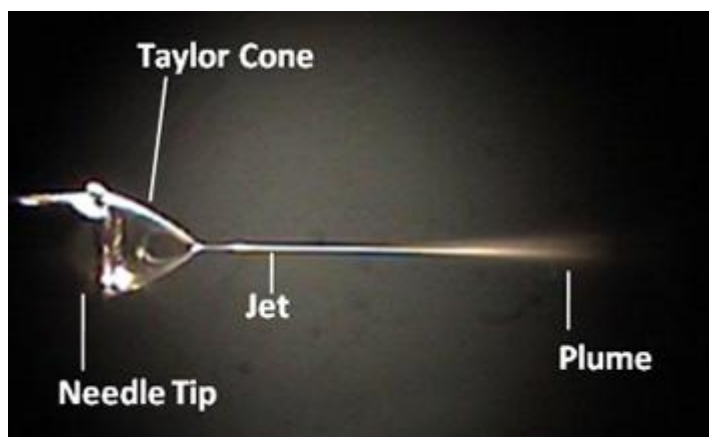
Vastaavasti anodilta irtoaa aluksi positiivisten ionien törmäysten takia yksi suurempi ryöppy, jonka jälkeen materiaalia ei irtoa kovinkaan paljon. Kun jännite elektrodeilla sammutetaan, molempien elektrodien kuumalta ja sulalta pinnalta irtoaa vielä materiaalia kantajakaasuun, kunnes pinnat jäähtyvät ja muuttuvat kiinteiksi uudelleen. Pitkäkestoisemmat kipinät siis kuluttavat enemmän katodia kuin anodia (BiBinto et al. 1989). Suurempi määrä kondensaattoreita, eli korkeampi energia tuottaa pitkäkestoisemman kipinän ja suurempi jännite nostaa kipinöiden taajuutta. Tässä työssä kantajakaasuna käytettiin typpeä tai heliumia. Elektrodien materiaalin voi itse valita, tässä työssä käytettiin hopeaelektrodeja, joten ei ole väliä kumpi elektrodi on katodi. Parametreja, joita voi vaihdella kipinägeneraattorissa ovat elektrodien materiaali, kantajakaasu ja sen virtausnopeus, kondensaattorien lukumäärä, ja elektrodien etäisyys toisistaan.

## 2.8 Elektrospray

Elektrosprayn toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4. Pienessä pullossa yleensä kiteinen näyte liuotetaan näytteen ominaisuuksista riippuvaan nesteeseen. Liuottimelta vaaditaan, että se liuottaa näytteen sekä on sähköä johtava. Usein käytetäänkin kahden eri nesteen seosta, ensimmäinen neste liuottaa näytteen ja toinen tekee siitä sähköä johtavan. Pulloon luodaan ylipaine injektioruiskulla, jossa on hana, jonka sulkemalla paine pysyy pullossa tasaisena. Pullon kannen läpi kulkee ohut kapillaarineula, johon paine pakottaa näytteen, ja näyte siirtyy neulan ohi kulkevaan ilmapirtaukseen pieninä pisaroina. Neulan päässä on korkeajännite, jolla valitaan tuotettavan hiukkasen polariteetti. Negatiivinen jännite tuottaa positiivisia hiukkasia ja päin vastoin.

Ionien muodostukseen elektrosprayssa on kaksi erilaista teoriaa: ionien haihtumismalli (ion evaporation model, Iribarne ja Thomson, 1976) ja jäännösvarauksen malli (charge residue model, Dole et al. 1968). Haihtumismallissa pisara haihtuu niin paljon, että repulsiivinen coulombin voima ylittää pintajännityksen jolloin pisarasta haihtuu näytteeseen liuotettuja ioneja. Jäännösvarausmallissa pisara hajoaa pienemmiksi pisaroiksi, joista haihtuu liuotin pois ja jäljelle jää liuotettu ioni.

Elektrosprayta voidaan käyttää kolmessa eri moodissa vaihtelemalla jännitettä neulassa (Chen 1995). Moodit on nimetty niiden ulkonäön perusteella: pienimmillä jännitteillä pulssimoodissa pisaroita tulee pulsseittain neulan päästä, nostamalla jännitettä neulassa pisaroiden irtoamistaajuus kasvaa. Kun jännite on tarpeeksi korkea, neste suihkuu keilan muotoisena (Taylor cones) neulasta ohivirtaukseen. Keilamoodi tuottaa enemmän varausta (signaalia elektrometrille) kuin pulssimoodi, jännite ei kuitenkaan vaikuta tämän moodin tuottamaan varaukseen. Kolmas moodi syntyy kun jännitettä nostetaan hitaasti pulssimoodin alusta suuremmaksi, jolloin neulan päähän syntyy luodin muotoinen kiiltävä pisara. Tämä ns. Hopealuotimoodi (silver bullet) tuottaa enemmän varausta kuin pulssimoodi, mutta se katoaa kun jännite on tarpeeksi suuri. Muutteleamalla esimerkiksi virtausta neulan läpi, nesteen näytepitoisuutta, liuottimen sähkönjohtavuutta ja virtausta neulan ohi voidaan vaikuttaa syntyvän aerosolin kokojakaumaan ja pitoisuuteen (Chen et al. 1995).



Kuva 4. Elektrosprayn toimintaperiaate, kapillaarineulan (needle tip) läpi paineistetaan näyte, joka suihkuu (jet) kartion muotoisen pisaran (Taylor cone) läpi ohivirtaukseen pisarapilveksi (plume). (kuva: [http://www.chromacademy.com/Electrospray-Ionization-ESI-for-LC-MS.asp?tpm=1\\_1](http://www.chromacademy.com/Electrospray-Ionization-ESI-for-LC-MS.asp?tpm=1_1)).

## 2.9 Lukumäärämittaus

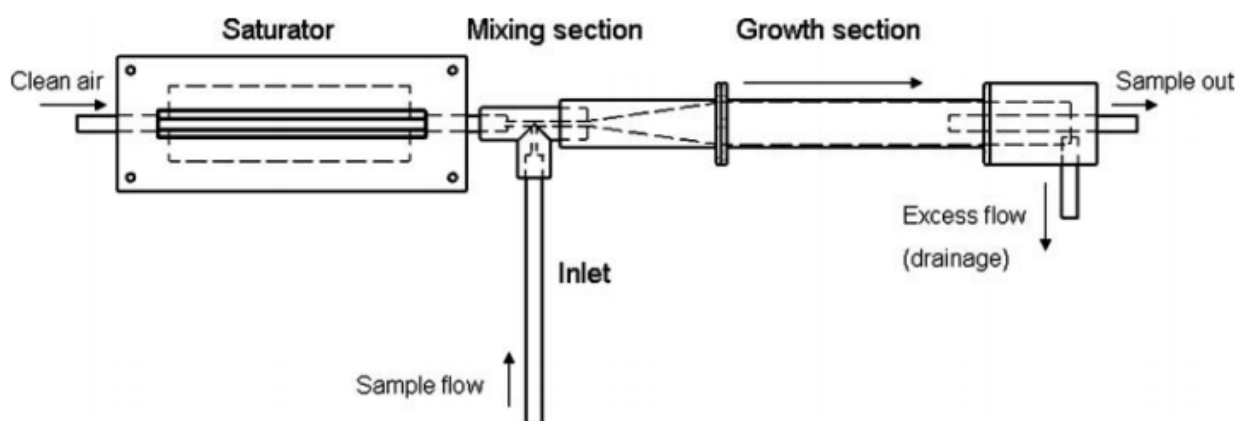
Kalibrointimittauksissa tarvitaan aina pitoisuusreferenssi, hiukkaslaskureita kalibroitaessa se voi olla esimerkiksi toinen, parempi hiukkaslaskuri. Tämän työn hiukkaslaskuri on kuitenkin yksi parhaista saatavilla olevista, joten hiukkaspitoisuus täytyy laskea aerosolin kokonaisvarauksen perusteella. Mittauksissa pitoisuusreferenssi oli elektrometri (TSI 3068B). Elektrometrissä on faradayn häkillä eristetty suodatin, joka kerää näytteestä kaikki varatut hiukkaset ja mittaa niiden indusoiman virran. Mittauksissa elektrometrin näytevirtaus oli 4-8 litraa minuutissa.

Mittauksissa kalibroitava instrumentti on kondensaatioydinlaskurin (CPC, McMurry, 2000) ja ”hiukkasten kasvattajan” (PSM, Vanhanen et al. 2011) yhdistelmällä. Kondensaatioydinlaskurissa näyteilma kulkee lämpimän butanolialtaan yli, jolloin se saturoituu butanolista. Tämän jälkeen näyte kulkee viileämpään alueeseen, jossa syntyy butanolin ylikyllästystila ja butanoli tiivistyy hiukkasten ympärille. Ne kasvavat noin 1-10  $\mu\text{m}$ :n kokoisiksi ja ovat riittävän suuria havaittavaksi optisesti. Kondensaatioydinlaskurissa oleellinen parametri on saturaattorin ja kondenserin välinen lämpötilaero. Suurentamalla lämpötilaeroa saavutetaan suurempi ylikyllästystila, jolloin yhä pienemmät hiukkaset aktivoituvat havaittavaan kokoon. Jos lämpötilaero on liian suuri, toimintaneste nukleoituu homogeenisesti ja aiheuttaa taustapitoisuutta mittauksiin (Mordas et al. 2008). Sekä elektrometri että kondensaatioydinlaskuri olivat kytkettyinä vakuumilinjaan ja instrumenttien virtauksia kontrolloitiin kriittisillä aukoilla, jolloin ne pysyivät hyvin stabiileina.

PSM perustuu näyteilman ja kylmän saturaattori-ilman turbulენტtiseen sekoittamiseen, toimintaperiaate on esitetty kuvassa 5. Suodatettu paineilma viedään saturaattorin läpi jossa se kyllästetään dietyleeniglykolilla (DEG) ja lämmitetään noin 70-80 Celsius-asteeseen. Toimintanesteeksi on valittu DEG alhaisimman leikkausrajan saavuttamiseksi ilman toimintanesteen homogeenistä nukleatiota (Iida et al. 2009). Saturaattorin jälkeen viileämpi aerosolivirtaus sekoitetaan saturaattorivirtaukseen turbulენტtisesti, jolloin syntyvä näyteilma on ylikylläistä. Tämän jälkeen saturoitunut näyte kulkee kasvuputkeen, jonka lämpötila on yleensä nolla astetta. Kasvuputkessa



dietyleeniglykoli tiivistyy sekoitusosassa aktivoituneiden hiukkasten ympärille, mutta kasvattaen ne vain noin 90 nm kokoon, jota ei voida optisesti havaita koska ne ovat liian pieniä sirottamaan riittävästi valoa. PSM tarvitsee ulkoisen CPC:n, johon näyte johdetaan kasvuputken jälkeen. Näin saavutetaan alhaisempi leikkausraja kuin muilla kaupallisilla hiukkaslaskureilla. Lisäksi PSM:n saturaattorivirtausta voidaan muuttaa, jolloin samalla muutetaan ylikyllästystä kasvuputkessa. Vaihtelemalla virtausta voidaan leikkausraja valita noin 1-2nm:n väliltä, jolloin voidaan tutkia hiukkasten aktivoitumista ja voidaan mitata myös hiukkasten kokojakauma kyseisellä kokovälillä. Kokojakauman mittaus vaatii tarkan kalibroinnin käytetylle saturaattorivirtausalueelle sekä erityisesti hyvän datan inversion.



Kuva 5. PSM:n toimintaperiaate (Vanhanen et al. 2011).

Aktivointitehokkuus kertoo montako prosenttia PSM pystyy aktivoimaan tietyn kokoisista hiukkasista. Kun aktivaatiotehokkuus korjataan näytelinjojen sekä PSM:n sisäisillä hiukkahäviöillä, saadaan havaintotehokkuus. Hiukkasten, joiden halkaisija on alle 3nm, aktivoitumistehokkuus ei ole enää pelkästään koon funktio kuten suuremmilla hiukkasilla (esim. Wiedensohler et al. 1997), vaan myös kemiallisen komposition ja varauksen funktio (O'Dowd et al. 2002, Winkler et al. 2008, Sipilä et al. 2009, Vanhanen et al. 2011). Tässä työssä uuden näkökulman aktivoitumisen mittaukseen tuo massaspektrometrin käyttö rinnakkain PSM:n ja elektrometrin kanssa.

## 2.10 Massan mittaus

APi-TOF (atmospheric pressure interface - time of flight mass spectrometer, kuva 6, Junninen et al. 2010, Ehn et al. 2011) on melko helposti liikuteltava monipuolinen massaspektrometri, jolla voidaan mitata suoraan ilmakehän paineesta positiivisia tai negatiivisia ioneja. Mittaustaajuus on noin 14 kHz, massa-alue 3-2500 Th (myöhemmin jopa 8000-9000 thomsoniin asti) ja massaresoluutio 5000. Näyte pumpataan neljässä vaiheessa noin  $1e-6$  millibarin paineeseen jonka jälkeen ionit kiihdytetään sähkökentällä, jolloin ne saavat energian

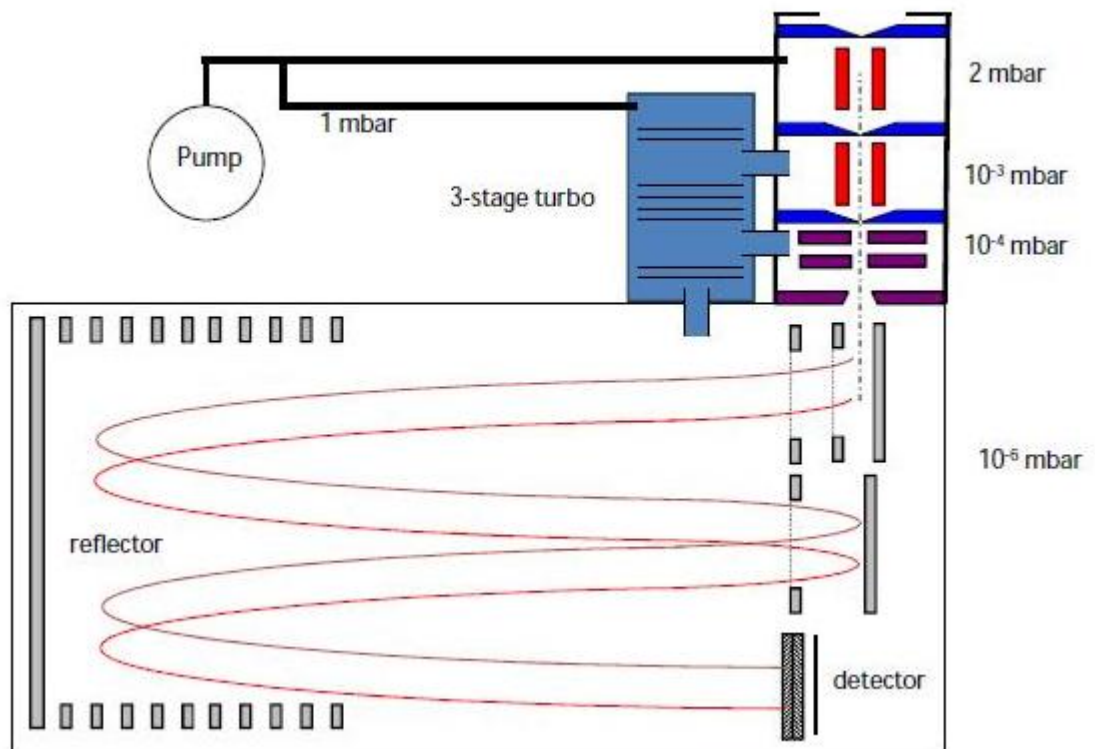
$$E = 0.5mv^2 \quad (9)$$

missä  $E$  on kineettinen energia,  $m$  on massa ja  $v$  hiukkasen nopeus. Kun kaavaan sijoitetaan  $v=L/t$ , missä  $L$  on lentomatka ja  $t$  on aika, ja ratkaistaan  $m$ , saadaan

$$m = 2E\left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (10)$$

Massa siis riippuu käänteisesti lentomatkan neliöstä. Lentoaika ei kuitenkaan ole täysin identtinen kahdelle identtiselle ionille, koska niiden sijainti kiihdytyksen alussa ei välttämättä ole sama. Virhettä korjaa kammion toisella laidalla oleva sähkökenttä, johon suuremman nopeuden saaneet ionit ajautuvat pidemmälle kuin hitaammat, mikä tasoittaa lentoaikaeroa. Ulostulosignaali on siis lentoaika, josta voidaan laskea massa-varaussuhde. Kalibrointi suoritetaan neljässä vaiheessa, joista kolme ensimmäistä ovat automaattisia: oletetaan että signaalin intensiteettiä ovat yhden atomimassayksikön päässä toisistaan, oletetaan että piikkien huippu on kokonaislukumassan kohdalla ja minimoidaan piikkien välisen alueen signaali. Lopuksi kalibrointi tehdään vielä manuaalisesti tunnettujen piikkien avulla. Ilmakehämittauksissa kalibrointipiikkejä voidaan valita esimerkiksi tunnettujen vuorokausisykliä perusteella, jolloin kalibrointipiikkien tunnistaminen on helpompaa. Laboratoriossa vastaavasti yleensä tiedetään mitä näytettä käytetään, jolloin hyvien kalibrointipiikkien löytäminen on melko helppoa. APi:ssa on kaksi kvadrupolia, jotka ohjaillessaan ioneja antavat myös niille sisäistä energiaa, jolloin on mahdollista, että ionin jokin sidos katkeaa ja ioni hajoaa, fragmentoituu. Tässä työssä tutkittiin myös

fragmentaatiota pintapuolisesti ja kvadrupolien karakterisoiminen tulevaisuudessa onkin luotettavien tulosten kannalta oleellinen tehtävä.

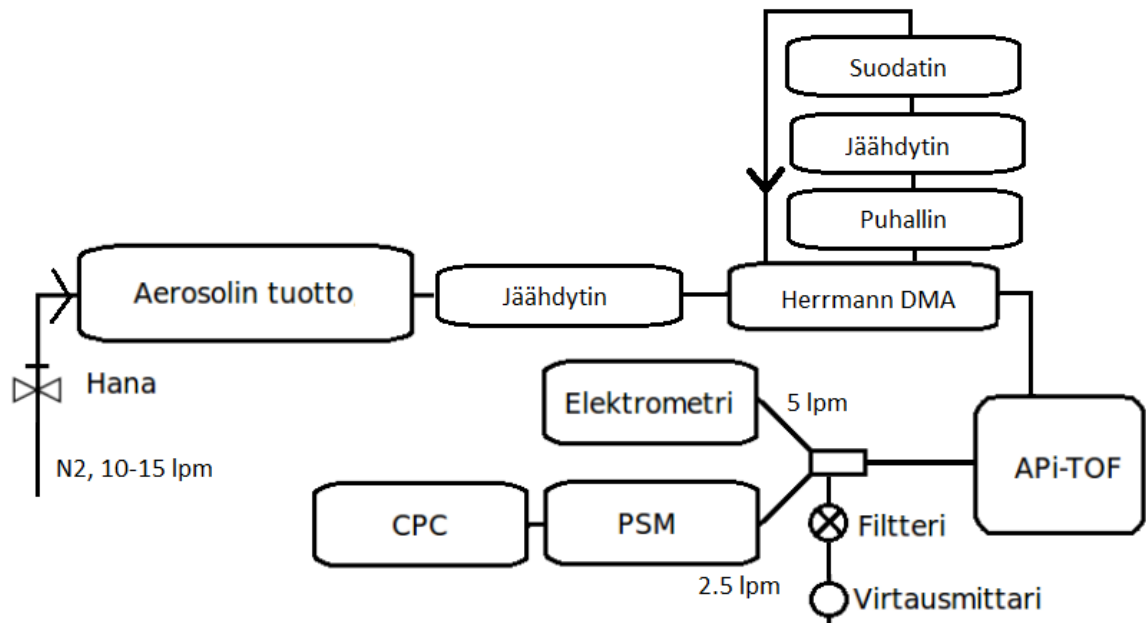


Kuva 6. Api-TOF:n toimintaperiaate, hiukkaset kiihdytetään tyhjiössä sähkökentällä ja niiden lentoaika mitataan. (Junninen et al. 2010).

## 3 Laiteasettelu ja mittaukset

### 3.1 Laiteasettelu

Laiteasettelu on esitelty kuvassa 7. Periaate lähes kaikissa mittauksissa on sama: tuotetaan haluttu aerosoli, valitaan liikkuvuushalkaisija, mitataan massaspektri, liikkuvuus sekä yleensä myös PSM:n havaintotehokkuus. Näin menetellään ellei toisin mainita. Elektrosprayta käytettäessä se on aina kiinnitetty suoraan DMA:n inlettin, ellei toisin mainita. Uunia käytettäessä seuraavana oli jäähdytyn sekä varaaja. Kipinä- ja kuimalankageneraattorilla tehtiin mittauksia varaajan kanssa ja ilman varaajaa.



Kuva 7. Mittauksissa käytetty laitteisto.

### 3.2 Mittaukset loppupalvella

Ensimmäiset mittaukset tehtiin loppupalvella 2011 jolloin tarkoituksena oli suorittaa laaja kalibrointi PSM:lle samalla mitaten APi-TOF:lla rinnakkain, jolloin voitaisiin tarkastella, mikä on tuotetun aerosolin kemiallinen kompositio. Laitteasettelu on sama kuin kuvassa 7. Uunilla mitattaessa käytettiin jäähdytintä, varaajaa ja tyypeä kantajakaasuna. Kuumalankageneraattorin kanssa käytettiin varaajaa ja tyypeä kantajakaasuna, Grimm  $WO_x$ -generaattorilla varaajaa ja kantajakaasuna paineilmaa. Uunin jälkeinen jäähdytin oli jousen muotoon taivutettu kupariputki, jossa kiersi nolla-asteinen jäähdytysneste ja joka oli kierretty näytelinjan ympärille. Jäähdytysysteemi ei kuitenkaan jäähdyttänyt näytettä nollaan asteeseen. Varaaja kaikissa mittauksissa oli  $Am^{241}$ -varaaja. Kaikki linjat pyrittiin pitämään mahdollisimman lyhyinä diffuusiohäviöiden minimoimiseksi. Elektrometri ja PSM ottivat näytteensä vasta APi-TOF:n inletin jälkeen, koska signaalin saaminen massaspektrometrille oli vaikeinta. Virtaus jaettiin PSM:lle ja elektrometrille noin 5cm pitkällä 3cm halkaisijaltaan olevalla metallisynterillä, jossa on kolme linjaa sylinterin reunoilta ja yksi molemmissa päissä. Mittalaitteet imevät yhteensä noin 10 lpm ja DMA, kun siinä on avoin suojailmakierto,

puhaltaa noin 2-4lpm. Linjassa oli oltava ainakin yksi avoin pää, joka tasaa paineen, koska PSM ei toimi kunnolla, jos sen inletillä on alipaine. Huolimatta suurista häviöistä ja laimennuksesta kaikki kolme mittalaitetta saivat riittävästi signaalia. Mittauskäytännönä oli, että aktivaatiotehokkuus mitattiin noin välillä 1.67-4.5 nm kahdessatoista pisteessä molemmille polariteeteille. Tapauksissa, joissa varaajaioniipiikit katosivat liikkuvuuspektristä voitiin mitata myös alle 1.67 nm:in koossa, jolloin oletetaan että pitoisuus on riittävän suuri siirtämään varauksen varaajaioneilta näytteelle. Joillekin aineille, joilla varaajaionit näkyivät, mitattiin myös varaajaionalue skannaamalla noin 0.5-1.67nm:in alue neljälläkymmenellä jännitteellä yhteensä neljäkymmentä minuuttia. Sellaisille hiukkasille, joille PSM:n havaintotehokkuus oli lähes nolla 0.1 lpm saturaattorivirtauksella, mitattiin havaintotehokkuus myös PSM:n saturaattorivirtauksen funktiona. Lisäksi joitain selvästi erottuvia piikkejä mitattiin varaajaionalueelta yksitellen. Uunilla mitattiin ammoniumsulfaatti-, natriumkloridi- sekä hopeahiukkasia. Volframia tuotettiin kuumalankageneraattorilla ja Grimm-WO<sub>x</sub>-generaattorilla. Elektrospraylla tuotettiin THAB (C<sub>28</sub>H<sub>60</sub>BrN), TDDAB (C<sub>48</sub>H<sub>100</sub>BrN), TMAI (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>IN) ja TPAI (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>IN) klustereita, joita kutsutaan myös liikkuvuusstandardeiksi (Ude ja de la Mora 2005).

### 3.3 Mittaukset kesällä

Kesän mittauksissa laiteasettelu oli myös sama kuin kuvassa 7. Mittauksissa oli tarkoituksena mitata PSM:n havaintotehokkuus mahdollisimman monella eri aineella. Näytteen generoinnin suoritti useimmissa mittauksissa professori Michel Attoui Pariisin yliopistosta. Kaikissa mittauksissa laitteisto ennen DMA:ta puhdistettiin alkoholilla ja/tai ultraäänipesurilla. Esimerkiksi uunia käytettäessä alkoholilla puhdistettiin putki ja vene uunin sisällä, jäädytin sekä varaaja. Elektrosprayta käytettäessä kapillaarineula huuhdeltiin alkoholilla tai asetonilla sisä- ja ulkopuolelta aina kun näyte vaihdettiin. Laiteasettelu oli sama kuin kuvassa 6. Lisäksi tehtiin kokeita ilman varaajaa ja ilman DMA:ta.

### 3.4 Mittaukset syksyllä ja talvella

Syksyn ja talven mittauksissa motivaationa oli tuottaa, varata, luokitella ja mitata aktivaatio puhtaalle aerosolille, joka on tuotettu uunilla. Puhdas aerosoli tarkoittaa tässä työssä sellaista aerosolinäytettä, jonka hiukkasten kemiallinen koostumus voidaan varmistaa tuotetuksi aineeksi. Laitteasettelu syksyllä oli myös käytännössä sama kuin aikaisemminkin, lukuun ottamatta uutta jäähdytintä uunin jälkeen ja DMA:n suljettua suojailemista, jossa oli puhallin, jäähdytin ja suodatin. Uusi jäähdytin oli noin 30 cm pitkä ja siinä on kolme näytelinjaa joiden ympärillä kiertää 0 asteinen jäähdytinneste. Jäähdytin oli riittävän tehokas jäähdyttämään myös hopeanäytteen suurimmalla näytevirtauksella, jolloin näytteen lämpötila jäähdyttimen lopussa oli noin 85 astetta. Suojailemisen jäähdytin oli traktorin syyleri, jossa oli puhallin. Näin suojailemista voitiin pitää huoneilman kanssa samassa lämpötilassa, jossa se ei pysy ilman jäähdytintä. Uudet suojailemisen puhaltimet tiivistettiin epoxilla ennen käyttöönottoa. Suljetun suojailemisen suurimmat vuodot olivat suodattimessa, jotka täytyy myös tiivistää liimalla hyvin ennen käyttöönottoa. Mikäli suojailemista vuotaa, joudutaan käyttämään suuria näytevirtauksia riittävän näytteen saamiseksi, mikä heikentää DMA:n resoluutiota. Myös näytelinjaa ennen DMA:ta vuotaa usein ylipaineen vuoksi, jonka vuoksi kaikki liittimet on tarkistettava saippuavedellä. Uunin putkien toinen pää oli tiivistetty betonilla ja toinen teflonteipillä, jolloin terveysyistä putken kuuma pää on oltava betonilla tiivistetty. Vuotojen vuoksi laboratorioilmaa on hyvä tarkkailla hiukkaslaskurilla mittausten ajan.

