

**Vesiliukoisten yhdisteiden  
määrittäminen ilmakehän  
pienhiukkasista ja kaasuista**

Marja Hemmilä

Pro Gradu -tutkielma

15.10.2013

Helsingin yliopisto

Analyttisen kemian laboratorio



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty <b>Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta</b>		Laitos/Institution– Department <b>Kemian laitos</b>
Tekijä/Författare – Author <b>Hemmilä, Marja Sanni</b>		
Työn nimi / Arbetets titel – Title <b>Vesiliukoisten yhdisteiden määrittäminen ilmakehän pienhiukkasista ja kaasusta</b>		
Oppiaine /Läroämne – Subject <b>Analyttinen kemia</b>		
Työn laji/Arbets art – Level <b>Pro Gradu -tutkielma</b>	Aika/Datum – Month and year <b>10/2013</b>	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages <b>98</b>
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>Aerosolit ovat pieniä kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia, jotka leijuvat meitä ympäröivässä ilmassa. Niiden halkaisija vaihtelee noin nanometristä kymmeneen mikrometriin. Hiukkaset saapuvat ilmakehään esimerkiksi tulivuoren purkauksista, meren pärskeistä tai ihmisten toiminnan seurauksena – kuten polttoaineista. Hiukkasia syntyy myös nukleoitumalla ympäröivistä kaasusta. Nukleatiolla syntyneiden hiukkasten osuus pilvipisaroiden muodostumisytymistä on arviolta noin puolet, joten niiden merkitys ilmastoon on huomattava.</p> <p>Perinteisesti hiukkasia on tutkittu keräämällä näytteitä suodattimille ja analysoimalla ne laboratoriossa. Tämä on kuitenkin työläs ja aikaa vievä tapa. Pro Gradu -työn kirjallinen osuus käsittelee hiukkasten kemiallisen koostumuksen määrittämiseen kehitettyjä laitteistoja. Erityishuomio on hiukkanen nesteeseen -keräimessä ja siihen yhdistetyissä analyysimenetelmissä. Sen on todettu olevan käyttökelpoinen laitteisto ilmakehän hiukkasten vesiliukoisten yhdisteiden keräämisessä. Hiukkasten halkaisija on yleensä pienempi kuin 10 µm tai 2,5 µm. Alun perin hiukkanen nesteeseen -keräin yhdistettiin ionikromatografiin, mutta muitakin yhdistelmiä on myöhemmin kehitetty.</p> <p>Ammoniakki ja dimetyyliamiini ovat ilmakehän vesiliukoisia kaasuja. Niiden on ajateltu vaikuttavan nukleatioon, jonka takia niiden emissioita halutaan mitata myös metsämaasta. Tämän Pro Gradu -työn kokeellinen osuus käsittelee dynaamisen kammion menetelmän kehittämistä ammoniakkin ja dimetyyliamiinin metsämaamissioiden tutkimiseen. Työssä testattiin kolmea eri kammion materiaalia: fluorietyleenipropyyleeniä, polymetyylimetakrylaattia ja ruostumatonta terästä. Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille otti ja analysoi ilmanäytteet kammioista. Polymetyylimetakrylaattikammion todettiin toimivan kohtalaisesti ammoniakille, mutta dimetyyliamiinin mittaamiseen se ei sopinut.</p>		
Avainsanat – Nyckelord – Keywords <b>hiukkanen nesteeseen -keräin, dynaaminen kammio, MARGA, ammoniakki, dimetyyliamiini</b>		
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited <b>E-thesis, kirjasto</b>		
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information		

## **Alkusanat**

Tahdon kiittää Pro Gradu -työni ohjauksesta professori Marja-Liisa Riekkolaa, FT Jevgeni Parshintseviä sekä FT Kari Hartosta analyttisen kemian osastolta. Ilmatieteen laitoksen Ilmanlaadun laboratorio-osastolta tahdon kiittää tutkimusprofessori Hannele Hakolaa, FT Heidi Helléniä sekä FM Ulla Makkosta hyvästä ohjauksesta ja kaikesta saamastani tuesta. Muitakin IL:läläisiä haluan kiittää kannustuksesta ja kommentteista, erityisesti FM Karri Saarniota. Suuri kiitos kuuluu myös Jennille, jonka kanssa purimme ja kasasimme MARGAn joulukuussa 2011. Opiskelukavereitani haluan kiittää myös, erityisesti Ninaa, joka antoi uskoa epävarmuudessani.

Tahdon myös kiittää vanhempiani ja muuta perhettäni tuesta ja kannustuksesta. Miestäni Verkkuu haluan kiittää ymmärryksestä, tuesta ja kannustuksesta prosessin aikana. Kiitän häntä myös MARGA-juttujeni kuuntelemisesta sekä tarvittaessa ajatuksien muualle viemisestä. Erityiskiitos kuuluu esikoisellemme Lumille, joka kiltisti nukkui päiväunensa, niin että äiti sai korjattua gradunsa loppuun.

# Sisällysluettelo

## Lyhenneluettelo

1. Johdanto .....	1
I KIRJALLINEN OSUUS .....	3
2. Ilmakehän hiukkasten näytteenottomenetelmiä .....	3
2.1 Suodatinkeräys .....	3
2.2 Impaktori .....	8
2.3.1 Kaskadi-impaktori .....	9
2.3.2 Virtuaali-impaktori .....	10
2.3 Syklonit .....	11
2.4 Aerosolimassaspektrometri .....	12
2.4.1 Toiminta .....	12
2.4.2 Sovelluksia .....	14
2.3 Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille .....	18
2.3.1 Pyörivä märkädenuuderi ja höyrysuihkuhiukkaskeräin .....	18
2.3.2 Sovelluksia .....	19
2.4 Monitorit .....	21
3. Hiukkanen nesteeseen -keräin .....	23
3.1 Kehitys .....	23
3.2 Hiukkanen nesteeseen -keräin verrattuna muihin hiukkasten keräysmenetelmiin ....	29
3.3 Kahden hiukkanen nesteeseen -keräimen vertailua toisiinsa .....	32
4. Hiukkanen nesteeseen -keräimeen liitetyjä tekniikoita .....	33
4.1 Ionikromatografia.....	33
4.1.1 Suoraliitännällä tehdyistä määrittämisistä .....	33
4.1.2 Erillisanalyyseistä .....	36
4.2 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä -analysointilaitteisto .....	37
4.3 Diklorofluoreseeniin reaktioon perustuva fluoresenssidetektorit .....	45
4.4 Kaasukromatografia-massaspektrometria .....	48
4.5 Kuituoptinen kyvetti.....	49
4.6 Kiinteäfaasiuutto ja nestekromatografia-massaspektrometria .....	52
4.6.1 Erillisanalyysi .....	52
4.6.2 Suoraliitäntä.....	54
4.7 Massaspektrometria.....	57

4.7.1 Orbitrap™-massaspektrometri .....	57
4.7.2 Lentoaikamassaspektrometri .....	59
4.8 Korkean erotuskyvyn anioninvaihtokromatografia-massaspektrometria .....	60
4.9 Yhteenveto hiukkanen nesteeseen -keräimeen liitetyistä tekniikoista .....	63
4.10 Kapillaarielektroforeesi .....	65
II KOKEELLINEN OSUUS: Kammiomenetelmän kehittäminen ammoniakkin ja amiinien metsämaaemissioiden tutkimiseen.....	69
5. Taustaa .....	69
5.1 Ammoniakki ja amiinit .....	69
5.2 Dynaaminen kammiomenetelmä.....	71
5.3 Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille.....	72
5.3.1 Ionikromatografia .....	72
5.4 Dimetyyliamiinin konsentraation laskeminen.....	73
6. Kammiomenetelmän kehittäminen .....	74
6.1 Työssä käytetyt kemikaalit, tarvikkeet ja laitteet .....	74
6.2 Työn suoritus.....	76
6.2.1 Näytteenottosysteemin toiminta .....	77
6.2.2 Näytteenottosysteemin ja kammiomateriaalien testaus.....	78
6.2.3 Näytteenotto- ja analyysiolosuhteet .....	78
7. Tulokset .....	80
7.1 Ammoniakin syöttö suoraan lämmitettyyn näytelinjaan.....	81
7.2 Fluorietyleenipropyleenikammio .....	83
7.3 Polymetyylimetakrylaattikammio .....	85
7.4 Ruostumattomasta teräksestä tehty kammiio .....	87
7.5 Tulosten vertailua.....	88
7.5.1 Ammoniakkipitoisuudet .....	88
7.5.2 Dimetyyliamiinipitoisuudet.....	89
8. Yhteenveto ja johtopäätökset.....	90
9. Lähdeluettelo .....	92

## Lyhenneluettelo

ACE	Aerosolimikrosiruelektroforeesi (engl. Aerosol Chip Electrophoresis)
AMS	Aerosolimassaspektrometria (engl. Aerosol Mass Spectrometry)
DCFH	Diklorofluoreseeni fluorogeeninen anturi (engl. dichlorofluorescein fluorogenic probe)
DMA	Dimetyyliamiini
EC	Alkuainemuotoinen hiili (engl. Elemental Carbon)
EI	Elektroni-ionisaatio (engl. Electron Impact Ionization)
ESI	Sähkösumutus-ionisaatio (engl. Electrospray Ionization)
FEP	Fluorietyleenipropyleni
GC-MS	Kaasukromatografia-massaspektrometria (engl. Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
HPAEC	Korkean erotuskyvyn anioninvaihtokromatografia (engl. High-Performance Anion-Exchange Chromatography)
HR-MS	Korkean resoluution massaspektrometri (engl. High Resolution Mass Spectrometer)
HRP	Piparjuuriperoksidaasi (engl. Horseradish Peroxidase)
IC	Ionikromatografia (engl. Ion Chromatography)
IT	Ioniloukku (engl. Ion Trap)
LWCC	Kuituoptinen kyvetti (engl. Liquid Waveguide Capillary Cell)
MARGA	Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille (engl. Monitor for AeRosols and Gases in Ambient air)
MCA	Usean komponentin analyysi (engl. Multiple Component Analysis)
MCE	Mikrosirukapillaarielektroforeesi (engl. Microchip Capillary Electrophoresis)
MS	Massaspektrometri (engl. Mass Spectrometer)
MSA	Metaanisulfonihappo
MOI	Mikroaukkoimpaktori (engl. Micro Orifice Impactor)
OC	Orgaaninen hiili (engl. Organic Carbon)
PEEK	polyeetterieetteriketoni
PILS	Hiukkanen nesteeseen -keräin (engl. Particle-Into-Liquid -Sampler)
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PM <sub>1</sub>	Halkaisijaltaan korkeintaan 1 µm olevat hiukkaset (engl. Particulate Matter)
PM <sub>2,5</sub>	Halkaisijaltaan korkeintaan 2,5 µm olevat hiukkaset

PM <sub>10</sub>	Halkaisijaltaan korkeintaan 10 µm olevat hiukkaset
ppb <sub>v</sub>	tilavuuden miljardisosa (engl. parts per billion, volume)
ppt <sub>v</sub>	tilavuuden biljoonasosa (engl. parts per trillion, volume)
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PTR-MS	Protoninsiirtomassaspektrometri (engl. Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer)
Q-MS	Kvadrupolimassaspektrometri (engl. Quadrupole Mass Spectrometer)
RSD	Suhteellinen keskihajonta
ROS	Reaktiiviset happiyhdisteet (engl. Reactive Oxygen Species)
RPLC	Käänteisfaasinestekromatografia (engl. Reverse Phase Liquid Chromatography)
SD	Keskihajonta
SJAC	Höyrysuihkuhiukkaskeräin (engl. Steam Jet Aerosol Collector)
SMPS	Pyyhkäisyliikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
SOA	Sekundäärinen orgaaninen aerosoli (engl. Secondary Organic Aerosol)
SPE	Kiinteäfaasiuutto (engl. Solid-Phase Extraction)
TOC	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (engl. Total Organic Carbon)
TOF-MS	Lentoaikamassaspektrometri (engl. Time of Flight Mass Spectrometer)
WRD	Pyörivä märkädenuuderi (engl. Wet Rotating Denuder)
WSOC	Vesiliukoinen orgaaninen hiili (engl. Water-Soluble Organic Carbon)
WSPOM	Hiukkasperäinen vesiliukoinen orgaaninen aines (engl. Water-Soluble Particulate Organic Matter)
XAD-8	Polyakryylihapon metyyliesteri -hartsi

# 1. Johdanto

Aerosolit ovat pieniä kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia, jotka leijuvat meitä ympäröivässä ilmassa. Niiden halkaisija vaihtelee noin nanometristä kymmeneen mikrometriin. Pienimmät hiukkaset tuskin erottuvat molekyyliyrppäistä, kun taas suurimmat voidaan havaita paljaalla silmällä. Ilmakehään hiukkaset saapuvat eri lähteistä.<sup>1</sup> Esimerkiksi tulivuoren purkaukset, meren pärskeet tai ihmisten toiminta – kuten polttoaineiden palaminen – tuottavat hiukkasia ilmakehään. Hiukkasia syntyy myös nukleoitumalla ympäröivistä kaasuista. Nukleaatiolla syntyneiden hiukkasten osuus pilvipisaroiden muodostumisytimistä on arviolta noin puolet,<sup>2</sup> joten niiden merkitys ilmastoon on huomattava. Vaikka hiukkasmuodostumisen mekanismille on esitetty useita teorioita,<sup>3-6</sup> ei sitä vielä tarkkaan tunneta.

