

Ella Häkkinen

Aerosolimittalaitteiden kalibrointimenetelmän kehitys

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

26.11.2017

Tekijä Otsikko	Ella Häkkinen Aerosolimittalaitteiden kalibrintimenetelmän kehitys
Sivumäärä Aika	38 sivua 26.11.2017
Tutkinto	Laboratorioanalytikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Professori Tuukka Petäjä Tutkijatohtori Juha Kangasluoma Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö suoritettiin ilmakehätieteiden osastolla Helsingin yliopiston fysiikan laitoksella.</p> <p>Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää aerosolimittalaitteiden kalibrointiin soveltuva laitteisto, joka tuottaa kerran varattuja, ominaisuuksiltaan hyvin määriteltyjä hiukkasia. Hiukkasten tulee olla kerran varattuja, sillä monesti varautuneet hiukkaset aiheuttavat ongelmia aerosolihukkasten koko- ja lukumääräpitoisuuskalibroinnissa. Laitteiston kehityksessä otettiin mallia Jaakko Yli-Ojanperän kehittämästä SCAR (Single Charged Aerosol Reference) -laitteistosta, joka on validoitu 10 – 500 nm kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuusstandardiksi.</p> <p>Kalibrointilaitteisto rakennettiin, sen toiminta varmistettiin, ja sille määritettiin optimaaliset mittausolosuhteet. Laitteiston testaus suoritettiin kalibroimalla hiukkasten kokoa mittaava differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto ja hiukkasten lukumääräpitoisuutta mittaava kondensaatiohiukkaslaskuri.</p> <p>Työssä onnistuttiin kehittämään aerosolimittalaitteille kalibrointilaitteisto, joka tuottaa kapeita, yhdesti varautuneiden hiukkasten kokojakaumia 1 µm hiukkaskokoon asti. Kahdesti varautuneiden hiukkasten osuus on vain 0,043 %, eli lähes yhtä pieni kuin SCAR-laitteistossa. Kehitettyä laitteistoa voidaan käyttää hiukkasten lukumääräpitoisuusstandardina hiukkaskokoalueella 12 – 1000 nm pitoisuuteen 20 000 cm⁻³ asti ja sillä voidaan kalibroida luotettavasti aerosolimittalaitteita.</p>	
Avainsanat	Aerosolihiuksat, kalibrointi, SCAR

Author Title	Ella Häkkinen Development of Calibration Method for Aerosol Instruments
Number of Pages Date	38 pages 26 November 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Tuukka Petäjä, Professor Juha Kangasluoma, Postdoctoral researcher Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This study was carried out at the Division of Atmospheric Sciences in the Department of Physics, University of Helsinki.</p> <p>The aim of the study was to develop a calibration device for aerosol measurement instruments that generates singly charged aerosol particles with a narrow size distribution. The particles should be singly charged, because multiply charged particles cause error in the size and number concentration calibrations. The built calibration device is similar as the SCAR (Single Charged Aerosol Reference) –device, which Jaakko Yli-Ojanperä has designed.</p> <p>The calibration device was built, its performance was assessed and the optimum measurement conditions were determined. The device was tested by calibrating differential mobility analyser and condensation particle counter.</p> <p>In this study a calibration device that generates narrow size distribution of singly charged particles up to 1 μm size was developed. The fraction of the doubly charged particles is only 0.043 %, which is almost as small as in the SCAR –device. The device can be used as a particle number concentration standard for reliable calibration of aerosol measurement instruments. The calibration can be done in the particle size range of 12 – 1000 nm until the concentration reaches 20 000 cm^{-3}.</p>	
Keywords	Aerosol particles, calibration, SCAR

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	3
2.1	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite, DMA	3
2.2	Elektrometri	6
2.3	Kondensatiohiukkaslaskuri, CPC	7
2.4	Liikkuvuusokoluokittelija DMPS	10
2.5	Hiukkasten bipolaarinen varautuminen	11
2.6	Putkiuuni	14
2.7	Hopea kalibrointiaerosoloina	14
2.8	Dietyyliheksyyli-sebacaatti	15
3	Kalibrointilaitteiston kokoaminen	16
4	Mittaukset	19
4.1	Differentiaalisten liikkuvuusanalysointilaitteiden kalibrointi	19
4.2	Varautumistodennäköisyydet ja kokojakaumat	19
4.3	Kondensatiohiukkaslaskurin kalibrointi	20
5	Tulokset	21
5.1	Differentiaalisten liikkuvuusanalysointilaitteiden kokokalibrointi	21
5.2	Varautumistodennäköisyys	21
5.3	Kokojakaumamittaukset	23
5.4	Kondensatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuus	26
5.5	Kondensatiohiukkaslaskurin tarkkuus ja korjauskertoimet	27
5.6	Kondensatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuus eri konsentraatioilla	33
6	Loppupäätelmät	36
	Lähteet	37

Lyhenteet

CPC	<i>Condensation Particle Counter</i> , kondensaatiohiukkaslaskuri
DEHS	<i>Diethylhexyl Sebacate</i> , dietyyliheksyylisebacaatti
DMA	<i>Differential Mobility Analyser</i> , differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto
DMPS	<i>Differential Mobility Particle Sizer</i> , liikkuvuuskokoluokittelija
GSD	<i>Geometric Standard Deviation</i> , geometrinen keskihajonta
SCAR	<i>Single Charged Aerosol Reference</i> , kerran varattuja hiukkasia tuottava aerosolireferenssi

1 Johdanto

Opinnäytetyö suoritettiin ilmakehätieteiden osastolla Helsingin yliopiston fysiikan laitoksella. Työn tavoitteena oli kehittää kalibrointilaitteisto, joka tuottaa kerran varattuja, ominaisuuksiltaan hyvin määriteltyjä hiukkasia aerosolimittalaitteiden kalibrointiin.

Aerosolit ovat ilmakehässä leijuvia nestemäisiä tai kiinteitä pienhiukkasia, joiden koko vaihtelee nanometreistä sataan mikrometriin. Niiden lähteitä ovat ihmisen toiminnasta riippuvat, kuten teollisuus ja liikenne, mutta myös luonnolliset lähteet, kuten tulivuoren purkaukset ja metsistä haihtuvat orgaaniset kaasut. Aerosolihukkaset sirottavat auringonsäteilyä takaisin avaruuteen ja tätä kautta vaikuttavat maapallon säteilytasapainoon. Hiukkaset toimivat myös pilvipisaroiden tiivistymisytiminä ja muodostavat pilviä, jotka heijastavat auringonvaloa. Näin ollen aerosolihukkaset vaikuttavat ilmastoon viilentävästi ja ovat merkittävä tekijä ilmastomuutoksessa, mutta kansainvälisen ilmastopaneelin (IPCC) mukaan niiden ilmastovaikutuksiin liittyy vielä suurta epävarmuutta. Aerosolihukkaset vaikuttavat paitsi ilmastoon myös terveyteen, sillä niiden on huomattu aiheuttavat muun muassa hengityselinsairauksia [1, 20].

Aerosolihukkasten koko ja koostumus vaihtelevat eri alueilla ja ne ovat riippuvaisia muun muassa teollisuudesta, liikenteestä, lämpötilamuutoksista ja kasvillisuuden vuorokausrytmistä [22]. Hiukkasten ominaisuuksia mitataan nykyään eri puolilla maailmaa ja niiden tutkimisen tarve on lisääntynyt voimakkaasti viime vuosikymmenten aikana eri aloilla. Hiukkasten tutkimiseen on kehitetty lukuisia eri menetelmiä, joilla voidaan esimerkiksi mitata hiukkasten kokoa, lukumääräpitoisuutta, muotoa tai valon sirontaa ja absorptiota. Hiukkasen koko on yksi tärkeimmistä tutkittavista ominaisuuksista, sillä eri kokoiset hiukkaset käyttäytyvät eri tavoin. Myös hiukkasten lukumääräpitoisuus on keskeinen tutkittava ominaisuus, jonka avulla voidaan määrittää muun muassa rajat esim. autojen hiukkaspäästöille [2, s.3-4].

Aerosolimittalaitteiden ylläpito vaatii kalibrointien tekemistä säännöllisesti. Kalibroinnin yhteydessä mittalaitteiden näyttämät arvot korjataan näyttämään referenssilaitteen mitaamaa todellista arvoa, jolloin tulokset ovat luotettavia. Kalibroinnissa käytetään testiaerosolia, jonka ominaisuudet ovat hyvin määriteltyjä ja jossa kalibroitava suure pysyy vakaana. Testiaerosolin tärkeisiin ominaisuuksiin kuuluu tasainen hiukkastuotto, jossa hiukkasen kokoa ja konsentraatiota voidaan säätää tarpeeksi laajalla alueella.

Tässä työssä käsitellään hiukkaskokoa mittaavan differentiaalisen liikkuvuusanalysointilaitteen, sekä hiukkasten lukumääräpitoisuutta mittaavan kondensaatiohiukkaslaskurin kalibrointia. Hiukkaskokoa mittaavia laitteita kalibroitaessa tarkasteltavia testiaerosolin suureita ovat kokojakauman muoto, tunnettu hiukkaskoko ja sähkövaraus. Kondensaatiohiukkaslaskurin kalibroinnissa selvitetään laitteen havaintotehokkuus, joka saadaan vertaamalla referenssilaitteen mittaamaa todellista pitoisuutta hiukkaslaskurin mittaamaan pitoisuuteen tietyllä hiukkaskoolla. Suosituin tapa kalibroida kondensaatiohiukkaslaskuri on yhdistää differentiaaliseen liikkuvuusanalysointilaitteeseen aerosolielektrometri, joka mittaa hiukkasten todellista pitoisuutta. Tässä kalibrointimenetelmässä ongelmana on se, että erikokoisilla hiukkasilla voi olla sama sähköinen liikkuvuus, jos suuremmat hiukkaset ovat monesti varautuneita [23]. Kalibroinnissa monesti varautuneet hiukkaset antavat elektrometrillä korkeamman signaalin ja niiden koko on suurempi kuin yhdesti varautuneilla.

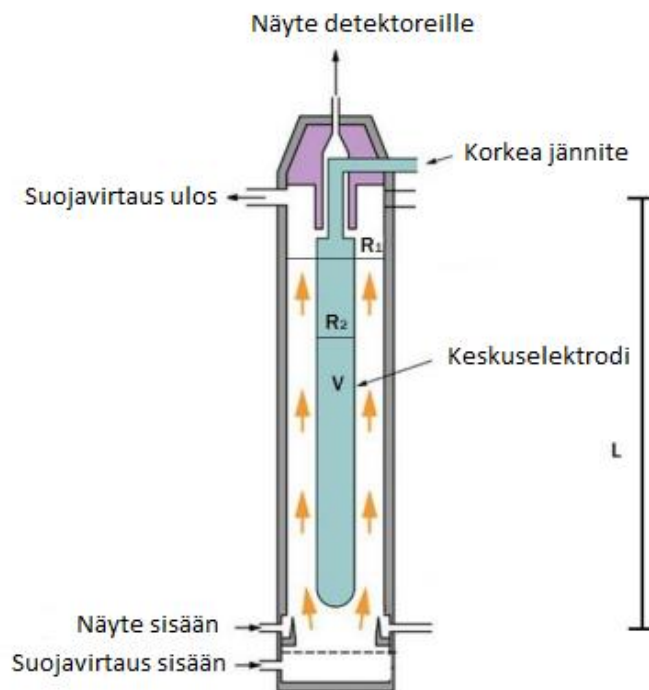
Jaakko Yli-Ojanperän kehittämällä SCAR (Single Charged Aerosol Reference) -laitteistolla voidaan tuottaa hiukkaspopulaatioita, joissa monesti varautuneita hiukkasia on hyvin vähän. Näin ollen monesti varautuneiden hiukkasten aiheuttamista ongelmista päästään eroon kalibroinnissa. SCAR on validoitu 10 – 500 nm kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuusstandardiksi ja se on ainoa primaarinormaali, jolla voidaan tehdä kalibrointeja kyseisellä kokoalueella alle 2 %:n epävarmuudella. Primaarinormaali on metrologiselta laadultaan parhaaksi tunnustettu mittanormaali, eli referenssi, jonka avulla mitalaitteita voidaan kalibroida ja tarkastaa [3,4].

Tässä opinnäytetyössä kehitettiin SCAR-laitteistoa muistuttava aerosolimittalaitteiden kalibrointiin soveltuva laitteisto ja sen toiminta testattiin. Laitteistolla onnistuttiin tuottamaan hiukkaskokojakauma, jossa hiukkasista 99.96 % on yhdesti varautuneita. Näin ollen monesti varautuneiden hiukkasten osuus saatiin minimoitua lähes yhtä pieneksi kuin SCAR:issa. Kehitetyllä laitteistolla tehtiin mittauksia, joiden avulla sen toiminta varmistettiin ja laitteistolle määritettiin optimaaliset mittaolosuhteet. Testikalibroinnit suoritettiin kalibroimalla differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto ja kondensaatiohiukkaslaskuri.

2 Teoria

2.1 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto, DMA

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (Differential Mobility Analyser, DMA; Winklmayr, 1991) luokittelee varatut hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan [21]. Kuvassa 1 on esitetty tässä työssä käytetyn sylinterimäisen DMA:n toimintaperiaate. DMA koostuu kahdesta sylinteristä, joiden välille luodaan sähkökenttä. Sylintereiden väliin johdetaan suojailevaa virtausta, jonka toiselle reunalle tuodaan aerosolinäyte. Varatut aerosolihiuksaset kulkeutuvat aerosolivirtauksen mukana sähkökenttään. Keskuselektrodiin tuotetaan positiivinen tai negatiivinen korkeajännite, jolloin vastakkaisesti varautuneet hiukkaset kulkeutuvat sitä kohti sähköisen liikkuvuuden mukaan. Korkean sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset liikkuvat nopeasti ja törmäävät keskuselektrodiin, kun taas matalan sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset kulkeutuvat ulos poistovirtauksen mukana. Valitun kokoluokan hiukkaset osuvat keskuselektrodin aukkoon ja kulkeutuvat pois DMA:sta näytevirtauksen mukana. Jännitettä muuttamalla voidaan valita, minkä kokoiset hiukkaset läpäisevät DMA:n [5].