Uusia uuniputkia ja veneitä kuumennettiin uunissa noin 10h, ettei niistä irtoaisi epäpuhtauksia näytteeseen. Tämä varmistettiin mittaamalla 'tyhjää' laitteistoa, eli ilman näytettä. Näytteen tuottamiseen tarvittava lämpötila ei ole aina sama, koska se riippuu veneen paikasta uunin sisällä sekä typpivirtauksesta, joka jäähdyttää näytettä, sekä myös itse uunista. Ammoniumsulfaattia tuottaessa uunin lämpötila oli 200-270 °C, natriumkloridilla noin 600-800 °C. Hyväksi menetelmäksi löytää sopiva lämpötila on asettaa DMA:n keskuselektrodille vakio jännite, yleensä noin 1000 V. Tämän jälkeen uunin kuumetessa tarkkaillaan milloin signaali saavuttaa kyseisellä jännitteellä

maksiminsa. Sen jälkeen jos koko alueen skannauksessa ei näy varaajaioneja, lämpötila on sopiva. Jos varaajaionit vieläkin näkyvät, voi lämpötilaa nostaa lisää. Uunin lämpötilan stabiloituminen kestää useita minuutteja, joten lämpötilaa ei kannata muuttaa ainakaan yli kahtakymmentä astetta kerralla. Mikäli signaali saavuttaa maksimin ja alkaa pienentyä paljon, moodin huippu on todennäköisesti liian suuressa koossa ja lämpötilaa voi pienentää. Ammoniumsulfaatilla ja natriumkloridilla yleensä saadaan suurempia pitoisuuksia suuremmilla virtauksilla, koska diffuusionhäviöt linjoissa pienenevät. Kun virtausta nostaa, näyte jäähtyy, joten mitä suurempi virtaus, sitä suurempi lämpötila uunissa tarvitaan. Hopeaa mitattaessa ongelmana oli, että uunin lämpötilaa ei voinut nostaa yli 1200 asteen, jolloin typpivirtaus ei voinut olla liian suuri näytteen viilenemisen vuoksi. Typpivirtaus säädettiin sopivaksi siten, että DMA:n jälkeisestä avoimesta päästä puhalsi noin 0.5-5 lpm, jolloin laitteille menevä näyte ei laimene eikä likaannu huoneilmalla. Todettiin myös että positiivisella polariteetilla tarvitaan korkeampi lämpötila kuin negatiivisella hiukkasten tuottamiseen.

Hyvä tapa pitää laitteisto puhtaana pidempiä aikoja, kun ei tehdä mittauksia, on jättää uuniin pieni typpivirtaus (~0.1 lpm) niin että typpi pääsee myös suojaamaan kiertämään. Koska laitteisto kuitenkin vuotaa hieman, korkeaa ylipainetta ei synny ja myöskään laitteisiin ei pääse huoneilmaa. Jos laitteisto saadaan tiiviiksi tulevaisuudessa, tarvitaan lisäksi paineentasaja johonkin kohtaan laitteistoa. Parhaaksi tavaksi vaihtaa näyte todettiin pestä ensin kaikki osat asetonilla, isopropanolilla ja milliq-vedellä, tässä järjestyksessä. Sen jälkeen ne kuivataan, ja uunin putki ilman näytettä kuumennetaan asteittain ainakin 200-300 astetta korkeammaksi kuin käyttölämpötila, mieluiten 1200:n asteeseen. Tämän jälkeen tarkistetaan arvioidussa käyttölämpötilassa irtoaako tyhjästä putkesta hiukkasia, jos irtoaa, kuumennusta jatketaan. Laitteisto on valmis käytettäväksi kun siitä ei tule hiukkasia ilman näytettä. Hopeaa generoidessa myös näyte kuumennettiin noin viideksi tunniksi 1200:n asteeseen, sillä siitä irtosi paljon epäpuhtauksia, jotka kuitenkin vähenivät ajan myötä kuumennuksessa. Näytteen vaihtoon ja laitteiston valmisteluun on hyvä varata aina yksi päivä aikaa. Myös DMA täytyy puhdistaa säännöllisesti, sillä kohtaan, josta näyte tulee sisään, kertyy näytettä, mikä voi heikentää resoluutiota tai tukkia koko DMA:n.

Laitteisto oli tapana sulkea kahdessa vaiheessa kun uuni on sammutettu. Ensin pienennetään suojailmakierron jännitelähteen jännite yleensä käytetystä seitsemästä noin neljään volttiin, jolloin ylipaine pienenee mutta suojailma silti kiertää vielä. Kun uuni on jäähtynyt niin paljon, ettei hiukkasia enää haihdu näytteestä, mitataan DMA:n outletista virtaukseksi noin 0.1 lpm ja suljetaan outlet, jolloin systeemi pysyy typpihuuhtelussa koko ajan. Tärkeää lopetettaessa ja mittausten kaikissa vaiheissa on, että suojailmakierron ylipaine ei pääse purkautumaan takaisin uuniin, sillä se kontaminoi kuuman uunin helposti ja samalla uunin hiukkaset pääsevät huoneilmaan. Uunin päällä on myös hyvä pitää laboratorion ilmastointi-imuria aina, sillä uunistakin irtoaa hiukkasia laboratorioilmaan.

Mittauksia tehtäessä hyväksi tavaksi löytyi skannata DMA:n jännitettä hitaasti halutulla jännitevälillä siten, että yhden jännitteen päällä pysytään puoli sekuntia ja skannattavia jännitteitä valitaan reilusti, esimerkiksi yksi volttia kohden tai hieman vähemmän. Skannauksen asetukset voisivat olla esimerkiksi: jännite alue 100-3500V, mittauspisteitä 1600 ja mittausaika yhdessä pisteessä 0.5s. Näin saadaan yhdellä mittauksella mitattua liikkuvuuspektri, aktivaatiokäyrä ja massan ja liikkuvuuden välinen riippuvuus.

## 4 Tulokset

### 4.1 Generointi ja massaspektrien analyointi

#### 4.1.1 Elektrospraylla tuotetut hiukkaset

Elektrospraylla tuotetut liikkuvuusstandardit muodostavat ioniparisarjoja  $(AB)_x A^+$  ja  $(AB)_x B^-$  missä A on positiivisesti varattu molekyyli ja B negatiivisesti varattu, ja x on ioniparien lukumäärä klusterissa. Esimerkiksi THAB:n positiivinen sarja on  $(C_{28}H_{60}BrN)_x C_{28}H_{60}N^+$  ja negatiivinen sarja  $(C_{28}H_{60}BrN)_x Br^-$ , taulukossa yksi on nimetty käytetyt yhdisteet ja niiden lyhenteet. Liikkuvuusstandardeista laskettiin kuinka suuri osuus signaalista API-TOF:ssa on generoidun klusterin signaalia, se on esitetty taulukossa



2. Nähdään, että positiivisella polariteetilla signaalit ovat keskimäärin puhtaampia, mikä johtuu ainakin osaksi suuremmasta signaalista, koska taustakohina on vakio. Kun verrataan kevään ja kesän mittauksia, nähdään myös että kesän mittaukset ovat puhtaampia, koska generoinnissa kiinnitettiin erityistä huomiota näytteiden puhtauteen. Esimerkiksi positiivisessa TMAI:n liikkuvuudeltaan suurimmassa liikkuvuuspiikissä ei ollut monomeeriä keväällä, mikä selittää TMAI:n varsin oudot tulokset aikaisemmissa laboratoriomittauksissa. Syytä siihen, miksi negatiivisella polariteetilla signaali on heikompi ei voi varmasti sanoa. Yksi syy luultavasti kemiallinen ja klustereiden erilainen stabiilius, sillä varauksenkantajat Br/I ja orgaaninen molekyyli ovat erilaisia.

Elektrospraylla tuotettiin monia muitakin yhdisteitä ja yksi parhaista oli EMIBF<sub>4</sub> (1-etyyli 3-metyyli imidazolium tetraboori fluoriitti). Negatiivisella polariteetilla se antaa pitkän sarjan niin pitkälle kuin APi-TOF:n transmissio kesällä riitti, eli noin kahteentuhanteen atomimassayksikköön. Raskaita ja hyvin määriteltyjä piikkejä voidaan käyttää massa-akselin kalibrointiin ja fragmentaation tutkimiseen APi-TOF:lla. Hieman vastaavanlainen yhdiste EMI(NC)<sub>2</sub>N antaa samalla tavalla pitkän hyvin määritellyn sarjan hieman yli 1200 thomsoniin molemmilla polariteeteilla. Natriumkloridia ja ammoniumsulfaattia yritettiin myös tuottaa elektrospraylla, mutta kummallakaan ei saatu tuotettua vastaavanlaisia sarjoja kuin uunilla. Syy tähän voi olla mahdollisesti kuumuus, joka uunissa mahdollistaa reaktiot, tai hiukkasten erilainen muodostumistapa. Ammoniumsulfaatti kuitenkin tuotti rikkihapon monomeeriä ja dimeeriä negatiivisella polariteetilla, joiden tuottamista saatetaan tarvita jatkossa.

Taulukko 1. Mittauksissa käytettyjen alkylihalidien lyhenteet ja nimet.

THAB	tetra heptyl ammonium bromide
TDDAB	tetra dodecyl ammonium bromide
TBAI	tetra butyl ammonium iodide
TPAI	tetra propyl ammonium iodide
TMAI	tetra methyl ammonium iodide

Klusteri	Pol	Koko [nm]	Klusterin osuus massasignaalista	Huomautukset Loppupalven mittaukset
THAB monomer	pos	1.47	94 %	
THAB dimer	pos	1.78	69 %	
TDDAB monomer	pos	1.70	79 %	
TPAI monomer	pos	1.16	95%	monomeeri, likaisissa mittauksissa ei dimeeriä
TMAI monomer	pos	1.05	0%	ei monomeeriä likaisissa mittauksissa
				Kesän mittaukset
TBAI monomer	pos	1.20	95 %	
TBAI dimer	pos	1.49	86 %	
TBAI trimer	pos	1.68	54 %	
TDDAB monomer	pos	1.70	86 %	
TDDAB dimer	pos	2.04	24 %	
TMAI monomer	pos	1.05	81 %	
TMAI dimer	pos	1.20	34 %	
TPAI monomer	pos	1.16	94 %	
THAB dimer	neg	1.55	24%	dimeeri, piikin ympärillä muitakin piikkejä, 53% jos ne otetaan huomioon
TBAI monomer	neg	1.36	51%	
TBAI dimer	neg	1.72	71 %	
TBAI trimer	neg	1.96	35%	
TDDAB dimer	neg	1.79	21%	melko puhdas silti
TMAI monomer	neg	1.00	30%	I <sub>3</sub> korkein piikki
TPAI dimer	neg	1.27	26%	

Taulukko 2. Mitattujen liikkuvuusstandardien piikin osuus kokonaissignaalista APi-TOF:ssa.

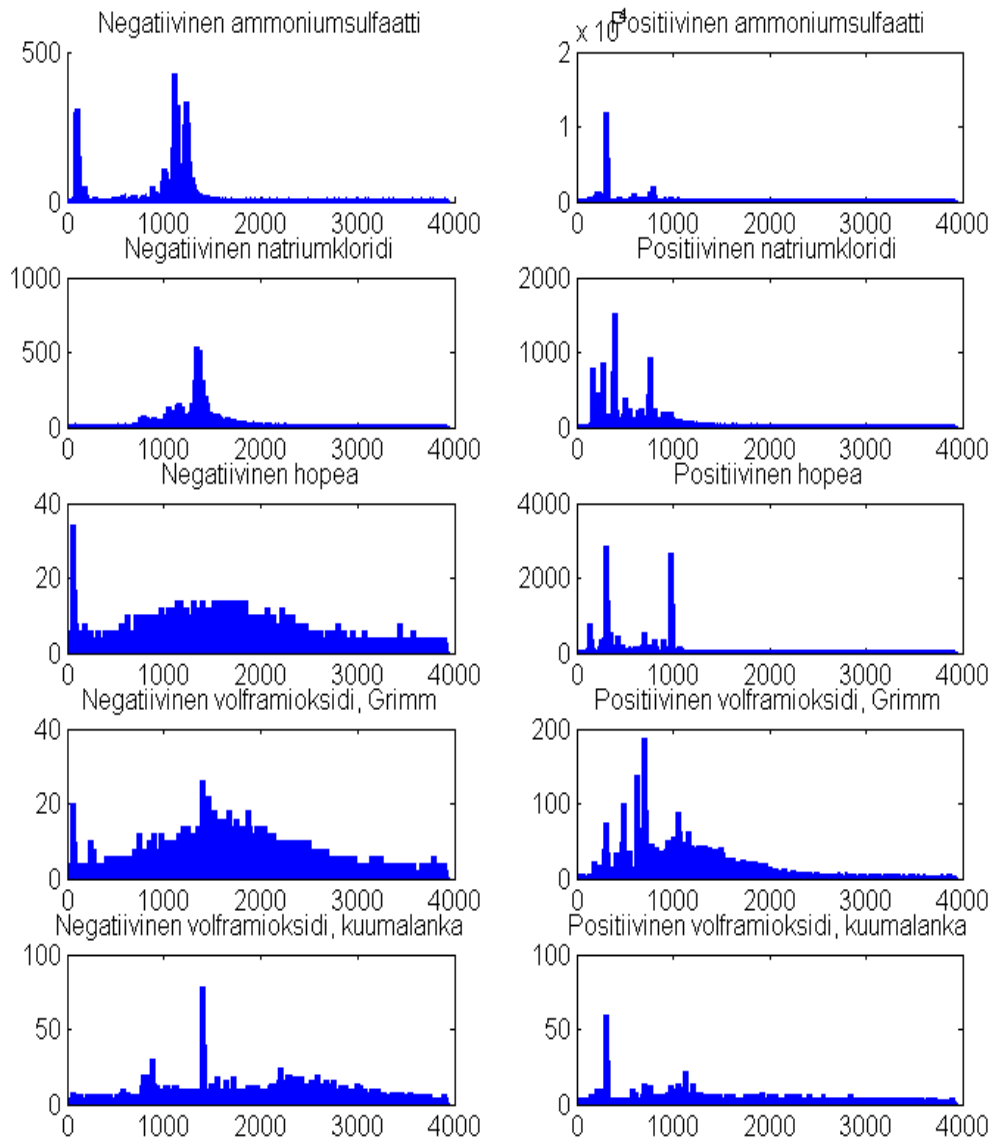
#### 4.1.2 Keväällä tuotetut hiukkaset

Kuvassa 8 on esitetty kevään mittausten halkaisijaltaan 1.67 nm:a olevien hiukkasten  $m/q$ -jakauma. Signaalien intensiteetit eivät ole normitettu, mutta suuruusluokat ovat verrattavissa. Positiivisella polariteetilla nähdään yksittäisiä selkeitä klustereita noin välillä 300-1000Th, kun taas negatiivisella polariteetilla “vuoren” maksimi sijoittuu 1000-1500Th paikkeille. Jälkeen päin (syksyn mittausten jälkeen) voidaan todeta spektreistä, että negatiiviset ammoniumsulfaatti ja natriumkloridi tuottavat samoja klustereita mitä puhtaimmissakin mittauksissa, mutta myös epäpuhtauksia. Positiiviset ammoniumsulfaatti ja natriumkloridi vastaavasti ovat orgaanisia epäpuhtauksia, kun taas syksyn mittauksissa yli 1000 Th klusterit olivat ammoniumsulfaattia ja natriumkloridia.

Negatiivisessa hopeaspektrissä ainakaan suurimmat klusterit eivät ole hopeaa. Positiivisella puolella on muutamia klustereita, joilla on hopean isotooppijakauma, mutta tämä ei ole varmaa, sillä negatiivisella polariteetilla näkyi todennäköisesti bromia, jolla on sama isotooppijakauma kuin hopealla. Klusterit, joilla on korkein intensiteetti ovat kuitenkin epäpuhtauksia. Volframigeneraattorista saadusta spektrissä negatiivisella puolella näkyy selkeästi klustereita, joilla on volframin isotooppijakauma, mutta joiden tarkkaa kompositiota ei voitu tunnistaa. Positiivisella puolella ei näkynyt volframin isotooppijakaumaa millään klusterilla. Kuumalankageneraattorista saadun volframispektrin korkeimman intensiteetin klusteri saattaa olla volframiklusteri, muita klusterita ei pystytty tunnistamaan. Jälleen positiivisella puolella ei ollut jälkiä volframista.

Ensimmäiset kalibrointimittaukset osoittavat, että alle kahden nanometrin hiukkasia tuottaessa näyte todennäköisesti sisältää paljon epäpuhtauksia. Negatiivisella polariteetilla oli kaikissa muissa paitsi hopeassa signaalia siitä näytteestä, jota sen pitäisi olla. Kuitenkaan mikään näyte ei ollut siinä mielessä hyvä, että kaikista massaspektreistä löytyi paljon klustereita joita ei voitu tunnistaa. Sen sijaan kaikki positiiviset spektrit näyttivät enemmän tai vähemmän olevan pelkkiä orgaanisia epäpuhtauksia.

Liikkuvuusstandardien mittausten perusteella todetaan myös, että pitämällä elektrosprayn puhtaana voidaan myös näytteen puhtautta parantaa merkittävästi.



Kuva 8. Viiden eri tuotetun hiukkasen massaspektrit positiivisella ja negatiivisella polariteetilla 1.67 nanometrin liikkuvuushalkaisijalla.

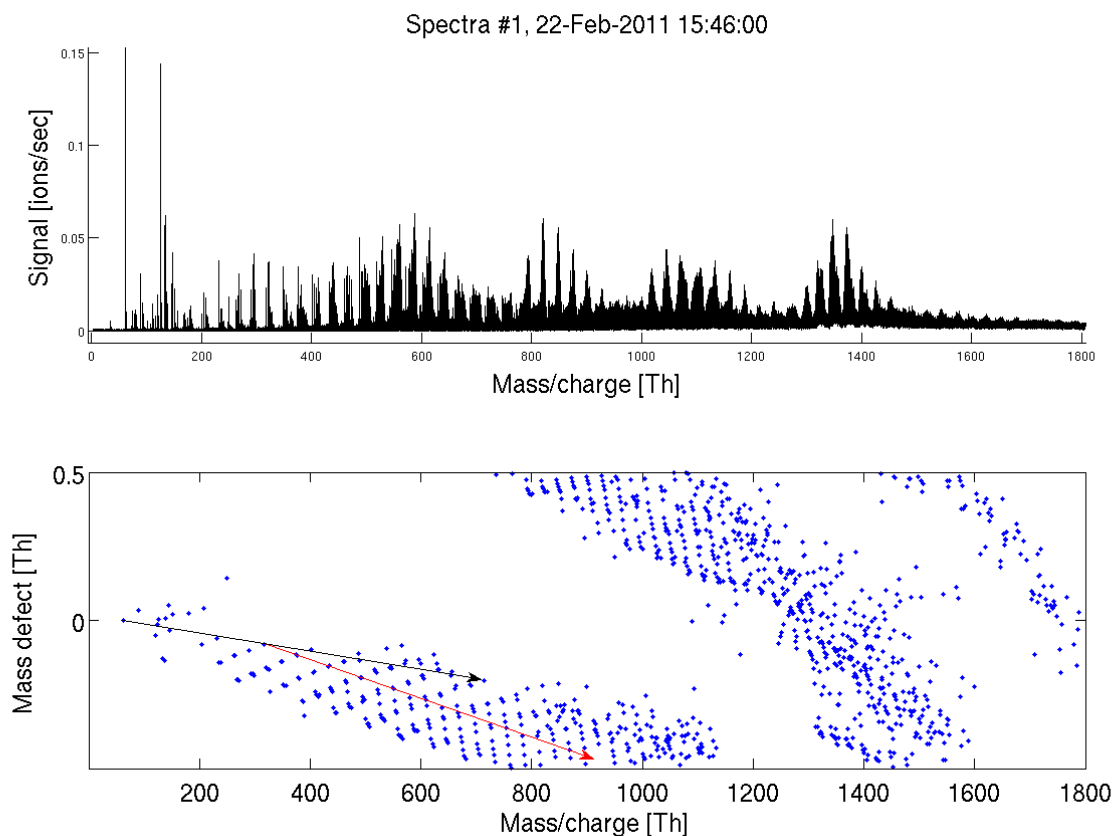
### 4.1.3 Natriumkloridi

Spektrien analyysissä on käytetty tofTools-koodipakettia, jonka ovat tehneet Heikki Junninen ja Gustaf Lönn. Tekstissä suluissa olevat tof\_-alkuiset komennot ovat tofToolsin komentoja, joilla kuvailtu asia on suoritettu. Keväällä tehdyn natriumkloridimittauksen keskiarvospektri on esitetty kuvassa 9 ylhäällä (tof\_plot\_spectra), alempana on ns. Kendrick-kuva, jossa on “massavaje” (mass defect) massan funktiona. Massavaje tarkoittaa molekyylin tai klusterin tarkan massan erotusta sen kokonaislukumassasta (nominal mass). Esimerkiksi vedyn tarkka massa on 1.008 atomimassayksikköä, jolloin sen massavaje on positiivinen, 0.008 atomimassayksikköä, vastaavasti rikkihapolla negatiivinen -0.0326 atomimassayksikköä, tarkan massan ollessa 97.9674. Epäorgaanisilla aineilla yleensä massavaje on negatiivinen, kun taas orgaanisilla vedystä johtuen positiivinen. Massavaje on tärkeä parametri klusterien tunnistamisessa, sillä API-TOF:n massaresoluutio on riittävän hyvä erottamaan klusterit samalla kokonaislukumassalla, joilla on eri massavaje. Kendrick-kuvaa varten jokaiseen spektrin piikkiin sovitettiin piikin muodon mukainen funktio (tof\_find\_peaks\_mm). Piikin muoto määritettiin normittamalla kaikki piikit, piirtämällä ne päällekkäin, poistamalla selvästi huonot ja ottamalla jäljelle jääneistä keskiarvo (tof\_get\_peakShape). Tämän jälkeen löydettyihin piikkeihin sovitettiin piikin muodon mukainen käyrä (tof\_refit\_peaks\_mm). Lopuksi piirretään sovitettujen piikkien massan erotuksen kokonaislukumassasta kokonaislukumassan funktiona.

Kendrick-kuvassa näkyy selvästi pisteitä tasavälein, jolloin voidaan päätellä, että klusterin koko kasvaa aina saman molekyylin tai klusterin lisäyksellä. Kuvassa 8 mustalla viivalla merkitty sarja tunnistettiin  $\text{NaNO}_3$ -sarjaksi ja punaisella merkattu  $\text{NaCl}$ -sarjaksi. Tunnistamiseen tarvitaan arvaus klusterin mahdollisesta kompositiosta, jos sitä ei ole, voi yrittää komentoja tof\_match\_nist, joka vertaa klusterin tarkkaa massaa [www.nist.gov](http://www.nist.gov) sivuston molekyyllistaan, tai tof\_elemental\_composition, jolle annetaan mahdolliset alkuaineet, ja ohjelma laskee halutuilla massarajoilla mahdolliset alkuainekoostumukset. Koodille voi myös antaa alkuaineiden sijasta suoraan molekyyliä tai klusterita, jolloin piikkien tunnistaminen on erittäin paljon helpompaa ja nopeampaa. Tapa, jolla sarjoja voi tunnistaa, on ensin selvittää molekyyli, jolla sarja kasvaa, ja sen jälkeen seurata sarjaa

pienempiin massoihin niin pitkälle kuin mahdollista. Yleensä ensimmäinen klusteri, josta ei pääse enää pienempään, on sarjan "varauksen kantaja" mikäli sarjan klustereissa ei ole epäpuhtauksia. Jos sarjan klustereissa on epäpuhtauksia, yleensä ne ovat klustereissa "ylimääräisenä" molekyylinä. Esimerkiksi myöhemmin tulevassa  $(\text{NaCl})_x(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3)_y\text{Cl}$ -sarjassa orgaaninen  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$  on epäpuhtaus, jolloin jos tunnistaa  $\text{NaCl}$  ioniparin klusteriksi jolla sarja kasvaa, voi arvata  $\text{Cl}^-$  ionin olevan varauksen kantaja. Tässä tapauksessa jonkin klusterin isotooppijakaumasta voi laskea montako klooriatomia klusterissa on jolloin saa selville myös natriumatomien määrän. Sen jälkeen vähentämällä klusterin massasta  $\text{Na}$ - ja  $\text{Cl}$ -atomien massan, jäljelle jää epäpuhtauden tarkka massa mikäli massakalibrointi on hyvä.

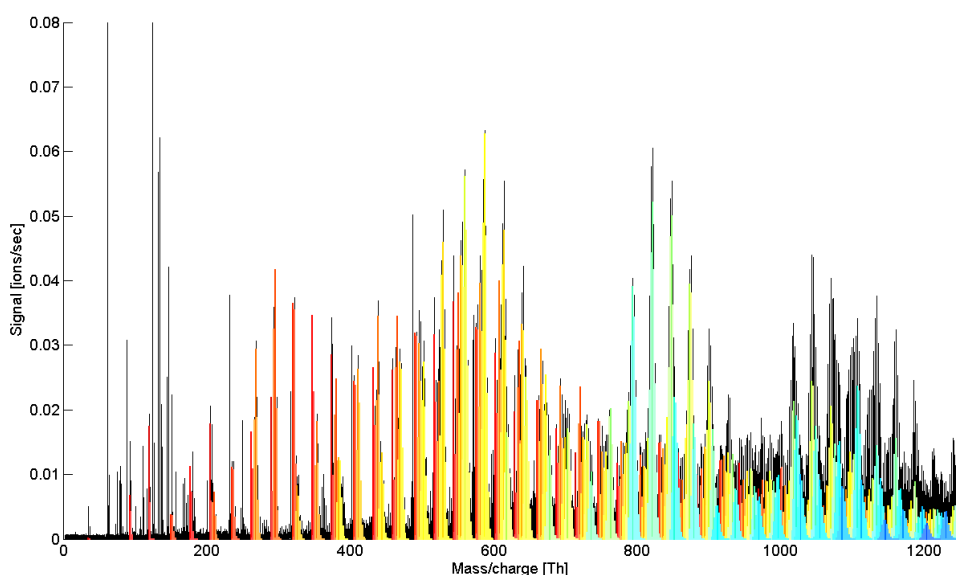
Kendrick-kuvassa näkyvä pisteiden massavajeen nopeutuva pieneneminen viittaa siihen, että massakalibrointi suuremmilla massoilla ei toimi kunnolla olettaen että sarjat jatkuvat samanlaisina yli tuhannen atomimassayksikön. Sarjoihin sovitettun suoran kulmakerroin pitäisi pysyä vakiona, mikäli lisätty molekyyli tai klusteri on aina sama. Spektriä yritettiin kalibroida (tof\_mz\_calib\_mm) mahdollisimman raskailla piikeillä ilman merkittävää tulosta, joten jäi epäselväksi johtuuko muuttuva kulmakerroin massakalibroinnista vai klusterien muuttuvasta kompositiosta. Massakalibrointi onkin klusterien tunnistamisessa yksi haastavimmista ja tärkeimmistä tehtävistä, sillä jos se on hiemankin väärin, tunnistaminen vaikeutuu merkittävästi. Täydellisellä massakalibroinnilla taas voisi klusterien tunnistamisesta tehdä täysin automaattista massaresoluution rajoissa. Parhaimmaksi tavaksi tehdä hyvä kalibrointi osoittautui tofToolsilla kahden pisteen kalibrointi kolmella massapiikillä, joissa on varmasti vain yhden klusterin signaalia, ja jotka ovat alle tuhannen atomimassayksikön massoilla. Laboratoriossa kalibrointeja tehtäessä on hyvä tietää, että kalibrointi riippuu ainoastaan APi-TOF:n inletin jännitteistä, jolloin hyvää kalibrointia voi käyttää useassa mittauksessa mikäli inletin jännitteet ovat samat.



Kuva 9. Natriumkloridispektri ja Kendrick-kuva. Musta viiva seuraa  $\text{NaNO}_3$ -sarjaa, punainen  $\text{NaCl}$ -sarjaa.