Aerosolihiuksilla on pienestä koostaan huolimatta näkyvyyttä muuttavia, ilmastollisia ja terveydellisiä vaikutuksia.<sup>7</sup> Terveysten ne vaikuttavat haitallisesti, sillä aerosolit pääsevät pienen kokonsa takia hengitysteihin aiheuttaen ärsytystä sekä keuhko-, verisuoni- ja sydänsairauksia.<sup>8</sup> Kaikkein pienimmät nanoluokan hiukkaset pääsevät keuhkorakkuloiden läpi jopa verisuoniin saakka. Hiukkasten terveystaikutuksille on etsitty sekä kemiallisia että fysikaalisia syitä.

Ilmastoon hiukkaset vaikuttavat suorasti ja epäsuorasti.<sup>7</sup> Suoria vaikutuksia ovat esimerkiksi auringon säteilyn sirottaminen ja absorboiminen, epäsuoria taas esimerkiksi pilvien muodostuminen ja niiden albedoon vaikuttaminen. Yhteisvaikutus ilmastoon on viilentävä, vaikka vaikutuksen suuruutta ei vielä täysin tunneta. Ilmastotutkimuksen kannalta on tärkeää saada selvitettyä aerosolien kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia.

Hiukkasten kemiallista koostumusta on perinteisesti määritetty keräämällä hiukkasnäytteitä suodattimille ja analysoimalla ne laboratoriossa.<sup>9</sup> Menetelmä on työläs ja aikaa vievä, sillä näytteiden keräysaika on useita tunteja. Viime vuosina on kuitenkin kehitetty useita laitteistoja, joilla näytteenkeräys onnistuu tehokkaammin.<sup>10-13</sup> Laitteistot pystyvät joko analysoimaan hiukkasnäytteen kemiallisia ominaisuuksia suoraan, tai ne voidaan liittää muihin analyysilaitteistoihin. Tästä on hyötyä varsinkin kenttätutkimuksissa.



Pro Gradu -työn kirjallinen osuus käsittelee näytteenkeräimiä sekä hiukkasten kemiallisen koostumuksen määrittämiseen kehitettyjä tekniikoita, joissa näytteenkeräimeen on suoraliitännällä kytketty analyysilaitteita. Erityishuomio on Weberin ryhmän<sup>12</sup> kehittämässä hiukkanen nesteeseen -keräimessä (PILS) ja siihen yhdistetyissä analyysimenetelmissä. PILS:n on todettu olevan käyttökelpoinen laitteisto ilmakehän hiukkasten vesiliukoisten yhdisteiden keräämisessä. PILS:llä kerätään hiukkasia, joiden halkaisija on pienempi kuin 10 µm (PM<sub>10</sub>) tai 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>). Alun perin se yhdistettiin ionikromatografiin (IC), mutta muitakin yhdistelmiä on myöhemmin kehitetty.

Pro Gradu -työn kokeellinen osuus käsittelee dynaamisen kammiomenetelmän kehittämistä ammoniakkin ja dimetyyliamiinin metsämaaemissioiden tutkimiseen. Ammoniakki ja dimetyyliamiini ovat ilmakehän vesiliukoisia kaasuja, ja niiden on ajateltu vaikuttavan nukleatioon. Tämän takia niiden emissioita halutaan mitata myös metsämaasta. Emissioiden mittaamiseen maaperästä tarvitaan kammiota. Tässä työssä testattiin kolmea eri kammiomateriaalia: fluorietyleenipropyyleenia (FEP), polymetyylimetakrylaattia (PMMA) ja ruostumatonta terästä. Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille (MARGA, engl. Monitor for AeRosols and Gases in Ambient air) otti ja analysoi ilmanäytteet kammioista.

# I KIRJALLINEN OSUUS

## 2. Ilmakehän hiukkasten näytteenottomenetelmiä

### 2.1 Suodatinkeräys

Suodatinkeräys on yleisin näytteenottotapa aerosoleille.<sup>14</sup> Se on yksinkertainen, monikäyttöinen ja taloudellinen tapa kerätä hiukkasnäytteitä. Tärkeimmät suodatintyypit ovat kuitu- ja huokoiset membraanisuodattimet. Selluloosa-, lasi- ja muovikuidut ovat yleisimpiä kuitusuodatintyyppejä. Huokoiset membraanifiltterit taas on usein tehty selluloosaestereistä, sintratuista metalleista, polyvinyylidikloridista, teflonista tai muista muoveista. Suodatintyyppin valintaan vaikuttavat sen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, halutun näytteen ominaisuudet sekä suodattimen hinta.<sup>9</sup> Kemiallisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi suodattimen nollanäytepitoisuudet sekä kemiallinen stabiilius. Fysikaalisia ominaisuuksia taas ovat esimerkiksi mekaaninen ja terminen stabiilius sekä suodattimen virtausvastus ja keräystehokkuus. Taulukkoon 1 on koottu erilaisten suodatinmateriaalien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Analysoitaessa hiukkasten kemiallisia ominaisuuksia, on suodatinmateriaalin ja suodattimessa olevien epäpuhtauksien aiheuttamat häiriöt myös otettava huomioon.<sup>14</sup> Liukoisten aerosolihiukkasten uutto sopivalla liuottimella vaatii kyseisessä liuottimessa stabiilina olevaa suodatinmateriaalia.

Taulukko 1. Suodatimien ominaisuuksia.<sup>9</sup> Uudelleenjulkaisu kustantajan luvalla.

Suodatintyyppi	Halkaisija (mm)	Fysikaaliset ominaisuudet	Kemialliset ominaisuudet	Sopivat analyysimenetelmät
<b>Rengastettu Teflon-kalvo</b>	25, 37 tai 47	*Ohut kalvo, joka on venytetty polymetyylipentaanirenkään sisään *Lähes läpinäkyvä, valkoinen pinta *Lähetetyn valon pienenin mahdollinen diffuusio *Hyvät hiukkaseneruuminaisuudet *Ei voida leikata tarkasti *Huokoskoot 1,2; 2,0; 3,0; 5,0 ja 10,0 µm *Sulaa n. 60 °C:ssa *Suuri virtausvastus	*Yleensä alhaiset nollänäytetasot, mutta myös kontaminoituneita eriä on löytnyt *Tehty hiilipohjaisesta materiaalista, joten ei sovellu hiilianalyysiin *Inertti kaasujen adsorptiolle *Alhainen hygroskooppisuus *Alhainen nollapaino	Gravimetria, OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
<b>Pakattu Teflon-kalvo</b>	47	*Paksuun polypropyyleenitukeen asennettu ohut kalvo *Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusoi lähetettyä valoa *Hyvät hiukkaseneruutehokkuudet *Sulaa n. 60 °C:ssa *Suuri virtausvastus	*Yleensä alhaiset nollänäytetasot *Tehty hiilipohjaisesta materiaalista, joten ei sovellu hiilianalyysiin *Inertti kaasujen adsorptiolle *Alhainen hygroskooppisuus *Alhainen nollapaino	Gravimetria, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
<b>Nailonkalvo</b>	25, 37 tai 47	*Puhtaasta nailonista tehty ohut kalvo *Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusoi lähetettyä valoa *Huokoskoko 1 µm *Sulaa n. 60 °C:ssa *Suuri virtausvastus	*Suuri typpihapon keräysteho *Adsorboi passiivisesti alhaisia NO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , PAN- ja SO <sub>2</sub> -pitoisuuksia *Alhainen hygroskooppisuus *Alhainen nollapaino	IC, AC
<b>Hopeakalvo</b>	25 tai 37	*Sintratuista yhtenäisistä hopeametallihukkasista muodostettu yhtenäinen kalvo *Valkoharmaa pinta diffusoi lähetettyä valoa *Sulaa n. 350 °C:ssa *Suuri virtausvastus	*Inmuuni nesteiden aiheuttamalle kemialliselle syöpymiselle *Adsorboi passiivisesti orgaanisia höyryjä *Suuri nollapaino	Gravimetria, XDR

Taulukko 1 jatkuu.

Suodatintyyppi	Halkaisija (mm)	Fysikaaliset ominaisuudet	Kemialliset ominaisuudet	Sopivat analyysimenetelmät
Selluloosa-esteriestistä tehdyt kalvot	37 tai 47	<p>*Ohut selluloosa-asetaattista ja selluloosaniraatti sekaestereistä tehty kalvo</p> <p>*Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusioi lähetettyä valoa</p> <p>*Huokoskoot 0,025; 0,05; 0,1; 0,22; 0,30; 0,45; 0,65; 0,80; 1,2; 3,0; 5,0 ja 8,0 µm</p> <p>*Sulaa n. 70 °C:ssa</p> <p>*Suuri virtausvastus</p>	<p>*Suuri hygroskooppisuus</p> <p>*Vähäpätöinen tuhkapitoisuus</p> <p>*Liukenee moniin orgaanisiin liuottimiin</p> <p>*Alhainen hygroskooppisuus</p> <p>*Alhainen nollapaino</p>	<p>Gravimetria, OM, TEM, SEM, XRD</p> <p>Biolaaketieteelliset sovellukset</p>
Polyvinyyli-kloridikalvo	47	<p>*Ohut selluloosaniraattikalvo</p> <p>*Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusioi lähetettyä valoa</p> <p>*Huokoskoot 0,2; 0,6; 0,8; 2,0 ja 5,0 µm</p> <p>*Sulaa n. 50 °C:ssa</p> <p>*Suuri virtausvastus</p>	<p>*Liukenee joihinkin orgaanisiin liuottimiin</p> <p>*Suuri hygroskooppisuus</p> <p>*Alhainen nollapaino</p>	XRD
Polykarbonaattikalvo	47	<p>*Pehmeä, ohut polykarbonaattipinta kapillaareilla</p> <p>*Käytetään huukkaskokojen luokitteluun</p> <p>*Vaalean harmaa, lähes läpinäkyvä pinta</p> <p>*Lähetetyn valon pienin mahdollinen diffuusio</p> <p>*Alhainen huukkaskeräystehokkuus, &lt; 70 % joillekin suurimmille huukoskoille</p> <p>*Säilyttää staattisen varauksen</p> <p>*0,1; 0,3; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 9,0; 10,0 ja 12,0 µm:n yhtenäiset huukoskoot</p> <p>*Sulaa n. 60 °C:ssa</p> <p>*Kohtuullinen virtausvastus</p>	<p>*Alhaiset nollanäytetasot</p> <p>*Tehty hiilipohjaisesta materiaalista, joten ei sovellu hiilianalyysiin</p> <p>*Alhainen hygroskooppisuus</p> <p>*Alhainen nollapaino</p>	Gravimetria, OA, OM, SEM, XRF, PIXE
Lasikuitu	203 x 254	<p>*Boorisilikaattilasikuitu</p> <p>*Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusioi lähetettyä valoa</p> <p>*Hyvät huukassenkeruutehokkuudet</p> <p>*Sulaa n. 500 °C:ssa</p> <p>*Alhainen virtausvastus</p>	<p>*Suuret nollanäytetasot</p> <p>*Adsorboi HNO<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>- ja SO<sub>2</sub>- sekä orgaanisia kaasuja</p> <p>*Alhainen hygroskooppisuus</p> <p>*Suuri nollapaino</p>	Gravimetria, OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, IC, AC

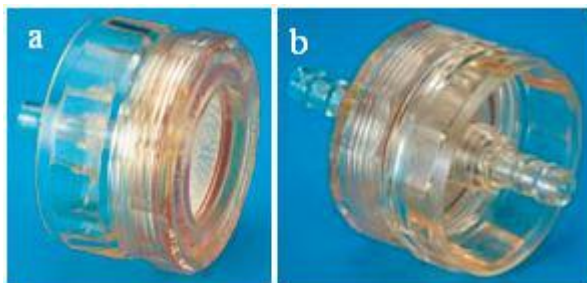
Taulukko 1. jatkam.