Kuva 1. Sylinterimäisen DMA:n läpileikkaus ja toimintaperiaate [11]

Varatun hiukkasen liike sähkökentässä E voidaan laskea kaavalla

$$v = ZE \quad (1)$$

jossa hiukkasen sähköinen liikkuvuus Z on

$$Z = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} \quad (2)$$

n = varausten lukumäärä

e = alkeisvaraus

C_c = Cunninghamin liukukorjauskerroin

D_p = hiukkasen halkaisija

η = ilman dynaaminen viskositeetti

Kaavassa 2 esiintyy Cunninghamin liukukorjauskerroin C_c . Kun hiukkasen koko on samaa suuruusluokkaa kuin kaasun vapaa matka, hiukkanen voi liukua kaasumolekyylin välistä, jolloin kaasumolekyylin aerosolihiukkaseen kohdistama voima pienenee. Näille hiukkasille käytetään Cunninghamin liukukorjauskerrointa

$$C_c = 1 + \frac{2,52\lambda}{D_p}, \quad D_p < 0,1 \mu m \quad (3)$$

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{D_p} \left[2,514 + 0,800 \exp\left(-0,55 \frac{D_p}{\lambda}\right) \right], \quad D_p < 0,01 \mu m \quad (4)$$

λ = kaasumolekyylin vapaa matka eli keskimääräinen kuljettu matka molekyylien törmäysten välillä. Normaali ilmanpaineessa ja lämpötilassa noin 66 nm.

Tässä työssä on käytetty kahdenlaista liikkuvuusanalysointia; short Hauke DMA ja long Hauke DMA. Molemmissa liikkuvuusanalysointilaitteissa sisäsäde on 2,5 cm ja ulkosäde 3,3 cm. Short Hauke DMA:n pituus on 11 cm ja long Hauke DMA:n pituus on 50 cm. DMA:lla valikoitu sähköinen liikkuvuus Z voidaan laskea tunnetuilla DMA:n parametreilla

$$Z = \frac{(Q_{sh} + Q_{ex}) \ln \frac{R_2}{R_1}}{4\pi VL} \quad (5)$$

Q_{sh} = suojailmavirtaus

Q_{ex} = poistovirtaus

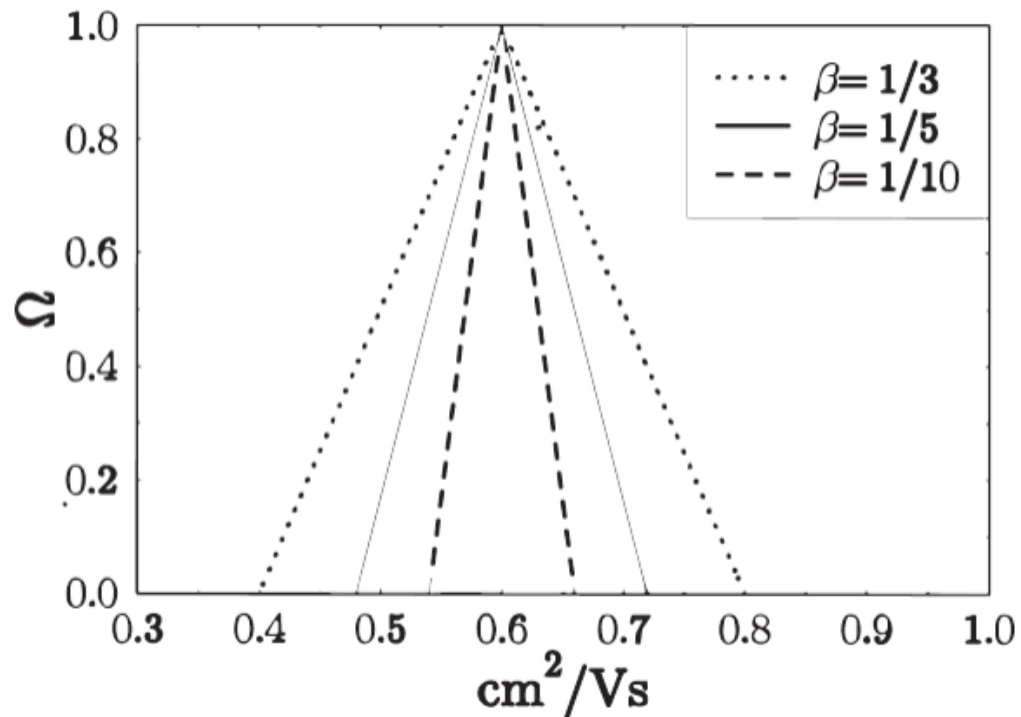
R_1 = sylinterin sisäsäde

R_2 = sylinterin ulkosäde

V = jännite

L = pituus

Kun DMA:n parametrit on asetettu halutuiksi, voidaan hiukkasten polydispersiivisestä jakaumasta valita tietyn kokoiset hiukkaset, jotka läpäisevät DMA:n. Todellisuudessa valituksi tulee myös haluttua hiukkaskokoa suurempia ja pienempiä hiukkasia. Tietyn liikkuvuuden omaavan hiukkasen todennäköisyyttä läpäistä DMA voidaan kuvata siirtofunktiolla Ω . Kuvasta 2 nähdään, miten aerosolivirtauksen ja näytevirtauksen suhteet vaikuttavat siirtofunktion muotoon. Siirtofunktio levenee ja resoluutio huononee, kun virtausten suhdetta nostetaan. Todellisuudessa siirtofunktio ei ole kolmion muotoinen, sillä diffuusio aiheuttaa funktion leventymisen [11].



Kuva 2. Siirtofunktion muoto eri virtaussuhteilla β [6]

2.2 Elektrometri

Tässä työssä käytettiin TSI 3068B -aerosolielektrometriä, jolla voidaan mitata hiukkasten konsentraatio tarkasti kokoalueella 2 nm – 5 μm . Varatut hiukkaset johdetaan elektrometrin sensoriin, jossa korkean keräystehokkuuden suodatin kerää virtauksen mukana tulleet hiukkaset. Suodatin on asetettu metallisen kotelon sisälle, jonka ulkokuori on maadoitettu. Elektrometri mittaa hiukkasten aiheuttaman sähkövirran suodattimelta, jonka kautta se laskee hiukkasten pitoisuuden kaavan 6 mukaisesti. Jos suodattimelle kulkeutuu monesti varattuja hiukkasia, ne antavat korkeamman signaalin kuin yhdesti varautuneet hiukkaset ja elektrometri laskee hiukkaspitoisuuden väärin. Elektrometriä käytettiin mittauksissa vertailulaitteena kalibroitavalle kondensatiohiukkaslaskurille [8].

$$N = \frac{I}{e \cdot n_p \cdot q_e} \quad (6)$$

N = hiukkasten lukumääräpitoisuus

I = sähkövirta

e = alkeisvaraus

n_p = varausten lukumäärä

q_e = virtausnopeus

2.3 Kondensaatiohiukkaslaskuri, CPC

Kondensaatiohiukkaslaskuri (Condensation Particle Counter, CPC) mittaa hiukkasten lukumääräpitoisuutta. Hiukkaslaskuri tiivistää höyryä aerosolihiuksien pinnalle ja kasvattaa hiuksien koon niin suureksi, että se voidaan havaita optisesti. Hiukkasten kasvattamiseen voidaan käyttää kolmea eri tekniikkaa; adiabaattista laajentamista, termistä diffuusiota tai sekoittamalla kuumaa tiivistymishöyryllä kyllästettyä kaasua ja kylmää kaasua keskenään. Ensimmäinen kehitetty hiukkaslaskuri (Aitken, 1888) perustui adiabaattiseen laajenemiseen, mutta nykyään suurin osa laskureista kasvattaa hiukkasia termisen diffuusion avulla. CPC on yksi harvoista mittalaitteista, joka pystyy havaitsemaan alle 100 nm kokoiset sähköisesti neutraalit hiukkaset [7].

Tässä opinnäytetyössä käytettiin butanolipohjaista TSI 3772 -kondensaatio-hiukkaslaskuria, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 3. Aerosolinäyte kulkee lämmitettyyn saturaattoriin, jossa butanoli höyrystyy ja sekoittuu näytevirtaukseen. Jäähdytetyssä kondensaatioputkessa butanolihöyry saavuttaa ylikyllästystilan ja tiivistyy näytehiukkasten ympärille. Hiuksien aktivoituminen tapahtuu, kun ylikyllästystila on riittävän korkea aikaansaamaan hiuksien kasvun. Ideaalilanteessa kasvatetut hiukkaset kulkeutuvat yksittäin optiselle detektorille, joka mittaa hiuksien laserista sirottaman valopulssin. Hiukkasten lukumäärä on sama kuin valopulssien lukumäärä, jonka kautta hiukkasten lukumääräpitoisuus lasketaan kaavalla 7.

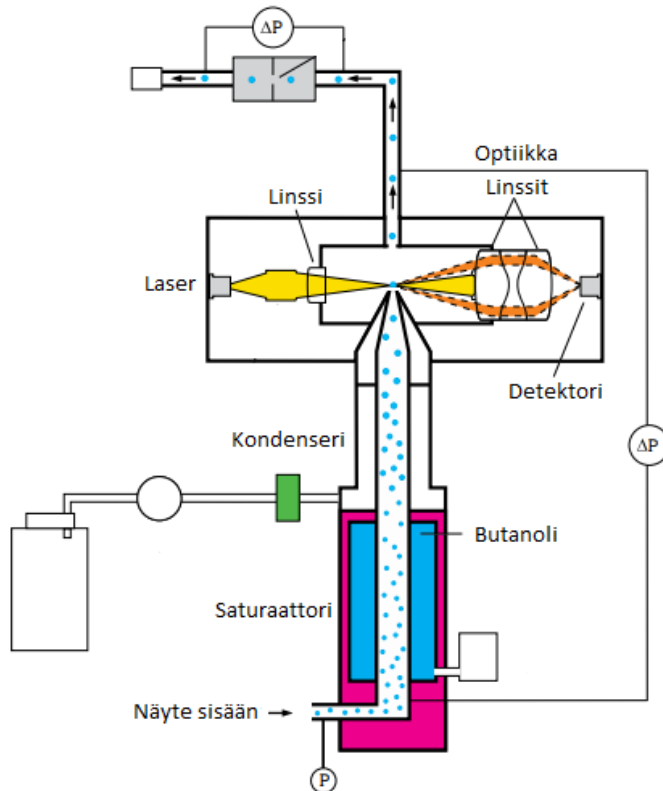
$$C = \frac{N}{Q \cdot t_{\text{näyte}}} \quad (7)$$

C = lukumääräpitoisuus

N = laskettu hiukkasten/pulssien lukumäärä

Q = näytevirtaus

$t_{\text{näyte}}$ = näytteenottoaika



Kuva 3. TSI 3772:n toimintaperiaate [12]

Jos hiukkasen pinta on kaareva, sen molekyylien väliset vetovoimat ovat heikompia kuin tasopintaisella hiukkasella ja molekyylit haihtuvat hiukkasesta helpommin. Tästä syystä kaarevalla pinnalla täytyy olla suurempi höyrönpaine kuin tasopinnalla, mitä kutsutaan Kelvin ilmiöksi. Kelvin –yhtälöstä (kaava 8) voidaan laskea saturaatiosuhde S_R , jossa tietyn kokoinen hiukkanen on tasapainotilassa, eli se ei haihdu tai kasva. Hiukkasen kasvattamiseen tarvitaan ylikyllästystila, jossa saturaatiosuhde on suurempi kuin Kelvin –yhtälöstä saatu arvo. Kondensaatiohiukkaslaskurissa ylikyllästystilaa säädetään muuttamalla kondenserin ja saturaattorin välistä lämpötilaeroa [4].

$$S_R = \frac{P_d}{P_s} = \exp\left(\frac{4M\gamma}{\rho RTD_p}\right) \quad (8)$$

P_d = höyrönpaine hiukkasen pinnalla

P_s = höyrynpaine hiukkasen ympäristössä

M = moolimassa

γ = pintajännitys

ρ = tiheys

R = kaasuvakio

T = lämpötila

D_p = hiukkasen halkaisija

Suuret hiukkaspitoisuudet aiheuttavat koinssidenssia, kun optiselle detektorille kulkeutuu useita hiukkasia samanaikaisesti ja ne tulkitaan yhdeksi hiukkaseksi. Koinssidenssi vaikuttaa virheellisesti laskurin mittaamaan hiukkaspitoisuuteen. Ongelmasta voidaan päästä eroon määrittämällä hiukkaslaskurille koinssidenssikorjaukset, jotka riippuvat hiukkaspitoisuudesta. Suurin tarkasti havaittava yksittäisten hiukkasten lukumääräpitoisuus riippuu hiukkaslaskurin mallista, TSI 3772 -hiukkaslaskurilla se on manuaalin mukaan $10\,000\text{ cm}^{-3}$.