Kuvassa 10 kaikki klusterit, jotka eivät ole mustia, on tunnistettu (tof\_plot\_isotopic\_patterns, tof\_add\_compound\_group, tof\_exact\_mass). Sarjat, jotka selittävät suurimman osan signaalista ovat  $(\text{NaCl})_x(\text{NaNO}_3)_y\text{Cl}$ - ja  $(\text{NaCl})_x(\text{NaNO}_3)_y\text{NO}_3$ - , jossa x ja y ovat noin välillä 0-20. Lisäksi löytyi muutamia natriumnitraattiklustereita, joissa natriumin ja nitraatin määrä ei ollut sama. Mustaksi jääneet piikit ovat tuntemattomia klustereita, luultavasti natriumkloridi tai -nitraattiklustereita joissa on epäpuhtauksia. Myös nitraatin voi näissä mittauksissa laskea epäpuhtaudeksi, sillä näyte oli natriumkloridia. Spekrissä näkyi neljä selvästi korkeampaa intensiteettialuetta, joille laskettiin ionilukumääräksi vasemmalta oikealle 19, 27, 31/35 ja 35, olettaen että suuremmat piikit ovat myös edellä mainittuja  $\text{NaCl}$ - tai  $\text{NaNO}_3$ -sarjoja. Koska mittaus on tehty siten, että klusterisignaalien intensiteetit ovat ajallisesti normitettuja, voidaan todeta, että edellä mainitut numerot ovat suotuisia rakenteita klustereille. Esimerkiksi välillä 800 ja 900 Th viisi klusteria koostuu ensin mainitusta sarjasta jonka x on 13, 12, 11, 10, 9, ja y

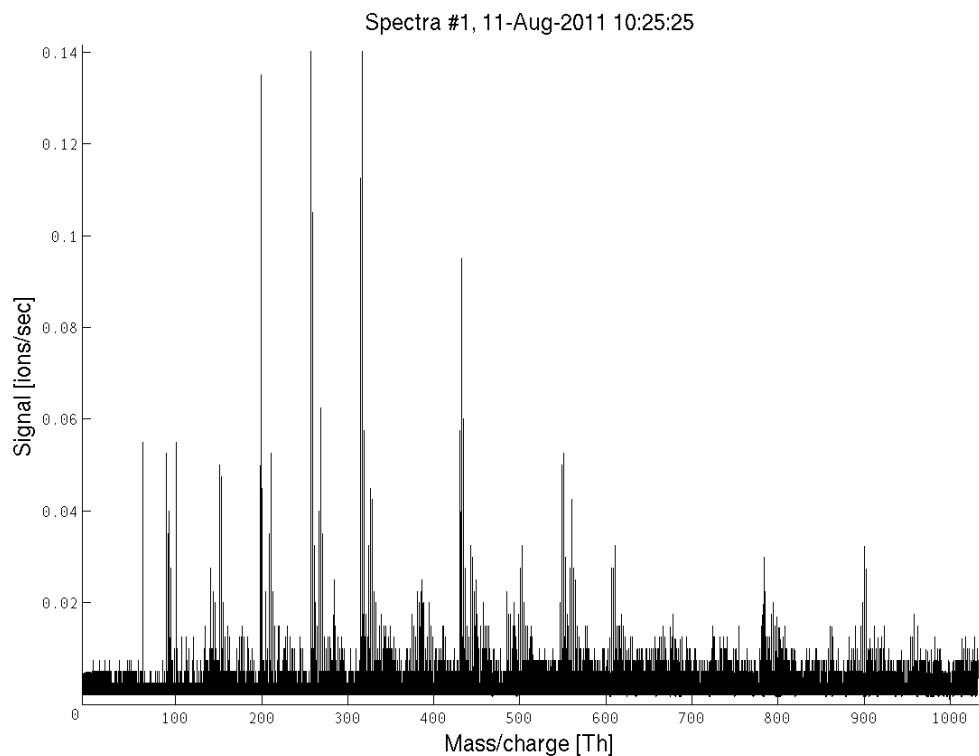
on 0, 1, 2, 3, 4 vastaavasti, ja varauksenkantaja Cl<sup>-</sup>. Positiivisen polariteetin spektrejä ei ole analysoitu juuri ollenkaan, koska spektrit näyttivät olevan täynnä epäpuhtauksia, esimerkiksi helposti tunnistettavia kloorin isotooppeja ei näkynyt positiivisessa spektrissä ollenkaan. Piikkien positiivinen massavaje sekä isotooppijakaumat viittaisivat klusterien olevan orgaanista ainetta.



Kuva 10. Natriumkloridispektri negatiivisella polariteetilla. Punaisella värillä on merkattu sarja  $(\text{NaCl})_x(\text{NaNO}_3)_y\text{Cl}^-$ , jossa  $x$  on 0 ja  $y$  kasvaa nolasta kahteenkymmeneen. Seuraavassa sarjassa  $x$  kasvaa yhdellä,  $y$  on aina välillä 0-20 ja väri muuttuu askeleen sinisemmäksi.

Kesällä tuotetun negatiivisen natriumkloridin massaspektri on esitetty kuvassa 11. Kyseisen mittauksen liikkuvuuspektri oli ensimmäinen tulos, jossa näkyy ensimmäistä kertaa selvää intensiteetin vaihtelua koon funktiona alle kahdessa nanometrissä uunilla tuotetussa näytteessä. API-TOF varmisti tämän ja massaspektristä löytyi sarja  $(\text{NaCl})_x(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3)_{0-1}\text{Cl}^-$  joka selittää lähes kaikki klusterit. Orgaanisen epäpuhtauden tarkka kemiallinen kompositio voi olla jokin muukin. Spektrissä näkyy myös epäsuotuisia klusterirakenteita, esimerkiksi  $(\text{NaCl})_6\text{Cl}^-$  klusterin (noin 390Th) intensiteetti on erittäin heikko verrattuna ympäröiviin. Merkittävä ero kevään mittauksiin on nitraatin puuttuminen kaikista klustereista, vaikka se yksinään näkyykin massalla 62. Tämä saattaa selittyä puhtaalla varaajalla, nitraatin katoaminen on huomattu myös muissa mittauksissa, joita ei ole julkaistu vielä (Steinerin laboratoriomittaukset).

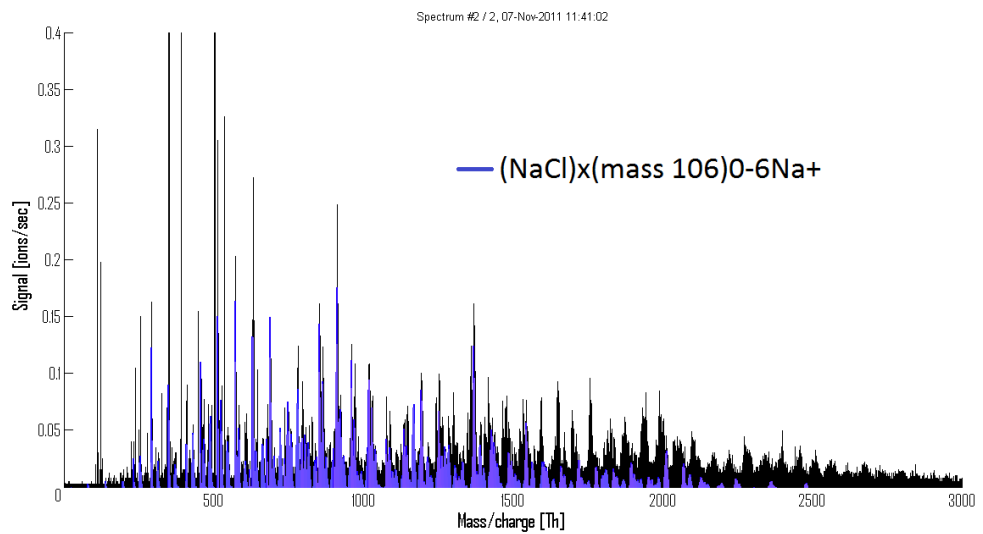
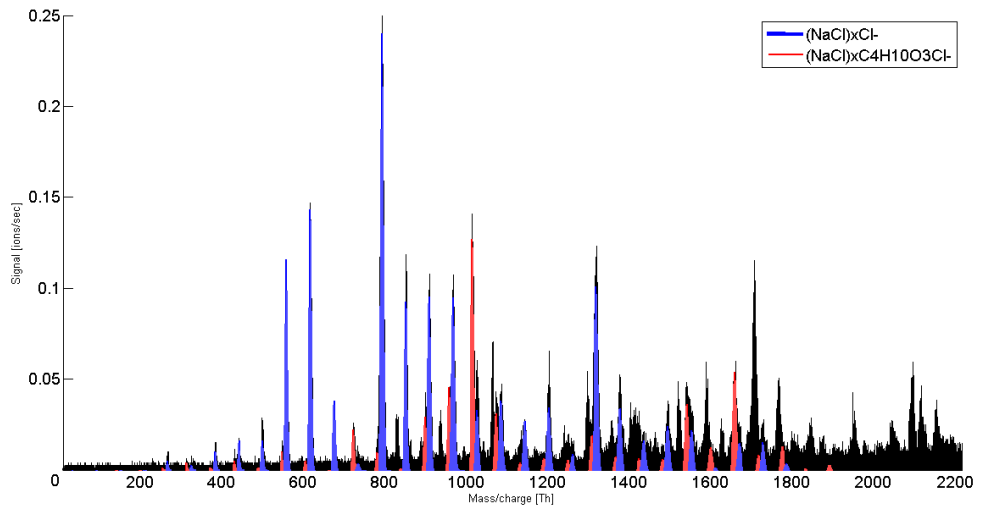




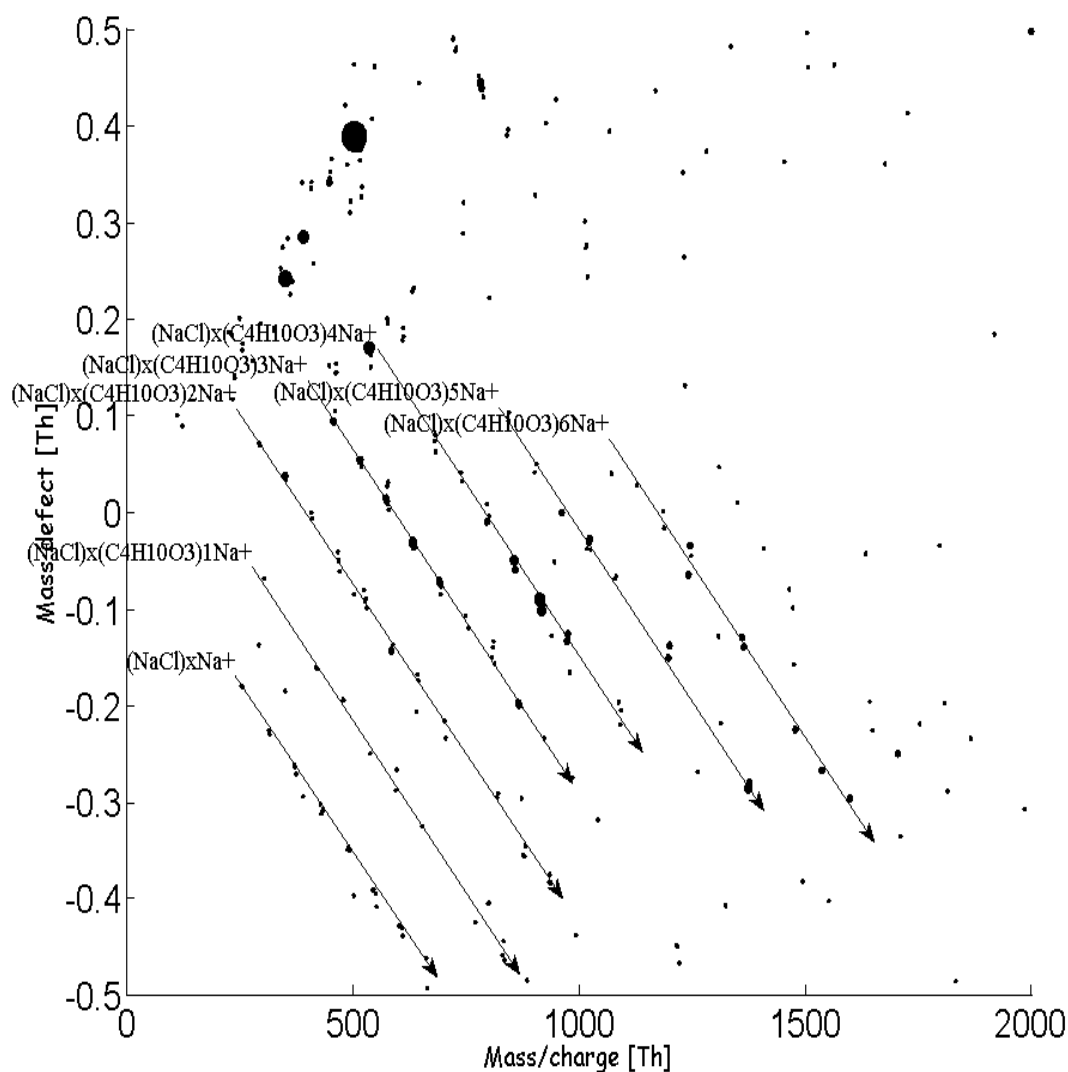
Kuva 11. Puhtamman negatiivisen natriumkloridin massaspektri.

Kuvassa 12 on esitetty syksyllä mitatut massaspektrit natriumkloridille. Negatiivisesta massaspektristä tunnistettiin sarja:  $(\text{NaCl})_x(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3)_{0-1}\text{Cl}$ , mikä on sama sarja kuin kesällä mitattu. Noin 1500 thomsonin jälkeen spektrissä alkaa olla paljon klustereita, jotka eivät näytä noudattavan mitään sarjaa, mutta niillä kuitenkin on selvästi kloorin isotooppijakaumat. Suurin signaalin intensiteetti on klusteriilla  $(\text{NaCl})_{13}\text{Cl}$ -, kun taas yhtä ioniparia kevyemmällä klusterilla on matalin intensiteetti. Jälleen havaitaan, että mahdollinen kuutiorakenne on suotuisa rakenne natriumkloridille. Positiivisella polariteetilla spektrissä on varaajaioneja tai epäpuhtauksia alle 500 thomsonissa. Piirtämällä (massa,massavaje)-kuvan spektristä kuitenkin tunnistettiin klusterit samaksi sarjaksi kuin negatiivisella sillä erotuksella, että varauksen kantaja oli  $\text{Na}^+$  ja epäpuhtauksia oli klustereissa selvästi enemmän, 0-6 (kuva 13). Molemmilla polariteeteilla massaspektreissä näkyy noin 1000 thomsonin jälkeen klustereita jotka eivät

kuulu tunnistettuihin sarjoihin, eivätkä kendrick-kuvien perusteella ainakaan sellaisiin sarjoihin, jotka voisi spektrin massa-alueella tunnistaa.



Kuva 12. Natriumkloridin massaspektrit. Ylhäällä negatiivinen, alhaalla positiivinen, värillä on merkitty tunnetut piikit. Negatiivisessa spektrissä punaisella merkityissä klustereissa on yksi epäpuhtaus  $\text{NaCl}$ -klusterissa.

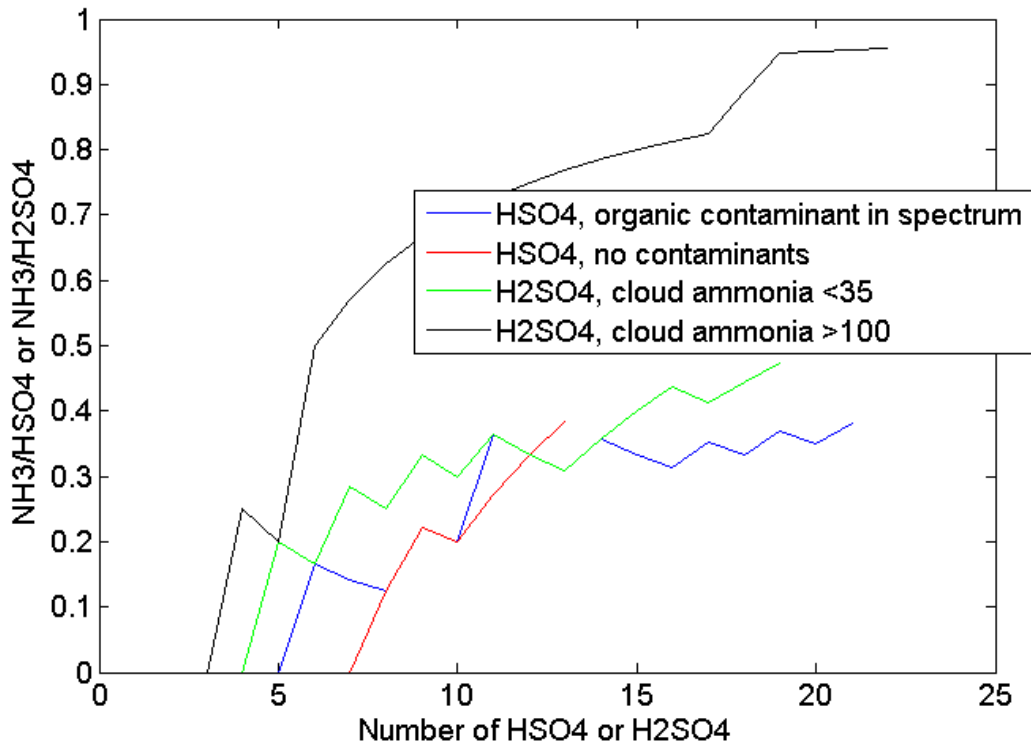


Kuva 13. Positiivisen natriumkloridin massavajekuva. Positiivisesti varatut klusterit ovat kontaminoituneempia kuin negatiivisesti varatut.

#### 4.1.5 Ammoniumsulfaatti

Suuremmissa hiukkasissa ammoniumsulfaatti esiintyy muodossa  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)_x$ . Kaikkein pienimmät havaitut klusterit kalibrointikokeissa olivat kuitenkin bisulfaattiklustereita, eikä ammoniakkia ja bisulfaattia ollut suhteessa 2:1, vaan suhde oli paljon pienempi, koska uunissa ammoniumsulfaatti hajoaa ammoniaksiksi ja bisulfaatiksi kuumuuden vuoksi. Kuvaan 14 on poimittu korkeimman intensiteetin klustereiden  $\text{NH}_3/\text{HSO}_4$  suhde bisulfaattien funktiona mittauksista, jotka on tehty laboratoriossa.

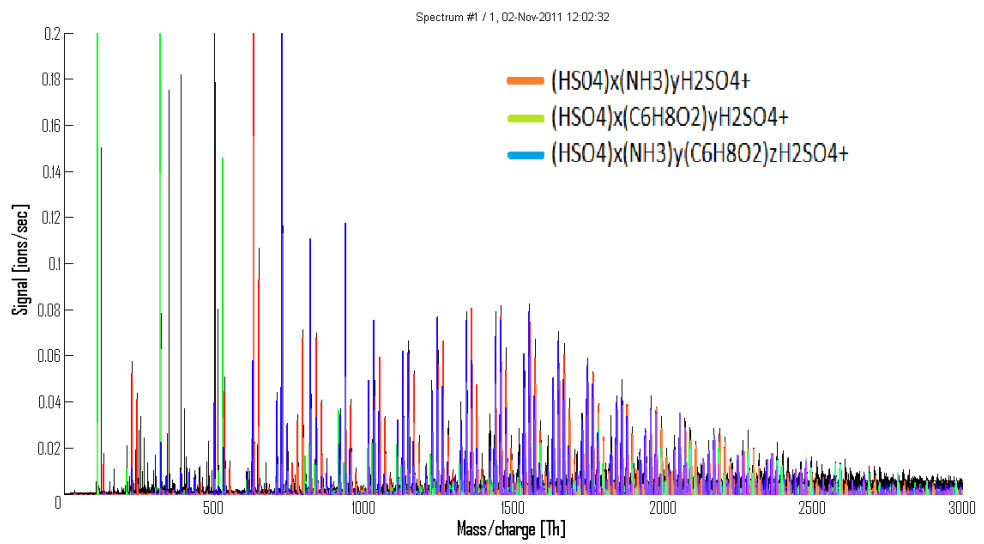
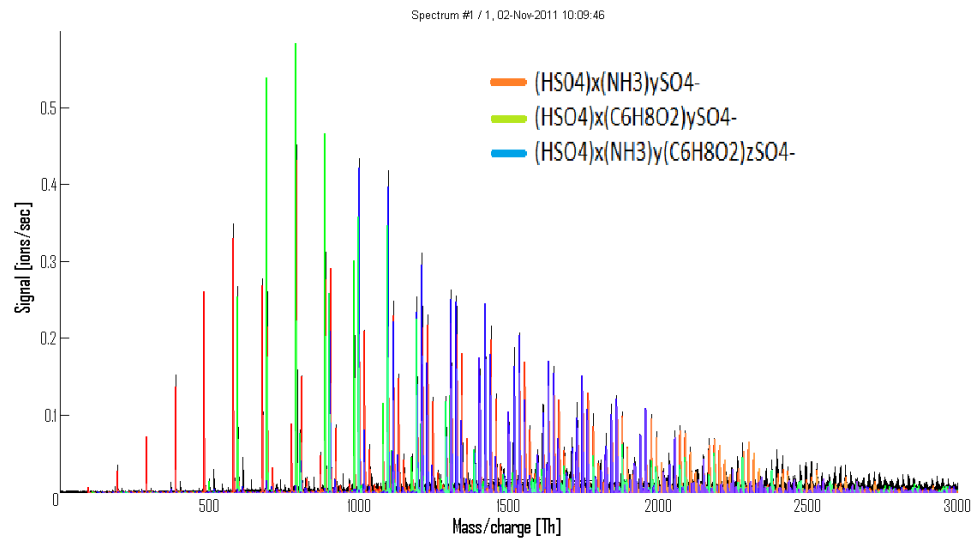
Samaan kuvaan on piirretty vastaava kuva rikkihappoklustereista CLOUD-kammiosta (data Siegfried Schobesbergerilta). Muuttuvia tekijöitä on liikaa, että voisi erotella tekijät, jotka aiheuttavat eron ammoniakkin määrään klusterissa. Nähdään kuitenkin, että kaikissa mittauksissa suhde kasvaa mutta massaspektrometri ei ole riittävän hyvä kertomaan, milloin suhde saavuttaa arvon 2:1.



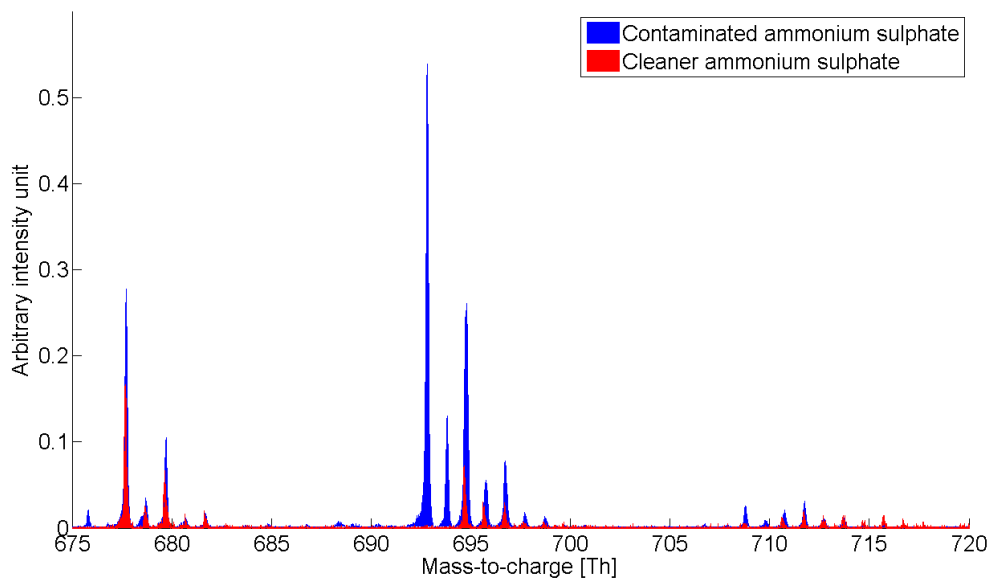
Kuva 14. Ammoniakin ja rikkihapon tai bisulfaatin suhde rikkihapon tai bisulfaatin funktiona.

Keväällä mitatusta ammoniumsulfaatinäytteestä löytyi sarjoja, joissa klusterien välinen massaero oli noin 97 atomimassayksikköä, joka vastaa  $\text{HSO}_4$ -molekyyliä. Varauksenkantajiksi tunnistettiin sekä  $\text{SO}_4^-$  että  $\text{HSO}_4^-$ .  $(\text{HSO}_4)_5\text{SO}_4^-$  oli ensimmäinen bisulfaattiklusteri johon oli liittynyt ammoniakki, ja suuremmissa klustereissa ammoniakkeja oli useampia. Sarjat, jotka selittävät tunnistetut piikit ovat  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{SO}_4^-$  ja  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{HSO}_4^-$ , joissa x on välillä 0-15 ja y välillä 0-4. Spektrissä on myös paljon tunnistamattomia klustereita, jotka eivät todennäköisesti ole ammoniumsulfaattia. Jälleen positiivinen polariteetti oli vaikeasti tulkittavissa.

Myöhemmissä mittauksissa Heikki Junninen optimoi API-TOF:n inletin ja kvadrupolien jännitteitä siten, että transmissio parani ja signaalia saatiin jopa noin 7000-8000 Th:ssa. Lisäksi oli mahdollista muuttella esimerkiksi  $(\text{HSO}_4)_5\text{SO}_4^-$  ja  $(\text{HSO}_4)_4\text{SO}_4^-$  klusterien suhdetta vain muuttelemalla inletin jännitteitä, mikä viittaa siihen, että API-TOF:n sisällä tapahtuu fragmentaatiota. Kuvassa 15 on esitetty ammoniumsulfaatin molempien polariteettien massaspektrit mittauksesta, jossa oli orgaaninen epäpuhtaus mukana korkealla intensiteetillä. Punaisella värillä koodatut klusterit ovat sarjaa  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{SO}_4^-$  ja  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{H}_2\text{SO}_4^+$ , vihreällä  $(\text{HSO}_4)_x(\text{massa } 112)_y\text{SO}_4^-$  ja  $(\text{HSO}_4)_x(\text{massa } 112)_y\text{H}_2\text{SO}_4^+$ , ja sinisellä kahden edellisten sarjojen yhdistelmät, eli klusterit joissa on sulfaatin lisäksi sekä ammoniakkia että massaa 112. Massa 112 löydettiin, koska puhtaan sulfaattipiikin perässä oli klusteri hieman yli 15 thomsonin päässä, ja sen massavaje oli liian positiivinen ollakseen esimerkiksi  $\text{CH}_3$ , joten seuraava oletus oli, että klusteri muodostuu jostain suuremmasta molekyylistä sekä edellisestä puhtaasta bisulfaatista. Tämä osoittautui luultavasti oikeaksi oletukseksi, jota vahvistaa myös positiivisen polariteetin massa 113, jolla on erittäin positiivinen massavaje. Massaa 112 ei pystytty tunnistamaan, mutta todennäköisesti se on sama molekyyli kuin 113 yhden protonin kanssa. Kemiallinen kompositio voisi olla esimerkiksi  $\text{F}_3\text{C}_4\text{H}_7$  tai  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ . Positiivisen polariteetin massaspektrissä näkyi myös varaajaioneja tai epäpuhtauksia alle 700 thomsonissa, mutta sen jälkeen spektri on yhtä puhdas kuin negatiivinenkin. Molemmilla polariteeteilla tunnistetut sarjat eivät enää vastaa mitattuja massoja noin 2500 thomsonin jälkeen. Luultavasti kyse on massakalibrointiongelmasta, eli kun massa-akseli on hieman väärin, laskennallinen massa ei vastaa mitattua. Kuvassa 16 on esitetty orgaanisen kontaminaation vaikutus ammoniumsulfaatin massaspektriin. Kontaminoituneiden klustereiden intensiteetti on selvästi korkeampi kuin puhtaiden klustereiden, mikä on oleellista tietää kun mitataan CPC:n havaintotehokkuutta.

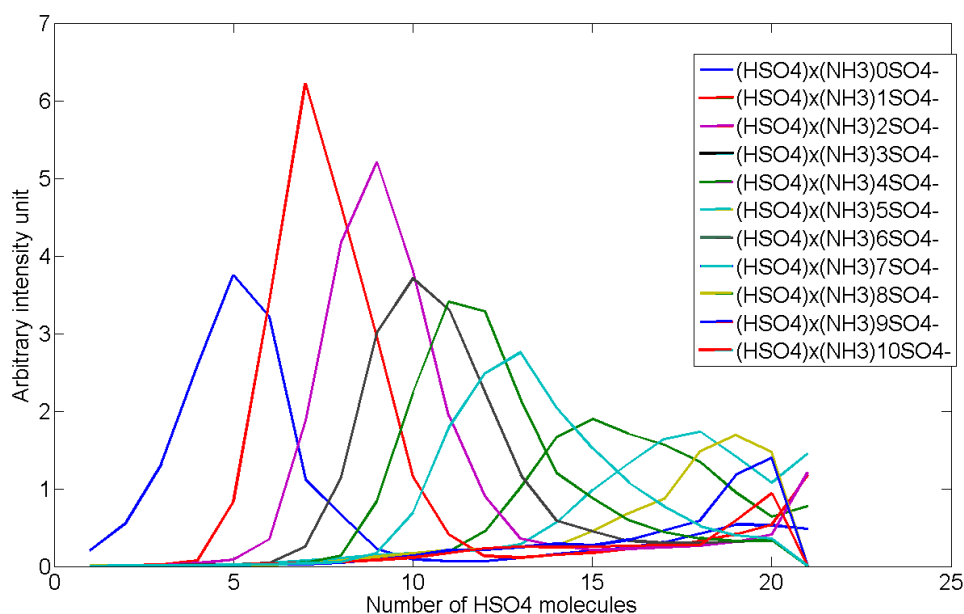


Kuva 15. Ammoniumsulfaatin massaspektrit, ylhäällä negatiivinen, alhaalla positiivinen.