Suodatintyyppi	Halkaisija (mm)	Fysikaaliset ominaisuudet	Kemialliset ominaisuudet	Sopivat analyysimenetelmät
<b>Puhdas kvartsikuitu</b>	25, 37, 47, 203 x 254	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Puhdasta kvartsikuiduista tehty matto</li> <li>*Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusoi lähetettyä valoa</li> <li>*Hyvät hiukkaseneruutehokkuudet</li> <li>*Pehmeät ja hauraat reunat hilseilevät useimmissa suodatinpäätteissä</li> <li>*Sulaa &gt; 900 °C:ssa</li> <li>*Kohtuullinen virtausvastus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Esipesty valmistuksen aikana – alhaiset ionien nollapitoisuudet</li> <li>*Sisältää suuria ja vaihtelevia määriä alumiinia ja piitä. Jotkut erät sisältävät muita metalleja.</li> <li>*Adsorboi passiivisesti orgaanisia höyryjä</li> <li>*Adsorboi hieman HNO<sub>3</sub>:a, NO<sub>2</sub>:a ja SO<sub>2</sub>:a</li> <li>*Alhainen hygroskooppisuus</li> </ul>	ICP/AES, ICP/MS, IC, AC, T, TOR, TMO, TOT, OA
<b>Sekoitettu kvartsikuitu</b>	203 x 254	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Kvartsikuituja (SiO<sub>2</sub>) n. 5 % boorisilikaattipitoisuudella</li> <li>*Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusoi lähetettyä valoa</li> <li>*Hyvät hiukkaseneruutehokkuudet</li> <li>*Jotkut erät voivat sulaa n. 500 °C:ssa. Vaihtokunuksia termiseen hiilianaalysiin ei tunneta.</li> <li>*Haurastuu kuumentettaessa</li> <li>*Alhainen virtausvastus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Suuri nollapaino</li> <li>*Kaikki erät sisältävät suuria ja vaihtelevia pitoisuuksia natriumia, alumiinia ja piitä. Vaihtelevia pitoisuuksia muita metalleja löydetään monista eristä.</li> <li>*Adsorboi passiivisesti orgaanisia höyryjä</li> <li>*Adsorboi hieman HNO<sub>3</sub>:a, NO<sub>2</sub>:a ja SO<sub>2</sub>:a</li> <li>*Alhainen hygroskooppisuus</li> </ul>	Gravimetria, XRF, PIXE, AA, ICP/MS, joillekin metalleille, ICP/AES, IC, AC, T, TOR, TMO, TOT
<b>Selluloosakuitu</b>	25, 37 tai 47	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Paksu selluloosakuitumatto, nimitetään usein ”paperisuodatimeksi”</li> <li>*Valkoinen läpikuultamaton pinta, diffusoi lähetettyä valoa</li> <li>*Alhainen hiukkaskeräystehokkuus, &lt; 70 % joillekin suurimmille huokoskoille</li> <li>*Hyvä mekaaninen vahvuus</li> <li>*Palaa korkeissa lämpötiloissa (n. 150 °C)</li> <li>*Vaihteleva virtausvastus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Korkea puhtaus, alhaiset nollanäytetasot</li> <li>*Tehty hiilipohjaisesta materiaalista, joten ei soveltu hiilianaalysiin</li> <li>*Adsorboi kaasuja, erityisesti vesihöyryä</li> <li>*Soveltuu parhaiten kaasujen (kuten HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ja NO<sub>2</sub>) adsorbointiin, suodatin on impregnoitu reaktiivisilla kemikaaleilla</li> <li>*Suuri hygroskooppisuus</li> <li>*Suuri nollapaino</li> </ul>	Gravimetria, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC
<b>Teflonilla päällystetty lasikuitu</b>	37 tai 47	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Paksu boorisilikaattilasikuitumatto, jonka pinnalla on Teflon-kerros</li> <li>*Lasikuitua tukeva teflon kiiltää</li> <li>*Hyvät hiukkaseneruutehokkuudet</li> <li>*Lasi sulaa n. 500 °C:ssa, Teflon 60 °C:ssa</li> <li>*Alhainen virtausvastus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Alhaiset nollanäytepitoisuudet ioneille (pakattu lasi ja hiilipitoisuus tekevät suodattimen sopimattomammaksi alkuaine- ja hiilianaalysiin)</li> <li>*Inertti HNO<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>- ja SO<sub>2</sub>-adsorbtiolle</li> <li>*Alhainen hygroskooppisuus</li> <li>*Suuri nollapaino</li> </ul>	Gravimetria, IC, AC

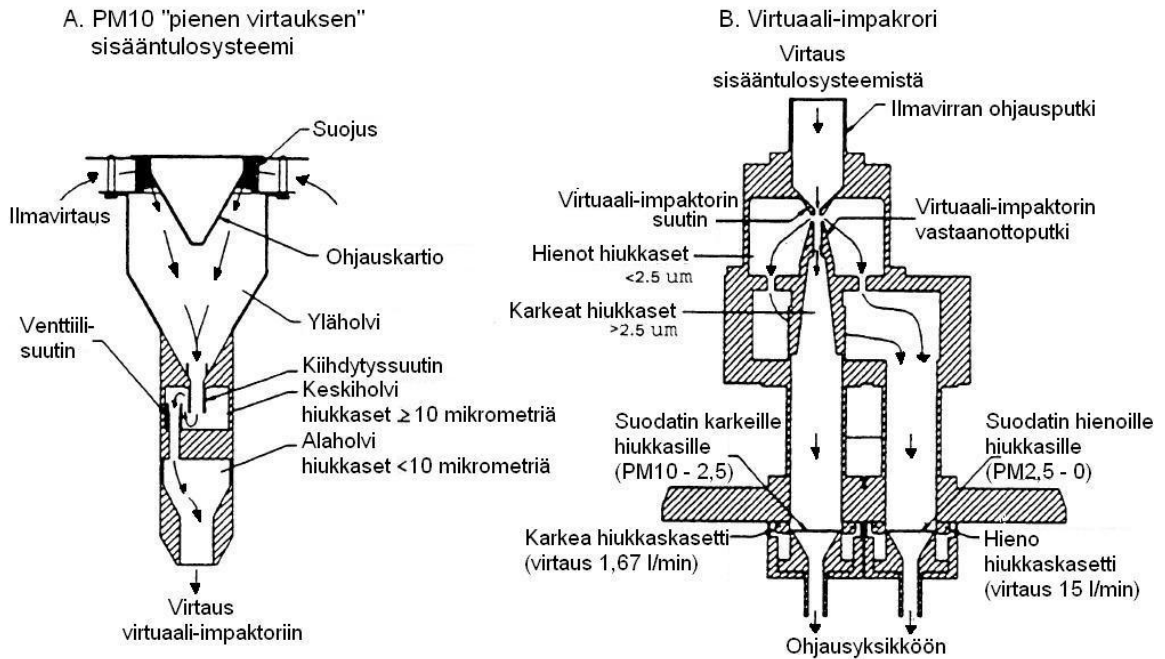
AAS = Atomiabsorptiospektrometria, AC = Automaattinen kolorimetria, IC = Ionikromatografia, ICP/AES = Induktiivisesti kytketty plasma atomiemissiospektrometria, ICP/MS = Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria, INAA = Instrumentaalinen neutroniaktivaatioanalyysi, OA = Optinen absorptio, OM = Optinen mikroskopia, PIXE = Protonikytketty Röntgen-emissio, SEM = Pyyhkäiselektronimikroskopia, T = Terminen hiilianaalysi, TEM = Lämpöelektronimikroskopia, TMO = Terminen mangaanilahetushiilianaalysi, TOR = Terminen Optinen heijastushiilianaalysi, TOT = Terminen Optinen läpäisyhiilianaalysi, XRD = Röntgen

Taulukosta 1 nähdään, että esimerkiksi Teflon-, lasikuitu- ja kvartsikuitu suodattimet soveltuvat hyvin moniin analyysimenetelmiin. Lasikuitusuodattimilla on alhainen virtausvastus ja ne kestävät suuriakin lämpötiloja, mutta niiden nollanäytepitoisuudet ovat suuria. Niillä on myös hieman emäksinen pinta, joka reagoi SO<sub>2</sub>-kaasun kanssa muodostaen pintaan sulfaatteja.<sup>14</sup> Toisaalta taulukosta 1 nähdään myös, että niiden hiukkasten keräystehokkuus on suuri. Teflon-suodattimilla on suuri virtausvastus, mutta niiden nollanäytepitoisuudet ovat pienet. Kvartsikuitusuodattimet sisältävät joitakin metalleja ja adsorboivat esimerkiksi typpihappoa ja orgaanisia höyryjä. Ne kestävät kuitenkin suuria lämpötiloja, jolloin paistettaessa kuumassa (yli 500 °C) uunissa niihin adsorboituneet orgaaniset höyryt saadaan haihtumaan.<sup>9</sup> Myös kvartsikuitusuodattimien virtausvastus on kohtuullinen. Teflon-suodattimet ovat kaikkein kalleimpia,<sup>9</sup> joten jos näyte vain sallii, kannattaa valita lasikuitu- tai kvartsisuodatin.

Kuvassa 1 on esitetty yleisimmät suodatinpidiketyypit. Suodatinpidikkeet ovat yleensä avosivuisia tai linjasuodatinpidikkeitä.<sup>14</sup> Suodattimen reunan on tärkeä olla hyvin tiivistetty, jottei vuotoja tapahtuisi. Suodattimen läpi pumpataan tunnettu tilavuus ilmaa. Jakamalla näytteestä määritetyn analyytin massa ilmatilavuudella saadaan sen massakonsentraatio laskettua. Yleisin ilmanlaadun arviointiin käytetty suodatinnäytteenottotapa on päästää suodattimelle vain halkaisijaltaan korkeintaan 10 µm olevia partikkeleita (PM<sub>10</sub>). Kaksijakoinen PM<sub>10</sub>-näytteenotin sisältää PM<sub>10</sub>-näytelinjan sekä impaktorin, joka erottaa näytteen halkaisijaltaan yli ja alle 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>) olevat hiukkaset (kuva 2). Näytteenottovirtaus on 1,0 m<sup>3</sup>/h.



*Kuva 1. Avosivuinen suodatinpidike (a) ja linjasuodatinpidike (b).<sup>15</sup>*



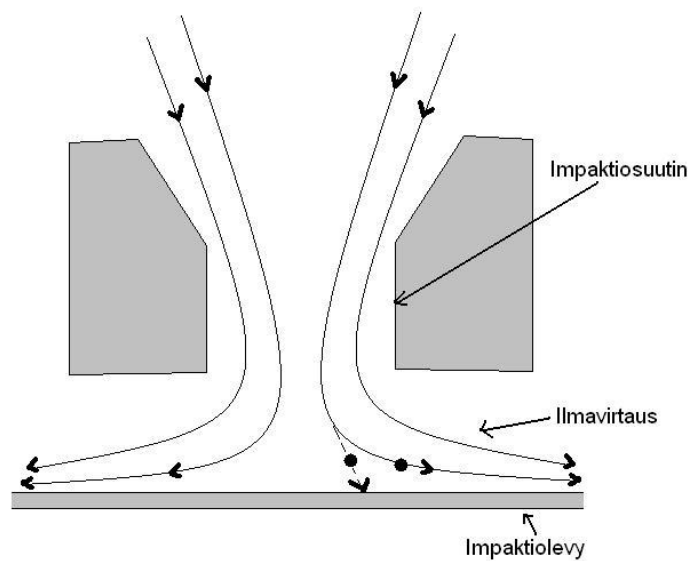
Kuva 2. Kaksijakoinen  $PM_{10}$ -näytteenotin. A-osa erottaa kaikista hiukkasista ne, joiden halkaisija on  $10 \mu\text{m}$  tai alle. B-osa eli virtuaali-impaktori jakaa hiukkaset edelleen karkeisiin (halkaisija  $2,5 - 10 \mu\text{m}$ ) ja hienoihin (halkaisija  $0 - 2,5 \mu\text{m}$ ) hiukkasiin.<sup>16</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla. Virtuaali-impaktorin toimintaa käsitellään tarkemmin kappaleessa 2.3.2.

Suodattimelle kerätessä näytteenottoaika on pitkä. Tällöin osa yhdisteistä saattaa ehtiä hapettumaan ennen analyysiä.<sup>17</sup> Osa osittain haihtuvista yhdisteistä voi myös siirtyä hiukkasfaasista kaasufaasiin. Suodattimelle myös ehtii adsorboitua analyysiä häiritseviä kaasuja. Pitkän näytteenottoajan takia ei hiukkasten kemiallisen koostumuksen lyhytaikaisia vaihteluita saada määritettyä. Suodatinnäytteet ovat myös työläitä, sillä ne vaativat esikäsittelyä ja erillisanalysoimista.

## 2.2 Impaktori

Impaktio on kaarevan liikkeen erikoistapaus, jota käytetään hyväksi hiukkasten keräyksessä ja mittauksessa.<sup>18</sup> Tärkeytensä takia sitä on analysoitu perusteellisimmin kaikista hiukkasten erotusmenetelmistä sekä teoreettisesti että kokeellisesti. Impaktiossa eli suorassa törmäyksessä hiukkanen ei massansa hitauden takia pysty seuraamaan kääntyvää ilmavirtausta, vaan törmää esteeseen.

Kaikki inertiaimpaktorit toimivat samalla periaatteella.<sup>18</sup> Kuvasta 3 nähdään, että hiukkanen kulkee suuttimen läpi. Ulostuleva virtaus suuntautuu kohti tasaista levyä. Levyä kutsutaan impaktiolevyksi, ja se taivuttaa ilmavirtausta äkillisesti 90 °. Hiukkaset, joiden inertia eli massan hitaus ylittää tietyn arvon, eivät kykene seuraamaan virtauslinjoja vaan ne törmäävät impaktiolevyyn. Pienemmät hiukkaset jatkavat matkaansa virtauksen mukana. Impaktori siis erottaa hiukkaset kahteen osaan kokonsa mukaan.