Taulukkoon 1 on koottu käytetyn hiukkaslaskurin teknisiä tietoja. Manuaalin mukaan laskuri pystyy havaitsemaan hiukkaset $10\text{ nm} - 3\text{ }\mu\text{m}$ väliltä. Hiukkasten havaitsemisen alaraja D_{50} (leikkausraja) vastaa hiukkaskokoa, jonka CPC havaitsee 50 %:n todennäköisyydellä. Se on pienin koko, jonka aktivoimiseen hiukkaslaskurissa olevan butanolin ylikyllästystila riittää. Ylikyllästystilaa suurentamalla voidaan pienentää leikkausrajaa. Hiukkaslaskurin tarkkuudeksi on määritetty $\pm 10\%$, kun hiukkaspitoisuus on alle $10\,000\text{ cm}^{-3}$. Tarkkuus δ kertoo, kuinka monta prosenttia hiukkaslaskurin mittaama pitoisuus poikkeaa todellisesta arvosta ja sen voi laskea kaavalla 9 [12].

$$\delta = \left| \frac{N_{CPC} - N_T}{N_T} \right| * 100\% \quad (9)$$

N_{CPC} = hiukkaslaskurin mittaama pitoisuus

N_T = todellinen pitoisuus

Taulukko 1. TSI 3772:n tekniset tiedot [12]

Pienin havaittava hiukkaskoko (D_{50})	10 nm
Suurin havaittava hiukkaskoko	>3 μm
Pitoisuusalue	0 - 10^4 cm^{-3}
Tarkkuus	$\pm 10 \% < 10^4 \text{ cm}^{-3}$
Saturaattorin lämpötila	$39 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
Kondenserin lämpötila	$22 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
Optiikan lämpötila	$40 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
Näytevirtaus	$1,0 \pm 0,05 \text{ L/min}$

2.4 Liikkuvuuskokoluokittelija DMPS

Liikkuvuuskokoluokittelija (Differential Mobility Particle Sizer, DMPS) koostuu yleensä varaajasta, differentiaalisesta liikkuvuusanalyysaattorista ja kondensaatiohiukkaslaskurista. Liikkuvuusanalyysaattori luokittelee hiukkaset monodispersiiviseksi jakaumaksi, jonka konsentraatio mitataan hiukkaslaskurilla. Kun liikkuvuusanalyysaattorin keskus-elektrodin jännitettä vaihdetaan asteittain, saadaan mitattua hiukkasten kokojakauma. Jakauman leveyttä voidaan kuvata geometrisellä keskihajonnalla (kaava 11). Keskihajonnan ollessa pieni, jakauma on kapea ja aerosolit monodispersiivisiä, kun taas polydispersiivisillä aerosoleilla jakauma on leveämpi ja keskihajonta suurempi [9, 10].

Yleensä hiukkasten kokojakauma muistuttaa logaritminormaalijaakaumaa. Tämä tarkoittaa sitä, että hiukkasten kokojakauma on logaritmisella kokoakselilla normaalijakauman muotoinen. Logaritminormaalijaakauma saadaan kaavasta 10. Kokojakauman leveyttä kuvaava geometrinen keskihajonta σ_g (GSD) voidaan laskea kaavalla 11.

$$\frac{\Delta N}{\Delta \log D_p} = \frac{N_{tot}}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln D_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad (10)$$

$$\ln \sigma_g = \left[\frac{\sum \Delta N (\ln D_p - \ln D_g)^2}{N-1} \right]^{1/2} \quad (11)$$

N_{tot} = hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus

D_p = hiukkasen halkaisija

D_g = geometrinen keskihalkaisija

2.5 Hiukkasten bipolaarinen varautuminen

Aerosolihiukkaset varataan bipolaarisesti radioaktiivisella ^{14}C –varaajalla, koska DMA pystyy luokittelemaan vain varatut hiukkaset. Bipolaarisessa varautumisessa hiukkaspopulaatio päätyy tunnettuun varausjakaumaan, jossa on sekä positiivisesti että negatiivisesti varautuneita hiukkasia. Varautuminen tapahtuu, kun radioaktiivinen hiili-14 ionisoi ilmamolekyylejä beetasäteilyllä ja hiukkaset ovat kosketuksissa positiivisten ja negatiivisten varausten pilveen. Hoppel ja Frick (1986) ovat arvioineet positiivisten ionien molekyylimassaksi $M_+ = 150$ amu ja liikkuvuudeksi $Z^+ = 1,20$ cm²/Vs, kun taas negatiivisille ioneille vastaavat luvut ovat $M_- = 90$ amu $Z^- = 1,35$ cm²/Vs. Liikkuvuuksien eroista johtuen syntyvä negatiivisten ja positiivisten hiukkasten varausjakauma on epätasapainossa, sillä negatiivisesti varautuneita hiukkasia on enemmän kuin positiivisesti varautuneita hiukkasia.

Bipolaarisen varautumisen aiheuttamalle varausjakaumalle on kehitetty useita arvioita. Yleensä varausjakaumat ovat lähellä Boltzmannin jakaumaa (kaava 12), joka pätee hiukkaskoon ollessa yli 100 nm. Tätä pienemmille hiukkasille Fuchs kehitti teorian, jossa otetaan huomioon hiukkasten asettuminen steady-state –tilaan. Tässä tilassa negatiivisten ja positiivisten ionien asettuminen hiukkasiin ei muuta tilan varaustasapainoa.

$$f_n = \frac{\exp\left(\frac{KEn^2e^2}{DpkT}\right)}{\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{KEn^2e^2}{DpkT}\right)} \quad (12)$$

f_n = varautumistodennäköisyys

e = alkeisvaraus

k = Boltzmannin vakio

D_p = hiukkasen halkaisija

T = lämpötila

n = varausten lukumäärä

K_E = Coulombin vakio

Wiedensohler kehitti Fuchsin teoriasta helpommin käytettävän approksimaation (kaava 13), jonka avulla saadaan selvitettyä, millä todennäköisyydellä hiukkanen varautuu tietyssä hiukkaskoossa. Kaavassa 13 käytettävät approksimaatiokertoimet a_i on koottu taulukkoon 2. [9;2, s.351-353].

$$f_n = 10^{[\sum_{i=0}^5 a_i(n)(\log_{10} D_p)^i]} \quad (13)$$

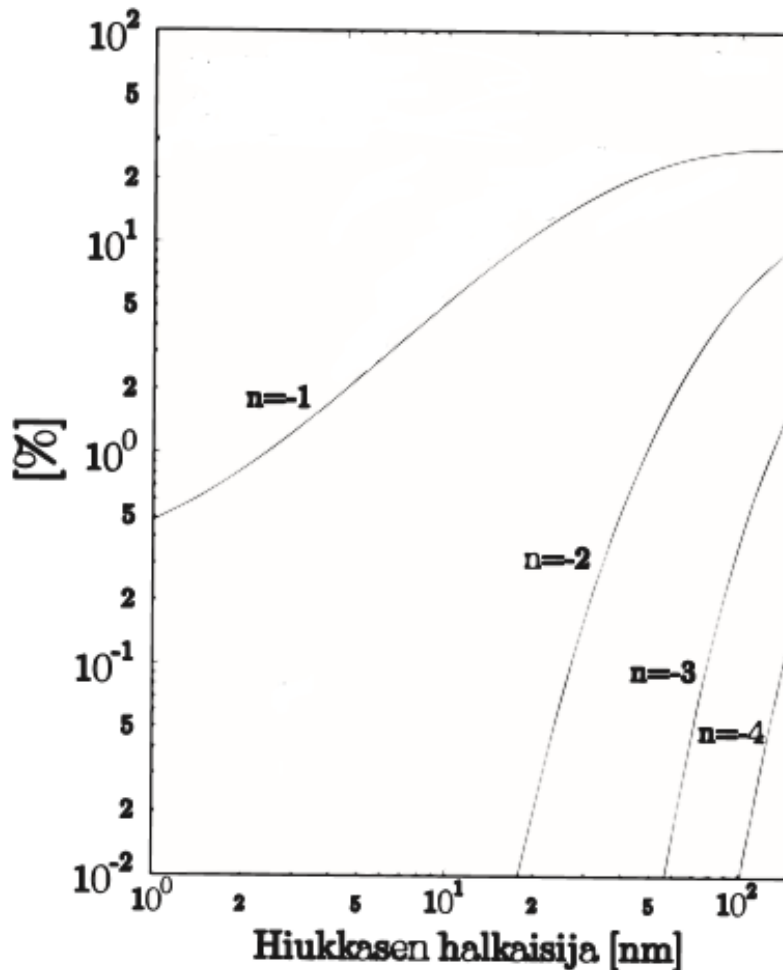
a_i = approksimaatiokerroin

Taulukko 2. Wiedensohlerin approksimaatiokertoimet [2, s.352]

$a_i (n)$	n				
	-2	-1	0	1	2
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

Kuvassa 4 on esitetty Wiedensohlerin lausekkeen mukainen varautumistodennäköisyys hiukkaskoon funktiona. Todennäköisyydet on laskettu negatiivisille yhdesti, kahdesti, kolmesti ja neljästi varautuneille hiukkasille. Alle 10 nm hiukkasille varautumistodennäköisyys on erittäin pieni, ja monesti varautumista tapahtuu erittäin vähän. Yli 12 nm hiukkasilla monesti varautuneiden hiukkasten osuus alkaa kasvaa ja yli 100 nm hiukkaset

voivat olla jopa neljästi varautuneita. Kun hiukkaskoko kasvaa 1 μm asti, hiukkasilla on suunnilleen yhtä suuri todennäköisyys olla neutraaleita kuin yhdesti tai kahdesti varautuneita.

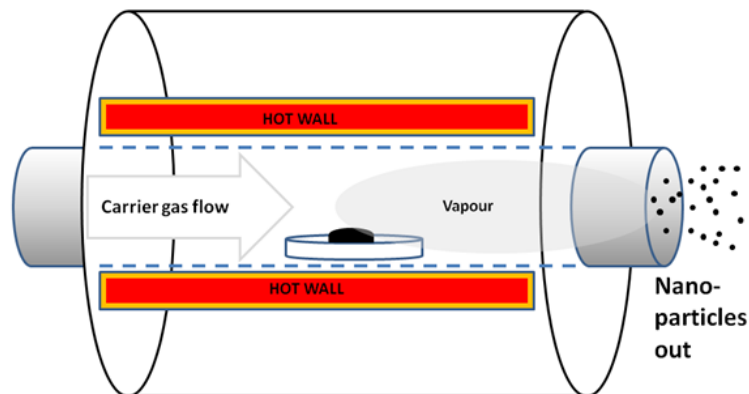


Kuva 4. Hiukkasen varautumistodennäköisyys hiukkaskoon funktiona [9]

Erikokoisilla hiukkasilla voi olla sama sähköinen liikkuvuus, jos suuremmat hiukkaset ovat monesti varautuneita. Näin ollen differentiaalisella liikkuvuusanalysointilaitteella valikoitaessa tietyn kokoisia hiukkasia, löytyy jakaumasta myös tätä kokoa suurempia, monesti varautuneita hiukkasia, joilla on sama sähköinen liikkuvuus. Monesti varautuneet hiukkaset aiheuttavat ongelmia myös elektrometrillä mitattaessa, koska ne antavat korkeamman signaalin kuin yhdesti varautuneet hiukkaset. Näistä syistä monesti varautuneet hiukkaset vaikuttavat tuloksiin virheellisesti, minkä takia pyritään tuottamaan yhdesti varautuneita hiukkasia. Monesti varautuneiden hiukkasten ongelmasta voidaan päästä eroon muodostamalla kokojakauma alueelle, jossa hiukkaset varautuvat vain kerran ja vasta tämän jälkeen kasvattamalla hiukkaset haluttuun kokoon [13].

2.6 Putkiuuni

Putkiuuni on yksi yleisimmistä tavoista tuottaa aerosolihiukkasia haihdutus-tiivistys –menetelmällä. Haihdutettava aine asetetaan uunin putken sisälle keraamiseen veneeseen, josta se haihtuu lämpötilan kasvaessa tarpeeksi suureksi. Uunin läpi kulkeva kaasuvirta kuljettaa höyrystyneen aineen uunia seuraavalle jäähdytysputkelle ja hiukkaset tiivistyvät lämpötilan laskiessa. Uunilla tuotetaan nanohiukkasia, joiden kokoon vaikutetaan muuttamalla uunin lämpötilaa tai kaasuvirtausta. Suurempi lämpötila uunissa tuottaa suurempia hiukkasia [9]. Tässä työssä käytettiin Carbolite Furnaces 12/38B ja 12/25/250 -putkiuunia, joiden maksimilämpötilat ovat 1200 °C. Ensimmäisessä uunissa on 100 cm pitkä keraaminen putki, jonka sisälle asetettiin kiinteää hopeaa. Toisessa uunissa on 70 cm pitkä metallinen putki, jonka sisälle asetettiin dietyyliheksyyliheksaattia.



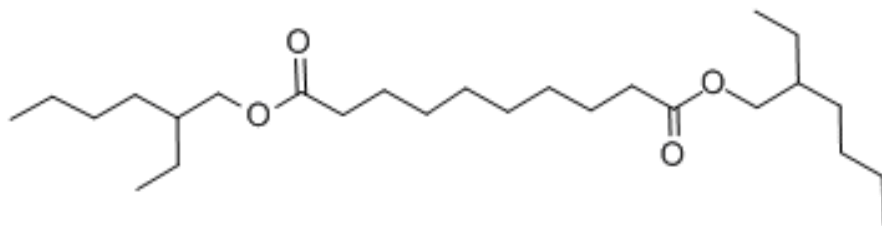
Kuva 5. Putkiuunin toimintaperiaate [15]

2.7 Hopea kalibrintiaerosolina

Hopea on ominaisuuksiensa takia helppokäyttöinen useissa sovelluskohteissa. Hopeahiukkasia käytetään muun muassa metrologiassa, antimikrobisissa sovelluksissa ja elektroniikkakomponentteina. Metrologiassa niitä käytetään kondensaatiohiukkaslaskureiden ja differentiaalisten liikkuvuusanalysointilaitteiden kalibrointiin. Hopeahiukkaset ovat kalibrointiin soveltuvia, koska niistä saa tuotettua monodispersiivisiä, yhdesti varautuneita hiukkasia. Hiukkasia voidaan tuottaa joko tässä työssä käytetyllä haihdutus-tiivistys-menetelmällä tai esimerkiksi liekkimenetelmällä tai electrospraylla [16].