Kuva 16. Massa 112 kontaminoi voimakkaasti ammoniumsulfaattispektriä mikäli sitä jostain tulee näytteeseen.

Kuvassa 17 on esitetty ammoniakkin ja bisulfaattiklusterien suhde negatiivisesti varatuille klustereille, eri väreillä on merkattu ammoniakkin määrä klusterissa. Nähdään, että pienin klusteri, johon yksi ammoniakki voi kiinnittyä on  $(\text{HSO}_4)_3\text{SO}_4^-$ , joka on myös havaittu rikkihapolla (Junninen et al. 2010, Bzdek et al 2011). Kaksi ammoniakkia voi kiinnittyä  $(\text{HSO}_4)_5\text{SO}_4^-$  klusteriin ja niin edelleen. Vastaavasti  $(\text{HSO}_4)_9\text{SO}_4^-$  on suurin klusteri, joka voi esiintyä ilman ammoniakkia. Kevään mittauksissa ensimmäinen klusteri jossa ammoniakkia näkyi oli  $(\text{HSO}_4)_5\text{SO}_4^-$ , joten epäpuhtaudet haittaavat joko klusterien tunnistamista massaspektristä tai muuttavat klusterien kompositiota. Viidennen ammoniakkin kohdalla käyrät eivät välttämättä ole täysin luotettavia, sillä klusterien täsmällistä tunnistusta vaikeuttaa massa 112 sekä mahdollisesti hieman väärin oleva massakalibrointi suuremmilla massoilla. Laboratoriomittauksien kannalta massaspektrometrin massakalibrointi yli tuhannen thomsonin massoilla onkin erittäin tärkeää tulevaisuudessa.



Kuva 17. Ammoniakin ja HSO<sub>4</sub>:n suhde. Värillä on koodattu klusterin ammoniakin määrä, (HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> on pienin klusteri johon ammoniakki voi kiinnittyä.

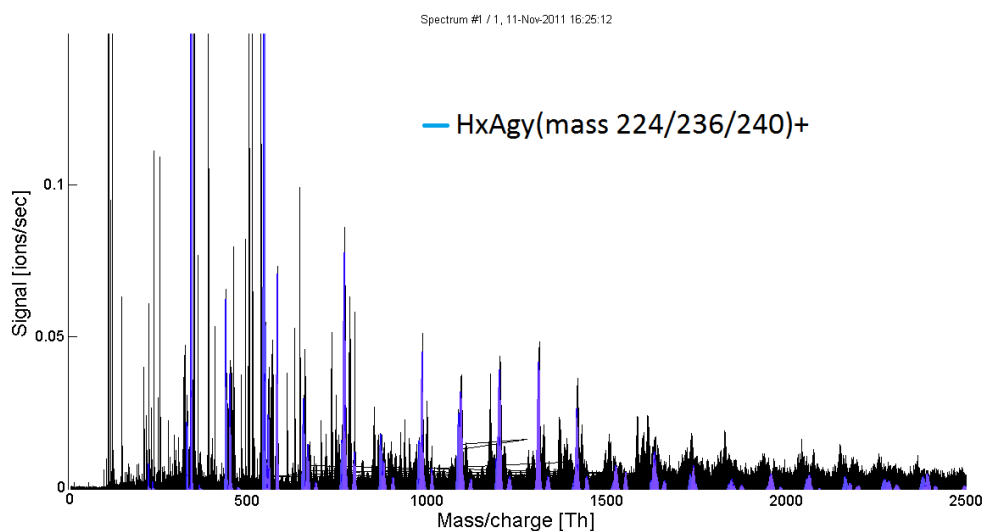
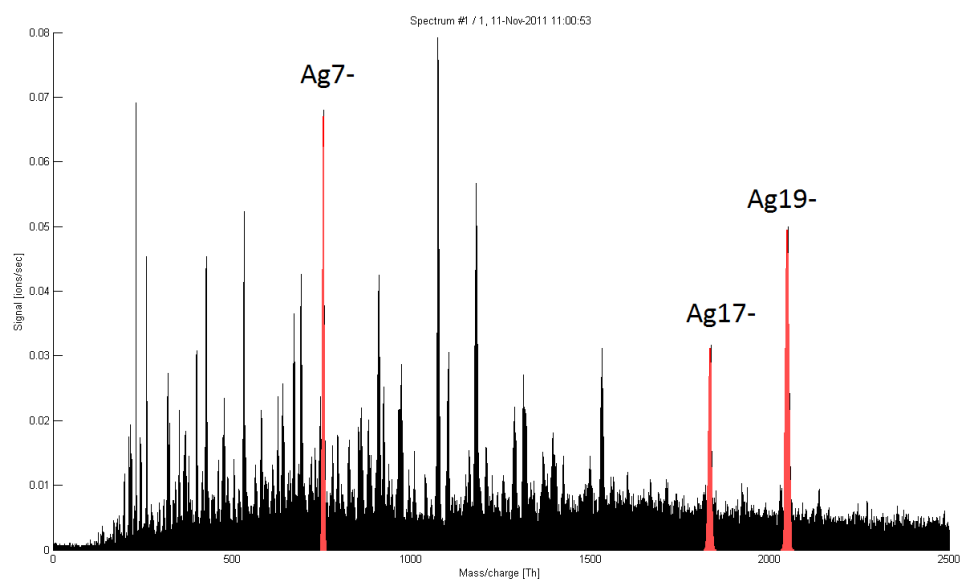
#### 4.1.6 Hopea

Pitkän yrittämisen jälkeen hopeasta saatiin syksyllä kohtalainen näyte, jonka massaspekttrin on esitetty kuvassa 18. Kaikilla klustereilla negatiivisella polariteetilla on selkeästi hopean isotooppijakauma, ja spektristä tunnistettiin seuraavat piikit: Ag<sub>x</sub><sup>-</sup>, missä x=7, 17, 19. Katakuse et al. (1986) ovat havainneet puhtaista hopeaklustereista taikanumerot 1, 7, 17, 19, 33, 39, 57, 91, 137, ja 197, joista 7, 17 ja 19 ovat massa-alueella, jossa mittausten massaspektrometrin transmissio oli riittävä. Yksittäistä negatiivisesti varautunutta hopea-atomia ei havaittu todennäköisesti transmission, diffuusiohäviöiden ja koagulaation takia. Ag<sub>33</sub><sup>-</sup> ei vastaavasti havaittu luultavasti transmission takia. Positiivisesta spektristä löytyi kolme sarjaa, joista ensimmäinen on Ag<sub>y</sub>(massa 224) ja HAg<sub>y</sub>(massa 224). Kun klusterissa ei ole vetyä, y on pariton luku, ja kun klusterissa on vetyä, y on parillinen. Kaksi muuta sarjaa käyttäytyivät samalla tavalla, mutta varauksen kantajat olivat massat 236 ja 340. Tarkkoja massoja, ja siten kemiallista kompositiota, positiivisten klustereiden varauksenkantajille ei voitu selvittää, koska massaspekttrissä ei ollut tunnistettuja klustereita, joilla sen olisi voinut kalibroida. Hopeasarjojen rakenne poikkeaa siis selvästi ammoniumsulfaatin ja natriumkloridin



sarjoista. Lisäksi hopeanäytteessä oli huomattavasti enemmän muita yhdisteitä kuin hopeaa.

Tulokset eivät ainakaan kumoa Peineke et al. väitettä, että negatiivisella polariteetilla klusterit ovat puhtaita hopeaklustereita ja positiivisella hopeaklustereita, joissa on jokin epäpuhtaus varauksenkantajana, sillä negatiivisella polariteetilla havaitaan todellakin puhtaita hopeaklustereita ja positiivisella hopeaklustereita, jossa on epäpuhtauksia. Hopeaklustereiden stabiiliutta on vaikea arvioida näistä mittauksista. On hyvinkin mahdollista, että kuumalankageneraattorilla voisi tuottaa puhtaampia hopeanäytteitä, sillä se tuottaa itsestään varattuja ioneja, eikä tarvi jäähdytintä eikä varaajaa. Puhtaan näytteen saamiseksi epäpuhtauksia täytyy kuitenkin olla selvästi vähemmän kuin tämän työn mittauksissa, sillä kaikki positiivisen polariteetin spektrit olivat kontaminoituneita alle 700 thomsonissa ja puhtaita hopeaklustereitakin tunnistettiin vain kolme.

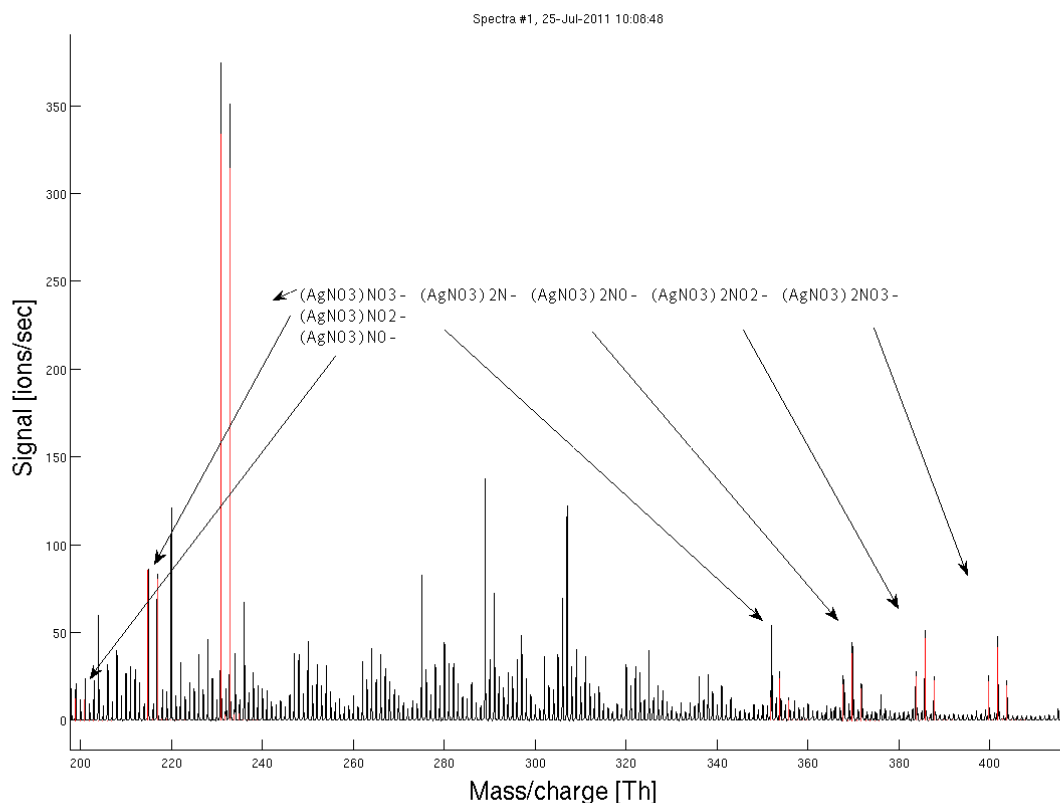


Kuva 18. Hopean massaspektrit. Ylhäällä negatiivinen, alhaalla positiivinen, värillä on merkitty tunnetut piikit.

#### 4.1.7 Hopeanitraatti

Hopeanitraattia yritettiin tuottaa elektrospraylla siinä onnistumatta, vain sarjan ensimmäinen ja toinen klusteri,  $\text{NO}_3^-$  ja  $\text{AgNO}_3\text{NO}_3^-$  pystyttiin havaitsemaan kerran. Hopeanitraatista on kuitenkin mahdollista tuottaa suurempiakin klustereita, sillä professori Attoui näytti hänen mittaamansa massaspekttrin Yalesta, jossa hopeanitraattisarja jatkui lähes tuhanteen thomsoniin. Syy sille, miksi ei onnistuttu

generoimaan kuin sarjan kaksi ensimmäistä klusteria ei selvinnyt. Hopeanitraattia yritettiin tuottaa myös professori Attouin rakentamalla kipinägeneraattorilla, johon oli asennettu hopeaelektrodit. Aikaisemmin kesällä kipinägeneraattorilla pystyttiin tuottamaan hopeanitraattia, vaikka spektrissä olikin paljon epäpuhtauksia (kuva 19), kantajakaasu oli silloin helium eikä DMA:ta käytetty. Spektrissä nitraatti varauksenkantajana poikkesi esimerkiksi natriumnitraatin nitraatista siten, että se saattoi olla  $\text{NO}_3^-$ :n sijasta myös  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}^-$  ja  $\text{N}^-$ , mitä ei ole havaittu muissa mittauksissa. Tämä voi johtua valokaaresta, joka hajottaa nitraatin. Puhdasta hopeaa ei havaittu kummallakaan polariteetilla, ja positiivinen olikin jälleen kontaminoitunut. Myöhemmin, kun hopeanitraattia yritettiin tuottaa uudelleen kipinägeneraattorilla, ei saatu signaalia hopeanitraatista ollenkaan, edes ilman DMA:ta. Syy saattaa olla käytetyt elektrodit, jotka tuottavat jo niin paljon epäpuhtauksia, että signaali hopeanitraatista katoaa. Jatkossa kokeet täytyykin tehdä ehdottomasti puhtailla elektrodeilla, ja jos mahdollista, helium kantajakaasuna sekä DMA suljetussa suojailmakierrossa. Mittausten perusteella vaikuttaisi, että kipinägeneraattori ei ole sopiva menetelmä tuottaa puhtaita näytteitä alle kahden nanometrin kalibrointeihin, sillä valokaari synnyttää liian suuria määriä epäpuhtauksia näytteeseen. Kipinägeneraattorista saadaan kuitenkin itsestään varattuja hiukkasia sekä erittäin suuria pitoisuuksia, joten silläkin voi olla käyttöä muissa mittauksissa.



Kuva 19. Kipinägeneraattorilla tuotetu hopeanitraatti.

#### 4.1.8 Volframioksidi

Professori Attoui on rakentanut laitoksen käyttöön myös kuumalankageneraattorin, jota testattiin kesän mittauksissa avoimella suojailmakierrolla viidellä eri langalla. Langasta irtoaa myös itsestään varautuneita hiukkasia (Peineke ja Schmidt-Ott 2008), joten varaajaa ei periaatteessa tarvitse käyttää. Peineke ja Schmidt-Ott (2008) selittävät kuumasta langasta irtoavien hiukkasten varauksen negatiivisella polariteetilla termisten elektronien emissioilla langasta, ja positiivisella polariteetilla langan epäpuhtauksilla kuten kalium, joilla on matala ionisaatioenergia. Esitetyn teorian perusteella voi olettaa, että negatiiviset langasta irtoavat itsevarautuneet ionit ovat puhtaita metalli-ioneja ja positiiviset metalli-ioneja, joissa on lisäksi yksi tai muutama epäpuhtaus antamassa positiivisen varauksen. Havaitut negatiivisesti varatut klusterit olivat puhdasta volframioksidia tai yhden tai kahden orgaanisen epäpuhtauden kanssa.

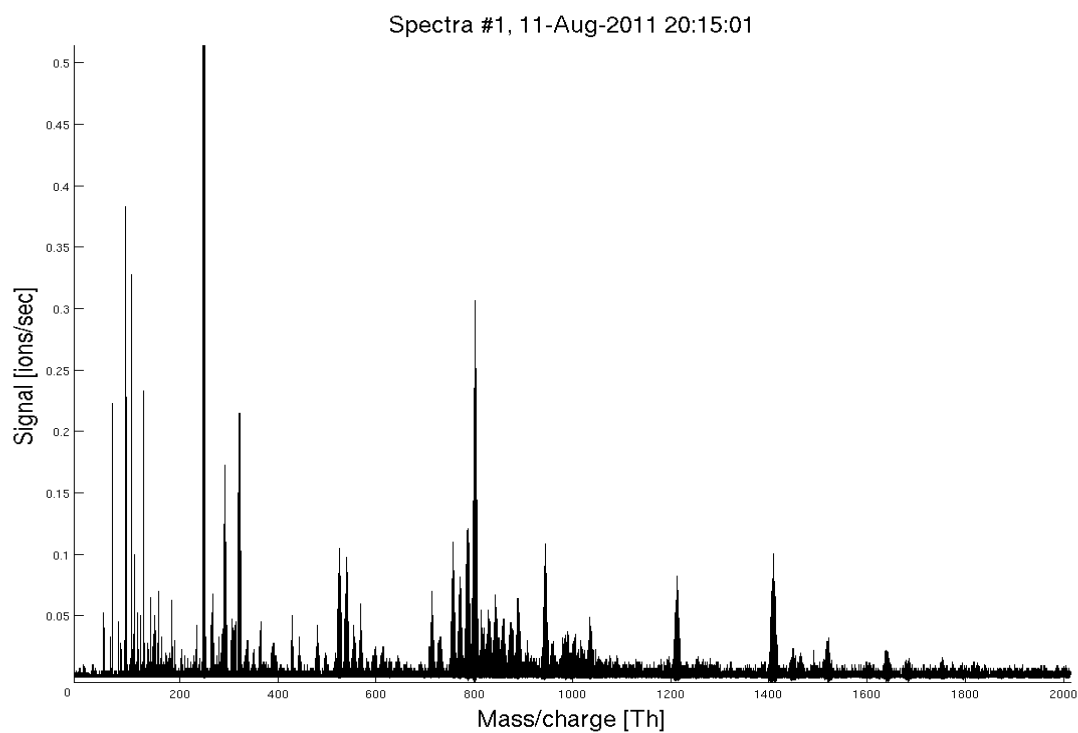
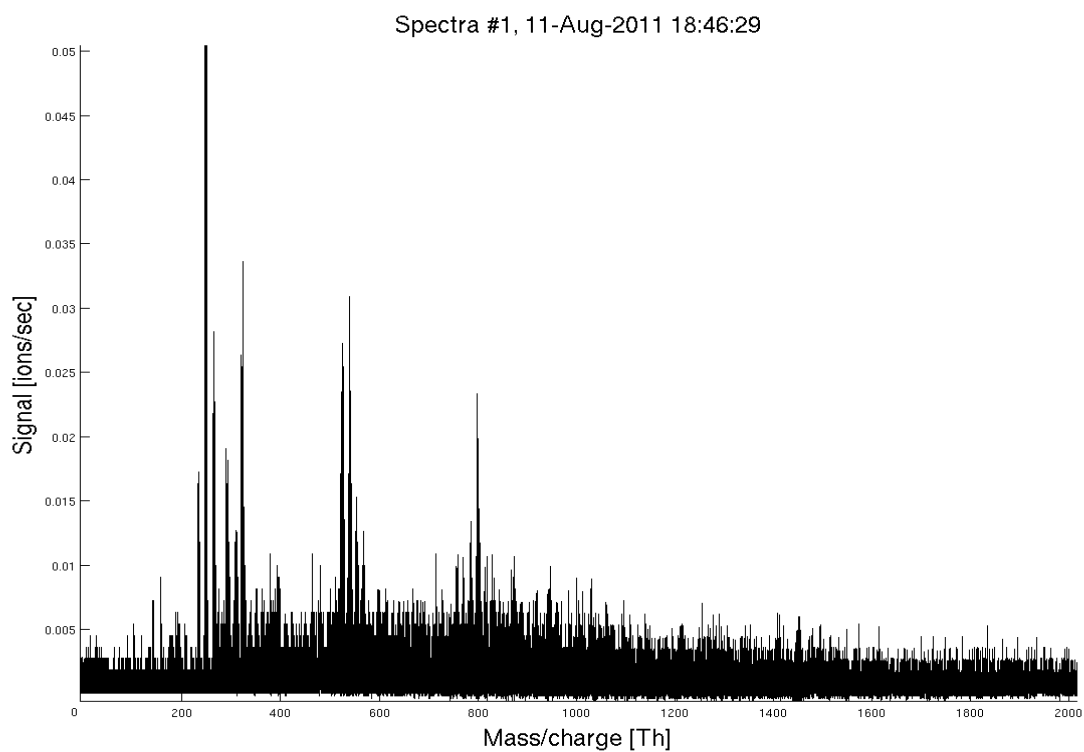
Positiivisesti varattuja klustereita ei voitu tunnistaa, joten volframioksidillakaan ei voida vahvistaa tai kumota Peineken ja Schmitt-Ott:n tuloksia.

Kromilangasta ei saatu signaalia kuin positiivisella polariteetilla, spektriä ei voinut analysoida epäpuhtauksien suuren määrän vuoksi, mutta osalla klustereista saattoi olla kromin isotooppijakauma. Negatiivisella polariteetilla hiukkasia ei saatu ollenkaan, joka viittaa väärään langan lämpötilaan tai kromin erilaiseen täysin varaukemiaan. Hopealangalla ei onnistuttu tuottamaan hiukkasia ollenkaan, sillä se katkesi erittäin helposti. Kuparilangan kuumennus taas tarvitsi liian suuria sähkövirtoja (>60A) hiukkasten tuottamiseksi, johon virtalähde ei pystynyt. Volframilanka antoi hyvän spektrin negatiivisella polariteetilla, joka on esitetty kuvassa 20. Klusterien isotooppijakaumat viittaavat selvään volframisignaaliin, mutta tarkan komposition määrittäminen osoittautui erittäin vaikeaksi. Korkeimman intensiteetin klusterissa on yksi volframiatomi sekä jotain jonka massa on 65. Seuraavan kahden klusterin isoopit näyttävät siltä, että niissä on volframin lisäksi yksi atomi bromia, alumiinia, rautaa tai kromia, ja tämän lisäksi vielä jotain muuta jolla ei ole isotooppeja. Lisäksi spektristä löytyi klustereita suuremmilla massoilla joissa selvästi on kahden tai kolmen volframin isotooppijakauma. Yhdenkään piikin tarkkaa kompositiota ei kuitenkaan saatu selville.

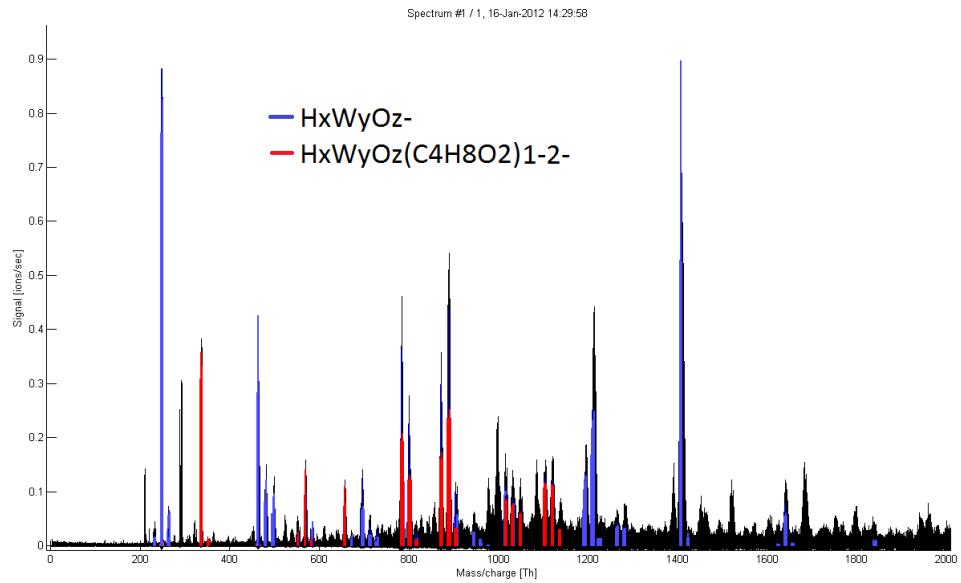
Volframilangan antama spektri mitattiin ilman varaajaa ja varaajan kanssa. Varaaja lisäsi signaalin intensiteettiä kertaluokalla. Klusterit massoilla 200-600 Th ovat samoja. Varaajan kanssa mitatussa spektrissä oli myös raskaampia klustereita joita ilman varaajaa ei näkynyt. Näyttäisi siis, että varaaja vahvistaa signaalia mutta ei kuitenkaan muuta klusterien kompositiota ainakaan tässä mittauksessa. Varaaminen alle kahdessa nanometrissä on huonosti tunnettu prosessi ja vastaavia mittauksia tarvitaan lisää. Lisäksi aikaisemmin mitattiin titaanilanka negatiivisella polariteetilla ilman DMA:ta. Spektri oli yllättäen täynnä volframiklustereita, joista ei kuitenkaan näyttäisi muodostuvan säännöllistä sarjaa. Joitain samoja klustereita kuitenkin löytyi kuin volframilangan spektrissä. Myös positiiviselta polariteetilta löytyi joitain piikkejä, jotka saattoivat olla volframiklustereita. Klustereita ei kuitenkaan kummallakaan polariteetilla onnistuttu tunnistamaan.

Kuumalanka- ja kipinägeneraattori tarjoavat mahdollisuuden tutkia metallien kemiaa kaasufaasissa sekä mahdollisesti varautumiseen liittyviä ilmiöitä, sillä molemmat tuottavat itsestään varautuneita hiukkasia. Erityisen kiinnostavaa olisi onnistua hopean tuottamisessa, sillä tuloksia voisi verrata sekä uunista tuotettuun hopeaan että ottaa paremmin kantaa Peineke et al. (2009) tuloksiin.

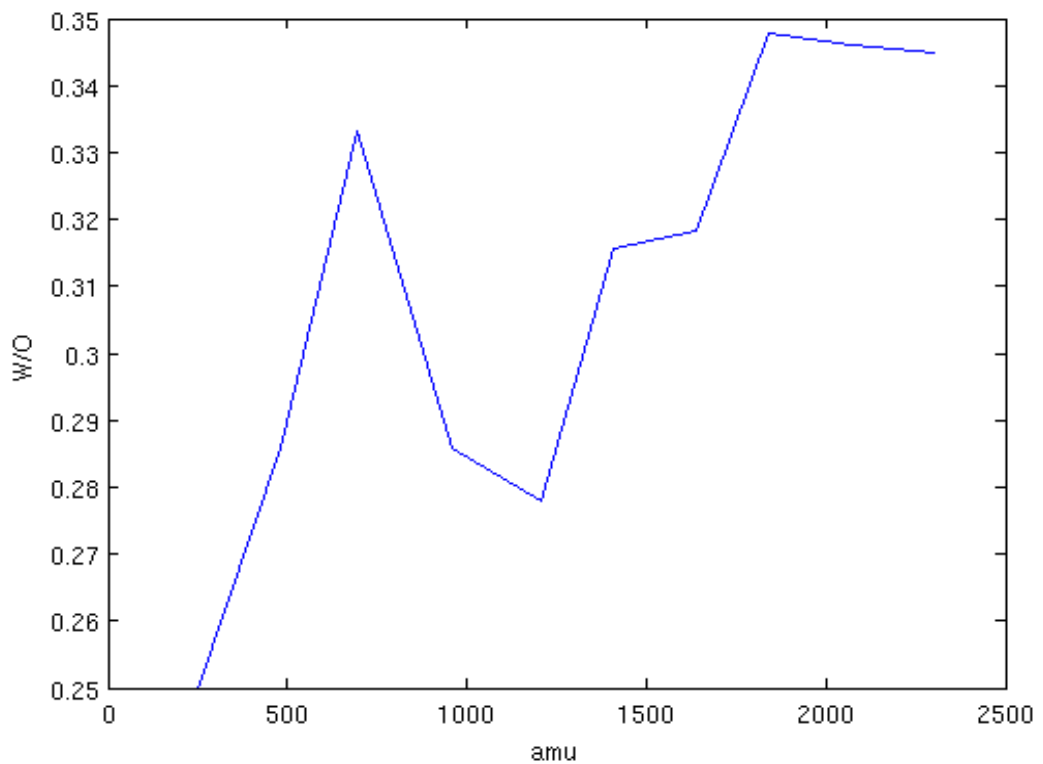
Syksyllä volframi mitattiin uudelleen suljetulla suojailmakierrolla ilman varaajaa sekä varaajan kanssa. Varaajan kanssa mitattu massaspektri on esitetty kuvassa 21. Spektristä löytyi volframioksidisarja, jossa volframia ja happea on noin suhteessa 1/3 korkeimman intensiteetin klustereissa (kuva 22), sekä useimmiten yksi vety. Klustereiden happimäärä ei ollut vakio, vaan useimmat esiintyivät sekä yhden ylimääräisen että yhden puuttuvan hapen kanssa. Lisäksi klustereissa saattoi olla epäpuhtautena yksi tai useampi orgaaninen epäpuhtaus massalla 88.05, joka voisi olla  $C_4H_8O_2$ . Positiivista spektriä ei voitu epäpuhtauksien takia analysoida. Volframi osoittautui lankageneraattorilla generoiduista näytteistä selvästi parhaaksi, ja jatkossa se on hyvä menetelmä tuottaa hiukkasia fragmentaation ja aktivaation tutkimiseen.