Kuva 3. Impaktorin poikkileikkaus. Mukailtu lähteestä 18.

Ennen varsinaista analyysilaitteistoa voidaan käyttää laitetta valikoimaan sisään tulevat hiukkaset.<sup>19</sup> Impaktoreita käytetään sykloneiden ohella eniten hiukkasten kokoselektiivisessä valikoinnissa varsinaisen analyysilaitteiston edellä.

### 2.3.1 Kaskadi-impaktori

Kun useita impaktoreita on liitetty toisiinsa sarjaksi, kyseessä on kaskadi-impaktori.<sup>18</sup> Erillisiä impaktoreita kutsutaan impaktiotasoiksi. Impaktorit on järjestetty pienenevän leikkausrajan mukaisesti. Suuttimen kokoa pienentämällä leikkausraja pienenee. Jokaisen impaktiotason läpi kulkee sama määrä ilmaa, joten vain yhtä virtausta tarvitsee säädellä.



Jokaisessa tasossa on liikuteltava impaktiolevy, jonka avulla kerättyjen hiukkasten ominaisuuksia saadaan määritettyä gravimetrisesti tai kemiallisesti. Viimeisenä on yleensä suodatin, joka kerää loput hiukkaset.

Jokaisen impaktiotason oletetaan keräävän kaikki hiukkaset, jotka ovat suurempia kuin tason leikkausraja.<sup>18</sup> Tämä pätee lähes aina nestemäisille hiukkasille. Kovat, kiinteät hiukkaset voivat kuitenkin ponnahtaa pois törmätessään impaktiolevyyn, tai ne voivat kiinnittyä levyyn ja myöhemmin ilmavirta puhaltaa ne pois. Jos hiukkanen ponnahtaa, on todennäköistä että se ponnahtaa myös myöhemmillä tasoilla, sillä impaktionopeus on niissä suurempi. Ponnahtaako hiukkanen vai ei, riippuu sen materiaalista ja nopeudesta sekä impaktiolevyn tyypistä. Levyn päällystäminen ohuella kalvolla tai rasvalla estää hiukkasten ponnahtelua.

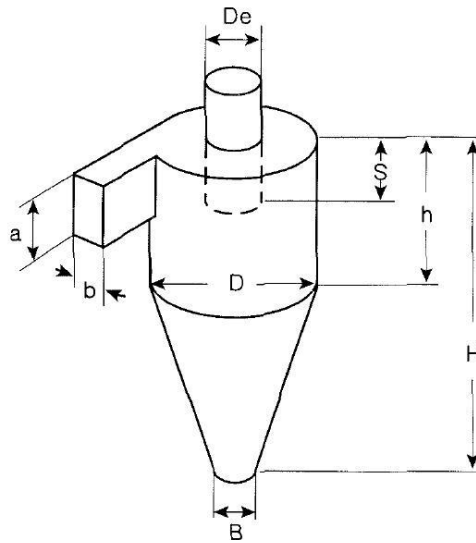
### 2.3.2 Virtuaali-impaktori

Hiukkasten ponnahtelu ja impaktiolevyn ylikuormitus ovat kaskadi-impaktorin ongelmia.<sup>18</sup> Virtuaali-impaktori vastaa näihin ongelmiin. Impaktiolevy on siinä korvattu keräysanturilla. Hiukkaset, joilla on riittävä inertia törmäämään tavalliseen impaktiolevyyn, lentävät keräysanturiin. Hiukkaset pysyvät ilmassa liikkuvina ja kulkeutuvat heikomman ilmavirtauksen (noin 5 – 10 % kokonaisilmavirrasta) mukana suodattimelle. Pienemmät hiukkaset kulkeutuvat säteittäin suuremman ilmavirran mukana pois suihkuakselilta ja välttävät keräysanturin. Ne kerätään vastaavalla suodattimella kuin tavallisissa impaktoreissa. Tekniikka helpottaa monia kemiallisia analyyseja ja vähentää alustan pinnoitteesta johtuvia häiriöitä.

Virtuaali-impaktoreissa käytetään usein vain yhtä tai kahta tasoa, sillä kahden ilmavirran kontrolloiminen jokaisella tasolla on hankalaa.<sup>18</sup> Ilmatutkimuksissa käytetty dikotominen keräin (kuva 2) käyttää virtuaali-impaktoria jakamaan aerosolit hienoihin ja karkeisiin. Niissä ilmavirtaus on 1 m<sup>3</sup>/h ja hienojen hiukkasten suurin halkaisija 2,5 µm.

## 2.3 Syklonit

Syklonit ovat kartion mallisia tai lieriömäisiä laitteita (kuva 4), joissa kerätty aerosoli tulee sisään tangentin suuntaisesti, pyörii useaan kertaan keskiakselin ympäri ja poistuu pystysuorasti keskiakselin yläosassa olevan aukon kautta.<sup>19</sup> Hiukkaset liikkuvat seinälle keskipakoisvoiman siirtäminä. Nestemäiset hiukkaset liimautuvat seinämään, kun taas kiinteät hiukkaset laskeutuvat syklonin pohjalla olevaan keräysastiaan.



Kuva 4. Käänteisen ilmavirran sykloni. Kuvassa sisääntuloaukon korkeus  $a$ , sen leveys  $b$ , kaasu-poistoaukon halkaisija  $D_e$ , poistoputken pituus  $S$ , sylinterinkorkeus  $h$ , sen halkaisija  $D$ , syklonin korkeus  $H$  ja pölynpoistoaukon halkaisija  $B$ .<sup>20</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Hiukkasten keräys syklonilla on ensisijaisesti inertia-prosessi, jota vaikeuttaa syklonin sisäisen ilmavirran turbulenssi.<sup>21</sup> Sisään tuleva ilma kulkee kiertäen alas pitkin syklonin seinämää, vaihtaa suuntaa, ja virtaa ylöspäin syklonin keskilinjaa pitkin kohti ulostuloaukkoa. Tällöin osa ilman hiukkasista osuu syklonin seinään tai putoaa pölynkeräimeen. Syklonin keräystehokkuus riippuu useista parametreista, kuten ilman virtausnopeudesta ja hiukkasten aerodynaamisesta massamediaanihalkaisijasta. Pyöreälle hiukkaselle aerodynaaminen massamediaanihalkaisija on yksinkertaisesti hiukkasen tiheyden neliöjuuri kertaa sen massamediaanihalkaisija. Suurimmalle osalle inertia-keräimistä riippuvuus hiukkasen tiheydestä on tärkeä ominaisuus.

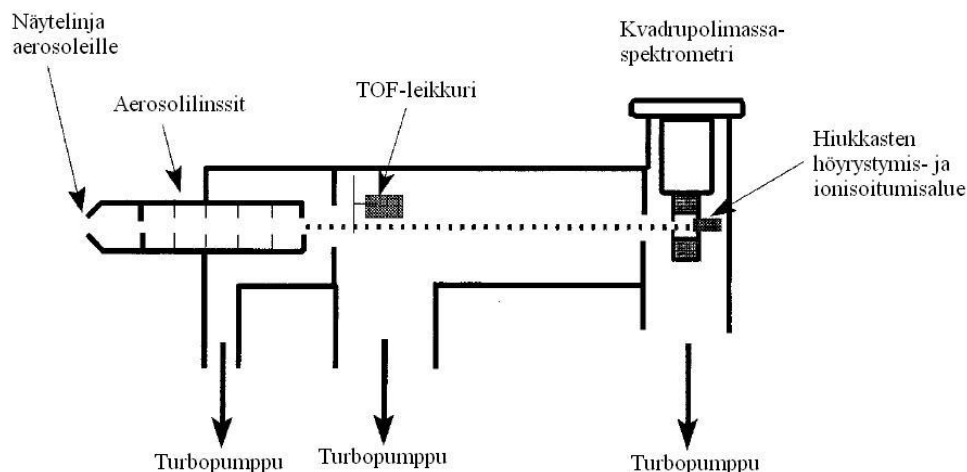
Syklonin sisäistä aerodynamiikkaa kuvaillaan usein kaksinkertaiseksi pyörteeksi alhaisen paineen ja suuren turbulenssin sisäisellä pyörteellä.<sup>21</sup> Syklonin seinämää lähellä olevan pyörteen arvioidaan olevan laminaarinen, vaikka se usein on jossain määrin turbulenttinen. Kahden pyörteen välissä on siirtymäraja, jossa pysty- ja vaakanopeudet ovat nolla. Raja on tärkeä, sillä se mahdollistaa massan siirtymisen turbulenttien pyörteiden välillä.

Sykloneihin ei vaikuta hiukkasten ponnahtelu tai uudelleen kulkeutuminen.<sup>19</sup> Ne keräävät tehokkaasti sekä märät että kuivat hiukkaset ilman öljy- tai rasvapäällysteistä alustaa. Syklonit voivat olla edullisia sekä helppoja huoltaa ja käyttää. Toisin kuin impaktoreita, sykloneita ei voi luotettavasti suunnitella minkään teorian perusteella, vaan niiden suorituskyky on määritettävä kokeellisesti. Syklonit ovat yleensä myös kömpelömpiä kuin impaktorit. Niillä on kuitenkin yleensä impaktoreita paljon suurempi kuormituskapasiteetti, sillä niillä on suurempi keräysalue ja suppilon tarjoama säiliö.<sup>9</sup>

## **2.4 Aerosolimassaspektrometri**

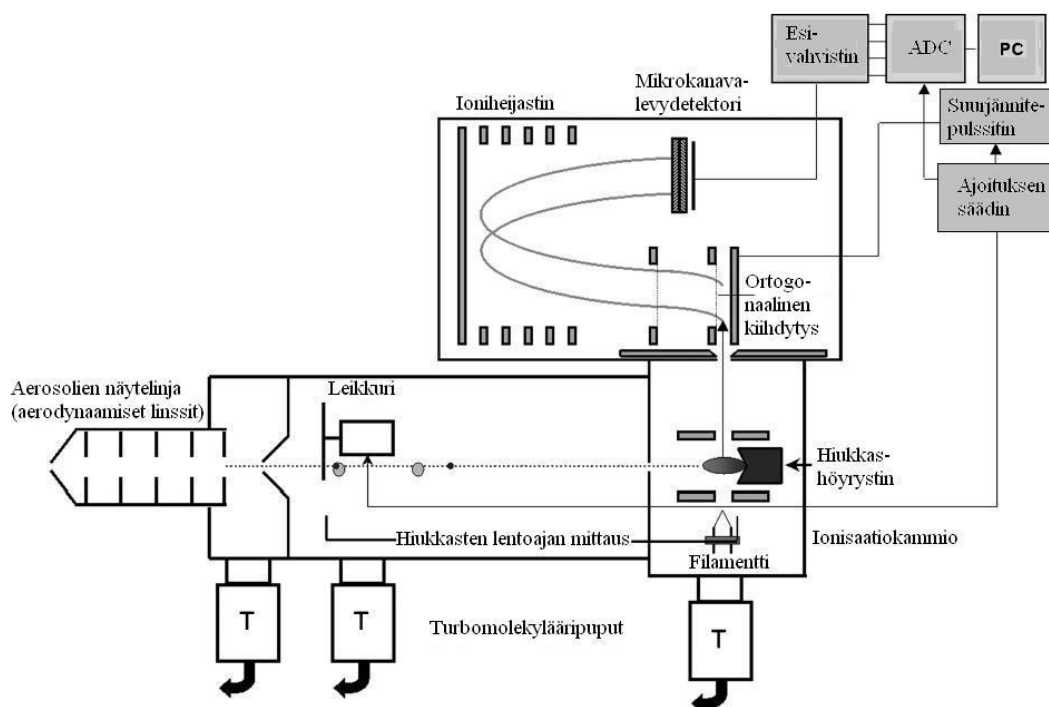
### 2.4.1 Toiminta

Perinteisissä hiukkastenkeräysmenetelmissä kerätään paljon hiukkasia pitkältä aikaväliltä, ja niiden keskimääräinen kemiallinen koostumus määritetään. Jayne *et al.*<sup>10</sup> kehittivät aerosolimassaspektrometrin (AMS), koska oli tarve laitteistolle, joka reaaliaikaisesti määrittä aerosolien koon, massan ja kemiallisen koostumuksen. Tällöin myös erikokoisten hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta saatiin tietoa. Kaavio laitteistosta on esitetty kuvassa 5. AMS koostuu kolmesta kammiosta, joista ensimmäinen kerää hiukkaset, toinen luokittelee ne koon mukaan ja kolmas toimii detektorina. Kammiot on erotettu toisistaan kriittisten aukkojen avulla. Jokaisella kammiolla on oma vakuumpumppunsa.