2.8 Dietyyliheksyyliisebakaatti

Dietyyliheksyyliisebakaatti (DEHS) on väritön, liukenematon, öljymäinen esteri. Sen molekyylikaava on $C_{26}H_{50}O_4$, ja sen rakennekaava on esitetty kuvassa 6. Dietyyliheksyyliisebakaattia pidetään yhtenä parhaista pehmittimistä polymeerien tuotossa, koska sillä on alhainen haihtuvuus ja korkea lämmönkestävyys. Aerosolilaboratorioissa DEHS:a käytetään muun muassa suodatinkokeissa tuottamalla polydispersiivisiä aerosoleja ja monodispersiivisten aerosolien tuotossa kondensaatiotekniikalla. Tässä työssä DEHS:a käytetään hiukkasten kasvatusaineena haihduttamalla sitä ensin uunissa, jonka jälkeen se kondensoituu hopeahiukkasen pinnalle [14].

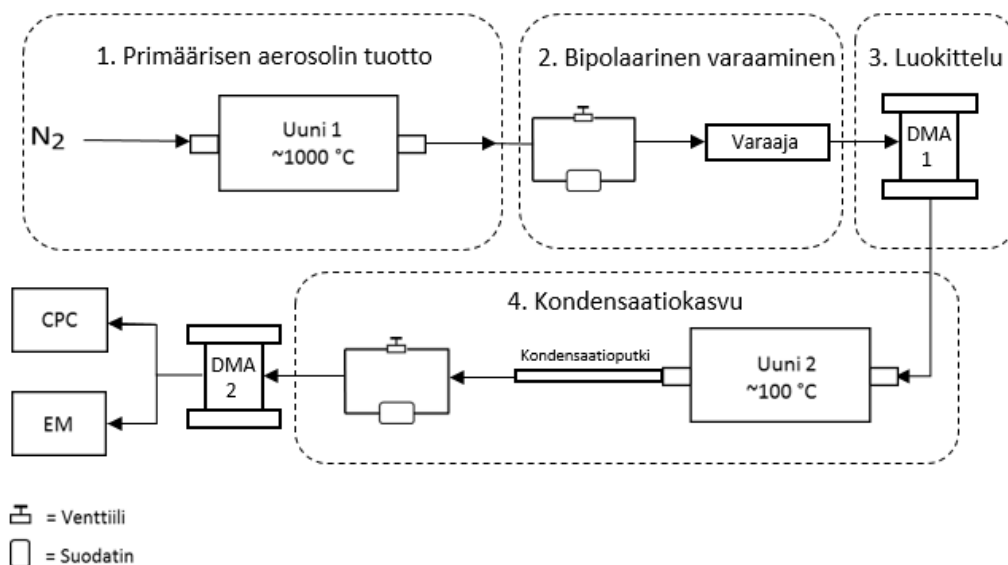


Kuva 6. Dietyyliisebakaatin rakennekaava [14]

3 Kalibrointilaitteiston kokoaminen

Kalibrointilaitteistosta rakennettiin samankaltainen kuin Jaakko Yli-Ojanperän kehittämästä SCAR-laitteistosta. Kuvassa 7 on esitetty laitteiston osat ja hiukkasten tuottamisen eri vaiheet; primäärisen aerosolin tuotto, bipolaarinen varaaminen, luokittelu ja kondensaatiokasvu.

1. Primäärisen aerosolin tuotto: Hopeahiukkasia tuotetaan Carbolite Furnaces 12/38B -putkiuunissa. Kiinteä hopea on asetettu veneeseen uunin putken sisään. Kun lämpötilaa nostetaan n. 1000 °C:een, hopea alkaa haihtua, muodostaa hiukkasia jäähtyessään ja kulkeutuu uunin läpi virtaavan typen mukana varaajalle.
2. Bipolaarinen varaaminen: Radioaktiivinen ^{14}C -varaaja varaa bipolaarisesti hiukkaset.
3. Luokittelu: Ensimmäinen DMA valitsee varatuista hiukkasista 10 nm kokoiset. DMA:n syötetään positiivista jännitettä, eli kokoluokitellut hiukkaset ovat negatiivisesti varattuja.
4. Kondensaatiokasvu: Valitut 10 nm hiukkaset kulkeutuvat Carbolite Furnaces 12/25/250 -putkiuuniin, jonka sisälle on asetettu dietyyliheksyyliheksaattia veneeseen. Uuni asetetaan n. 100 °C:een, jolloin DEHS höyrystyy. Uunista hiukkaset kulkeutuvat metalliseen kondensaatioputkeen, jossa DEHS kondensoituu hiukkasten pinnalle ja niiden koko kasvaa. Kasvatetuista hiukkasista valitaan toisella DMA:lla halutun kokoiset.



Kuva 7. Kalibrointilaitteiston osat ja hiukkasen tuottamisen vaiheet

Valittujen hiukkasten pitoisuus mitataan hiukkaslaskurilla ja elektrometrillä, joiden näytevirtauksiksi on asetettu 1 l/min. Elektrometri mittaa hiukkasten todellista pitoisuutta, eli se toimii referenssinä kalibroitavalle hiukkaslaskurille. Laitteistossa olevat hiukkas-suodattimet ovat Whatmanin HEPA-CAP-suodattimia. Hiukkasten kokojakaumaa voidaan muuttaa säätämällä DEHS:a sisältävän uunin lämpötilaa, sen läpi kulkevaa virtausta tai toisen DMA:n suojavirtausta. Suojavirtaukset mitattiin laitteistoon asetuilla massavirtausmittareilla ja näytevirtaus mitattiin säännöllisesti kuplavirtausmittarilla. Pienempiä hiukkasia tuotettaessa (< 100 nm) käytettiin lyhyttä DMA:ta ja kun kokoaluetta haluttiin suurentaa, vaihdettiin pitkään DMA:han. Mittausasetukset eri kokoalueille on koottu taulukkoihin 3 ja 4.

Taulukko 3. 10-100 nm mittausasetukset lyhyelle DMA:lle

Aerosolin halkaisija (nm)	Uuni 1 lämpötila (°C)	Uuni 2 lämpötila (°C)	DMA 1 (lyhyt)		DMA 2 (lyhyt)	
			Suojavirtaus (l/min)	Näytevirtaus (l/min)	Suojavirtaus (l/min)	Näytevirtaus (l/min)
15	1060	90	20	2	20	2
30	1060	95	20	2	20	2
50	1060	105	20	2	20	2
70	1060	110	20	2	20	2
80	1060	115	20	2	20	2
100	1060	120	20	2	10	1

Taulukko 4. 100-1000 nm mittausasetukset pitkälle DMA:lle

Aerosolin halkaisija (nm)	Uuni 1 lämpötila (°C)	Uuni 2 lämpötila (°C)	DMA 1 (lyhyt)		DMA 2 (pitkä)	
			Suojavirtaus (l/min)	Näytevirtaus (l/min)	Suojavirtaus (l/min)	Näytevirtaus (l/min)
100	1060	120	20	2	5	2
200	1060	130	20	2	5	2
400	1060	140	20	2	5	2
500	1060	150	20	2	5	2
700	1060	160	20	2	5	2
800	1060	170	20	2	5	2
1000	1060	180	20	2	5	2

Kehitetty kalibrointilaitteisto on yksinkertaistettu versio Jaakko Yli-Ojanperän SCAR-laitteistosta. SCAR:ssa primääristä aerosolia tuotetaan natriumkloridista pirskottamalla, jonka jälkeen hiukkaset haihdutetaan ja uudelleen tiivistetään. Hiukkasten kasvatusosa koostuu saturaattorista, jälkilämmittimestä ja lasisesta kondensaatioputkesta. Kasvatusosassa on myös hiukkasten kasvamista säätelevä venttiili ja mahdollisuus ohittaa hiukkasten kasvatus kokonaan. Kasvatusaineena käytetään dioktyylisebacaattia (DOS), joka on ominaisuuksiltaan samankaltainen kuin tässä työssä käytetty dietyyliheksyyli-sebacaatti. Näitä poikkeuksia lukuun ottamatta kehitetty kalibrointilaitteisto on samanlainen kuin SCAR ja sitä voidaan käyttää samaan tarkoitukseen. Ainoa ero laitteistoja vertailtaessa on se, että suurin saavutettu hiukkaspitoisuus kehitetyllä laitteistolla oli $20\,000\text{ cm}^{-3}$, kun taas SCAR:lla se on $60\,000\text{ cm}^{-3}$.

4 Mittaukset

4.1 Differentiaalisten liikkuvuusanalysointilaitteiden kalibrointi

Mittauksissa käytettyjen kahden short Hauke ja yhden long Hauke DMA:n toiminta tarkastettiin kokokalibroinnilla. Kalibrointi tehtiin käyttäen kokostandardina Thermo Scientificin 100 nm:n kokoisia polystyreenihiukkasia (PSL). PSL-hiukkaset laimennettiin tislattuun veteen ja pirstotettiin pieniksi pisaroiksi. Pirstottamisen jälkeen vesi haihtui hiukkasten ympäriltä ja ne johdettiin varaajan kautta DMA:lle ja elektrometrille. Kalibrointimitauksissa käytetty ohjelma laskee hiukkaskoon DMA:n parametrien avulla kaavalla 2, joten kalibrointi tehdään muuttamalla ohjelmassa DMA:n pituutta.

4.2 Varautumistodennäköisyydet ja kokojakaumat

Kehitetyllä laitteistolla mitattiin primääriaerosolin (12 nm) kokojakauma ohittamalla ensimmäinen DMA ja kondensaatiokasvuvaihe, sekä lopullinen kokojakauma, eli koko kalibrointilaitteiston (kuva 7) läpi kulkeneen aerosolin jakauma. Primäärinen jakauma yritettiin muodostaa kokoalueelle, jossa varautumistodennäköisyydet monesti varautuneille hiukkasille olisivat mahdollisimman pienet, mutta konsentraatio mahdollisimman suuri. Kun primäärisen jakauman monesti varautuneiden hiukkasten osuus minimoidaan ja tämän jälkeen hiukkaset kasvatetaan haluttuun kokoon, pitäisi lopullisessa jakaumassa olla erittäin suuri osuus yhdesti varautuneita hiukkasia, joiden konsentraatio on tarpeeksi suuri kalibrointitarkoituksiin.

Monesti varautuneiden hiukkasten minimoinnin jälkeen mitattiin 12 nm – 1 µm kokoisten hiukkasten kokojakaumat ja tutkittiin jakaumien leveyksiä. Samalla määritettiin mitausolosuhteet, joissa laitteisto toimii optimaalisimmin. Laitteiston ensimmäiselle uunille etsittiin lämpötila, joka tuottamaan mahdollisimman suuren konsentraation 10 nm hiukkasia ja toiselle uunille etsittiin lämpötilat, joilla saadaan kasvatettua tietyn hiukkaskoon hiukkasia.

4.3 Kondensaatiohiukkaslaskurin kalibrointi

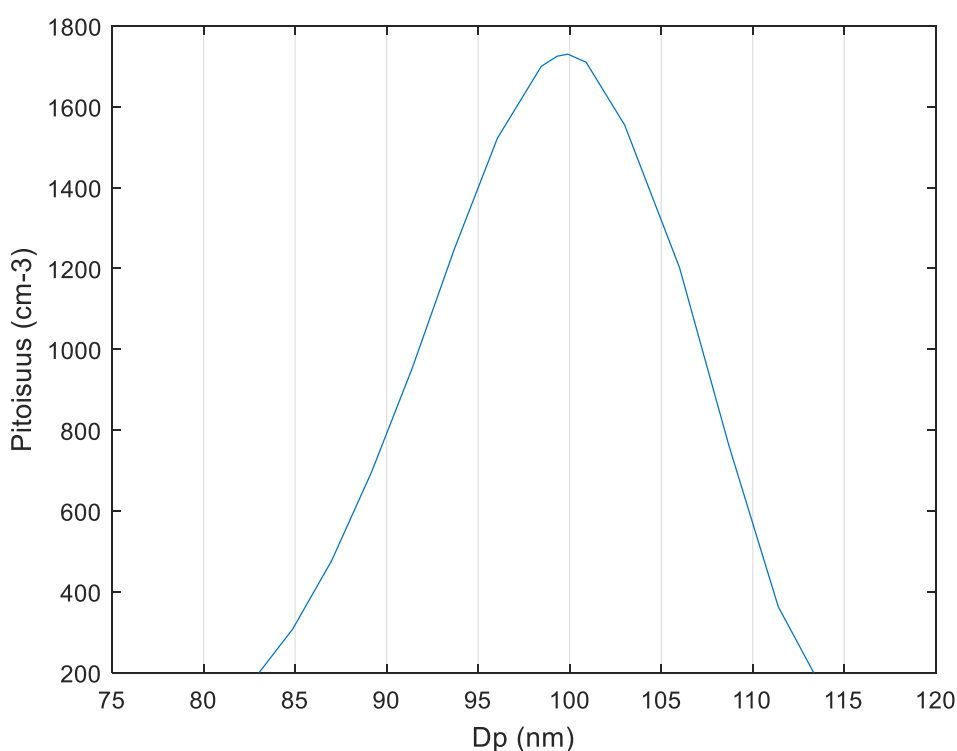
TSI 3772 -kondensaatiohiukkaslaskurin kalibroinnissa selvitettiin, kuinka pienet hiukaset se havaitsee ja mikä osuus hiukkasista havaitaan. Hiukkaslaskurin mittaamaa pitoisuutta verrattiin elektrometrin mittaamaan todelliseen pitoisuuteen, jolloin saatiin selville hiukkaslaskurin havaintotehokkuus. Havaintotehokkuuteen vaikuttaa moni tekijä; paine, virtaus, saturaattorin ja kondenserin välinen lämpötilaero, kondensoituva liuos, sekä hiukkasen koko, koostumus ja lukumääräpitoisuus [2, s.381-390]. Korkeilla pitoisuuksilla useampi hiukkanen saattaa kulkeutua samanaikaisesti detektorille ja aiheuttaa koincidenssia, jolloin mitattu pitoisuus on paljon pienempi kuin todellinen pitoisuus. Tämän takia eri hiukkaspitoisuuksille laskettiin koincidenssikorjauskertoimet, joiden avulla saatiin selville todellinen pitoisuus.