Kuva 20. Volframilangasta tuleva massaspektri ilman varaajaa (ylhällä) ja varaajan kanssa (alhaalla) negatiivisella polariteetilla. Varaaja nostaa signaalia kertaluokalla.



Kuva 21. Volframin massaspektri negatiivisella polariteetilla. Sinisellä on merkattu puhtaat volframioksidiklusterit, punaisella volframioksidiklusterit joissa on epäpuhtauksia.

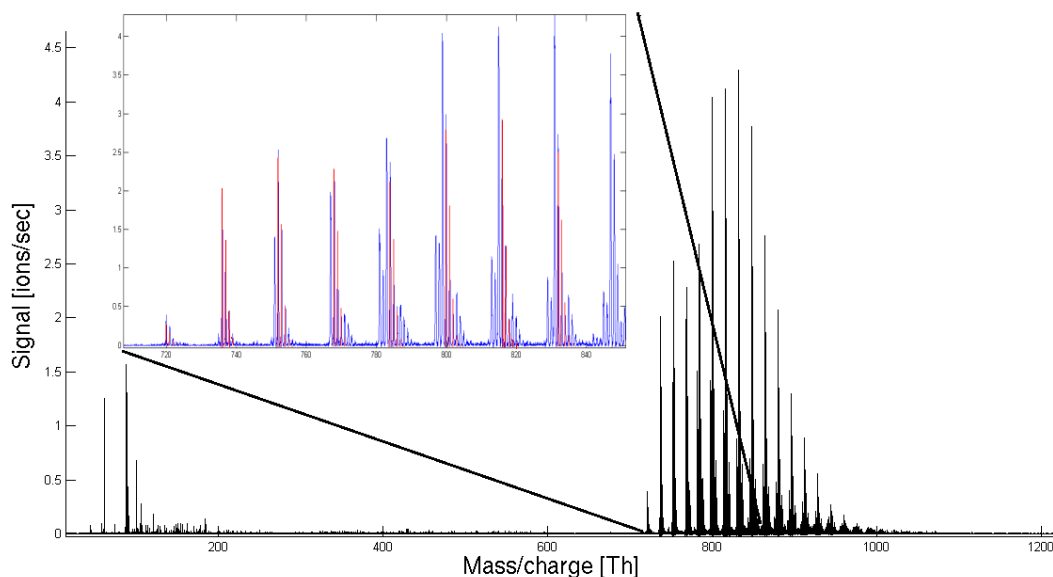


Kuva 22. O/W-suhde negatiivisesti varatuissa volframiklustereissa.



### 4.1.9 Fullereeni

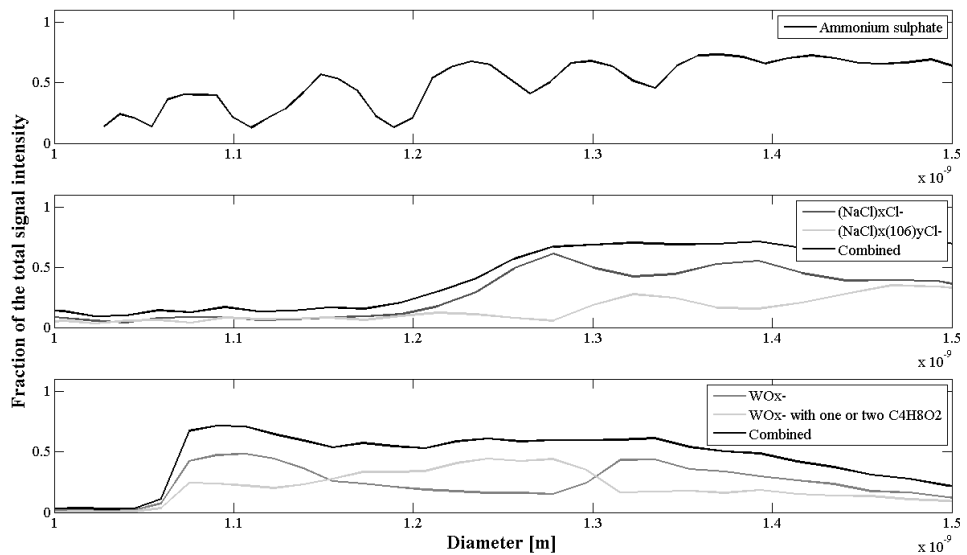
Uunilla onnistuttiin tuottamaan fullereenia ( $C_{60}$ ), jonka massaspektri oli erikoinen negatiivisella polariteetilla (kuva 23). Suurennoksessa punaisella on merkitty mahdollinen  $C_{60}HO_x$ - sarja. Alle kahdessa sadassa thomsonissa olevat piikit ovat varaajaioneja, suurempi vuori alkaa massasta 721, joka on  $C_{60}H$  isotooppijakauman perusteella. Tämän jälkeen sarja jatkuu aina 16 thomsonin lisäyksellä, joka on todennäköisesti happi. Toisen askeleen jälkeen on todennäköisyys myös sille, että vety poistuu klusterista. Neljännellä askeleella klusteriin voi hapen sijasta tulla myös massa 14, eli typpi. Kahdeksannella askeleella on mahdollista että lisäyksenä on ollut kaksi kertaa typpi. Fullereeni on mielenkiintoinen molekyyli mahdollisiin jatkotutkimuksiin, esimerkiksi fullereenin massaspektrin mittaus uunin lämpötilan funktiona kertoisi varmasti jotain siitä, miten happi tai typpi reagoi fullereenin kanssa. Elektrospraylla ei ainakaan nopeassa testissä onnistuttu tuottamaan fullereenia.



Kuva 23. Fullereenin massaspektri negatiivisella polariteetilla. Punaisella on merkitty sarja, jos lisäys olisi joka askeleella happi.

## 4.2 Näytteiden puhtaus

Ammoniumsulfaatille, natriumkloridille ja volframioksidille laskettiin massaspektreistä tunnettujen klustereiden osuus kokonaissignaalista (kuva 24). Ammoniumsulfaatille puhtausspektrissä havaitaan aaltoja, jotka seurailevat liikkuvuuspektrin piikkejä. Natriumkloridille pienimpien klustereiden generointi oli vaikeaa, mutta muuten näyte oli melko hyvä, ottaen vielä huomioon että klustereissa pääosin oli vain yksi orgaaninen molekyyli natriumkloridin lisäksi. Volframioksidilla havaitaan mielenkiintoinen muutos näytteen kompositiossa 1.2-1.3 nm välillä, jossa epäpuhtauksien osuus lisääntyy selvästi. Puhtaus ei kuitenkaan millään näytteellä saavuta sataa prosenttia ikinä, joten epäpuhtauksista ei ole päästy eroon kokonaan. Signaalit ovat riittävän puhtaita liikkuvuuden ja massan tutkimiseen, mutta eivät välttämättä riittävän hyviä aktivaation tutkimiseen. Kuitenkin, ensimmäinen askel on otettu, ja nyt tiedämme miten kaukana olemme puhtaiden näytteiden generoinnista CPC-kalibrointeihin alle kahden nanometrin kokoluokassa.

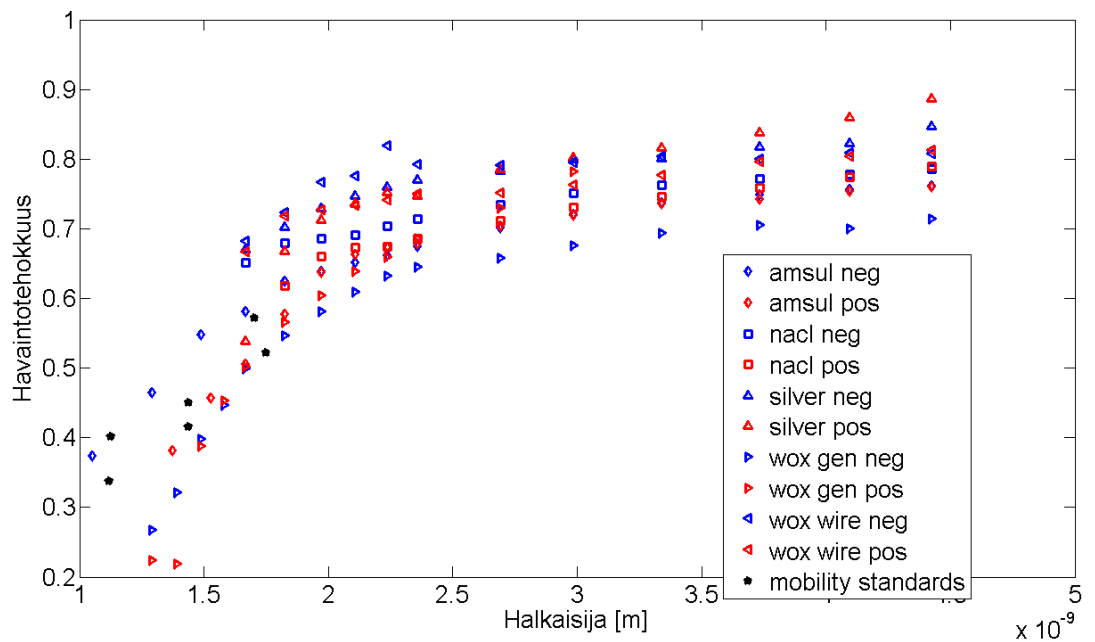


Kuva 24. Negatiivisen ammoniumsulfaatin, natriumkloridin ja volframioksidin suhteellinen osuus kokonaissignaalista massaspektrometrissä. Puhtaus kaikilla näytteillä yltää noin 0.6-0.7 väliin.

## 4.3 PSM-tulokset

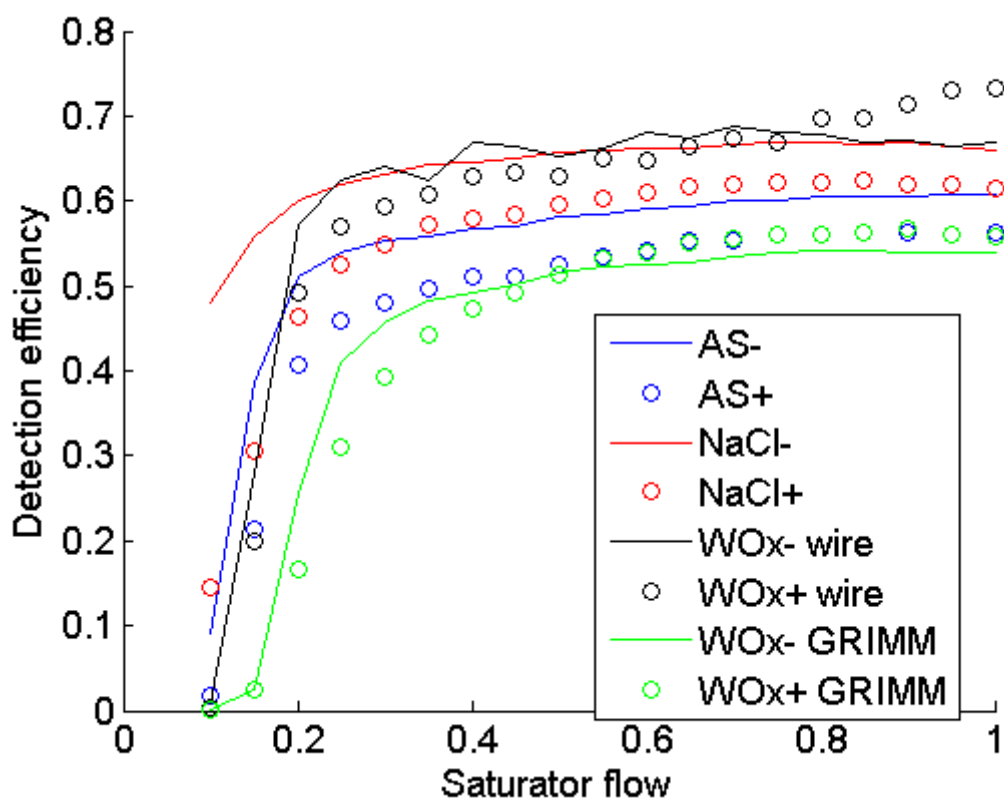
### 4.3.1 Avoimen suojailmakierron mittaukset

Keväällä mitatut havaintotehokkuuskäyrät on esitetty kuvassa 25. Kuvasta nähdään, että PSM:n leikkausraja on noin  $1.5 \pm 0.2$  nm ja että havaintotehokkuus on vahvasti riippuvainen näytteen kemiallisesta kompositiosta. Nähdään myös, että käyrät muistuttavat diffuusiohäviökäyrää, joka viittaisi siihen, että suurin osa saturaattoriin päässeistä hiukkasista aktivoituu. PSM:n havaintotehokkuus saturoituu alle viidessä nanometrissä 0.7 ja 0.9 väliin ja käyrät pääsääntöisesti käyttäytyvät samalla tavalla kahden nanometrin jälkeen lukuunottamatta saturoitumisarvoa. Eroja saturoitumisarvoissa on vaikea selittää, sillä massaspektrejä on lähes mahdoton tulkita kyseisessä koossa. Eroa voi aiheuttaa esimerkiksi suhteellinen kosteus, koska mittaukset tehtiin avoimella suojailmakierrolla, jossa suhteellinen kosteus on huoneilman kosteus. Muita syitä voi olla kemiallisesta kompositiosta riippuva useasti varautuneiden hiukkasten määrä tai epäpuhtauksien määrä, joka myös saattaa vaikuttaa hiukkasten aktivoitumiseen. Koska kyseisten mittausten olosuhteet eivät olleet hyvin kontrolloidut, syy jäi epäselväksi. Huomataan myös, että useimmissa pisteissä negatiiviset hiukkaset aktivoituvat paremmin kuin positiiviset samalla liikkuvuushalkaisijalla ja kemiallisella kompositiolla. Muutamissa mitatuissa pisteissä alle 1.5 nanometrissä on havaintotehokkuudessa selviä eroja, joita ei pysty varmasti selittämään, koska ei tiedetä esimerkiksi näyteilman suhteellista kosteutta.



Kuva 25. Kevään mittauksista saadut havaintotehokkuuskäyrät PSM:lle. Havaintotehokkuus riippuu kemiallisesta kompositiosta.

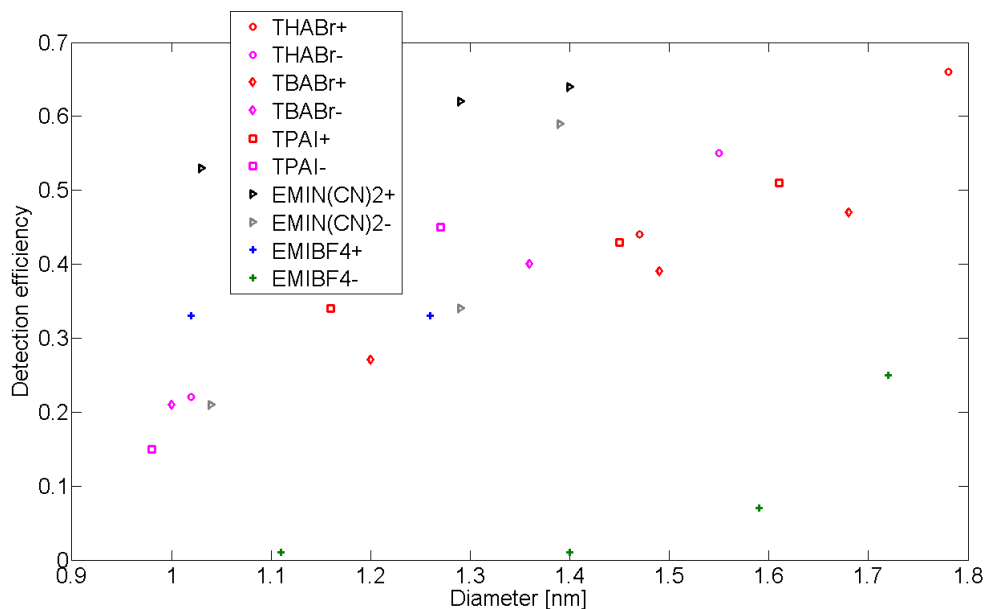
Kuvassa 26 on esitetty liikkuvuushalkaisijaltaan 1.83 nm olevien hiukkasten havaintotehokkuus PSM:n saturaattorivirtauksen funktiona. Nähdään että saturaattorivirtaus, jolla hiukkasen havaintotehokkuus on 0.5 vaihtelee 0.1 ja 0.5 lpm välillä. Tästäkin kuvasta nähdään, että negatiiviset hiukkaset aktivoituvat paremmin kuin positiiviset. Negatiivinen natriumkloridi erottuu muista, koska se näyttäisi aktivoituvan 0.1 saturaattorivirtauksella selvästi muita paremmin, kun taas Grimm  $WO_x$ -generaattorilla tuotetut hiukkaset aktivoituvat huonoimmin. Jälleen syitä havaittuihin eroihin on vaikea eritellä, koska tarkkaa kemiallista kompositiota ei voitu selvittää. Havaitaan myös, että havaintotehokkuus tässäkin mittauksessa satureituu 0.5-0.7 lpm välille.



Kuva 26. PSM:n havaintotehokkuudet saturaattorivirtauksen funktiona 1.83 nm:n kokoisille hiukkasille.

Kesällä Professori Attouin kanssa elektrospraylla tuotettujen liikkuvuusstandardien sekä muille aineille mitatut aktivaatiot on esitetty kuvassa 27. Kuvasta on vaikea antaa PSM:lle leikkausrajaa yhtenä numerona, sillä 50% havaintotehokkuus havaitaan noin välillä 1 ja 1.7nm riippuen hiukkasen kemiallisesta kompositiosta. Negatiiviset liikkuvuusstandardit näyttäisivät aktivoituvan hieman paremmin kuin positiiviset. Mittauksista on vaikea erotella onko syy varauksessa vai kemiassa, sillä varauksen kantajat THA+/TPA+/TBA+ positiivisilla ja I-/Br- negatiivisilla ovat erilaiset. Mielenkiintoisia aktivaation kannalta ovat myös EMI-yhdisteet (1-etyyli-3-metyyli-imidazoliumboorifluoridi,  $C_6H_{11}N_2BF_4$ ), jossa EMI on positiivinen monomeeri ja  $BF_4$  tai  $N(CN)_2$  on negatiivinen monomeeri, sillä niissä on selkeä ero aktivaatiossa varauksesta riippuen sekä myös riippuen siitä, onko EMI:ssä kiinni  $BF_4$  vai  $N(CN)_2$ .  $(EMIN(CN)_2)_1N(CN)_2^-$  klusterin havaintotehokkuus on 0.33 ja  $(EMIBF_4)_1BF_4^-$  klusterin havaintotehokkuus on 0.01. Positiiviset EMI-yhdisteet näyttäisivät aktivoituvan selkeästi paremmin kuin negatiiviset, syy tähän on luultavasti kemiallinen johtuen erilaisista

varauksenkantajista. Kuvan tärkein sanoma on, että 1 ja 1.6 nanometrin halkaisijalla hiukkasten havaintotehokkuus voi olla mitä vain 0 ja 0.6 välillä. Havaittiin myös, että yhdesti ja kahdesti varautunut polyetyleeniglykoli aktivoituu samalla todennäköisyydellä, joten ainakin tässä tapauksessa yhdesti ja kahdesti varautunut klusteri aktivoituu yhtä tehokkaasti.

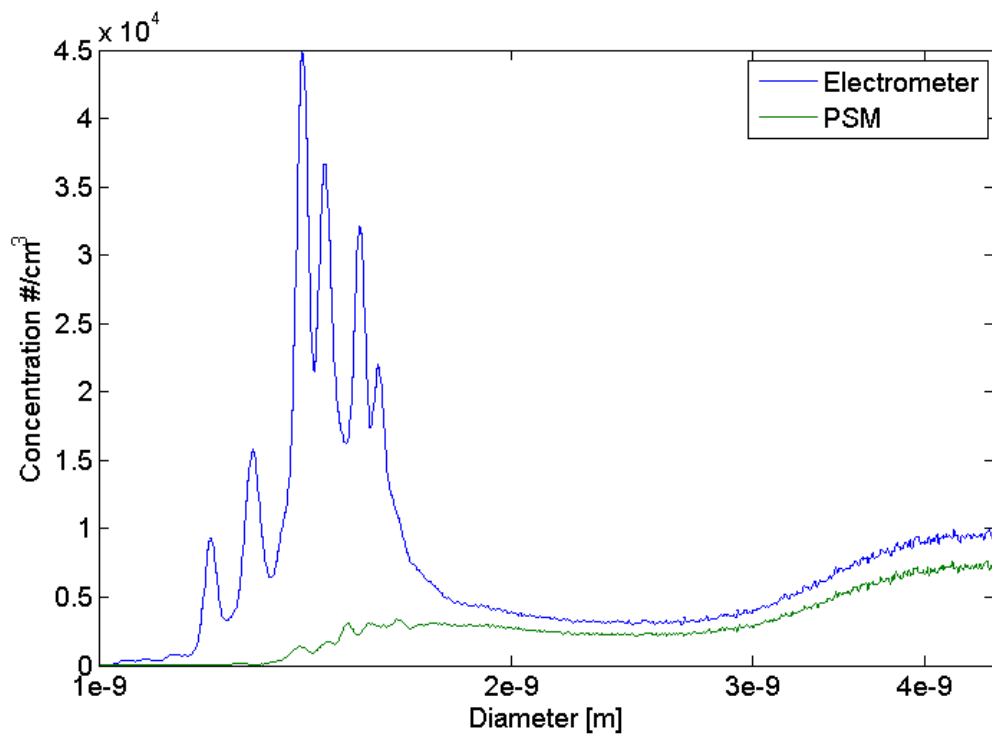
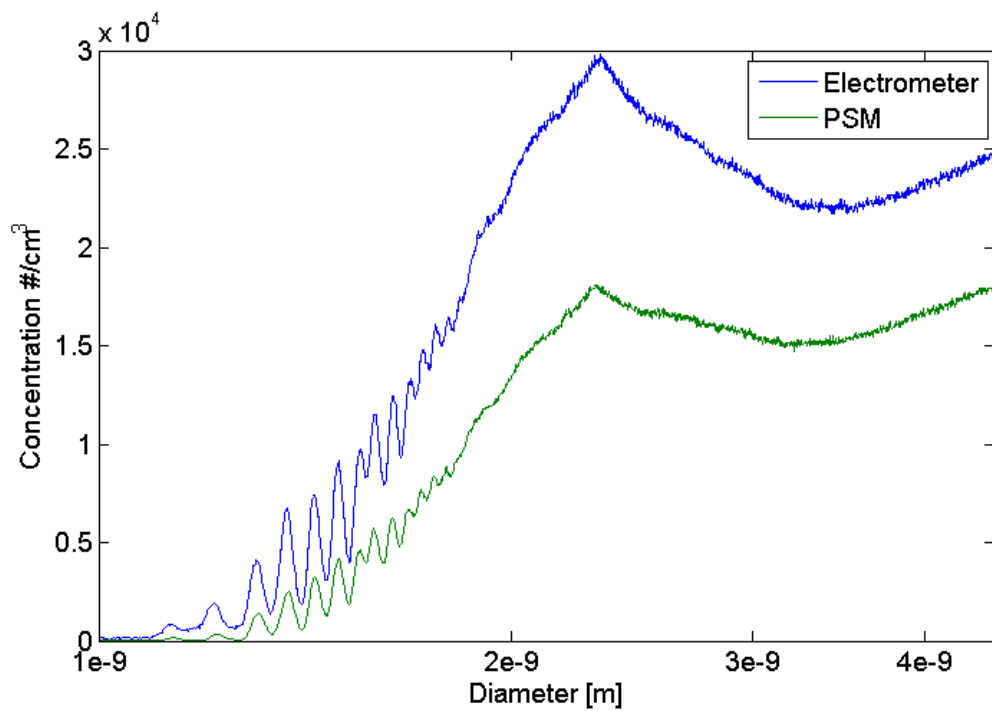


Kuva 27. Kesällä elektropraylla tuotettujen klusterien havaintotehokkuudet. Kemiallisella kompositiolla vaikuttaisi olevan suuri vaikutus havaintotehokkuuksiin.

#### 4.3.2 Ammoniumsulfaatti

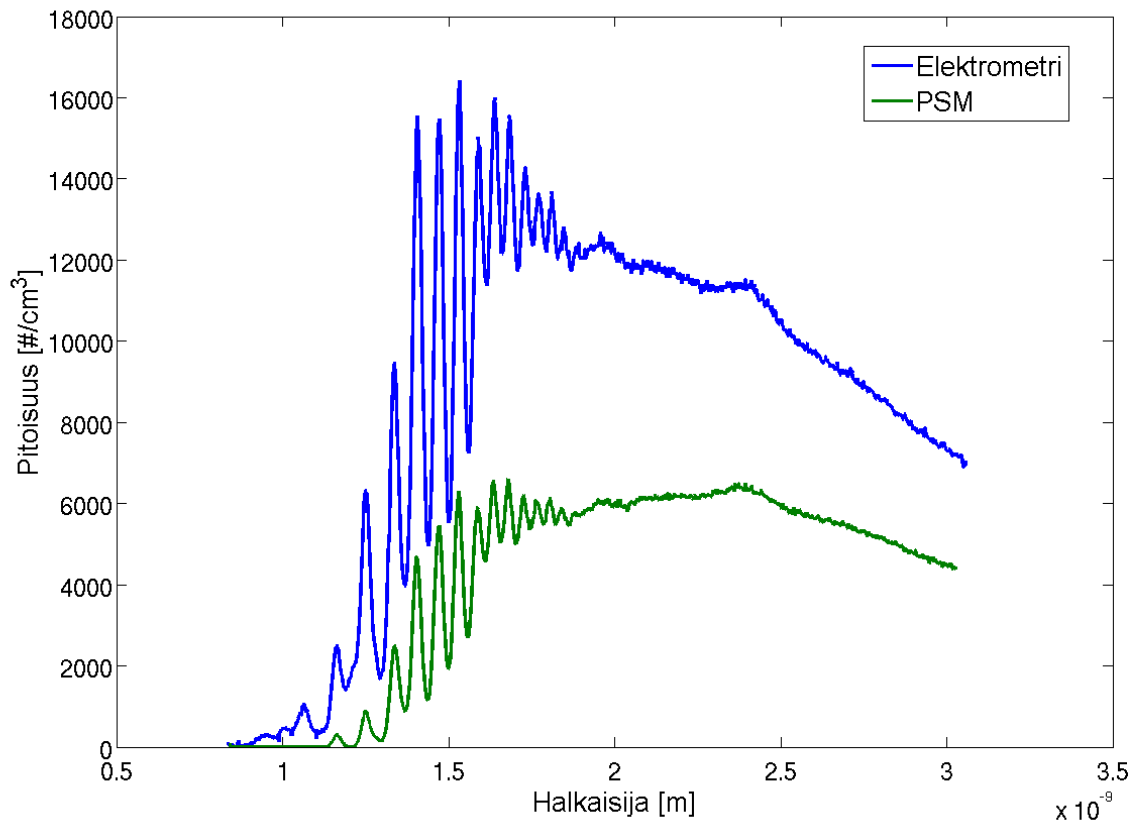
Ensimmäisissä syksyllä suljetun DMA:n laitteistolla mitatussa liikkuvuuspektrissä (kuva 28) erottui ammoniumsulfaattisarja,  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{SO}_4^-$ , negatiivisella polariteetilla hyvin, spektristä pystyi silmämääräisesti laskemaan 13 ensimmäistä liikkuvuuspiikkiä. Liikkuvuuspiikit voitiin yksitellen yhdistää massapiikkiin, joka on tehty myöhempanä. Positiivisella polariteetilla myös erottui piikkejä varaajaionien jälkeen, lisäksi PSM:n spektri näytti täysin erilaiselta kuin elektrometrin spektri. Vaikuttaisi siltä, että kun saturaattori- ja näyteilman suhteellinen kosteus on nolla, PSM ei havaitse varaajaioneja. Tämä on linjassa esimerkiksi Minneapoliksen DEG-CPC-mittausten kanssa (Jiang et al. 2011), myöskään he eivät havaitse DEG-CPC:llä varaajaioneja, koska saturaattori-ilma kuivataan. Yksi mittausta tehtiin siten, että nostettiin

suojaimakiertoa niin, että ohjauksen jännite oli 9.3 V. Näin liikkuvuuspektrissä nähtiin 14 piikkiä ja pienimmät piikit erottuivat erittäin hyvin toisistaan (kuva 29). Massaspektri oli kuitenkin likaisempi kuin aikaisemmin ilmeisesti sen takia, että signaalia ei ollut tarpeeksi hävittämään varaajaioneja tai pumpusta irtosi enemmän epäpuhtauksia. Lisäksi tehtiin vain yksi mittaus korkealla suojaimalla, koska suojaimakierto ja DMA kuumenivat voimakkaasti, mikä saattoi olla myös lisätä epäpuhtauksien määrää massaspektrissä. Erottuvien piikkien lukumäärä voi mahdollisesti olla hyvä kriteeri sille, onko näyte puhdas, jos massaspektrometria ei ole käytettävissä. Tosin piikkejä näkyi myös mittauksissa, joissa oli paljon epäpuhtauksia, joten piikkeihin liikkuvuuspektrissäkään ei voi täysin varmasti luottaa. Kontaminoituneet piikit olivat kuitenkin usein joko leveämpiä tai harvemmassa, kuin puhtaan ammoiumsulfaatin liikkuvuuspiikit. Puhtaan ammoniumsulfaatin tunnistaa negatiivisesta liikkuvuuspektristä esimerkiksi siitä, että piikit ovat tasavälein halkaisija-akselilla, ja noin 1.6 nanometrissä olevasta selvästi korkeammasta pitoisuudesta piikkien välissä. Muista näytteistä ei ole vielä riittävän paljon mittauksia, että liikkuvuuspektristä voisi varmistua näytteen puhtaudesta. Positiivisella polariteetilla varaajaionit eivät jostain syystä hävinneet yhtä hyvin kuin negatiivisella puolella, luultavasti siksi, että varaajaionit ovat suurimmaksi osaksi orgaanisia yhdisteitä, joiden protoniaffiniteetti on suurempi kuin positiivisesti varautuneiden pienten sulfaattiklusterien. Varaajaionialueen jälkeen suuremmissa koissa näkyi piikkejä kuten negatiivisessakin spektrissä. Mittaus myös selvästi osoittaa, että PSM ei näe, tai näkee huonommin varaajaioneja/epäpuhtauksia, joita positiivisella polariteetilla selvästi on noin 1.5 nanometrin kohdalla.