Kuva 5. Aerosolimassaspektrometri (AMS). Aerosolilinsit keskittävät hiukkaset kapeaksi aerosolisuihkuksi. Samalla hiukkaset siirtyvät normaali-ilmanpaineesta vakuumiin. Lentoaikakammiossa (TOF) hiukkaset erottuvat kokonsa mukaisesti. Lopuksi kvadrupolimassaspektrometrin avulla saadaan määritettyä hiukkasten kemiallinen koostumus.<sup>10</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Drewnick *et al.*<sup>22</sup> kehittivät AMS:n edelleen lentoaika-aerosolimassaspektrometriksi (TOF-AMS, kuva 6). TOF-AMS eroaa alkuperäisestä AMS:sta (jatkossa Q-AMS) siten, että siihen on lisätty ortogonaalisesti kiihdytettävä lentoaika-analysaattori. Molemmissa laitteissa hiukkaset muodostavat näytelinjassa ohuen säteen, jonka leikkuri katkaisee. Tällöin saadaan määritettyä hiukkasten lentoaika. Myös ionisaatiokammio on molemmissa laitteissa vastaavanlainen. Ionisaatiokammion sisällä on höyrystin, jonka lämpötila normaalimoodissa on 600 °C. Höyrystintä pystytään kuitenkin käyttämään lämpötilavälillä 250 – 1000 °C. Hiukkasfaasista kaasufaasiin muuntuneet yhdisteet ionisoidaan volframi-hehkulangasta tulleilla 70 eV:n elektroneilla. Q-AMS:ssa ionit jatkavat suoraan kvadrupolimassaspektrometrin analysoitavaksi, mutta TOF-AMS:ssa ioneihin syötetään suurjännitepulssi, joka saa ne kiihtymään. Tällöin erimassaiset ionit päätyvät eri aikoina mikrokanavalevydetektorille.



Kuva 6. Lentoaika-aerosolimassaspektrometri. Esivahvistin vahvistaa mikrokanava-levydetektorilta tulleen signaalin, joka muuntuu analogisesta digitaaliseksi muuntokortin avulla (ADC). Lopulta data päätyy tietokoneelle (PC).<sup>22</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

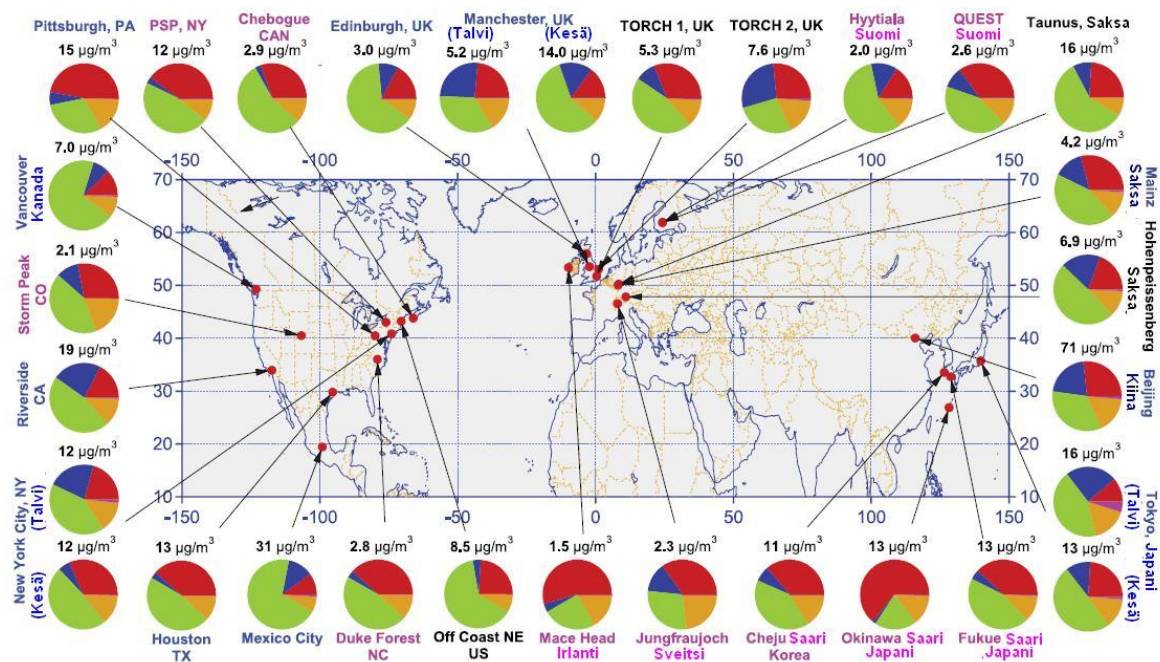
Q-AMS:lla tai TOF-AMS:lla ei voida normaalimoodissa määrittää yli 600 °C:ssa haihtuvia hiukkasyhdisteitä, kuten merisuolaa, maaperän pölyä tai alkuainehiiltä.<sup>10, 22, 23</sup> Myös AMS:n kvantitointikyky kaipaa parannusta.<sup>24</sup> Monimutkaisten massaspektrien – erityisesti orgaanisten yhdisteiden – tulkinta on hankalaa, sillä yhdisteiden suuri pirstoutuminen vähentää eroja niiden spektreissä.<sup>24</sup> Aerosolimassaspektrometrit ovat myös kalliita.

#### 2.4.2 Sovelluksia

Zhang ryhmään<sup>25</sup> analysoi 37 kampanjan aineistot usean komponentin analyysi - tekniikalla (MCA). Kampanjoista analysoitiin kustakin viikon aineistot. Kampanja-alueista 11 oli kaupunkialueella, viisi oli alle 100 mailin päässä pääkaupungista myötätuulen suuntaan ja 11 oli maaseudulla. Kaikki mittaukset tehtiin maantasolla pohjoisella pallonpuoliskolla. Kampanjoissa mitattiin hiukkasia, joiden halkaisija oli pienempi kuin 1 µm (PM<sub>1</sub>). Kuvaan 7 on koottu AMS-aineistojen tulokset eri kampanjajätkoissa. MCA-menetelmä derivoi useita komponentteja, jotka osoittivat massaspektreissään eri

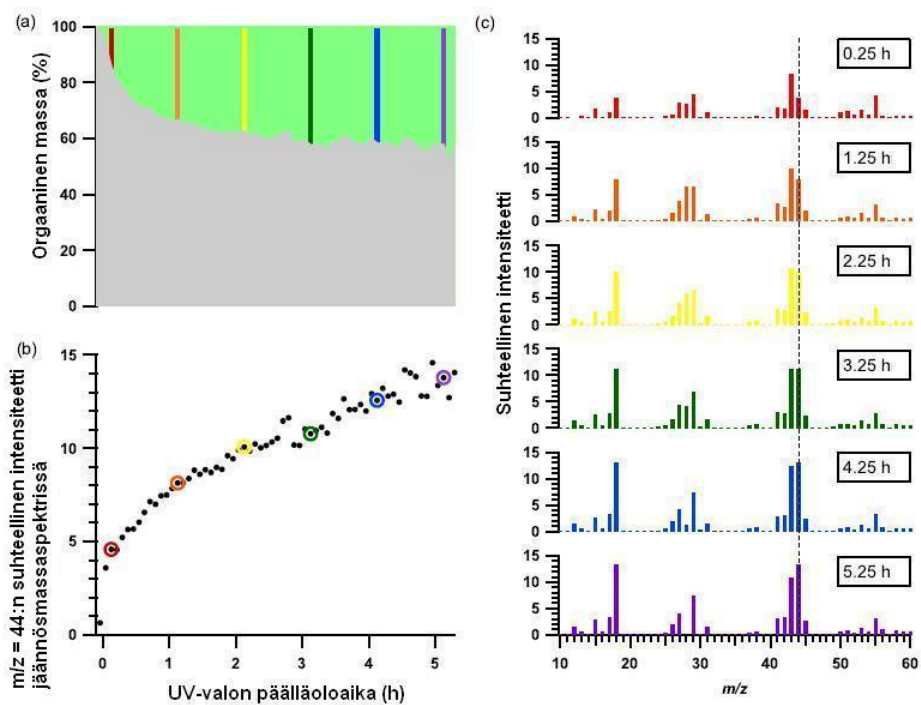
fragmentoitumiskuvioita sekä hapen ja hiilen suhteita. Myös hapettuneiden orgaanisten aerosolien komponentteja saatiin derivoitua. Tekniikan avulla orgaaniset aerosolit saatiin jaettua hiilivedyn kaltaisiin ja hapettuneisiin. Ryhmä totesi, että suurin osa orgaanisista aerosoleista oli hapettuneita: kaupunkialueella 64 %, alle 100 mailin päässä pääkaupungista 83 % ja maaseudulla 95 %.

Kuvasta 7 nähdään, että orgaaniset aerosolit dominoivat suurimmassa osissa mittauspaiikkoja. Vain kolmessa paikassa (Pittsburgh, Mace Head ja Okiwana-saari) sulfaattihiukkasia on enemmän. Kuvasta nähdään myös, että saasteisimmissa suurkaupungeissa Pekingissä ja Mexico Cityssä on suurimmat hiukkaspitoisuudet. Niissä ja muissa kaupungeissa sekä niiden lähistöllä orgaaniset hiukkaset ovat todennäköisesti seurausta ihmisten toiminnasta, kuten liikenteestä. Syrjäseuduilla sen sijaan esimerkiksi metsät emittoivat orgaanisia yhdisteitä, jotka myöhemmin nukleoituvat hiukkasiksi.



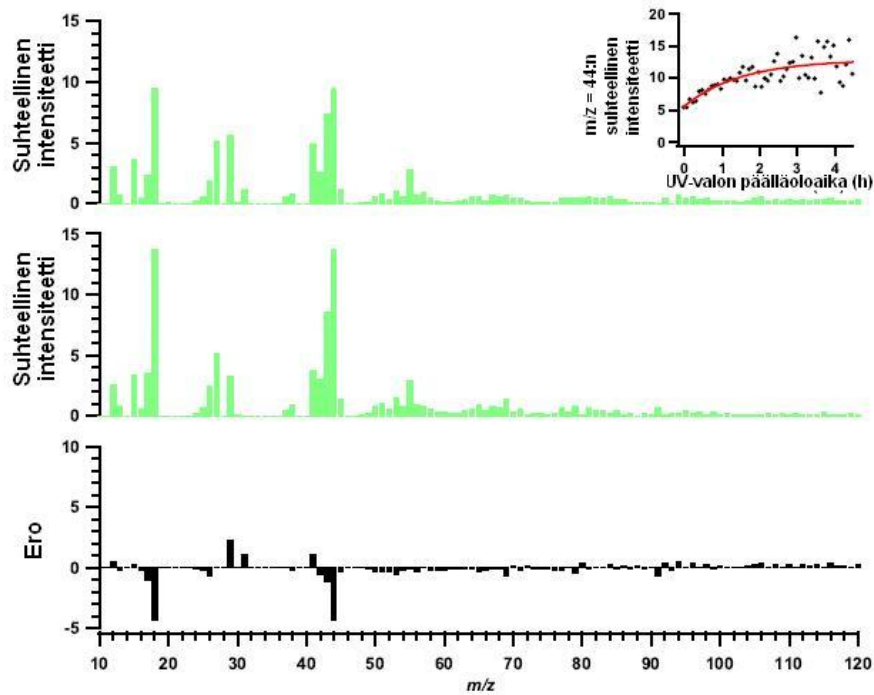
Kuva 7. Analysoitujen AMS-aineistojen sijainnit ja tulokset. Värät paikkojen nimissä merkitsevät näytteenottoaikan tyyppiä: kaupunkialueet (sininen), alle 100 mailin etäisyys pääkaupungista, mittaus myötätuulesta (musta) ja maalaisympäristö (lila). Ympyrädiagrammit esittävät keskimääräisen tulta kestävämmien PM<sub>1</sub>-hiukkasten massapitoisuuden ja kemiallisen koostumuksen: orgaaniset yhdisteet (vihreä), sulfaatti (punainen), nitraatti (sininen), ammonium (oranssi) ja kloridi (lila).<sup>25</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Sage *et al.*<sup>26</sup> tutkivat Q-AMS:n avulla UV-säteilytettyjen diesel-höyryjen vaikutusta sekundääristen orgaanisten aerosolien (SOA) muodostumiseen. Tutkimus tehtiin laboratoriossa käyttäen 10 m<sup>3</sup> kokoista teflon-kammiota. Kammio oli täytetty puhtaalla ilmalla ja sinne syötettiin diesel-höyryjä. UV-säteily käynnistettiin ja muodostuvien hiukkasten kehitystä seurattiin Q-AMS:lla useiden tuntien ajan. Ryhmä käytti kahta tekniikkaa hajottamaan koko orgaanisen AMS-datan hapettuneeseen ja pelkistyneeseen osuuteen. Toisessa menetelmässä ryhmä oletti, että primääristen hiukkasten kemiallinen koostumus pysyy vakiona koko kokeen ajan. Oletuksen avulla he saivat määritettyä jäännösmassaspekttrin eli muodostuneiden hiukkasten osuuden massaspektreissä. Toinen menetelmä oli Qi Zhangin vapaa CPCA-koodi vuodelta 2005. Kuvassa 8 on jäännösmenetelmällä saatuja, kokeen aikana muodostuneiden hiukkasten spektrejä kokeen eri hetkillä sekä hiukkasten osuudet kokonaishiukkasmäärästä. Hiukkasten hapettumistasoa mitattiin m/z-arvon 44 (ioni CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) avulla.