Agarwalin ja Semin tutkimuksen mukaan korkeilla pitoisuuksilla mitattaessa muodostuvien hiukkasten koko pienenee butanolihöyryn rajoitetun saatavuuden vuoksi. Tämä vaikuttaa ylikyllästystilan laskuun, jolloin pienimmän aktivoituvan hiukkasen koko laskee (kaava 8). Tutkittiin, miten hiukkaslaskurin havaintotehokkuus ja leikkausraja muuttuvat korkeissa pitoisuuksissa. Kalibrointimittaukset suoritettiin primäärisestä hiukkasjakaumasta [17, 18].

5 Tulokset

5.1 Differentiaalisten liikkuvuusanalysointilaitteiden kokokalibrointi

Kuvassa 8 on esitetty toisella short Hauke DMA:lla ja TSI 3068B -aerosolielektrometrillä mitattu 100 nm kokoisten PSL-hiukkasten kokojakauma. Kalibrointi tehtiin muuttamalla ohjelmassa DMA:n pituutta 10,9 cm:stä 10,3 cm:iin. Näin ollen kokojakauman piikki saatiin asetettua prosentin tarkkuudella 100 nm kohdalle, eli DMA saatiin näyttämään luotettavasti oikea hiukkaskoko. Long Hauke DMA ja toinen short Hauke DMA näyttivät oikeaa hiukkaskokoa, eikä niiden pituuksia muutettu.

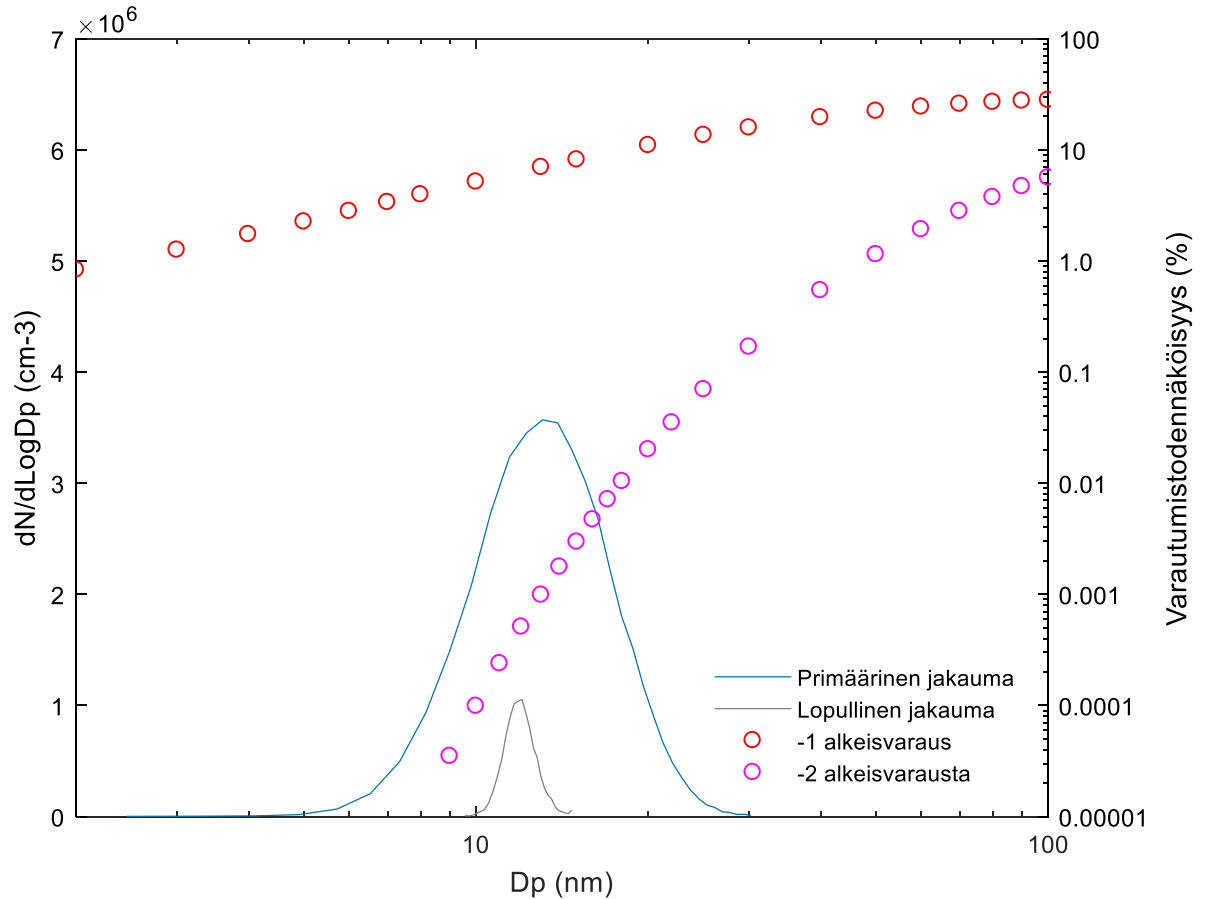


Kuva 8. 100 nm kokoisten PSL-hiukkasten kokojakauma

5.2 Varautumistodennäköisyys

Kuvassa 9 on esitetty primääriaerosolin (12 nm) kokojakauma, lopullinen kokojakauma, sekä hiukkasten varautumistodennäköisyydet. Varautumistodennäköisyydet on laskettu

Wiedensohlerin lausekkeella (kaava 13) negatiivisille varauksille 1 ja 2. Lopullisesta jakaumasta (GSD = 1,1) muodostui huomattavasti kapeampi ja keskihajonnaltaan pienempi kuin primäärisestä jakaumasta (GSD = 1,3).



Kuva 9. Kokojakaumat ja varautumistodennäköisyydet

Sähköisen liikkuvuuden kaavan (kaava 2) avulla laskettiin primäärisen 12 nm hiukkasen sähköinen liikkuvuus:

$$Z = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} = \frac{1 * 1,602 * 10^{-19} C * 18,8}{3 * \pi * 1,8 * 10^{-5} \frac{kg}{m*s} * 12 * 10^{-9} m} \approx 1,48 * 10^{-6} m^2/Vs$$

Tämän jälkeen selvitettiin Matlab-koodin avulla, minkä kokoisella kahdesti varautuneella hiukkasella on sama sähköinen liikkuvuus kuin 12 nm hiukkasella. Tulokseksi saatiin 16,9 nm hiukkanen. Tämän kokoisella hiukkasella kahdesti varautuneisuuden todennäköisyys on Wiedensohlerin mukaan 0,00684 %. Laskettiin kahdesti varautuneiden 16,9

nm hiukkasten pitoisuus primäärisesä jakaumassa, jossa 16,9 nm hiukkasten kokonaispitoisuus oli $45\,000\text{ cm}^{-3}$:

$$N = 0,0000684 * 45000\text{ cm}^{-3} \approx 3,08\text{ cm}^{-3}$$

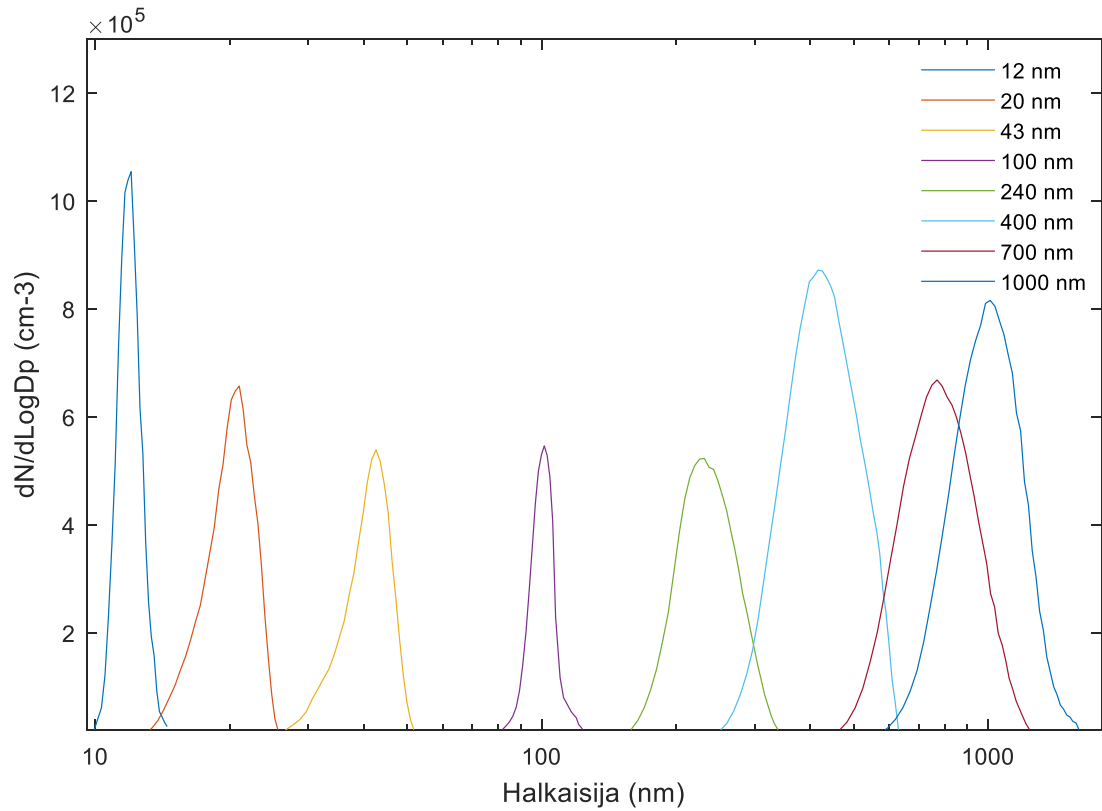
Primäärisesä jakaumassa kahdesti varautuneiden hiukkasten pitoisuus on siis $3,08\text{ cm}^{-3}$.
 3. Tämän avulla laskettiin kahdesti varattujen hiukkasten osuus lopullisessa jakaumassa:

$$N = \frac{3,08\text{ cm}^{-3}}{7180\text{ cm}^{-3}} * 100\% \approx 0,043\%$$

Näin ollen lopullisessa jakaumassa on vain 0,043 % kahdesti varautuneita negatiivisia hiukkasia, eli toisen DMA:n läpi kulkevista hiukkasista 99,96 % on yhdesti varautuneita. Kun näitä hiukkasia kasvatetaan kondensaatiolla suuremmiksi, hiukkaset pysyvät yhdesti varautuneina, eikä monivarautuneet hiukkaset aiheuta ongelmaa kalibroinnissa. SCAR-laitteistossa vastaava kahdesti varautuneiden positiivisten hiukkasten osuus on 0,025 %. Positiivisten hiukkasten varautumistodennäköisyydet ovat hieman pienempiä verrattuna negatiivisiin hiukkasiin, johtuen negatiivisten hiukkasten suuremmasta sähköisestä liikkuvuudesta. Näin ollen voidaan todeta, että tässä työssä kehitetyllä laitteistolla saatiin minimoitua kahdesti varautuneiden hiukkasten osuus suunnilleen yhtä pieneksi kuin SCAR-laitteistossa.

5.3 Kokojakaumamittaukset

Kuvassa 10 on esitetty laitteistolla mitatut kokojakaumat kokoalueella 12 nm – 1 µm ja taulukkoon 5 on koottu niiden geometriset keskihajonnat. Vasemmalla oleva 12 nm kokojakauma on primäärisen aerosolin jakauma, jossa hiukkasille ei ole tapahtunut kondensaatiokasvua. Kasvatettujen hiukkasten kokojakaumat ovat hieman leveämpiä verrattuna 12 nm hiukkasten kokojakaumaan, mutta keskihajonnat pysyvät pieninä. Tuotetut aerosolit ovat yhdesti varautuneita, monodispersiivisiä ja niiden kokojakaumat ovat kapeita keskihajonnan ollessa välillä 1,09 – 1,21. Hiukkaskoolle 12 – 100 nm mittauksissa käytettiin lyhyttä DMA:ta ja tätä suuremmille hiukkasille pitkää DMA:ta (taulukot 3 & 4). Suurin saavutettu hiukkaskoko oli 1 µm ja suurin saavutettu konsentraatio n. $20\,000\text{ cm}^{-3}$.