Kuva 28. Ensimmäisten mittausten liikkuvuuspektrit ammonimsulfaatille. Negatiivinen polariteetti on ylhäällä ja positiivinen alhaalla.





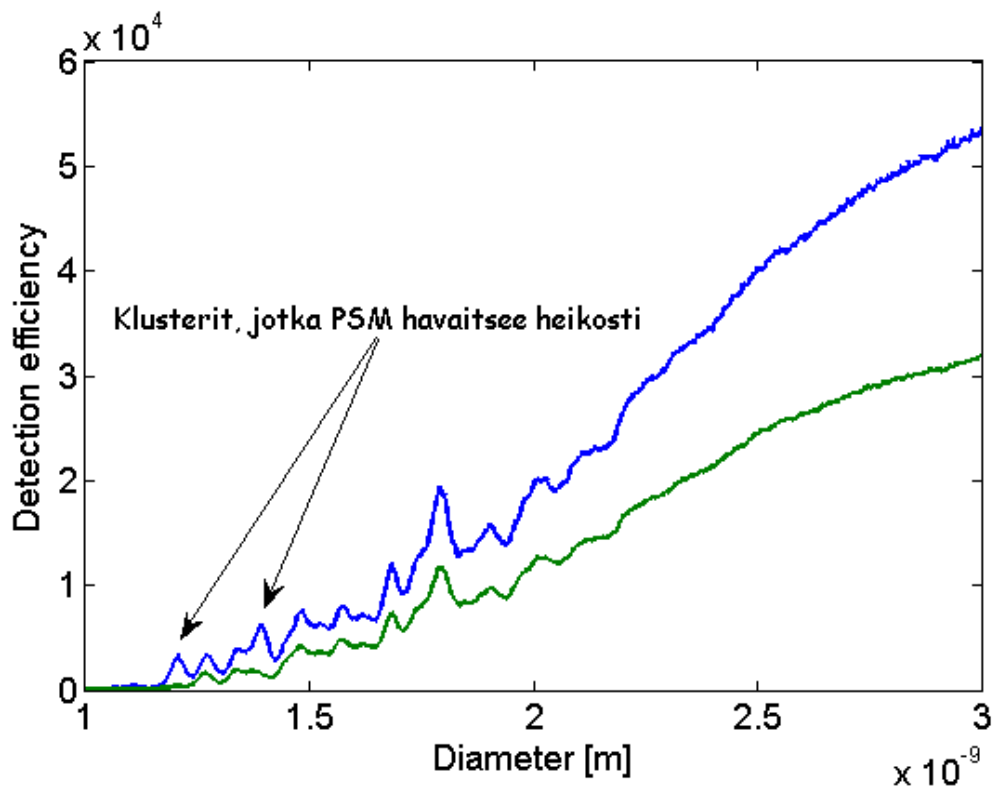
Kuva 29. Negatiivinen ammoniumsulfattispektri, kun suojailma on lähes maksimissaan.

#### 4.3.2 Natriumkloridi

Syksyllä suljetulla suojailmakierrolla mitatun natriumkloridin liikkuvuus spektrit on esitetty kuvassa 30, josta myös erottuu ammoniumsulfaatin tapaan liikkuvuuspiikkejä. Piikit noin 1.2 ja 1.4 nanometrillä kohdalla ovat mielenkiintoisia, sillä elektrometri havaitsee ne selvästi paremmin kuin PSM. Massaspektreistä näkyi, että juuri näiden kahden piikin kohdalla oli jotain muita tuntemattomia klustereita pienemmillä massoilla, kuin natriumkloridiklustereita. Piikkien klustereiksi voitiin tunnistaa  $(\text{NaCl})_3$  (massa 106)Cl- ja  $(\text{NaCl})_{13}$ Cl-. Syytä huonoon aktivoitumiseen ei tiedetä. Suurempi NaCl-klusteri voisi olla rakenteeltaan  $3 \times 3 \times 3$  muotoinen kuutio, sillä siinä on 27 atomia. Ehkä tästä syystä DEG ei pysty kondensoitumaan klusteriin. Toinen syy voisi olla, että klusteri luovuttaa helposti varauksensa DMA:n jälkeen muille hiukkasille, jolloin myös havaittaisiin pienemmät massat massaspekttrissä. Tästä seuraisi että neutraalit hiukkaset aktivoituvat selvästi huonommin kuin varatut, ja että näyteilma on täynnä kaikkia

muitakin epäpuhtauksia, mutta havaitsemme vain ne, jotka haluavat pitää varauksensa kovimmin. Vielä yksi mahdollisuus on, että klusteri on epästabiili, jolloin siitä jää jäljelle varaus, mutta itse klusteri hajoaa jolloin sitä ei havaita. Tämä voisi myös selittää pienemmät massat massaspektrissä. Voisi kuitenkin olettaa, että 3x3x3 muotoinen klusteri on stabiili, mikä ei kuitenkaan selitä toista huonosti havaittua klusteria.

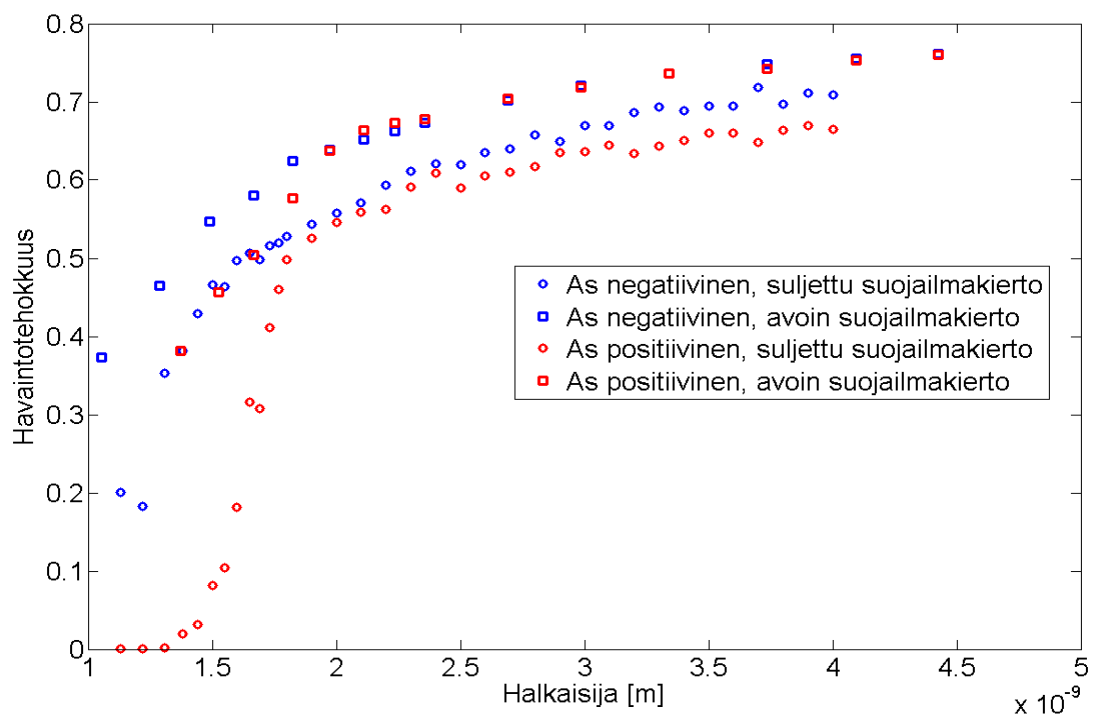
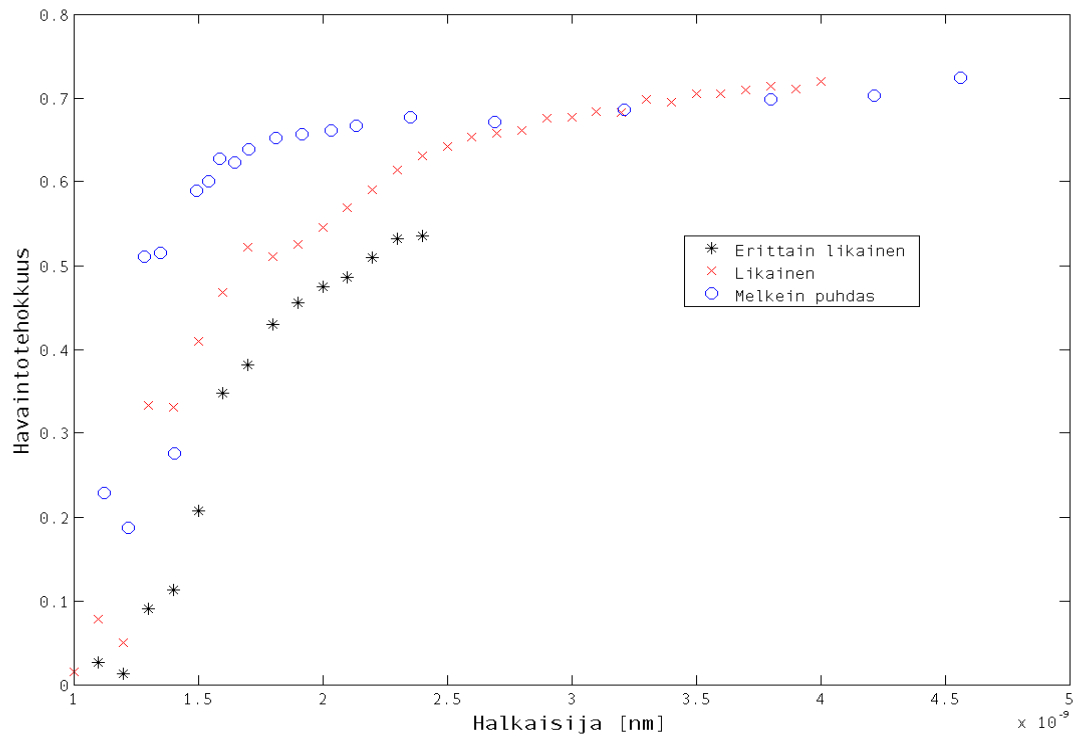
Natriumkloridia mitattaessa todettiin, että PSM havaitsee huonosti epäpuhtauksia, jota mahdollisesti irtoaa huonosti valmistellusta laitteistosta. Kuvan 31 yläpaneelissa on esitetty kolme PSM:n havaintotehokkuuskäyrää, joihin on silmämääräisesti massaspektrien perusteella arvioitu kuinka hyviä näytteet ovat. Epäpuhtaudet näyttäisivät selkeästi laskevan havaintotehokkuutta, kun näyteilman suhteellinen kosteus on nolla. Alapaneelissa on loppupalvelta ja syksyltä piirretty negatiivisen ammoniumsulfaatin havaintotehokkuuskäyrät päällekkäin, joissa erona DMA:n suojailmakierto. Tässä tapauksessa näyteilman suhteellinen kosteus, tai jokin siihen liittyvä nostaa havaintotehokkuutta selvästi. Epäpuhtaudet siis voivat olosuhteista riippuen nostaa tai alentaa hiukkaslaskureiden havaintotehokkuutta. Taulukkoon 3 on kerätty kevään ja syksyn mittauksista leikkausrajat sekä havaintotehokkuudet noin 1.82 nanometrin kohdalla, sillä useissa kevään mittauksissa havaintotehokkuutta ei mitattu alle kyseisen koon. Etenkin positiivisen polariteetin näytteissä on muistettava, että näyte ei etenkään alle 1.5 nanometrissä välttämättä ole puhdas. Taulukosta nähdään, että kun näytteet eivät ole puhtaita ja suhteellinen kosteus ei ole kontrolloitu, havaintotehokkuudet ovat noin 10-20 % korkeampia kuin puhtailla näytteillä kuivissa olosuhteissa.



Kuva 30. Natriumkloridin liikkuvuusspektri negatiivisella polariteetilla. PSM havaitsee selvästi huonommin piikit 1.2 ja 1.4 nanometrin kohdalla.

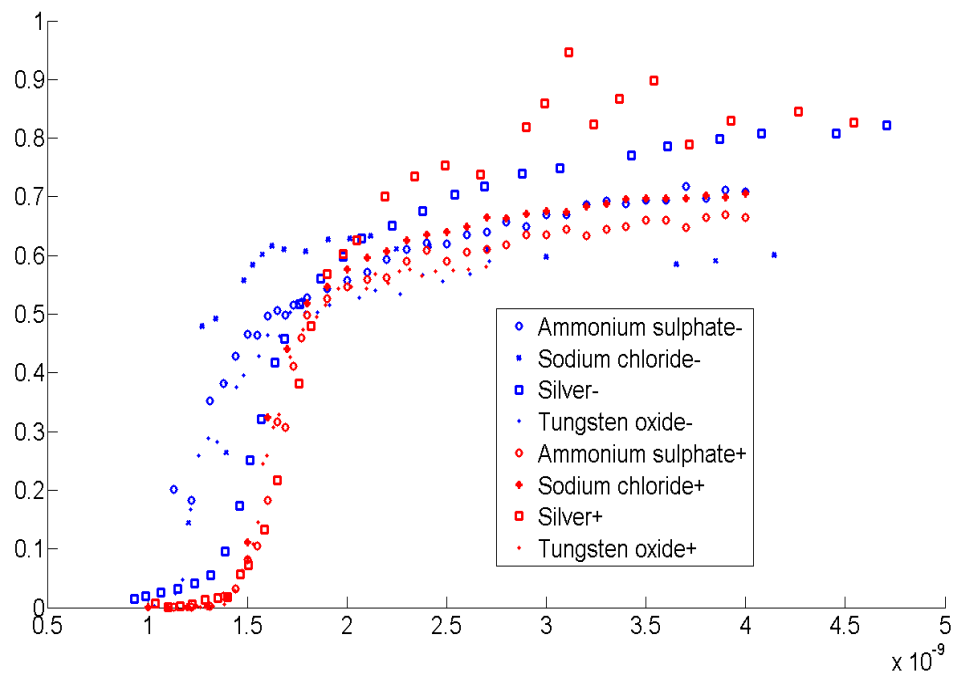
Taulukko 3. Mitatut leikkausrajat ja havaintotehokkuudet 1.82 nanometrissä PSM:lle sekä avoimella että suljetulla suojailmakierrolla.

	AS-	AS+	NaCl-	NaCl+	Ag-	Ag+	WO <sub>x</sub> -	WO <sub>x</sub> +	MS+
Leikkausraja [nm], avoin suojailmakierto	1.4	1.6							n. 1.6
Havaintotehokkuus 1.8 nm:ssä	0.62	0.58	0.68	0.62	0.7	0.67	0.73	0.71	
Leikkausraja [nm], suljettu suojailmakierto	1.6	1.8	1.4		1.7	1.8	1.7	1.8	
Havaintotehokkuus 1.8 nm:ssä	0.53	0.5	0.63		0.53	0.48	0.47	0.48	n. 0



Kuva 31. Huonosti valmisteltu näyte alentaa natriumkloridin havaintotehokkuutta. Myös DMA:n suojailemakierrolla ja saturaattori-ilman suhteellisella kosteudella on vaikutusta havaintotehokkuuteen.

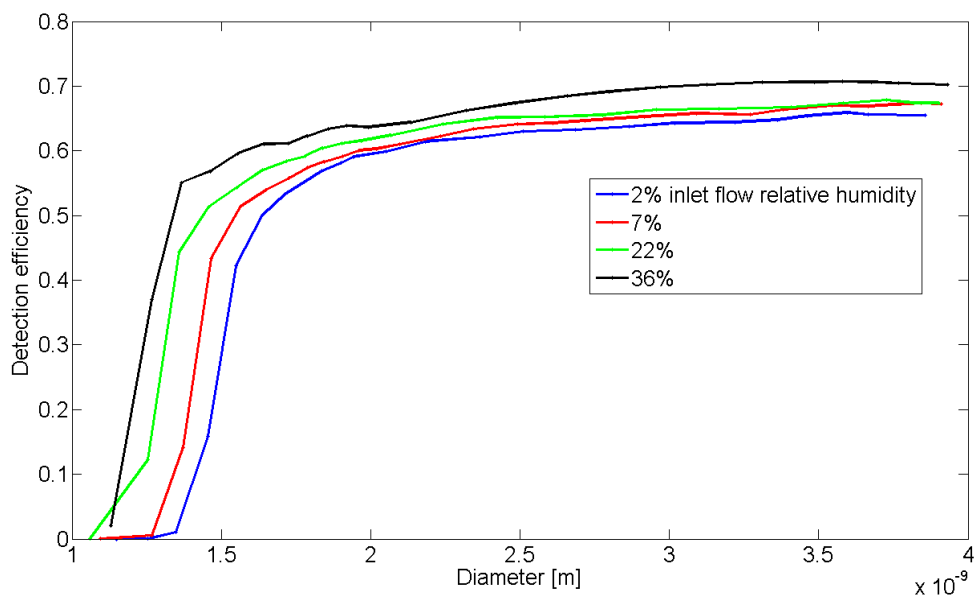
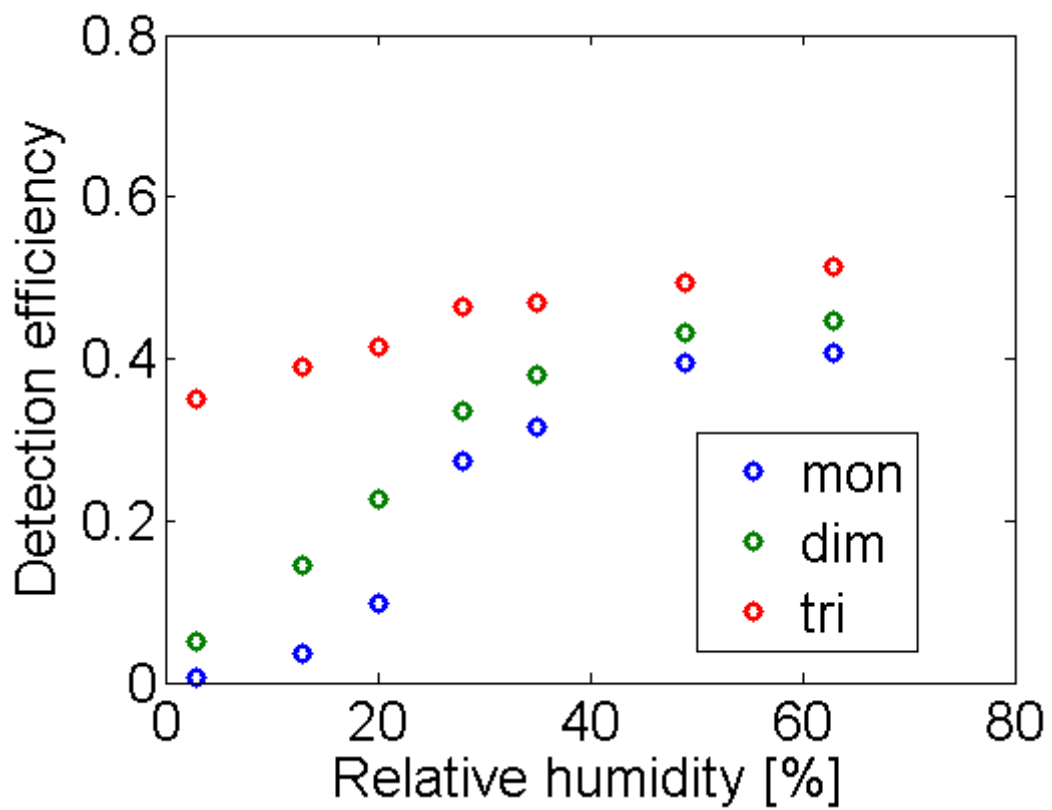
Kuivalla saturaattori-ilmalla mitatut uunilla ja kuumalankageneraattorilla tuotettujen hiukkasten havaintotehokkuuskäyrät on esitetty kuvassa 32. Ensimmäinen selkeä havainto on, että negatiivisesti varautuneet hiukkaset aktivoituvat paremmin kuin positiivisesti varautuneet. Toiseksi, kaikki positiivisesti varautuneet aktivoituvat suurin piirtein yhtä tehokkaasti, mikä viittaa siihen, että niiden kemiallinen kompositio on melko samanlainen. Kaikki positiivisesti varautuneet hiukkaset ovat suurimmaksi osaksi orgaanisia epäpuhtauksia kuten on aikaisemmin jo monesti mainittu, jonka takia niitä ei tulisi käyttää kalibrointimittauksissa alle kahdessa nanometrissä, ellei haluta orgaanista näytettä. Negatiiviset hiukkaset aktivoituvat paremmuusjärjestyksessä: natriumkloridi, ammoniumsulfaatti, volframioksidi ja hopea, joille voidaan määrittää leikkausrajat 1.3, 1.6, 1.7, ja 1.7 nm vastaavasti. Kaikkien orgaanisten näytteiden leikkausraja oli noin 1.8 nm. Hopea aktivoituu selkeästi huonoimmin koska hopeaklustereissa on runsaasti epäpuhtauksia. Tämän työn mittausten perusteella ei voida selittää esimerkiksi miksi ammoniumsulfaatti aktivoituu paremmin kuin volframioksidi, koska kuten nähtiin, mitkään näytteistä eivät ole puhtaita. Tämän selvittäminen vaatii luultavasti joko simulaatioita aktivoitumisprosesseista tai tandem DMA-massaspektrometrimittauksia, jossa yritettäisiin selvittää aktivoitumiseen liittyviä ilmiöitä. Näissäkin mittauksissa havaitaan suuria eroja saturaatiohavaintotehokkuuksissa, ja niiden erojen selittäminen on myös tärkeää tulevaisuudessa.



Kuva 32. Kuivalla saturaattori-ilmalla mitatut havaintotehokkuuskäyrät.

#### 4.4 Suhteellisen kosteuden vaikutus havaintotehokkuuteen

Aikaisemmissa mittauksissa todettiin, että suhteellisella kosteudella saattaa olla vaikutusta PSM:n havaintotehokkuuteen. Tätä tutkittiin kostuttamalla ilma elektrosprayn ohivirtauksessa THAB:ia generoitaessa, ja ammoniumsulfaattimittauksissa kostutin oli varaajan ja DMA:n välissä. Kostuttimena oli kuplittaja ja näyteilman kosteus mitattiin DMA:n jälkeen. Näin myös koko suojailmakierto oli samassa kosteudessa kuin näyte. Kuvassa 33 on esitetty THAB:n ja ammoniumsulfaatin havaintotehokkuus näyteilman suhteellisen kosteuden funktiona. PSM:n lämpötilat on asetettu siten, että muutos saadaan selvästi näkyviin molemmille yhdisteille. Monomeerin havaintotehokkuus nousee 40 % kun suhteellinen kosteus nousee 60 %. Vastaavan kokoisella ammoniumsulfaatilla muutos on noin 15 %:sta 60 %:iin. Kahden mittauksen perusteella ei voi sanoa onko kemiallisella kompositiolla merkitystä suhteellisen kosteuden vaikutuksessa havaintotehokkuuteen, ilmiö voi myös olla veden ja DEG:n yhteisvaikutusta. Kyseinen mittaustulos on oleellinen ilmakehämittausten kannalta, sillä näyteilman suhteellista kosteutta ilmakehämittauksissa on vaikea kontrolloida, samoin kuten sitä on hankala ottaa huomioon inversiossa.



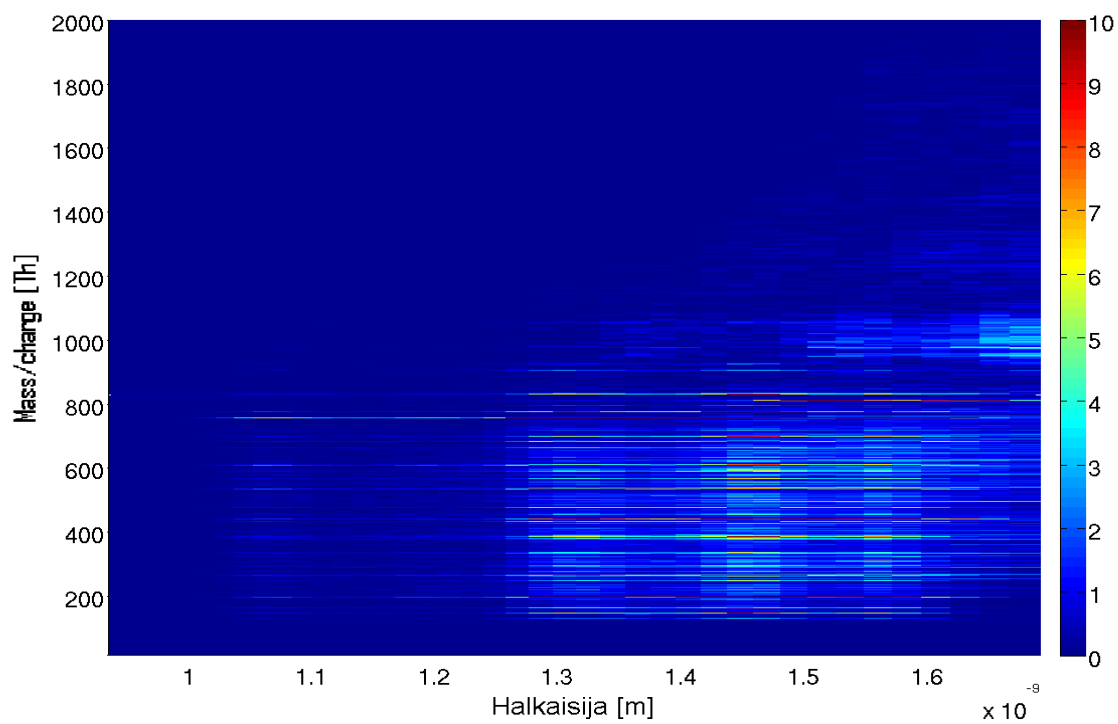
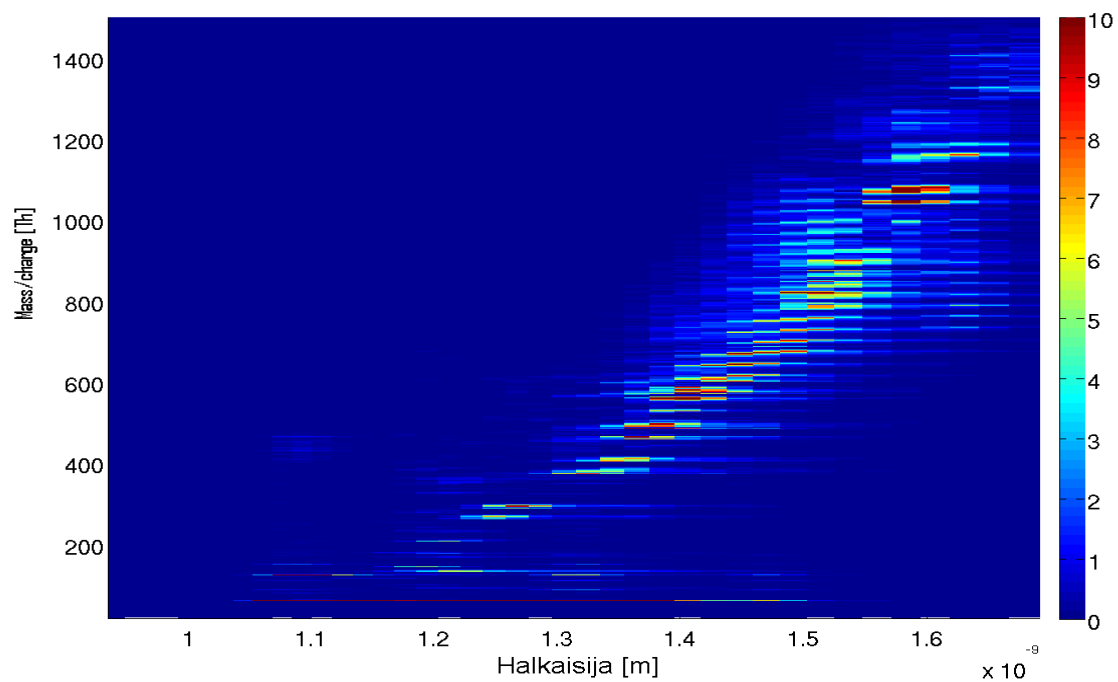
Kuva 33. Ylemmässä paneelissa näyteilman suhteellisen kosteuden vaikutus THAB:n ja alemmassa ammoniumsulfaatin havaintotehokkuuteen.