Kuva 8. (a) Orgaanisen signaalin jako jäännösmassaspektriin (vihreä) ja primääriseen (harmaa). Värillisten palkkien kohdalta jäännösmassaspektrit on esitetty oikealla. (b) m/z 44:ssä esiintyvän jäännösmassaspekttrin prosenttiosuus. Värillisten ympyröiden kohdalta massaspektrit on esitetty oikealla. (c) Jäännösmassaspektrien muutokset ajan kuluessa 0,25 tuntia UV-valon sytyttämisestä (punainen, ylimpänä) aina 5,25 tuntiin saakka (lila, alimpana).<sup>26</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Kuvasta 8a nähdään, että jäännösmassaspektrin osuus kasvaa kokeen edetessä. Kuvasta 8b nähdään, että hiukkasten hapettumisosuus kasvaa. Kokeen aikana siis muodostui SOA-hiukkasia, jotka olivat hyvin hapettuneita muutaman tunnin päästä. Ryhmä vertasi jäännösmassaspektrejä CPCA-menetelmällä saatuihin spektreihin, ja totesi niiden vastaavan toisiaan kvalitatiivisesti.<sup>26</sup> He vertasivat myös kokeen lopullista massaspekttriä ympäröivästä ilmasta otettuun, ja niiden todettiin olevan samankaltaisia (kuva 9). Tästä ryhmä päätteli, että tekemällään kokeella he saivat hyvin mallinnettua ilmakehän hiukkasia.



Kuva 9. Ympäröivässä ilmassa ja laboratoriossa mitattujen massaspektrien vertailu. Ylempi vihreä spektri on laboratoriossa mitattu ja alempi ulkoilmassa. Musta spektri on vihreiden erotus. Ylimmässä osassa on myös  $m/z = 44$ :n suhteellisen intensiteetin kasvu (mustat pisteet) ja eksponentiaalinen sovitus (punainen viiva).<sup>26</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.



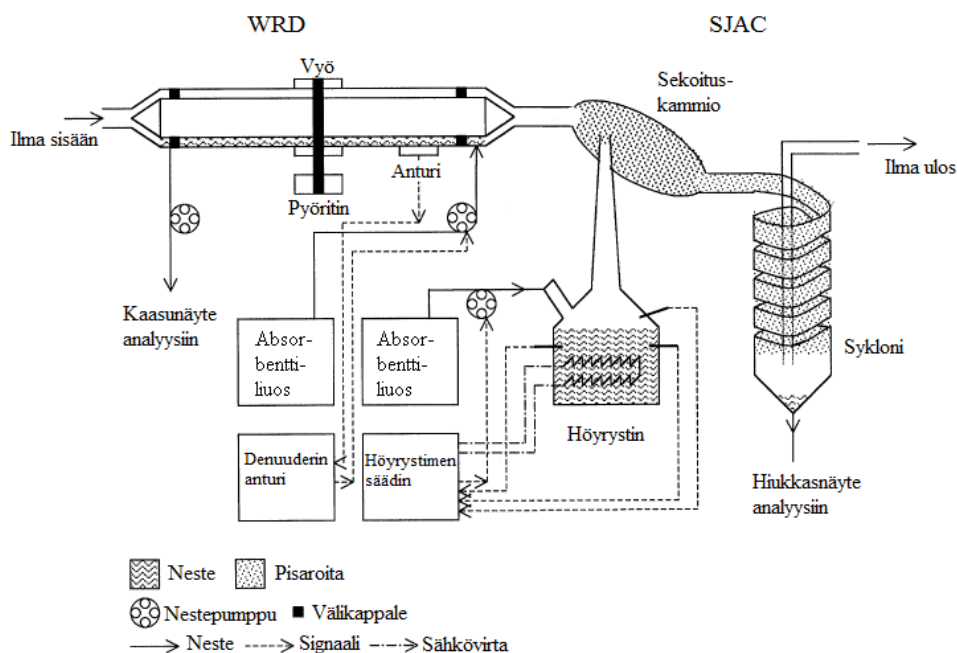
## 2.3 Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille

Analyysilaitteistolla ilman aerosoleille ja kaasuille (MARGA) määritetään ilman epäorgaanisten kaasujen (HCl, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) sekä PM<sub>10</sub>- ja PM<sub>2,5</sub>-hiukkasissa olevien epäorgaanisten ionien (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pitoisuuksia.<sup>27</sup> MARGA-laitteisto koostuu näytteenotto- ja detektointiosista. Näytteenotto-osassa on pyörivä märkädenuuderi (WRD) ja höyrystyskammio (SJAC), sekä kylmäloukku. Detektointiosa sisältää ruiskut (tilavuus 25 ml), jotka imevät näytteet denuudereista ja SJAC:eistä. Ruiskuista näyteliokset kulkeutuvat ionikromatografian (IC) analysoitavaksi vuorotellen. Matkalla analyysiin näyteliokseen sekoittuu sisäinen standardi (LiBr). Anionit ja kationit erottuvat omilla kolonneillaan, ja lopuksi ne detektoidaan johtokykydetektoreilla. MARGA on täysin automaattinen laitteisto. Se ottaa näytettä tunnin ja analysoi sitä seuraavan tunnin; ruiskuparit keräävät näytettä ja syöttävät sitä analyysiin vuorotellen. Tunnissa MARGA ehtii imeä kuutiometrin ilmaa.

### 2.3.1 Pyörivä märkädenuuderi ja höyrystyskammio

Kuva 10 esittää WRD:n ja SJAC:n muodostaman systeemin. Denuuderi pyörii 30 kierrosta minuutissa, ja kerää adsorbenttiliuokseen kaasut.<sup>28</sup> Denuuderissa on sisäkkäin kaksi lasiputkea, joiden välissä on adsorbenttiliuosta. Pyöräily takaa sen, että nestekalvo uusiutuu koko ajan ulomman putken sisäpinnassa ja sisemmän putken ulkopinnassa. Systeemin läpi kulkee niin suuri ilmavirtaus, etteivät hiukkaset ehdi liueta denuuderin adsorbenttiliuokseen, ennen kuin ne ovat jo kulkeutuneet sen läpi. Tämä johtuu siitä, että hiukkasten diffundoituminen on paljon hitaampaa kuin kaasujen.<sup>29</sup>

Denuuderin läpi kulkeutuneet hiukkaset päätyvät SJAC:n sekoituskammioon, jossa ne nopeasti sekoittuvat kammiossa olevan vesihöyryn kanssa.<sup>13,30</sup> Koska ilmavirtaus on viileä ja sekoituskammion höyry kuumaa, tuloksena on ylikyllästystila. Tällöin vesihöyry alkaa tiivistyä nopeasti ilmavirtauksen mukana tulleiden hiukkasten pinnoille, ja ne alkavat kasvaa pisaroiksi. Pisarot tippuvat syklonin läpi, josta ne kerätään analyysiin.

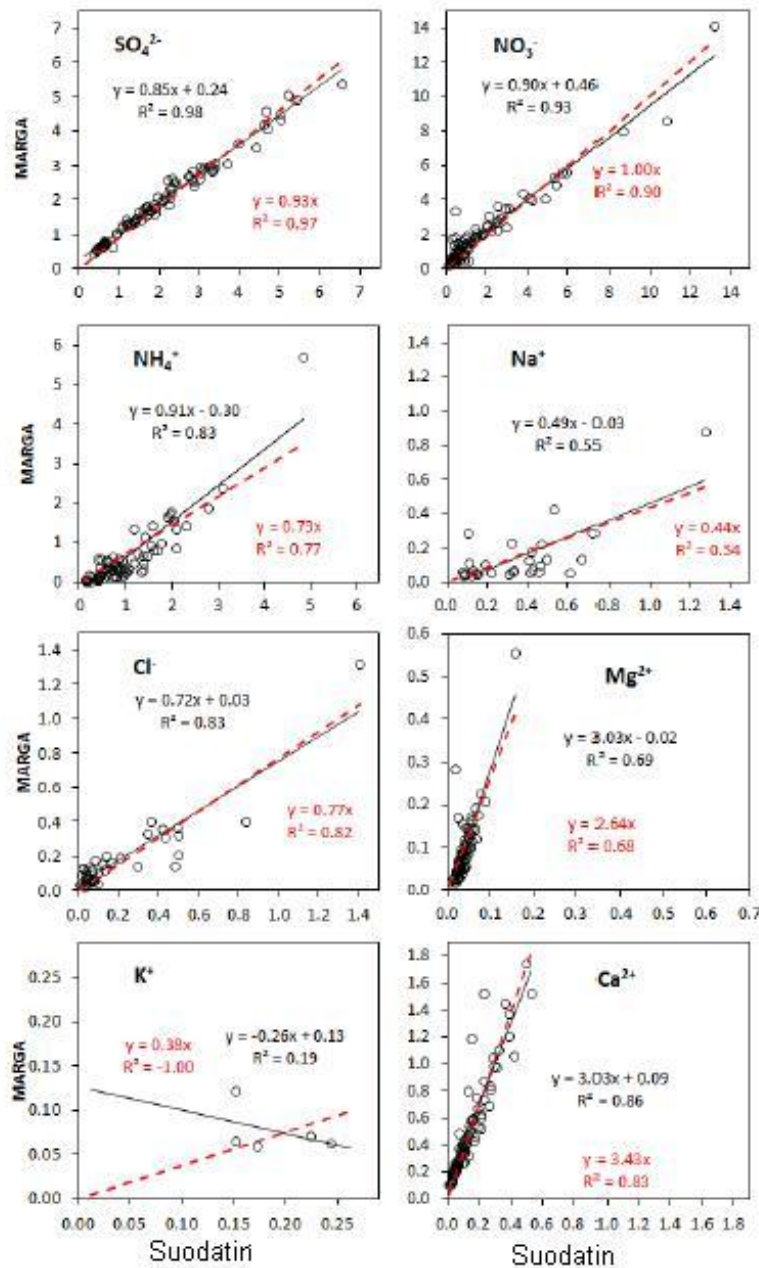


Kuva 10. Rakennekaavio pyörivästä märkätenuuderista (WRD) ja höyrysuihkuhiukkaskeräimestä (SJAC).<sup>30</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

MARGA integroi kromatogrammit itsenäisesti ja laskee analyysitulokset omalla ohjelmallaan sisäisen standardin pitoisuuden avulla. Tämä on toisaalta etu, sillä päivässä tulee 192 kromatogrammia. Toisaalta se on haitta, sillä joskus ohjelma esimerkiksi ei tunnista pientä ammoniumpiikkiä. Tällöin ohjelma integroi ammoniakkipiikin kiinni viereiseen natriumpiikkiin, jolloin tulokset vääristyvät. MARGA myös vaatii paljon liuoksia toimiaksensa. Se kuluttaa noin 60 litraa viikossa erilaisia liuoksia (absorbentti-, standardi- ja regenerointiliuokset sekä kationi- ja anionieluenteit).

### 2.3.2 Sovelluksia

Makkonen *et al.*<sup>31</sup> mittasivat MARGA:lla kaupunkialueella epäorgaanisten kaasujen ja hiukkaskomponenttien pitoisuuksia. Ryhmä vertasi tuloksia 24 tunnin Teflon-suodattimille otettuihin näytteisiin. Kuvassa 11 on vertailtu MARGA:lla ja suodattimilla mitattujen PM<sub>10</sub>-hiukkasyhdisteiden pitoisuuksia toisiinsa.