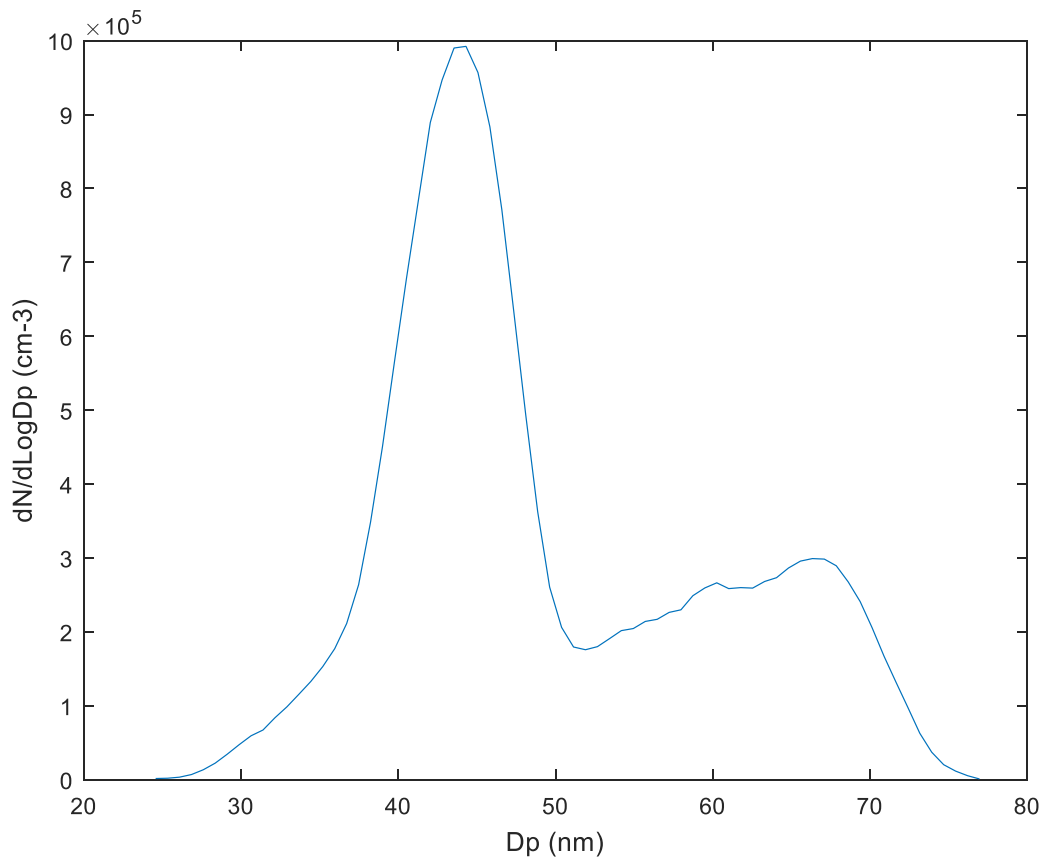


Kuva 10. 12 nm – 1 µm kokoisten hiukkasten kokojakaumat

Taulukko 5. Hiukkasten geometriset keskihajonnat

Aerosolin halkaisija (nm)	GSD	2. uunin lämpötila (°C)
12	1,09	24
20	1,14	93
43	1,15	100
100	1,13	120
240	1,16	130
400	1,20	140
700	1,21	160
1000	1,19	180

Kokojakaumamittauksissa toisen uunin putken sisällä olevan DEHS-veneen ja putken asennon huomattiin vaikuttavan mittaustuloksiin. Ensimmäisissä mittauksissa putki ja vene olivat uunin keskikohdassa, jolloin kokoalueen 20 – 50 nm jakaumista tuli epätasaisia. Kuvassa 11 on esitetty 45 nm kokojakauma, jossa oikealla puolella on selkeä olkapää. Uunin putkea ja venettä aseteltiin eri kohtiin ja parhaimmat mittaustulokset (kuva 10) saatiin, kun putki oli asetettu n. 10 cm päähän uunin alkuosasta ja vene n. 15 cm päähän putken loppuosasta. Alle 20 nm hiukkasten ja yli 50 nm hiukkasten jakaumat olivat siistejä riippumatta putken tai veneen asennosta.



Kuva 11. 45 nm epätasainen kokojakauma

5.4 Kondensaatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuus

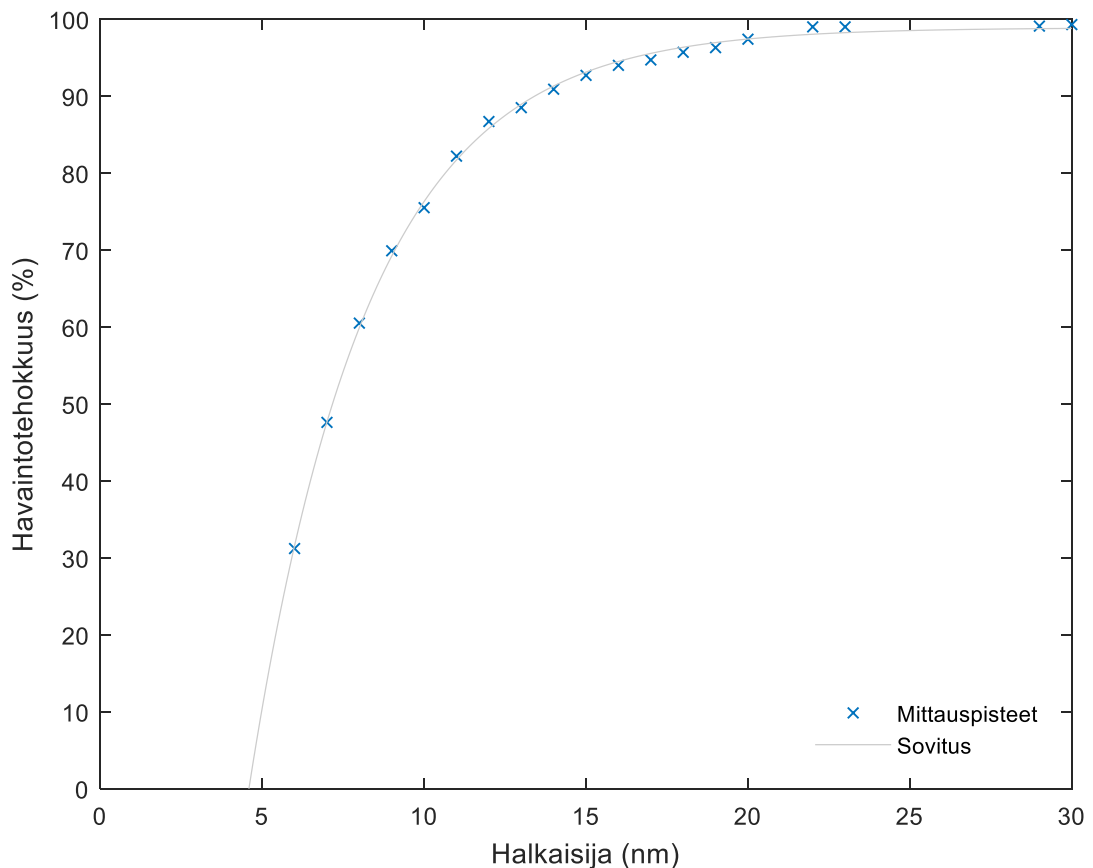
Kuvassa 12 on esitetty TSI 3772 -kondensaatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuus hiukkasen halkaisijan funktiona. Havaintotehokkuus on määritetty laskemalla hiukkaslaskurin mittaaman konsentraation ja referenssinä olleen elektrometrin mittaaman todellisen konsentraation suhde. Mittauspisteisiin on sovitettu Stolzenburgin ja McMurryn esittämä funktio (kaava 14). Mittauksessa hiukkaspitoisuus on pidetty välillä 1000 – 10000 cm⁻³ [19].

$$\eta(D_p) = 1 - \exp[-(\log 2) * (D_p - D_0)/(D_{50} - D_0)] \quad (14)$$

$\eta(D_p)$ = havaintotehokkuus tietyllä hiukkaskoolla

D_0 = hiukkaskoko, jonka hiukkaslaskuri havaitsee 0 % todennäköisyydellä

D_{50} = hiukkaskoko, jonka hiukkaslaskuri havaitsee 50 % todennäköisyydellä



Kuva 12. TSI 3772 -kondensatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuudet ja sovitettu funktio

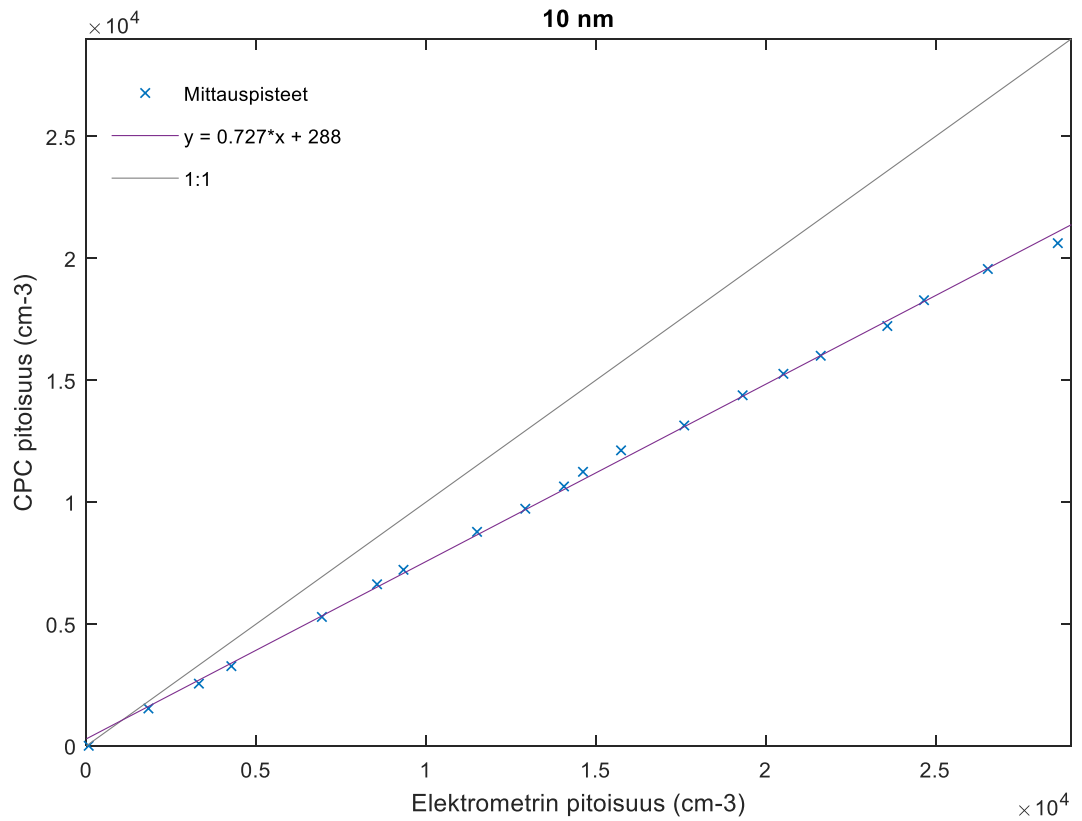
Havaintotehokkuudet on koottu taulukkoon 6. Leikkausraja (D_{50}) on noin 7 nm kohdalla, eli hiukkaslaskuri pystyy havaitsemaan 7 nm kokoiset hiukkaset 50 %:n todennäköisyydellä. 99 %:n havaintotehokkuus saavutetaan 22 nm kokoisilla ja sitä suuremmilla hiukkasilla. Pienet hiukkaset aktivoituvat huonommalla todennäköisyydellä kuin suuret, minkä takia hiukkaslaskuri ei havaitse niitä. Tulosten perusteella CPC kuitenkin havaitsee valmistajan ilmoittamaa leikkausrajaa (10 nm) pienempiä kokoja, mutta alle 5 nm kokoisia hiukkasia se ei havaitse ollenkaan.

Taulukko 6. TSI 3772 -havaintotehokkuudet eri kokoisilla hiukkasilla

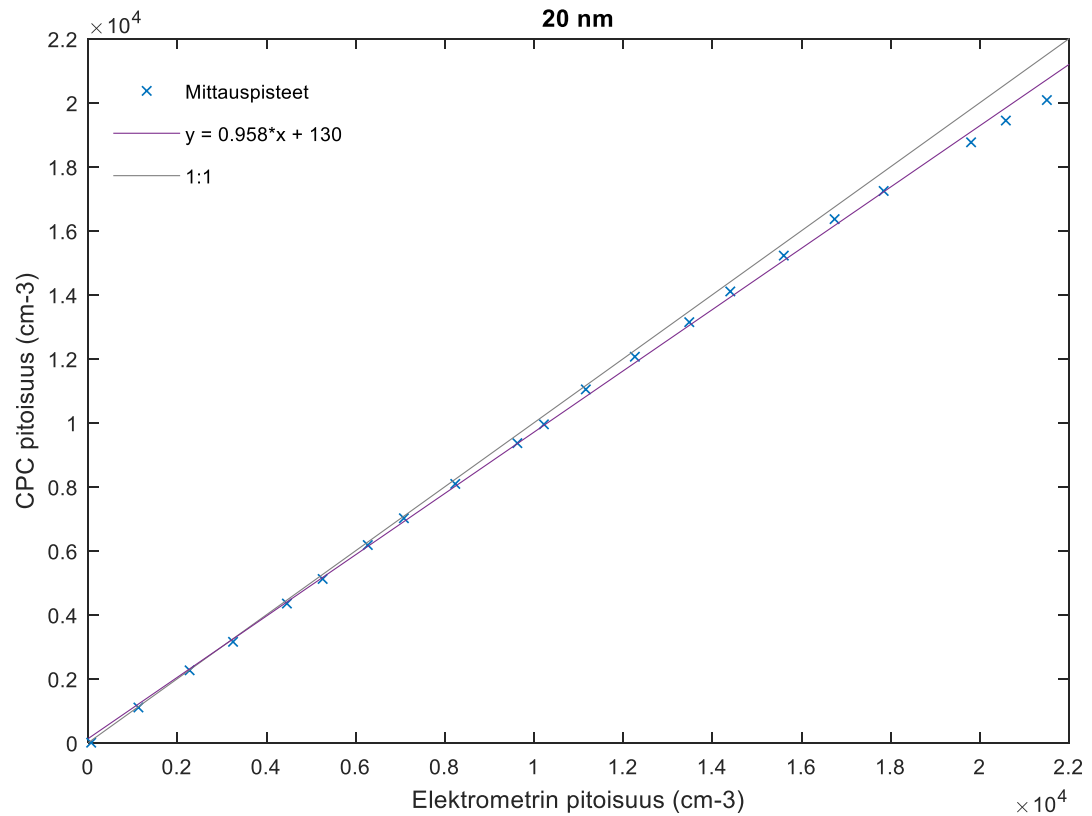
Havaintotehokkuus	Halkaisija (nm)
D_0	5
D_{30}	6
D_{50}	7
D_{70}	9
D_{80}	11
D_{99}	22