## 4.5 Massan ja liikkuvuuden suhde

### 4.5.1 Natriumkloridi

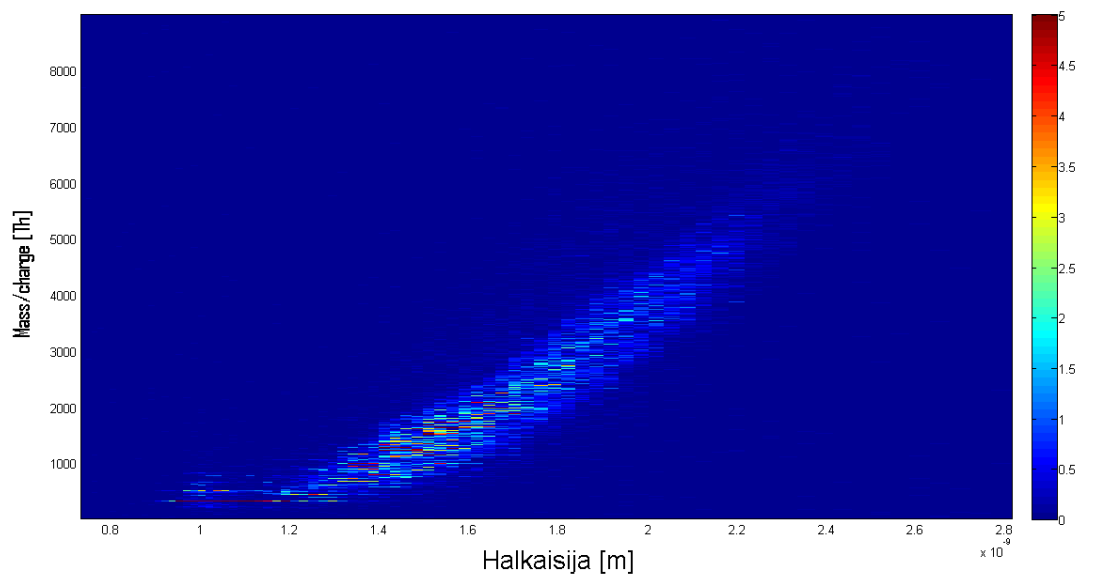
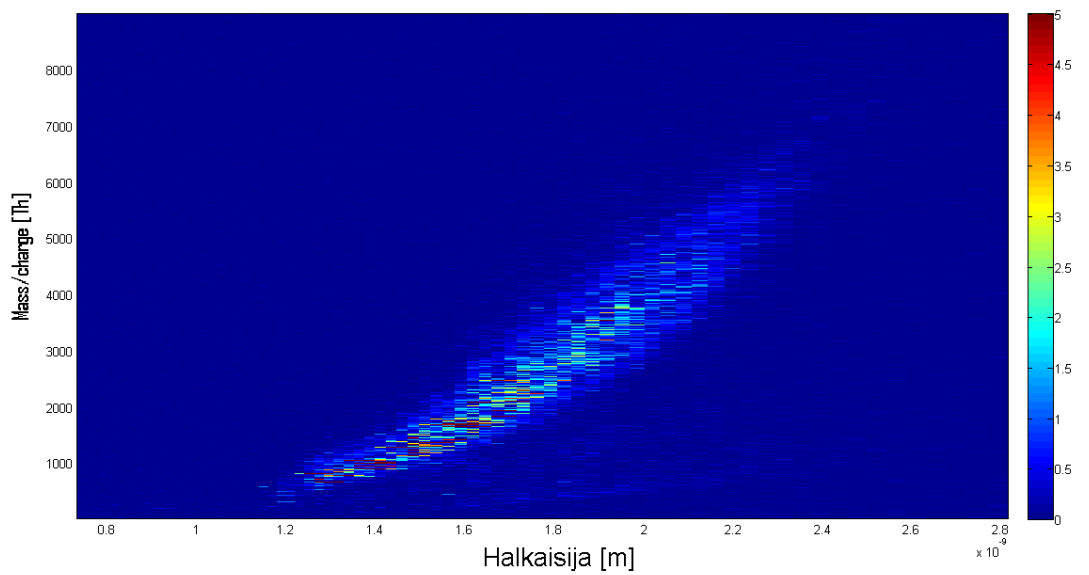
Kuvassa 34 on esitetty keväällä mitattu massan ja liikkuvuuden suhde natriumkloridille molemmille polariteeteille. Negatiivisella polariteetillä suhde näyttää melko lineaariselta alle tuhannessa thomsonissa, jonka jälkeen kulmakerroin jyrkkenee. Suurimpien klusterien paikat erottuvat melko hyvin, joskin jakaumat etenkin suurimmilla koilla näyttävät leveiltä. Syitä tähän on ainakin natriumkloridi ja –nitraatti klusterien sama liikkuvuus mutta eri massa, jolloin mitä suurempiin massoihin mennään, sitä suurempi on myös massaero, vaikka liikkuvuus on sama. Lisäksi DMA:n transmissio massa-akselilla levenee kun mitataan suurempia klustereita. Positiivisella polariteetillä massa-varaus-suhteen ja liikkuvuuden suhde oli erittäin heikko, ja se alkoi erottua vasta yli tuhannessa thomsonissa, jos sieläkään. Usein klusterien intensiteetti riippui pelkästään kokonaissignaalin intensiteetistä, sama on havaittu myös esimerkiksi positiivisilla varaajaioneilla. Syytä tähän ei tiedetä, mahdollisesti DMA:n jälkeen varaus siirtyy tietyille yhdisteille, mikä voisi selittää riippuvuuden kokonaisintensiteetistä.





Kuva 34. Massa-varaus-suhteen riippuvuus halkaisijasta negatiiviselle (ylempi) ja positiiviselle (alempi) natriumkloridille.

Syksyllä mitatun natriumkloridin massan ja liikkuvuuden välinen riippuvuus on esitetty kuvassa 35. Negatiivisella polariteetilla tiheydeksi määritettiin noin  $2.0 \text{ g/cm}^3$  (menetelmä ammoniumsulfaatin yhteydessä). Todetaan, että mittausten mukaan natriumkloridi on tiheämpää kuin ammoniumsulfaatti, joka vastaa myös kirjallisuutta (ammoniumsulfaatti  $1.769 \text{ g/cm}^3$ , natriumkloridi  $2.165 \text{ g/cm}^3$  (Patnaik 2002)). Negatiivisella polariteetilla ei juurikaan havaita fragmentaatiota luultavasti sen takia, että natriumkloridi muodostaa sidoksia voimakkailla ionisidoksilla. Useammin varatut vyöt eivät näy ainakaan yhtä hyvin, kuin ammoniumsulfaatilla, vaikkakin kolmesti varattujen vyö saattaa näkyä kuvassa. Positiiviselle natriumkloridille ei voitu määrittää tiheyttä, koska liikkuvuuspiikin yhdistäminen massapiikkiin oli mahdotonta epäpuhtauksien vuoksi.

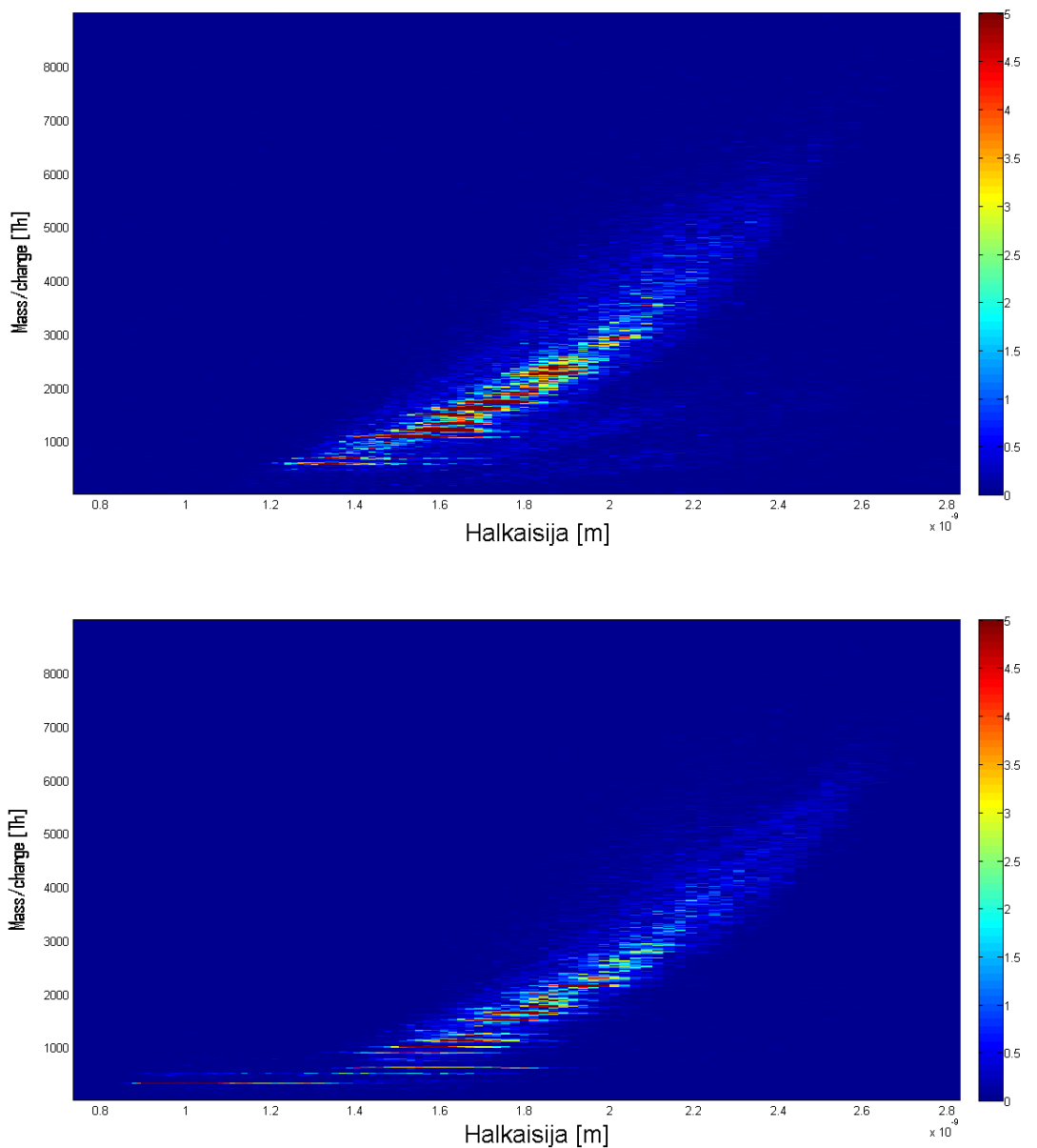


Kuva 35. Natriumkloridin massan ja liikkuvuushalkaisijan välinen riippuvuus, ylhäällä on negatiivinen ja alhaalla positiivinen.

#### 4.5.2 Ammoniumsulfaatti

Kuvassa 36 on esitetty ammoniumsulfaatin massan riippuvuus liikkuvuudesta. Kuvasta ylemmässä paneelissa nähdään myös fragmentaatiota esimerkiksi alimmassa poikkiviivassa, joka ylettyy noin 1.2 nm:stä 1.7 nm:iin. Kyseinen klusteri on todennäköisesti valittu noin 1.3 nm:n liikkuvuushalkaisijalla. Signaali, joka tulee tätä

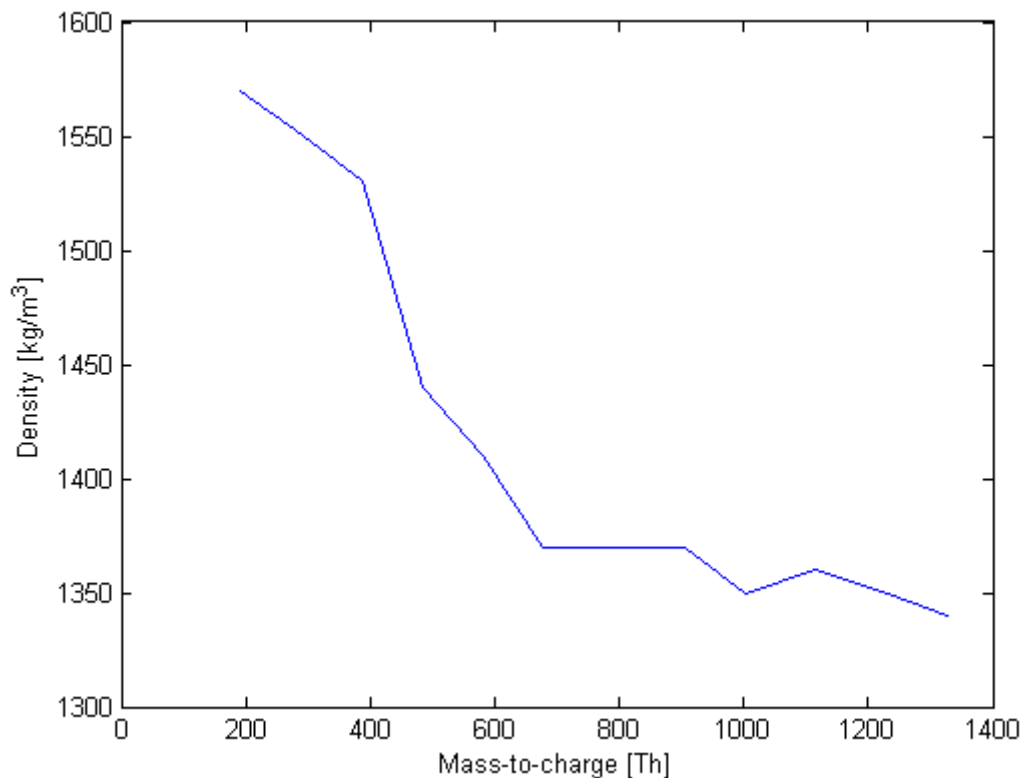
pienemmällä halkaisijalla johtuu luultavasti resoluutiosta, ja joka tulee noin 1.4nm:n jälkeen on fragmentaatiota tai haihtumista suuremmista hiukkasista. Fragmentaatiota ja haihtumista ei näissä kokeissa täysin voi erottaa, siihen tarvitsisi tandem DMA:n. Voidaan kuitenkin todeta, että ainakin osa on fragmentaatiota, kuten massaspektrometrin inletin jännitteitä muuttamalla havaittiin. Kuvasta havaittiin toinen ja kolmas selkeä vyö pääsignaalin alapuolella, mikä viittaisi kahdesti ja kolmesti varattuihin hiukkasiin, joita ei tässä kokoluokassa pitäisi olla. Signaali ei kuitenkaan ollut kovin vahva ja varaustilaa ei voitu vahvistaa esimerkiksi isotoopeista. Havaittiin myös, että vyöt olivat hieman alempana, eli hiukkaset kevyempiä, kuin jos kahdesti varautumisen seurauksena massa-varaus-suhde puolittuisi. Mahdollisesti hiukkasesta API-TOF:n inletillä irtoaa yksi  $\text{HSO}_4^+$ , jolloin jäljelle jäävä hiukkanen olisi hieman kevyempi ja kahdesti varautunut.



Kuva 36. Ammoniumsulfaatin massan ja liikkuvuuden välinen riippuvuus, ylhäällä negatiivinen ja alhaalla positiivinen.

Massan ja tiheyden välinen yhteys määritettiin yhdistämällä liikkuvuuspiikki (kuva 29) klusterin kompositioon, ja laskemalla näiden välille stokes-millikan-yhtälöllä tiheys, joka antaa mitatulla massalla mitatun liikkuvuuden. Tiheydeksi määritettiin  $1.56\text{--}1.35\text{ g/cm}^3$  riippuen klusterista (kuva 37). Mittausten perusteella tiheys laski kun klusterin koko kasvoi. Larriba et al. (2011) tutkimuksessa on suoritettu vastaavanlainen mittausta tässäkin työssä käytetyille EMIBF<sub>4</sub>-klustereille, jossa he havaitsivat suuremman tiheyden

suuremmille klustereille. Kyseisessä tutkimuksessa suoritettiin myös molekyyli­simulaatioita EMIBF<sub>4</sub>-klustereille, jotka päin vastoin osoittivat pienempää tiheyttä suuremmille klustereille. Vastaavanlaisia mittauksia ei ole kirjallisuudessa paljon, ja tällaista tutkimusta laitteistolla voi tehdä lisää, mikäli pystyy generoimaan riittävän puhtaita näytteitä. Positiiviselle ammoniumsulfaatile ei pystytty määrittämään tiheyttä epäpuhtauksien takia.

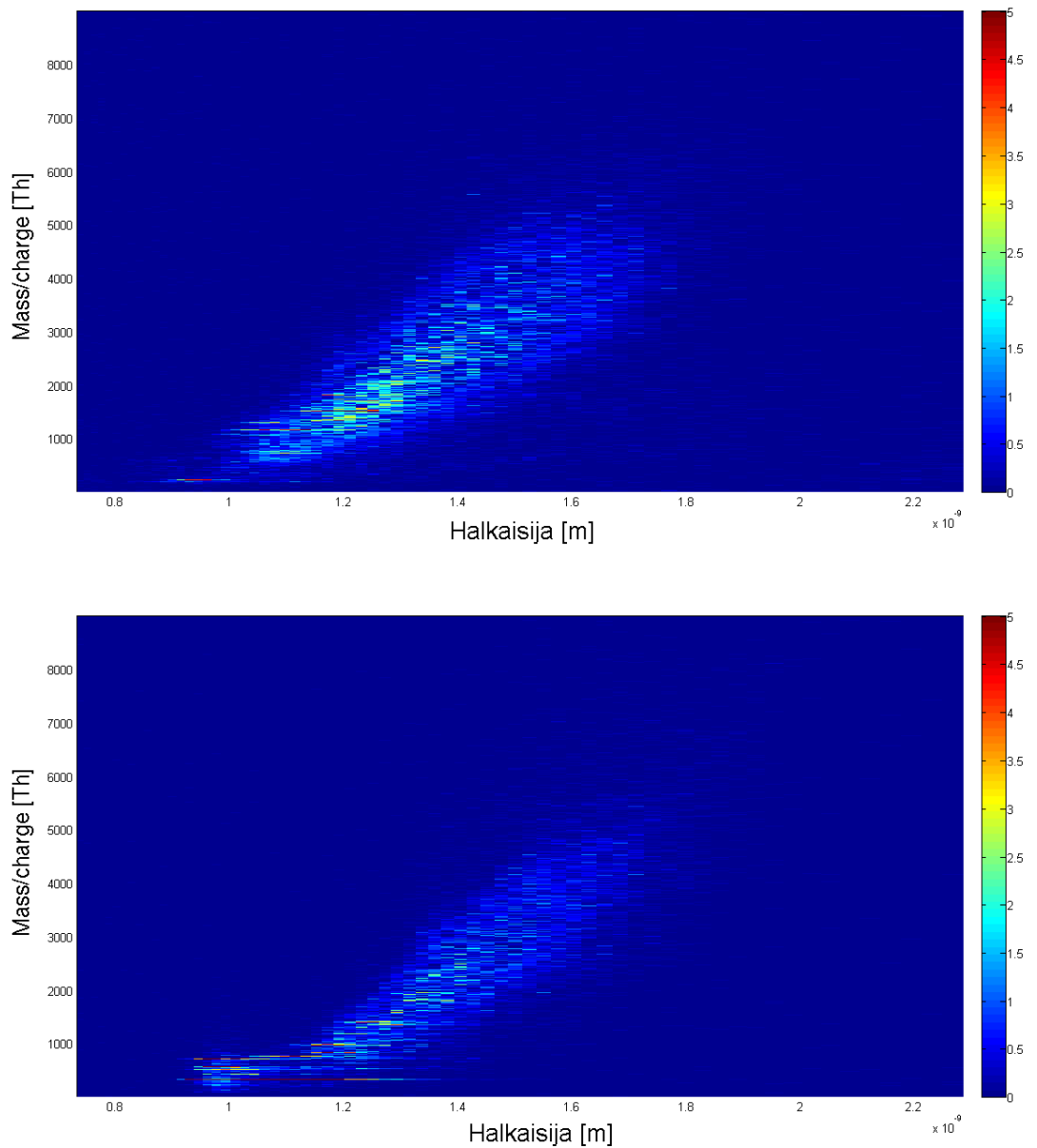


Kuva 37. Negatiivisen ammoniumsulfaatin tiheys pienenee kun klusterien massa kasvaa. Bulk-tiheys ammoniumsulfaatile on 1769 kg/m<sup>3</sup>

### 4.5.3 Hopea

Hopean massan ja liikkuvuuden välinen riippuvuus on esitetty kuvassa 38. Riippuvuus näyttäisi suuremmilla massoilla heikkenevän, mikä saattaisi viitata useisiin klustereihin joilla on erilainen rakenne mutta suunnilleen sama massa. Myöskään signaalia ei saada yhtä suurille massoille kuin natriumkloridilla ja ammoniumsulfaatilla. Negatiivisella polariteetilla hopean tiheydeksi määritettiin silmämääräisesti Ehn et al.

(2012) avulla  $\sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ , joka on selvästi enemmän kuin kahdella muulla aineella, mutta alle kirjallisuusarvon  $10.49 \text{ g/cm}^3$ . Positiiviselta polariteetilta tiheydeksi määritettiin  $\sim 3 \text{ g/cm}^3$ . Ero saattaa johtua epäpuhtauksista joita mittauksissa on aina ollut enemmän positiivisissa hiukkasissa. Puhtaiden hopeaklustereiden tiheydeksi määritettiin  $6 \text{ g/cm}^3$  samalla menetelmällä kuin ammoniumsulfaatille, joka myös viittaa siihen, että suurin osa muista hopeaklustereista on kontaminoitunut.

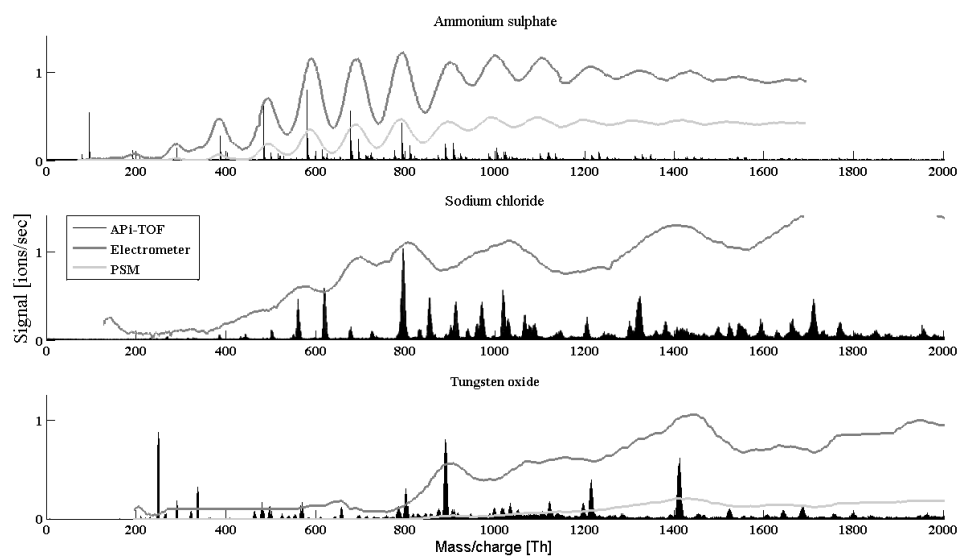


Kuva 38. Hopean massan ja liikkuvuushalkaisijan välinen riippuvuus, ylhäällä on negatiivinen ja alhaalla positiivinen.

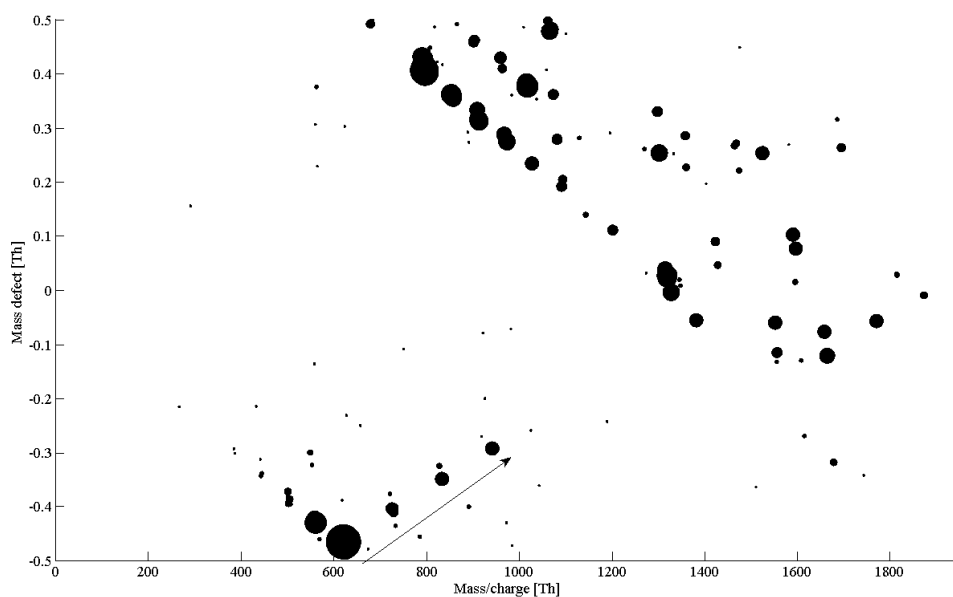
#### 4.5.4 Havaitun tiheyden sovitus

Käyttäen tiheyden sovitusta massan ja liikkuvuuden välille piirrettiin kuvaan 39 negatiivisen ammoniumsulfaatin, natriumkloridin ja volframioksidin massaspektri sekä päälle elektrometrin mittaama signaali. Kuvasta nähdään, että laitteiston resoluutio riittää melkein erottelemaan ammoniumsulfaattiklusterit. Toinen syy, miksi elektrometrin signaali ei mene nollaan liikkuvuuspiikkien välissä saattaa olla klusterien haihtuminen jo DMA:n sisällä. Natriumkloridille massa muutettiin liikkuvuudeksi käyttäen vakio massaa  $2 \text{ g/cm}^3$ , joka löydettiin samalla tavalla kuin ammoniumsulfaatille tiheys kuvassa 37. Lisäksi nähdään, että API-TOF:n signaali natriumkloridiklustereille  $(\text{NaCl})_{11}\text{Cl}$ - ja  $(\text{NaCl})_{12}\text{Cl}$ -, joiden massa on noin 700 Th, on alhainen verrattuna elektrometrin signaaliin. Syy tähän on luultavasti fragmentaatio massaspektrometrin inletissä.  $(\text{NaCl})_{10}\text{Cl}$ - taas on ainoa klusteri, jossa voi olla epäpuhtausmolekyylejä massalla 106 enemmän kuin yksi kappale (kuva 40 ja 41). Tämän työn mittauksen perusteella ei voi päätellä, liittyykö  $(\text{NaCl})_{10}\text{Cl}$ - klusterin epäpuhtauksien suuri määrä klusterien  $(\text{NaCl})_{11}\text{Cl}$ - ja  $(\text{NaCl})_{12}\text{Cl}$ - fragmentoitumiseen, vai onko kaikilla  $(\text{NaCl})_{10}(\text{massa } 106)_{0-3}\text{Cl}$ - klustereilla sama liikkuvuus. Aikaisemmin toisessa mittauksessa nähtiin, että  $(\text{NaCl})_{13}\text{Cl}$ - klusterin massaspektissä oli epäpuhtauksia. Näyttäisi, että  $(\text{NaCl})_{10-13}\text{Cl}$ -klusterit käyttäytyvät tavalla, jota ei voida selittää, joten lisämittauksia tarvitaan. Volframioksidin liikkuvuus muutettiin tiheyksillä  $2.2-4.9 \text{ g/cm}^3$ , jossa pienimmän klusterin tiheys oli selvästi matalin, joka myös näkyy elektrometrin signaalissa selkeänä hyppynä. Liikkuvuuspektri ei muutenkaan seuraile kovin tarkasti massaspekttrin piikkejä, josta voi päätellä volframioksidiklusterien olevan epästabiilimpia kuin kahden muun yhdisteen klusterit.