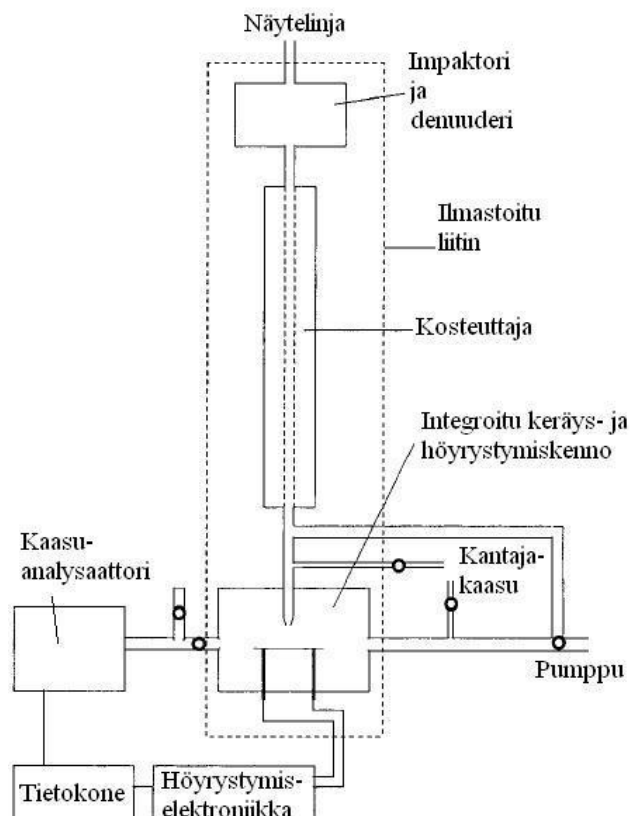
Kuva 11. MARGA-tulokset verrattuna suodatintuloksiin. Musta viiva on lineaarinen suoran sovitus. Punainen katkoviiva on lineaarinen suoran sovitus, joka on pakotettu kulkemaan origon kautta.<sup>31</sup>Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Kuvasta 11 nähdään, että sulfaatti- ja nitraatti-ionit vastaavat toisiaan hyvin MARGA- ja suodatinmittauksissa. Ammonium-, kloridi- ja kalsium-ionit taas korreloivat kohtalaisesti. Natrium- ja magnesium-ionit eivät korreloi kovin hyvin, ja kalium-ionin tulokset eivät vastaa toisiaan lainkaan. Mitattaessa MARGA:lla saattavat pienet Natriumionit joskus integroitua suurten ammonium-ionien kanssa ja päinvastoin, mikä vaikuttaa molemmista yhdisteistä saatuihin MARGA-tuloksiin. Kalium-tuloksia sen sijaan ei ollut paljoa, joten

korrelaation puute selittyy sillä. MARGA-laitteiston kationimittausten ongelmia on saatu myöhemmin ratkottua konsentrintikolonnin avulla, mutta lisää tutkimuksia tarvitaan.<sup>31</sup>

## 2.4 Monitorit

Monitoreita on kehitetty esimerkiksi hiukkasperäisen nitraatin ja sulfaatin määrittämiseen.<sup>11, 32</sup> Stolzenburg *et al.*<sup>11</sup> kehittivät nitraattimonitorin (kuva 12), joka automaattisesti monitoroi hiukkasten nitraatteja 10 minuutin resoluutiolla. Hiukkasten keräys ja analysointi oli yhdistetty yhteen kennoon, mikä mahdollisti laitteen automaation. Myöhemmin Drewnick *et al.*<sup>32</sup> käyttivät vastaavaa monitoria hiukkasten sulfaatin monitoroimiseen.

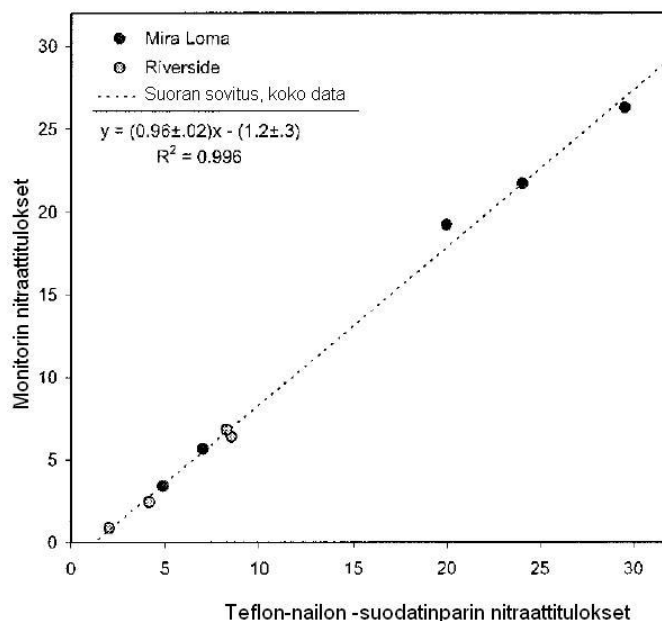


Kuva 12. Kaavakuva nitraattimonitorista.<sup>11</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Hiukkaset kerättiin kosteutetun törmäysprosessin avulla.<sup>11</sup> Laitteiston ollessa näytteenottotilassa pumpun ja kennon välinen venttiili oli auki. Sen sijaan venttiilit kennon ja NO<sub>x</sub>-analysointilaitteen sekä kennon ja typpilähteen välillä olivat suljettuja. Hiukkaspitoinen ympäröivä ilma vedettiin impaktorin, denuuderin ja kosteutustajan läpi integroituun keräys- ja höyrystymiskennoon virtausnopeudella 1 l/min. Kosteuttaja kasvatti suhteellisen kosteuden 70 – 99 %, riippuen lämpötilasta ja näytelinjan kosteudesta. Kennon painetta säädeltiin myötävirtaventtiilillä puoleen ilmanpaineesta, jotta saatiin aikaiseksi juuri sopivan kriittinen virtaus. Kostuneet hiukkaset kerättiin törmäysten avulla pienelle alueelle kennon sisään asennetulle metallinauhalle. Tämän jälkeen ne analysoitiin nopean höyrystymisen avulla.

Keräyksen jälkeen laitteisto siirtyi analyysitilaan.<sup>11</sup> Kennon ja pumpun välinen venttiili kääntyi ohjaamaan näytevirtauksen kennon ohitse ja venttiilit typpilähteeseen ja NO<sub>x</sub>-analysointilaitteeseen avautuivat. Typpi siirtyi kennoon pumppuportin kautta kaasuanalysointilaitteen vaatimalla virtausnopeudella (hieman alle 0,6 l/min). Tasapaino saavutettiin yläpuolella olevan näyteaukon kautta, jonne syötettiin tyypeä pieni ylimäärä. Huuhtelun jälkeen hiukkaslaskeuma höyrystettiin paikallaan metallinauhan nopealla resistiivisellä kuumennuksella. Kehittyneet höyryt siirrettiin typpivirtauksen avulla NO<sub>x</sub>-analysointilaitteeseen. Kaasut ohittivat molybdeenimuuntimen, jonka avulla NO<sub>2</sub> ja muut typpioksidit pelkistyivät typpimonoksidiksi ennen detektointia. Tulokseksi saadusta NO<sub>x</sub>-konsentraatiopiikistä saatiin määritettyä kerätyn nitraatin massa. Metallinauha kuumennettiin uudestaan, jotta kaikki hiukkaset olivat varmasti poistuneet. Koko analyysi kesti 90 sekuntia, jonka jälkeen systeemi palasi näytteenottotilaan.

Stolzenburg ryhmään<sup>11</sup> vertasi monitorista saatuja tuloksia 24 tunnin Teflon-nailon -suodatinparien tuloksiin. Nailonsuodatin keräsi näytteenotossa höyrystyneet, alun perin hiukkasperäiset nitraatit. Siihen kerääntyi myös kaasumainen nitraatti, joka ei ollut poistunut näytelinjassa ilmasta. Monitori- ja suodatinnäytteet otettiin kahdessa kaupungissa (Mira Loma ja Riverside). Teflon-nailon -suodatinparien tuloksia pidettiin PM<sub>2,5</sub>-pitoisuuksien ylärajana. Kuvasta 13 nähdään, että monitorin tulokset korreloivat suodatintulosten kanssa hyvin.



Kuva 13. Monitorin nitraattitulokset verrattuna suodatinparilla saatuihin tuloksiin.<sup>11</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

### 3. Hiukkanen nesteeseen -keräin

#### 3.1 Kehitys

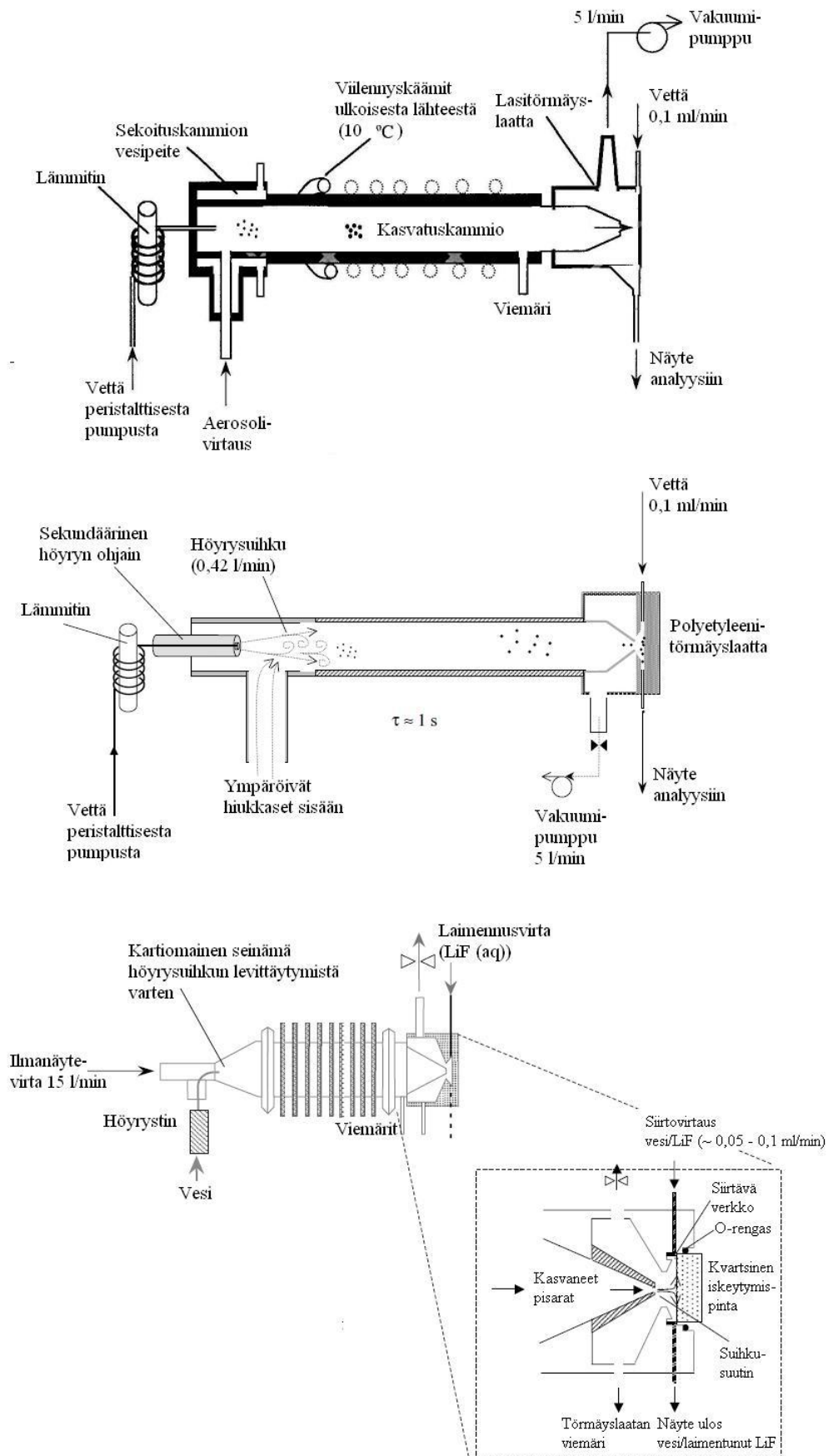
Weber *et al.*<sup>12</sup> kehittivät hiukkanen nesteeseen -keräimen (PILS). Perinteisesti hiukkasten kemiallista koostumusta on määritetty keräämällä näytteet suodattimelle ja analysoimalla ne myöhemmin laboratoriossa. Se on kuitenkin työläs ja aikaa vievä tapa, jossa pelkästään näytteenotto kestää monta tuntia, jopa vuorokauden. Myös massaspektrometriisiä menetelmiä on kehitetty, mutta ne ovat usein kalliita ja monimutkaisia. MS-laitteistot ovat myös suuria. PILS kehitettiin tähän tarpeeseen. Sen avulla saadaan nopeasti mitattua hiukkasten ionisia komponentteja, ja se on yksinkertainen sekä lujatekoinen.

PILS-laitteistoon (kuva 14a) imettiin pumpun avulla ilmavirta (5 l/min).<sup>12</sup> Ennen varsinaista laitteistoa oli kaksi denuuderia, joista toinen oli päällystetty sitruunahapolla ja toinen kalsiumkarbonaatilla. Ne poistivat ilmavirrasta hiukkanalyysia häiritseviä kaasuja, ensisijaisesti ammoniakkia, rikkidioksidia ja typpihappoa. Sekoituskammiossa viileä ilmavirta sekoittui adiabaattisesti kuuman, kylmään vesihöyryn kanssa, jolloin kammioon syntyi ylikyllästymistila. Vesihöyry tiivistyi hiukkasten pinnoille, jolloin ne

kasvoivat pisaroiksi. Ilmavirtauksen lämpötila pidettiin vesipeitteen avulla lähellä ympäröivää lämpötilaa, jottei syntyisi haihtumisesta johtuvaa näytehävikkiä. Ilmavirtaus kulki nopeasti kasvatuskammion läpi, jonka seinämät oli viilennetty n. 10 °C:seen. Viileä seinä piti yllä ylikyllästymistilaa, joka oli tärkeä hiukkasten kasvulle. Myös ylimääräinen vesihöyry tiivistyi seinämällä, ja valui pois tyhjennysaukosta. Monikanavainen peristalttinen pumppu piti huolta PILS-laitteiston nestevirtauksista.