5.5 Kondensatiohiukkaslaskurin tarkkuus ja korjauskertoimet

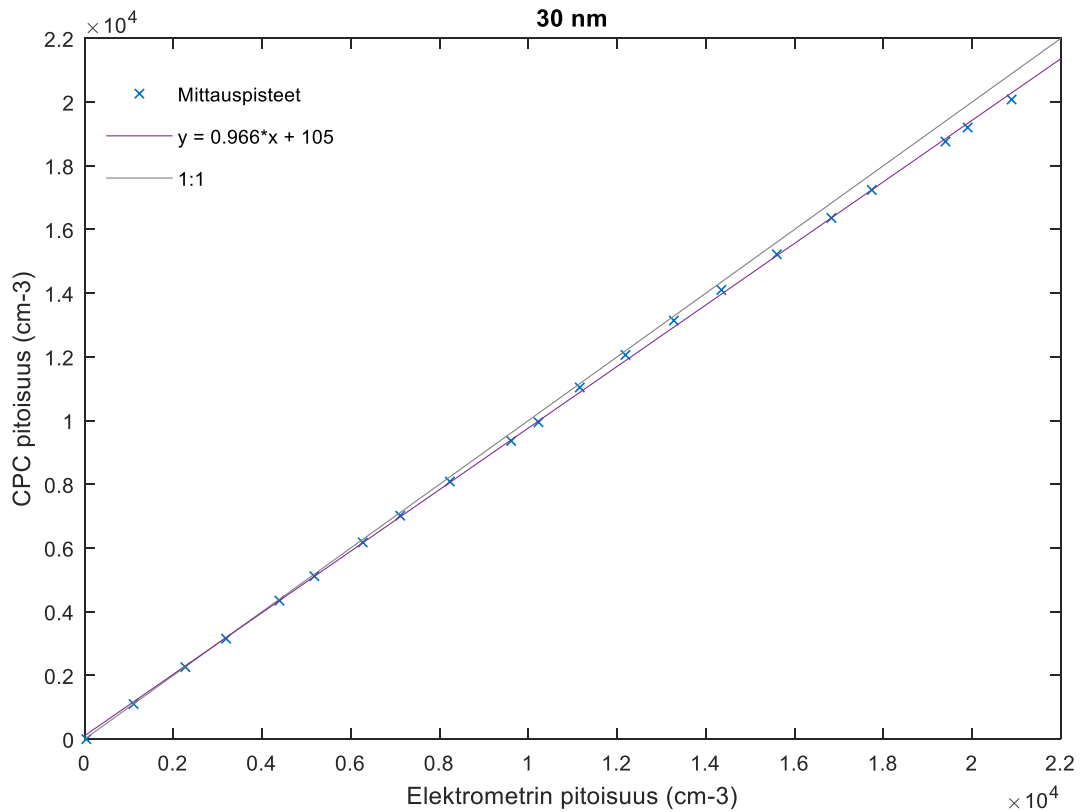
Kuvissa 13, 14 ja 15 on esitetty kondensatiohiukkaslaskurin mittaama pitoisuus verrattuna elektrometrin näyttämään todelliseen pitoisuuteen tuotettaessa 10 nm, 20 nm ja 30 nm kokoisia hiukkasia. Kuvissa 1:1 suora vastaa pisteitä, joissa laitteiden mitaamat pitoisuudet ovat samat. Kaikissa kokoluokissa hiukkaslaskurin mittaama pitoisuus on pienempi kuin todellinen pitoisuus, mutta 10 nm hiukkaskoossa erot ovat huomattavimmat. Todennäköisesti 10 nm hiukkasia mitattaessa butanolihöyryä tiivistyy hiukkasiin niin paljon, että sen pitoisuus laskee. Tämä johtaa ylikyllästystilan laskuun, jolloin hiukkaset eivät aktivoidu ja hiukkaslaskuri ei havaitse niitä.



Kuva 13. Elektrometrin ja CPC:n mitaamien pitoisuuksien vertailu tuotettaessa 10 nm hiukkasia. Sovitettu suora on muotoa $f(x) = p_1 \cdot x + p_2$, jossa 95% luottamusväylillä $p_1 = 0,727 \pm 0,0115$ ja $p_2 = 288 \pm 191$.



Kuva 14. Elektrometrin ja CPC:n mittaamien pitoisuuksien vertailu tuotettaessa 20 nm hiukkasia. Sovitettu suora on muotoa $f(x) = p_1 \cdot x + p_2$, jossa 95% luottamusväillä $p_1 = 0,958 \pm 0,0165$ ja $p_2 = 130 \pm 214$.



Kuva 15. Elektrometrin ja CPC:n mittaamien pitoisuuksien vertailu tuotettaessa 30 nm hiukkasia. Sovitettu suora on muotoa $f(x) = p_1 \cdot x + p_2$, jossa 95% luottamusväleillä $p_1 = 0,966 \pm 0,0077$ ja $p_2 = 105 \pm 94$.

Lasketaan 20 nm hiukkasen käyrään sovitetun suoran yhtälön avulla elektrometrin mitaama todellinen lukumääräpitoisuus, kun hiukkaslaskurin mitaama pitoisuus on 5000 cm^{-3} :

$$y = 0,958 \cdot x + 130$$

$$x = \frac{5000 \text{ cm}^{-3} - 130}{0,958}$$

$$x = 5084 \text{ cm}^{-3}$$

Lasketaan, mitä korjauskerrointa käyttämällä hiukkaslaskurin pitoisuus saadaan vastaamaan todellista pitoisuutta:

$$5000 \text{ cm}^{-3} \cdot y_{\text{korj}} = 5084 \text{ cm}^{-3}$$

$$y_{\text{korj}} = 1,017$$

Lasketaan hiukkaslaskurin tarkkuus, kun hiukkaslaskurin mittaama pitoisuus on 5000 cm^{-3} :

$$\delta = \left| \frac{N_{CPC} - N_{EM}}{N_{EM}} \right| * 100\% = \left| \frac{5000 \text{ cm}^{-3} - 5084 \text{ cm}^{-3}}{5084 \text{ cm}^{-3}} \right| * 100\% \approx 1,7 \%$$

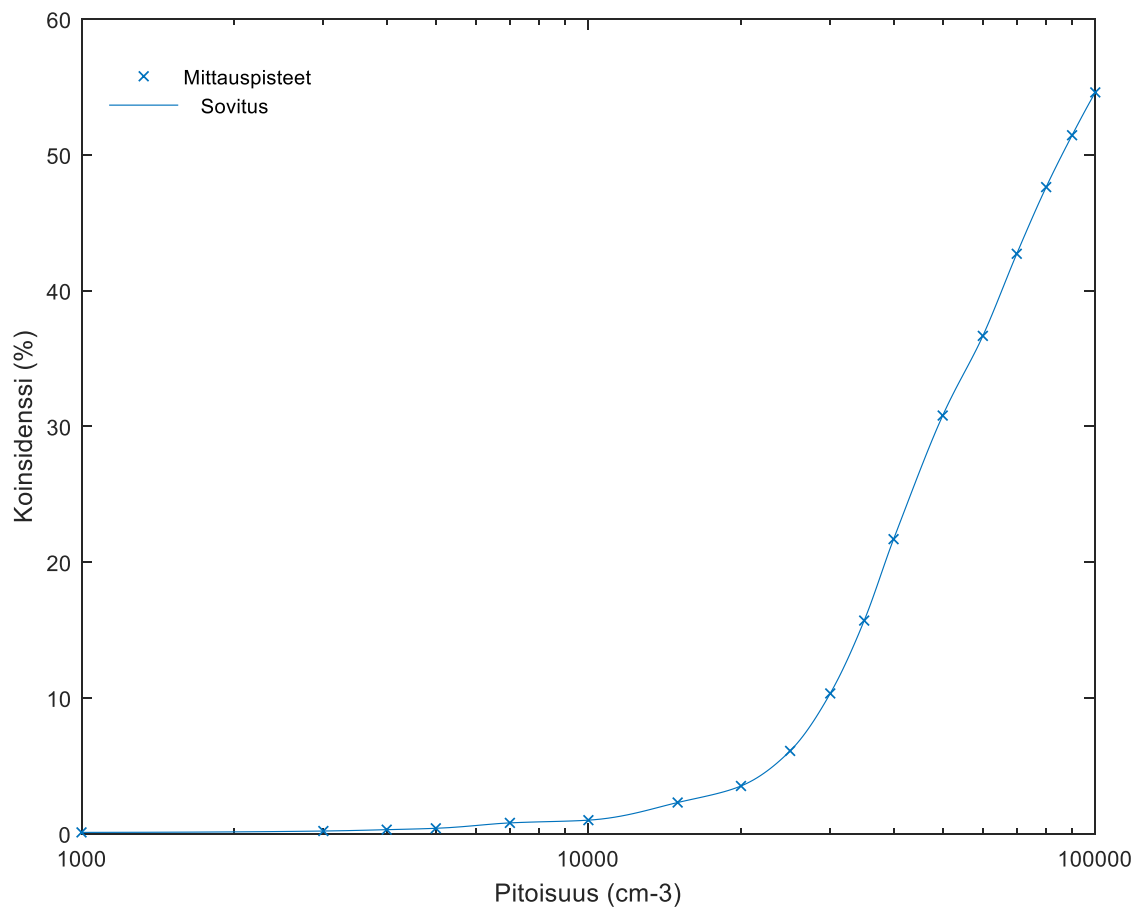
Taulukkoon 7 on koottu sovitettujen paraabelien yhtälöiden avulla lasketut korjauskertoimet ja tarkkuudet eri pitoisuuksille kokoluokissa 10 nm, 20 nm ja 30 nm.

Taulukko 7. Korjauskertoimet ja tarkkuudet

CPC:n mittaama pitoisuus (cm^{-3})	Korjauskerroin			Tarkkuus (%)		
	10 nm	20 nm	30 nm	10 nm	20 nm	30 nm
3000	1,24	1,00	1,00	19	0,17	0,13
5000	1,30	1,02	1,01	23	1,7	1,3
7000	1,32	1,02	1,02	24	2,4	1,9
10000	1,34	1,03	1,02	25	2,9	2,4
13000	1,35	1,03	1,03	26	3,2	2,6
15000	1,35	1,03	1,03	26	3,4	2,7
17000	1,35	1,04	1,03	26	3,5	2,8
20000	1,36	1,04	1,03	26	3,6	2,9

TSI 3772 -kondensatiohiukkaslaskurin manuaalin mukaan sen 10 %:n tarkkuudella havaittava yksittäisten hiukkasten lukumääräpitoisuus on välillä 0 – 10 000 cm^{-3} (taulukko 1). Kaikilla hiukkaskoilla pitoisuuksien kasvaessa tarkkuus huononee, sillä koinsidenssi kasvaa ja hiukkaslaskuri laskee pitoisuuden todellista pienemmäksi. Tämä voidaan nähdä myös kuvista 13, 14 ja 15, sillä korkeimmilla pitoisuuksilla mittauspisteet poikkeavat 1:1 suorasta huomattavasti. 20 000 cm^{-3} pitoisuudella 20 nm ja 30 nm hiukkasten tarkkuus on alle 4 %, kun taas 10 nm hiukkasilla mittaukset ovat huomattavasti epätarkempia tarkkuuden ollessa alle 26 %.

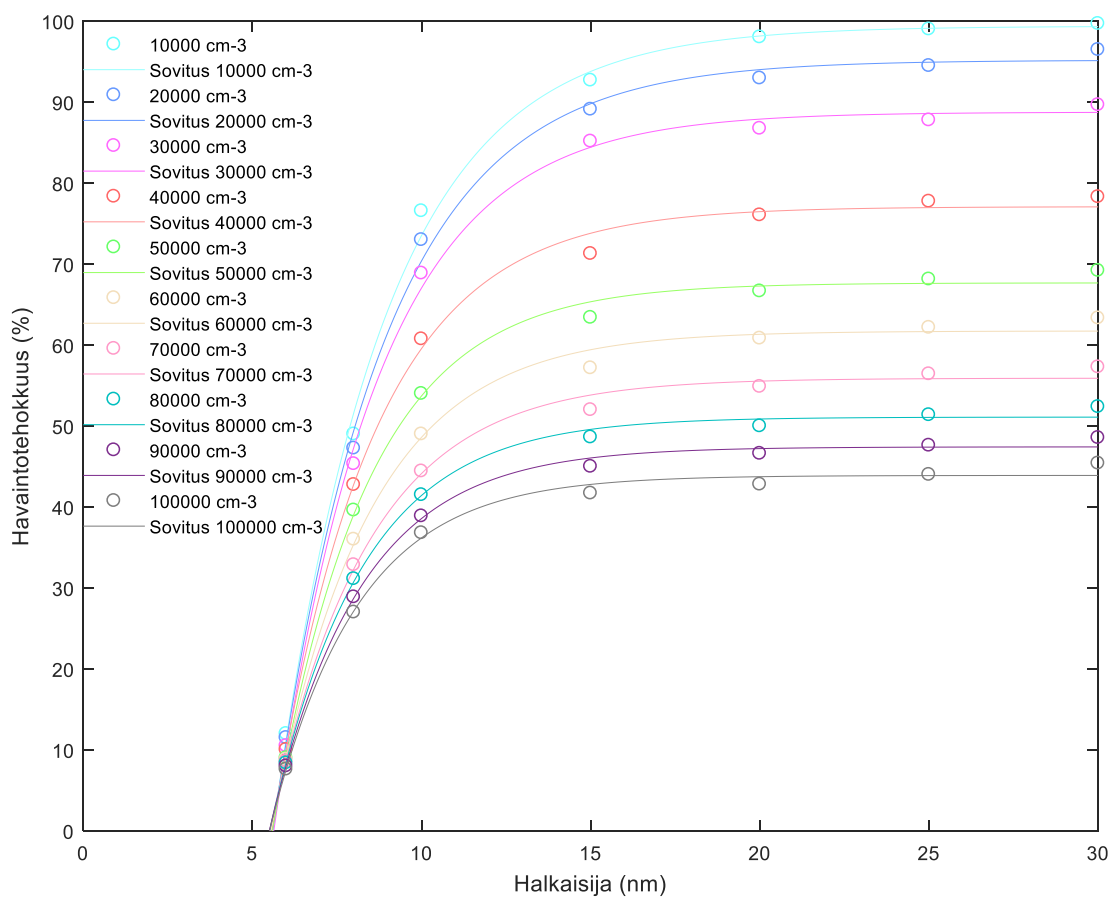
30 nm hiukkasilla havaintotehokkuus on n. 100 %, mutta suurilla pitoisuuksilla koin-
sidenssi kasvaa ja heikentää mittausten tarkkuutta. Kuvassa 16 on havainnollistettu koin-
sidenssin kasvu pitoisuusvälillä 1000 cm^{-3} – $100\,000 \text{ cm}^{-3}$. Koinvidenssi on kohtuullisen
pieni < 10 % pitoisuuden ollessa alle $30\,000 \text{ cm}^{-3}$, mutta tämän jälkeen se nousee jyrkästi
jopa 55 %:iin. Hiukkaslaskurin suurin havaittava konsentraatio 10 %:n tarkkuudella on
 $25\,000 \text{ cm}^{-3}$ ja 20 %:n tarkkuudella $37\,000 \text{ cm}^{-3}$. Tätä suuremmat pitoisuudet eivät ole
mitattavissa luotettavasti. Pienemmillä kuin 30 nm:n hiukkasilla mittaukset ovat huomattavasti epätarkempia.