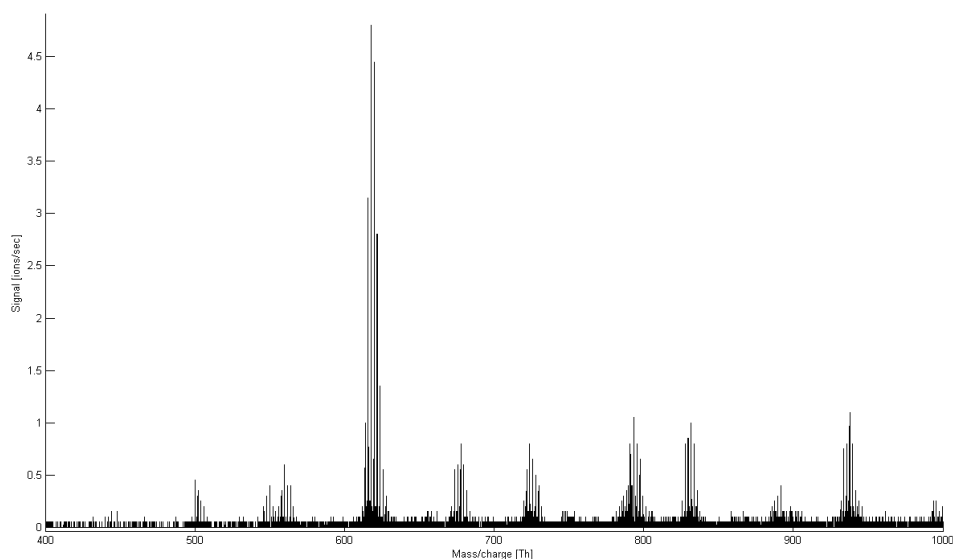




Kuva 39. Negatiivisen ammoniumsulfaatin, natriumkloridin ja volframioksidin massaspektrin päälle on piirretty liikkuvuuspektri, muunnos massasta liikkuvuuteen on tehty optimoimalla stokes-millikan-yhtälöön tiheys.

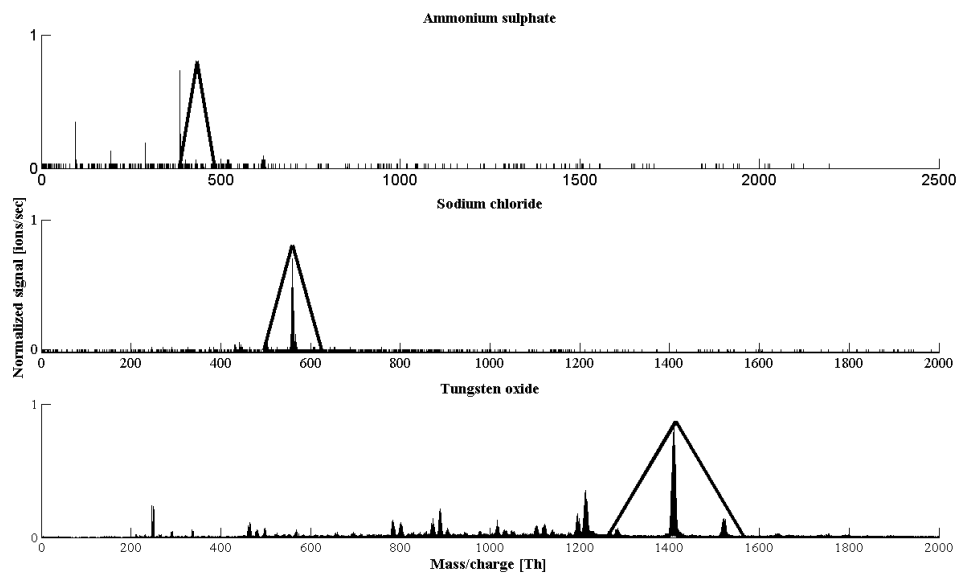


Kuva 40. Massavajekuva negatiiviselle natriumkloridille. Oikeaan alaviistoon menevä sarja on  $(\text{NaCl})_x\text{Cl}^-$ , nuolella merkattu sarja on  $(\text{NaCl})_{10}(\text{massa } 106)_{0-3}\text{Cl}^-$ .



Kuva 41. Havaittu natriumkloridispektri, kun DMA on asetettu mittaamaan noin 700 thomsonin kohdalle. Korkein signaali on klusterista  $(\text{NaCl})_{10}\text{Cl}^-$ , muut havaitut klusterit ovat  $(\text{NaCl})_{8-15}\text{Cl}^-$  and  $(\text{NaCl})_{10}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3)_{0-3}\text{Cl}^-$ .

Kuvaan 42 on piirretty negatiivisen ammoniumsulfaatin, natriumkloridin ja hopean massaspektri liikkuvuudella  $1.25 \text{ V s/cm}^2$  ja tiheyksillä  $1.5$ ,  $2.0$  ja  $4.9 \text{ g/cm}^3$  vastaavasti. Siirtofunktiot on sovitettu liikkuvuusresoluutiolla 20, joka on määritetty THAB:n positiivisen monomeerin ja dimeerin liikkuvuuspiikistä ja muutettu sen jälkeen massaksi. Ammoniumsulfaattispektrissä siirtofunktio on sovitettu liikkuvuuspiikin  $(\text{HSO}_4)_3\text{SO}_4^-$  oikealle puolelle. Pienemmät klusterit näkyvät spektrissä koska  $(\text{HSO}_4)_3\text{SO}_4^-$  haihtuu tai fragmentoituu ennen havaitsemista. Mittauksissa havaittiin myös, että ammoniumsulfaattiklustereilla, joissa on yksi massa 112-epäpuhtausmolekyylä, näyttäisi olevan lähes sama liikkuvuus kuin puhtailla sulfaattiklustereilla, joten ilmeisesti niiden rakenne muuttuu siten, että liikkuvuus ei kuitenkaan muutu tai epäpuhtaus voi klusteroitua ammoniumsulfaatin kanssa DMA:n jälkeen. Natriumkloridille siirtofunktio on sovitettu klusterin  $(\text{NaCl})_9\text{Cl}^-$  päälle, joka näyttäisi olevan stabiili koska muita klustereita ei havaita. Volframioksidin tapauksessa havaitaan paljon fragmentaatiota. Osa spektrin kevyemmistä klustereista saattaa myös selittyä sillä, volframia kevyemmät orgaaniset laskevat volframiklusterien havaittua tiheyttä vaikka eivät muuta liikkuvuutta.



Kuva 42. Negatiivisen ammoniumsulfaatin, natriumkloridin ja volframioksidin massaspektrit liikkuvuudella  $1.25 \text{ Vs/cm}^3$ .

## 5 Johtopäätökset

Tässä työssä motivaationa oli rakentaa mittalaitteisto, jolla on mahdollista tuottaa ioneja alle kolmen nanometrin kokoluokassa siten, että pitoisuus, liikkuvuushalkaisija ja kemiallinen kompositio on tunnettu. Erilaisia tapoja generoida hiukkasia testattiin useita, joista uunia tutkittiin syvemmin. Laitteisto osoittautui hyvin toimivaksi ja sopivaksi suorittaa hiukkaslaskurien kalibroinnit alle kolmessa nanometrissä. Laitteiston puhdistaminen ja valmistelu mittauksia varten on tärkeää, sillä näytteet alle kolmessa nanometrissä kontaminoituvat helposti, mikä vaikuttaa kalibroitien tuloksiin. Kemiallinen puhdistaminen ja kuumentaminen osoittautuivat uunin tapauksessa parhaaksi tavaksi puhdistaa uuni mittauksia varten. Elektrospraylle riitti, että puhdistaa neulan sisä- ja ulkopinnan ennen mittauksia. Usein ensimmäinen merkki hyvästä näytteestä on selkeä rakenne liikkuvuusspektrissä, joita nähtiin kaikilla muilla menetelmillä paitsi kipinägeneraattorilla. Liikkuvuuspiikkejä ei kuitenkaan saa sekoittaa varaajaioneihin, joilla on myös erilainen aktivoitumistehokkuus PSM:ssä. Massaspektrometri kalibroitimittauksissa onkin tärkeä työkalu, sillä epäpuhtaudet saattavat aiheuttaa

liikkuvuusspektriin rakennetta, jota ei varmuudella voi erottaa puhtaasta näytteestä ilman massaspektrometriä.

Hiukkasten kemiallisen koostumuksen määrittäminen tehtiin massaspektreistä. Ammoniumsulfaatinäyte koostui lähes kokonaan sarjoista  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{SO}_4^-$  ja  $(\text{HSO}_4)_x(\text{NH}_3)_y\text{H}_3\text{SO}_4^+$ . Ammoniumsulfaatin tiheydeksi määritettiin negatiivisella polariteetilla  $1.56\text{--}1.35\text{ g/cm}^3$  jossa suurin tiheys oli pienimmällä klusterilla. Kontaminoituneessa ammoniumsulfaatinäytteessä oli runsaasti orgaanista epäpuhtautta, jonka massa oli 112.06 Th. Natriumkloridista negatiivisella polariteetilla tunnistettiin sarja  $(\text{NaCl})_x(\text{massa } 106)_y\text{Cl}^-$  ja positiivisella  $(\text{NaCl})_x(\text{massa } 106)_y\text{Na}^+$ , positiivisissa hiukkasissa havaittiin enemmän epäpuhtauksia. Tiheys negatiivisella polariteetilla oli noin  $2.0\text{ g/cm}^3$ . Hopeamittauksista löytyi negatiivisella polariteetilla klusterit  $\text{Ag}_x^-$ , missä  $x=7, 17, 19$ . Muissakin klustereissa oli hopean isotoopit mutta niiden kompositiota ei voitu tunnistaa. Positiivisella polariteetilla löytyi kolme sarjaa, joista ensimmäinen on  $\text{Ag}_x(\text{massa } 224)$  ja  $\text{HAg}_x(\text{massa } 224)$ .  $x$  on pariton kun klusterissa ei ole vetyä ja parillinen vedyn kanssa. Kahdessa muussa sarjassa varauksenkantaja oli massa 236 tai 340 Th. Puhtaiden hopeaklustereiden tiheydeksi määritettiin  $6.0\text{ g/cm}^3$  kun taas kontaminoitujen klustereiden tiheydeksi noin  $3.5\text{ g/cm}^3$  silmämääräisesti Ehn et al. 2012 avulla. Volframioksidi negatiivisella polariteetilla tunnistettiin sarjaksi  $\text{H}_{0.2}\text{W}_y\text{O}_z(\text{massa } 88)_{0.2^-}$ , jossa  $y/z$  oli noin  $1/3$ . Mielenkiintoinen oli myös fullereeni, joka negatiivisella polariteetilla antoi massajakauman massasta 721 Th noin 1000 Th:n asti, jossa fullereenin lisäksi happea ja typpeä. Näytteiden puhtaudeksi määritettiin noin 0.6 noin 1 – 1.5 nm kokovälillä. Pienimpien klustereiden tuottaminen oli vaikeinta varaaja-ionien ja diffuusiohäviöiden vuoksi, kun taas suuremmissa klustereissa oli enemmän epäpuhtauksia.

PSM:n leikkausrajaksi mitattiin keväällä negatiivisella ammoniumsulfaatilla 1.4 nm kun suhteellista kosteutta ei kontrolloitu ja epäpuhtauksia oli paljon. Kesän mittauksissa elektrospraylla tuotetuilla klustereilla kontrolloimattomalla suhteellisella kosteudella leikkausraja oli 1-1.7 nm avoimella DMA:n suojailmakierrolla. Syksyllä matalalla suhteellisella kosteudella ammoniumsulfaatilla negatiivisella polariteetilla leikkausraja oli 1.6 nm ja natriumkloridilla 1.4 nm. Positiivisella polariteetilla

leikkausrajaa ei voitu määrittää kunnolla, sillä näytteessä oli varaajaioneja tai muita epäpuhtauksia. Massaspektrometrin käyttö rinnakkain mittauksissa helpottaa tulosten tulkintaa, ja selkeä johdonmukaisuus mittauksissa havaittiin havaintotehokkuuden ja massaspektrissä näkyvien epäpuhtauksien määrän välillä, jolloin epäpuhtaudet laskivat havaintotehokkuutta. Kuitenkaan mittausten perusteella ei voida sanoa miksi esimerkiksi liikkuvuushalkaisijaltaan saman kokoinen natriumkloridi aktivoituu paremmin kuin ammoniumsulfaatti. Tulokset myös osoittivat, että mikäli näytteen koostumusta ei tunneta, hiukkaspitoisuuksien arvioiminen on erittäin vaikeaa, koska havaintotehokkuus vaihtelee erittäin voimakkaasti kemiallisen komposition funktiona. Inversiota vaikeuttaa edelleen näytteen suhteellinen kosteus, jolla osoitettiin olevan voimakas vaikutus havaintotehokkuuteen.

Tässä työssä tuotettiin aerosoleja alle kolmen nanometrin kokoluokassa ja mitattiin niiden ominaisuuksia tarkemmin kuin aikaisemmin. Laitteistoa käytettiin hiukkaslaskurien ja massaspektrometrien kalibroimiseen ja karakterisointiin, sekä etenkin uunilla tuotettujen hiukkasten tutkimiseen. Havaittiin, että näytteiden koostumus ja hiukkaslaskurien leikkausraja voi vaihdella hyvin paljon riippuen mittaolosuhteista sekä hiukkasten kemiallisesta kompositiosta, mikä oleellisesti tekee kalibrointimittausten vertailusta ja kenttämittausten datan tulkinnasta vaikeampaa. Parhaiksi näytteiksi kalibrointeihin todettiin uunilla tuotetut negatiivisesti varatut ammoniumsulfaatti ja natriumkloridi, lankageneraattorilla tuotettu volframioksidi, sekä kaikkein pienimmissä koissa elektrospraylla tuotetut positiivisesti tai negatiivisesti varatut näytteet. Näytteiden tuottaminen ja karakterisointi on vasta ensimmäinen askel kaasufaasissa olevien hiukkasten tutkimukseen, ja tämä mahdollistaa esimerkiksi hiukkasten aktivaation, hygroskooppisuuden, tiheys-massarelaation, varautumisen, nukleaation ja kemian tarkemman tutkimuksen tulevaisuudessa.

## 6 Viitteet

Asmi, E., Sipila, M., Manninen, H. E., Vanhanen, J., Lehtipalo, K., Gagne, S., Neitola, K., Mirme, A., Mirme, S., Tamm, E., Uin, J., Komsaare, K., Attoui, M., and Kulmala, M. (2009): Results of the first air ion spectrometer calibration and intercomparison

workshop, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 141–154 <http://www.atmos-chem-phys.net/9/141/2009/>.

BiBinto D.D., Eubank P.T., Patel M.R., Barrufet M.A. (1989): Theoretical Models of the Electrical Discharge Machining Process I. A Simple Cathode Erosion Model, *J. Appl. Phys.*, 66 (9), 1, 4095-4103

Chen, D. R., Pui, D. Y. H. & Kaufman, S. L. (1995): Electro spraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4 nm to 1.8  $\mu\text{m}$  diameter range. *J. Aerosol Sci.* 26, 963–977.

Dole M.; Mack L. L.; Hines R. L.; Mobley R. C.; Ferguson L. D.; Alice M. B. (1968): Molecular beams of macroions. *Journal of Chemical Physics* 49 (5): 2240–2249

Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., and Andreae, M. O. (2006): Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles, *Science*, 312(5778), 1375–1378.

Ehn, M., Junninen, H., Schobesberger, S., Manninen, H. E., Franchin, A., Sipila, M., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Tammet, H., Mirme, A., Mirme, S., Horrak, U., Kulmala, M., and Worsnop, D. R. (2011): An Instrumental Comparison of Mobility and Mass Measurements of Atmospheric Small Ions, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 4, 522-532.

Herrmann, W., Eichler, T., Bernardo, N., and Fernández de la Mora, J. (2000): Turbulent Transition Arises at Reynolds Number 35,000 in a Short Vienna Type DMA with a Large Laminarization Inlet. Abstract AAAR Conference, 15B5.

IPCC2007: Summary for Policymakers In: *Climate Change (2007): The Physical Science Basis*, in: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning,

M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Iida K., Stoltzenburg M. R., McMurry P. H. (2009): Effect of working fluid on sub-2nm particle detection with a laminar flow ultrafine condensation particle counter. *Aerosol Sci. Technol.* 43, 81-90.

Iribarne J. V.; Thomson B. A. (1976): "On the evaporation of small ions from charged droplets". *Journal of Chemical Physics* 64 (6): 2287–2294

Jiang, J., Chen, M., Kuang, C., Attoui, M., and McMurry, P. H. (2011): Electrical Mobility Spectrometer Using a Diethylene Glycol Condensation Particle Counter for Measurement of Aerosol Size Distributions Down to 1 nm. *Aerosol Sci. Technol.* 45:510–521

Jokinen, Vilho (1995): Aerosolihiukkasten ja ilman ionien mittaus differentiaalisella liikkuvuusanalysointilaitteella, Report series in aerosol science N:o 29

Junninen H., Ehn M., Petäjä T., Luosujärvi L., Kotiaho T., Kostianen R., Rohner U., Gonin M., Fuhrer K., Kulmala M., and Worsnop D. R., (2010): A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1039–1053.

Keefe, D., Nolan, P. J., and Rich, T. A. (1959): *Proc. R. Ir. Acad.* 60A:17-29.

Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K. E. J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Horrak, U., Vana, M., and Tammet, H.(2004): Initial steps of aerosol growth, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2553–2560

Magnusson, M. H. *Gold Nanoparticles* (1999): Production, Reshaping, and Thermal Charging. *J. Nanopart. Res.* 243-251

Manninen, H. E., Nieminen, T., Riipinen, I., Yli-Juuti, T., Gagne, S., Asmi, E., Aalto, P. P., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M. (2009): Charged and total particle formation and growth rates during EUCAARI 2007 campaign in Hyytiälä, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4077 – 4089.

Manninen, H. E., Franchin, A., Schobesberger, S., Hirsikko, A., Hakala, J., Skromulis, A., Kangasluoma, J., Ehn, M., Junninen, H., Mirme, A., Mirme, S., Sipila, M., Petäjä, T., Worsnop, D. R., and Kulmala, M. (2011): Characterization of corona-generated ions used in a Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS), *Atm. Meas. Tech. Discussions*, 4, 2099–2125, doi:10.5194/amtd-4-2099-2011.

McMurry (2000), P. H.: The History of Condensation Nucleus Counters, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 297–322.

Mordas, G., Sipilä, M., and Kulmala, M. (2008): Nanometer Particle Detection by the Condensation Particle Counter UF-02 proto, *Aerosol Sci. Technol.* 42:521– 527.

O'Dowd, C.D., Aalto, P., Hameri, K., Kulmala, M., Hoffmann, T., (2002): Atmospheric particles from organic vapours. *Nature* 416, 497–498

Paschen, F., (1889): "Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz". *Annalen der Physik* 273 (5): 69–75

Patnaik, P. (2002): *Handbook of inorganic chemicals*, s. 43. McGraw-Hill Professional

Peineke, C., Attoui, M. B., & Schmidt-Ott, A. (2006): Using a glowing wire generator for production of charged, uniformly sized nanoparticles at high concentrations. *Journal of Aerosol Science*, 37, 1651

Peineke, C., and Schmidt-Ott, A. (2008): Explanation of charged nanoparticle production from hot surfaces, *Journal of Aerosol Science*, 39, 244-252



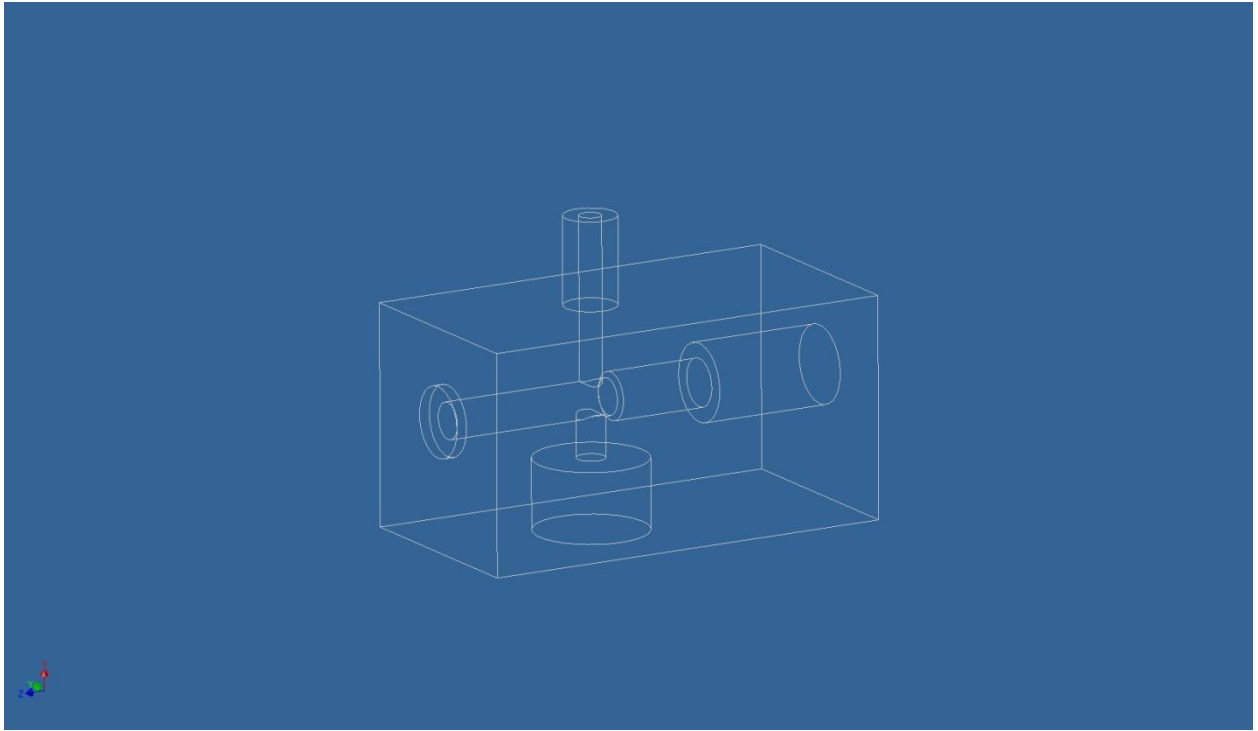
- Peineke C., Attoui M., Robles R., Reber A., Khanna S., and Schmidt-Ott A. (2009): Production of equal sized atomic clusters by a hot wire, *J. Aerosol Sci.* 40, 423
- Roth C., Ferron G. A., Karg E., Lentner B., Schumann G., Takenaka S. & Heyder J. (2004): Generation of Ultrafine Particles by Spark Discharging, *Aerosol Science and Technology*, 38:3, 228-23
- Sekimoto, K. and Takayama, M. (2007): Influence of needle voltage on the formation of negative core ions using atmospheric pressure corona discharge in air, *Int J Mass Spectrom*, 261, 38-44,
- Sekimoto, K. and Takayama, M. (2008): Dependence of negative ion formation on inhomogeneous electric field strength in atmospheric pressure negative corona discharge, *Eur Phys J D*, 50, 297-305
- Sipilä, M., Lehtipalo, K., Attoui, M., Neitola, K., Petäjä, T., Aalto, P. P., O'Dowd, C. D. and Kulmala, M. (2009): Laboratory Verification of PH-CPC's Ability to Monitor Atmospheric Sub-3 nm Clusters', *Aerosol Science and Technology*, 43:2, 126-135
- Spracklen, D. V., Pringle, K. J., Carslaw, K. S., Chipperfield, M. P., and Mann, G. W. (2005): A global off-line model of size-resolved aerosol microphysics: I. Model development and prediction of aerosol properties, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 179–215
- Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K. Sipilä, M., Manninen, H. E. , Siivola, E. , Petäjä, T. and Kulmala, M. (2011): Particle size magnifier for nano-CN detection, *Aerosol Sci. Tech.*, 45, 533–542.
- Wiedensohler, A., Fissan, H.J. (1991): Bipolar charge distributions of aerosol particles in high-purity argon and nitrogen, *Aerosol Sci. and Technol.* 14 358-364

Wiedensohler, A., Orsini, D., Covert, D.S., Colmann, D., Cantrell, W., Havlicek, M., Brechtel, F.J., Russell, L.M., Weber, R.J., Gras, J., Hudson, J.G., Litchy, M., (1997): Intercomparison study of the size-dependent counting efficiency of 26 condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology* 27 (2), 224-242

Winkler, P. M., Steiner, G., Vrtala, A., Vehkamäki, H., Noppel, M., Lehtinen, K. E. J., Reischl, G. P., Wagner, P. E., and Kulmala, M. (2008): Heterogeneous Nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles, *Science*, 7, 1374–1377

## 7 Liite

Electrosprayn rakentamiseen tarvittavat osat voi tilata osoitteesta <http://webstore.idex-hs.com/>. Osien tuotetunnukset ovat F-300-01, F-242X, P-663, P-669-01, F-140, F-142, ja P-664. Kapillaarineulat voi tilata osoitteesta <http://www.newobjective.com/> tuotetunnuksella FS360-75-30-N-20-C12, jossa numero 20 on neulojen lukumäärä ja 12 pituus senttimetreinä. Electrosprayn kammion voi teettää laitoksen pajalla, samoin kuten palan, jossa on korkeajänniteliitos sekä paineilmaliihtäntä. Palan toimintaperiaate on esitetty kuvassa 43. Näytepullon korkki, johon keskelle tehdän kapillaarineulan mentävä reikä, kiinnitetään alimpaan koloon liimalla. Kapillaarineula leikataan sopivan pituiseksi ja kiinnitetään osalla F-300-01 ylimpään ulkonevaan putkeen. Kapillaarineula kuristetaan osan F-142 ja F-242x avulla ilmatiiviisti paikoilleen ja sen jälkeen kiinnitetään osalla P-669-01 kammioon. Neula on silloin oikean pituinen kun sen kärki on juuri ja juuri ulkona osasta P-669-01 ja kammion sisällä, ja toinen pää melkein näytepullon pohjassa. Erimuotoisia electrosprayta voi rakentaa palan F-140 avulla. Korkeajänniteliitin kiinnitetään oikeanpuoleiseen reikään ja liittimeen kiinnitetään metallilanka, jonka on oltava kosketuksissa näytteen kanssa pullossa. Vasemmanpuoleiseen reikään kiinnitetään paineilma osalla P-664, joka luo ylipaineen näytepulloon ja painaa näytteen kapillaarineulan läpi. Kiitokset avusta electrosprayn valmistuksessa kuuluvat professori Michel Attouille Pariisin yliopistoon.



Kuva 43. Elektrosprayn korkeajännite- ja paineilma-liitospalan toimintaperiaate.