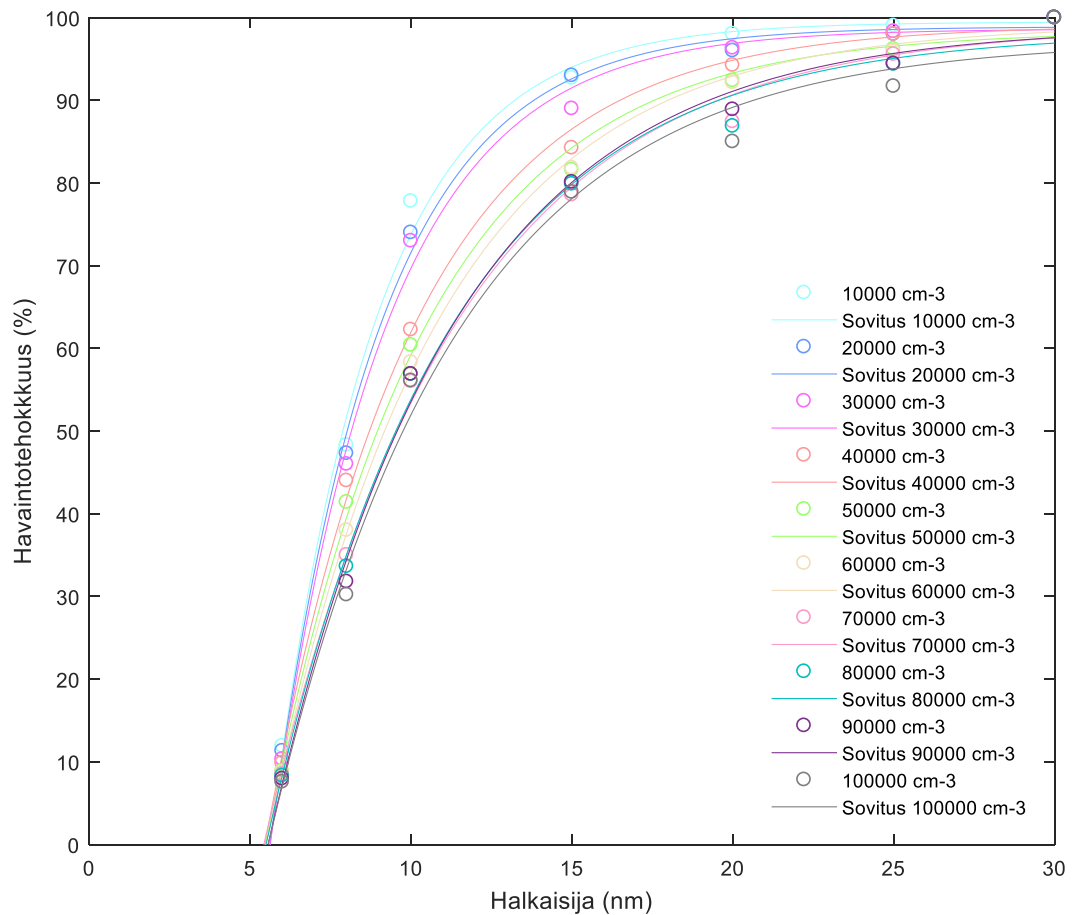
Kuva 16. Koinvidenssin kasvu pitoisuuden funktiona hiukkasossa 30 nm

5.6 Kondensaatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuus eri konsentraatioilla

Tutkittiin, miten TSI 3772 -kondensaatiohiukkaslaskurin havaintotehokkuus muuttuu pitoisuusvälillä $10\,000\text{ cm}^{-3}$ – $100\,000\text{ cm}^{-3}$ hiukkaskoossa 5 – 30 nm. Kuvasta 17 nähdään, että pitoisuuden kasvaessa havaintotehokkuus laskee. Tähän vaikuttaa suurilla pitoisuuksilla tapahtuva koinvidenssi ja butanolihöyryn rajoitettu saatavuus. Pienillä pitoisuuksilla käyrä on jyrkempi ja leikkausrajat pienempiä. Havaintotehokkuudet korjattiin 30 nm korjauskertoimilla, jolloin ne saatiin vastaamaan todellisia arvoja (kuva 18). Mittauspisteisiin on sovitettu kaavan 14 mukainen funktio.

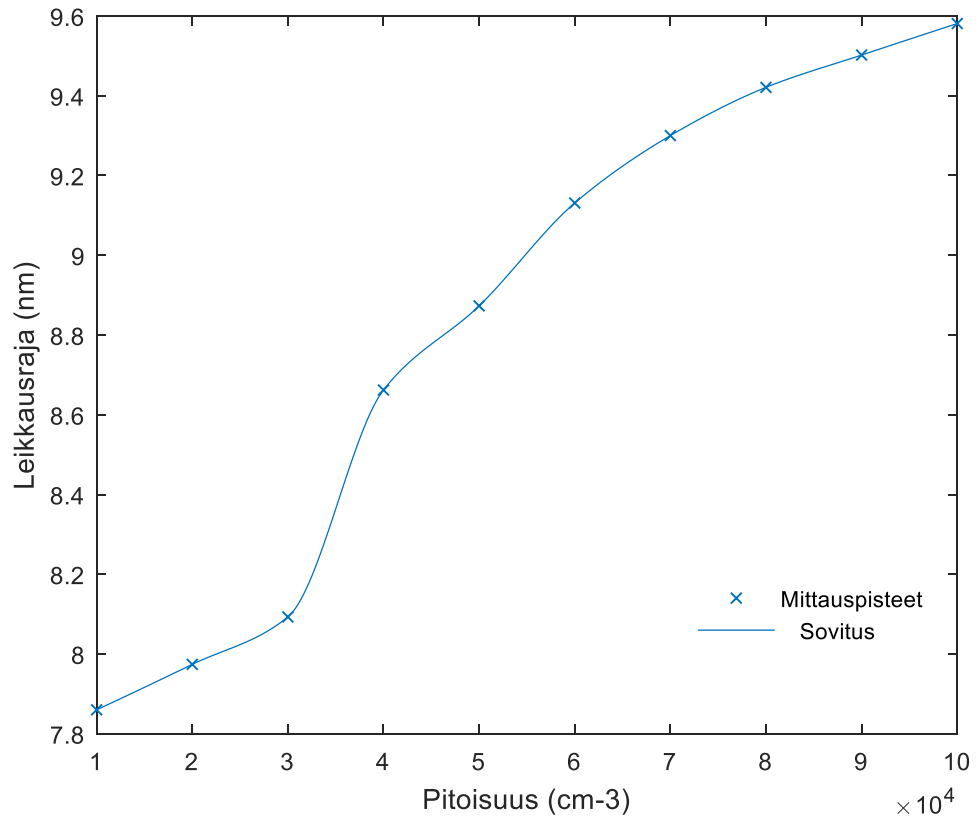


Kuva 17. Havaintotehokkuudet $10\,000$ - $100\,000\text{ cm}^{-3}$ pitoisuuksilla



Kuva 18. Korjatut havaintotehokkuudet pitoisuuksilla 10 000 cm⁻³-100000 cm⁻³

Korjattujen arvojen perusteella muodostettiin kuvaaja, jossa on havainnollistettu leikkausrajan kasvu pitoisuuden noustessa (kuva 19). Leikkausraja on 10 000 cm⁻³ pitoisuudella 7,86 nm ja 100 000 cm⁻³ pitoisuudella 9,58 nm. Leikkausrajan nousu kyseisellä pitoisuusvälillä on siis 1,72 nm, eli 22 %. TSI 3772 -hiukkaslaskurilla voidaan tällöin mitata yli 9,6 nm hiukkasia pitoisuuden ollessa jopa 100 000 cm⁻³.



Kuva 19. Leikkausrajan kasvu pitoisuuden noustessa

6 Loppupäätelmät

Aerosolimittalaitteiden kalibrointiin soveltuva uusi laitteisto kehitettiin ja sen toiminta varmistettiin. Laitteistolla onnistuttiin tuottamaan kapeita, yhdesti varautuneiden hiukkasten kokojakaumia 1 µm hiukkaskokoon asti. Monesti varautuneiden hiukkasten tuottamista ongelmista kalibroinnissa päästiin eroon ja niiden osuus saatiin minimoitua erittäin pieneksi, 0,043 %:iin. Tulosten perusteella uutta laitteistoa voidaan käyttää luotettavana hiukkasten lukumääräpitoisuusstandardina.

Kehitetyllä laitteistolla voidaan kalibroida hiukkasten kokoa tai lukumääräpitoisuutta mittaavia aerosolimittalaitteita luotettavasti. Testikalibroinneissa kolme eri differentiaalista liikkuvuusanalysointia ja TSI 3772 -kodensaatiohiukkaslaskuri kalibroitiin laitteiston avulla. Liikkuvuusanalysointilaitteet kalibroitiin näyttämään prosentin tarkkuudella oikeaa hiukkaskokoa ja hiukkaslaskurille määritettiin leikkausraja, tarkkuus sekä korjauskertoimet. Laitteisto toimi testikalibroinneissa ongelmitta ja testauksen jälkeen laitteisto otettiin kalibrointikäyttöön.

Ilmakehätieteiden osastolla aerosolimittalaitteet kalibroidaan ja testataan yleensä ennen uutta mittauskampanjaa, sillä laitteiden ylläpito vaatii säännöllistä kalibrointia. Kalibroinnin jälkeen laitteet kuljetetaan usein eri puolille maailmaa mittauksiin, joten luotettavien tulosten saamiseksi laitteiden täytyy olla toimintakunnossa. Tässä työssä kehitettyä laitteistoa käytetään mittalaitteiden luotettavaan kalibrointiin, jonka jälkeen niillä voidaan suorittaa tarkkoja ja luotettavia mittauksia.

Lähteet

- 1 Ilmatieteen laitos. 2013. Pienhiukkaset vaikuttavat ilmastoon. Verkkodokumentti. <<https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/c6869491-f3a5-438e-8a0c-90664db8894c/pienhiukkasten-vaikutus-ilmastoon.html>>. Luettu 27.10.2017.
- 2 Kulkarni, Pramod ym. 2011. Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications. 3. painos.
- 3 Yli-Ojanperä, Jaakko ym. 2010. Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR). Journal of Aerosol Science, 41, 719-728.
- 4 Pihlava, Katri. 2013. Kiinteiden kerran varattujen aerosolihiukkasten generointi laajalla hiukkaskokoalueella. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- 5 Salo, Laura. 2016. Diffuusiovarautumiseen perustuvan hiukkasanturin suorituskyvyn määrittäminen laboratorioissa ja kentällä. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- 6 Kangasluoma, Juha. 2012. Alle 2 nm:n kokoisten klusterien tuottaminen ja karakterisointi. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto.
- 7 Järvinen, Emma. 2012. Nano-ioni-DMPS:n kalibrointi ja kenttämittaukset Hyytiälässä. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto.
- 8 TSI. 2015. Aerosol Electrometer Model 3068B. Verkkodokumentti. <http://tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3068B.pdf>. Luettu 4.8.2017.
- 9 Hämeri, Kaarle & Mäkelä, Jyrki, 2005. Aerosolien mittaustekniikka. Helsinki.
- 10 Centre For Atmospheric Science. 2013. Differential Mobility Particle Sizer. Verkkodokumentti. <<http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/differential>>. Luettu 27.7.2017.
- 11 Ylisirniö, Arttu. 2015. Kerrosrakenteisuuden vaikutus aerosolihiukkasten hygroskooppisuuteen. Pro gradu -tutkielma. Itä-Suomen yliopisto.
- 12 TSI. 2015. Condensation Particle Counter Model 3772. Verkkodokumentti. <http://tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3772_2980342_A4.pdf>. Luettu 16.6.2017.
- 13 Aitomaa, Miika. 2011. Alipaineimpaktorin kalibrointi laajalla hiukkaskokoalueella. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.

- 14 TOPAS. 2013. Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat DEHS. Verkkodokumentti. <https://www.topas-gmbh.de/dateien/prospekt/dehs_prspe.pdf>. Luettu 30.8.2017.
- 15 Tampere University of Technology. 2015. Aerosol physics laboratory. Verkkodokumentti. <<http://www.tut.fi/en/research/research-fields/physics/aerosol-physics/aerosol-physics/index.htm>>. Luettu 30.8.2017
- 16 Zihlmann, Simon ym. 2014. Seeded growth of monodisperse and spherical silver nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, 75, 81-93.
- 17 Agarwal, Jugal & Gilmore, Sem. 1979. Continuous flow, single-particle counting condensation nucleus counter. *Journal of Aerosol Science*, 11, 343-357.
- 18 Lewis, Gregory & Hering, Susanne. 2013. Minimizing effects in water-based, laminar-flow condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 47, 645-654.
- 19 Stolzenburg, Mark & McMurry Peter. 1991. An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter. *Aerosol Science and Technology*, 14, 48-65.
- 20 Randall, D.A. ym. 2007. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Models and Their Evaluation. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- 21 Winklmayr, W. ym. 1991. New electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm, *Journal of Aerosol Science*, 22, 289–296.
- 22 Seinfeld & Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2016. 3. painos.
- 23 Wiedensohler, A. 1988. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *Journal of Aerosol Science*, 19, 387-389.