Hiukkassuihku ohjattiin suuttimen avulla kohti pystysuoraa lasiseinämää.<sup>12</sup> Seinämältä hiukkasista muodostuneet pisarat valuiivat vesivirran mukana törmäyslaatan pohjalle. Sieltä näyte pumpattiin kahteen ionikromatografian (IC) näytesilmukkaan (150 µl), jonka jälkeen se injektointiin kahteen IC-kolonneihin. Koska pumppausnopeus törmäyslaatan pohjalta oli suurempi kuin sinne valuvan nesteen virtausnopeus, poistettiin näytteestä ilmakuplat ennen IC:tä.

Orsini ryhmineen<sup>33</sup> teki parannuksia PILS-laitteistoon (kuvat 14b ja c). Merkittävin parannus oli näytteenottovirtauksen kasvatus (15 - 17 l/min). Törmäyslaatan materiaali vaihtui lasista polyetyleenin kautta kvartsiin. Kvartsi on helposti kostutettavissa, siitä voi nähdä törmänneet pisarat ja sen Na<sup>+</sup> -tausta on pienempi kuin tavallisessa silikalasissa. Vesivirtaan, joka siirtää näytteen törmäyslaatalta analyysiin, lisättiin litiumfluoridia (LiF), jotta saataisiin määritettyä törmäyslaatalle tiivistyneen, näytettä laimentavan vesihöyryn määrä. Kuvassa 14 on esitetty PILS-laitteiston vaiheet.

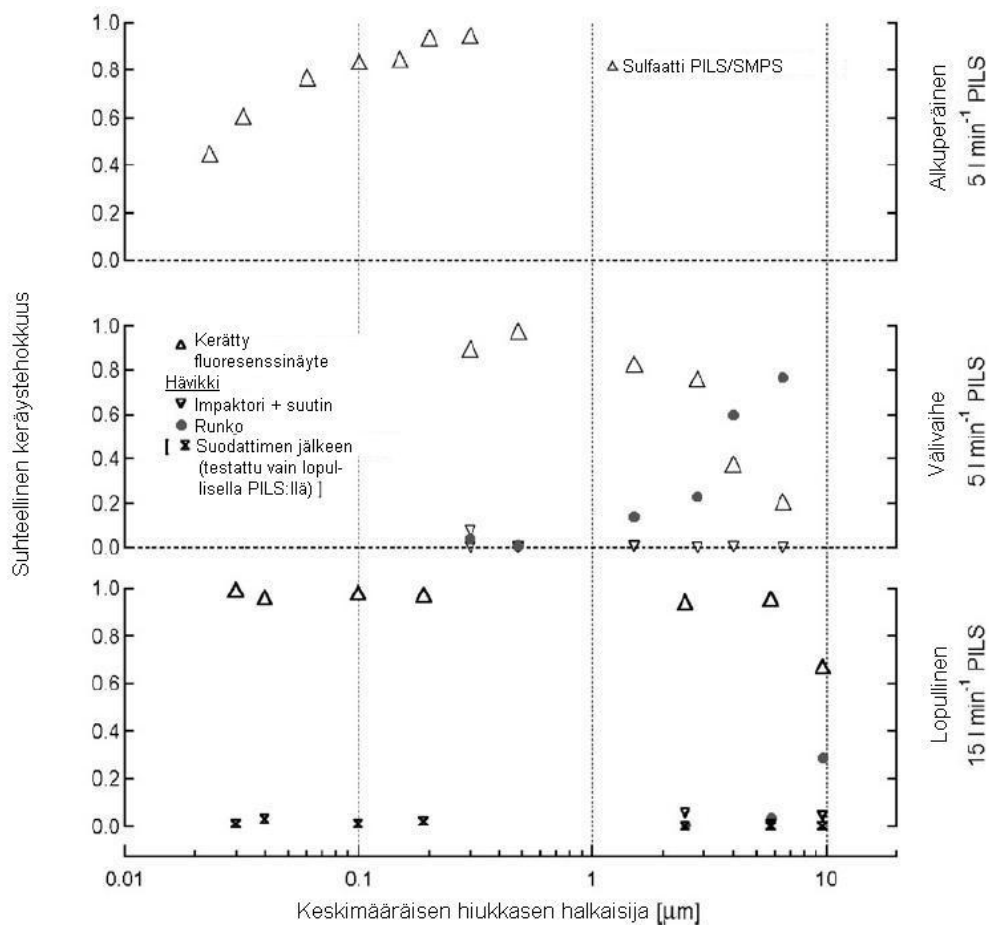


Kuva 14. a) Alkuperäinen PILS<sup>12</sup>, b) Välivaihe<sup>33</sup>, c) Lopullinen PILS<sup>33</sup>. Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.



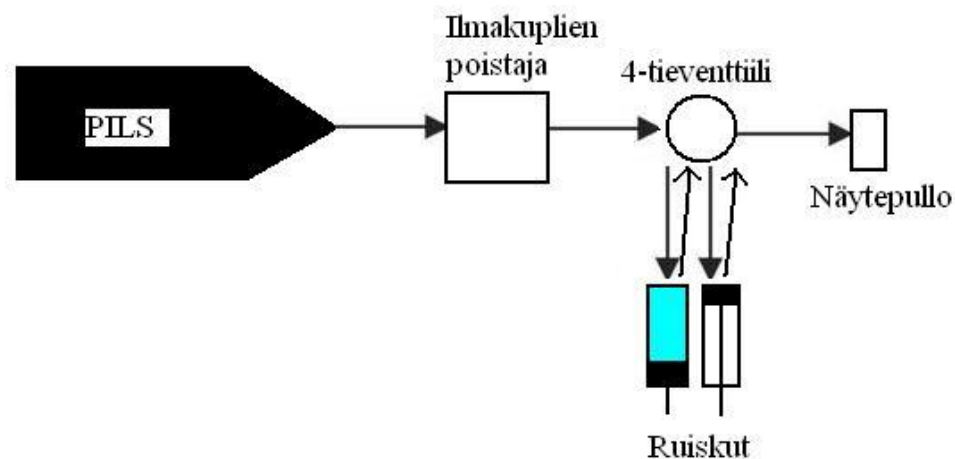
Weber ryhmineen<sup>12</sup> testasi alkuperäisen PILS-laitteiston hiukkasten keräystehokkuutta. Hiukkasia tuotettiin laboratoriossa, ja ne mitattiin PILS-laitteistolla sekä yhtäaikaaisesti skannattiin pyyhkäisyliikkuvuusanalysointilaitteella (SMPS). Tulokseksi saatiin, että 80 % kaikista halkaisijaltaan yli 50 nm:n hiukkasista saatiin kerättyä, ja enimmillään hiukkasten keräystehokkuus oli 94 % (kuva 15). Hiukkasten halkaisijoiden laskiessa alle 50 nm:n keräystehokkuus kuitenkin laski nopeasti.

Myös välimuotoisen ja lopullisen PILS:n hiukkasten keräystehokkuudet testattiin.<sup>33</sup> Laboratoriossa tuotetut hiukkaset kerättiin PILS:llä ja näytteen fluoresenssi mitattiin. Kuvaan 15 on koottu kaikkien PILS-laitteiden keräystehokkuudet. Siitä nähdään, että lopullinen PILS sai kerättyä tehokkaimmin myös pieniä hiukkasia ja että sen näytteissä oli hyvin vähän hävikkä.



Kuva 15. Alkuperäisen, välimuotoisen ja lopullisen PILS-laitteiston hiukkasten keräystehokkuudet sekä hävikit.<sup>33</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

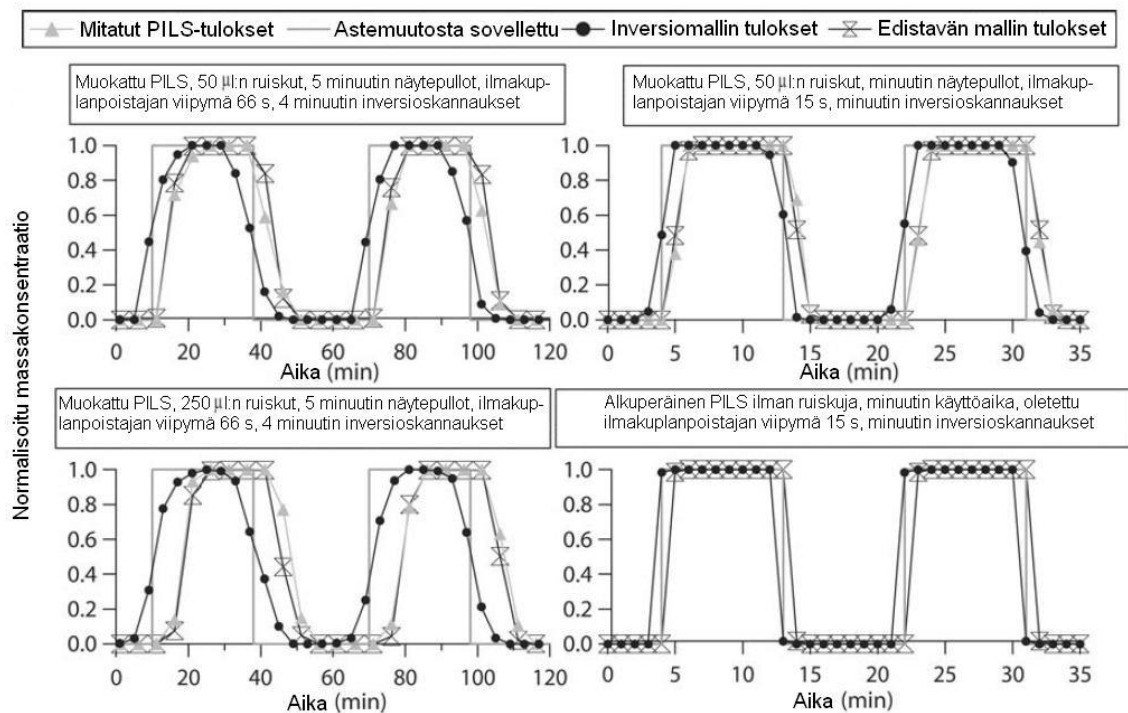
Sorooshian *et al.*<sup>34</sup> kehittivät PILS-laitteistoa siten, että törmäyslaatalta valuva näyteliuos meni ilmakuplien poiston jälkeen karusellissa olevaan näytepulloon (kuva 16). Ennen näytepulloa oli kaksi ruiskua, jotka toimivat ns. ”kättelytekniikalla”. Koko ajan toinen ruisku keräsi näyteliuosta ilmakuplien poiston jälkeen ja toinen syötti näyteliuosta näytepulloon. Näyte siirtyi pulloihin tietokoneella ohjatun injektioneulan avulla. Näytepullojen päällä oli kontaminaation vähentämiseksi septumikorkit. Sorooshianin ryhmän kehittämä näytteenottomenetelmä mahdollisti sen, ettei PILS:n aikaresoluutio ole rajoittunut mihinkään suoraliitettyyn analyysimenetelmään. Se on eduksi ilmatutkimuksille, sillä tällöin yksittäisestä nestenäytteestä voidaan tehdä monia analyttisiä kokeita. Myös pidempiä IC-analyysin gradienttiohjelmia voidaan käyttää, jolloin on helpompi löytää esimerkiksi orgaanisten yhdisteiden aiheuttamia piikkejä.



Kuva 16. Näyteliuoksen siirtyminen PILS:stä ilmakuplien poiston jälkeen ruiskujen kautta näytepulloon. 72 näytepulloa olivat pyörivässä näytekarusellissa. Kuva mukailtu lähteestä 34.

Ryhmä kehitti myös mallin PILS-näytteenotosta.<sup>34</sup> Malli otti huomioon sekoittumisesta, putkistosta, pisaroiden kasvusta, osittain haihtuvien yhdisteiden kaasuuntumisesta sekä ruiskujen ”kättelytekniikasta” aiheutuvat hävikit. PILS:iä käytettiin vuorotellen näytteenotto- ja nollasyklimoodeissa, jolloin tulosten massakonsentraatioihin aiheutui astemuutos (kuva 17). Edistävä malli simuloi muokatun PILS:n toiminnan 50 ja 250 µl:n ruiskuilla. Se simuloi myös alkuperäisen PILS:n toiminnan. Inversiomalliin syötettiin

astemuutostestien tulokset, jolloin saatiin laskettua aikaan suhteutetut massakonsentraatiot näytteeksi otetuissa aerosoleissa. Inversiomallin tarkoituksena oli ennustaa astemuutoksien aikana saavutetut suurimmat ja pienimmät massapitoisuudet. Tarkoitus oli myös pienentää siirtymäaika askelmuutoksen aikana yksinkertaistamalla sekoittuvuutta tehokkaasti. Inversiomallin tulokset esitettiin yhden tai neljän minuutin skannauksina. Ajat edustavat sähköisen liikkuvuusanalysoijan skannausaikoja. Tällä tavoin mallin ennustuksia voitiin vertailla sähköisen liikkuvuusanalysoijan massakonsentraatioihin tutkimuksissa, joissa tiedettiin hiukkastiheys. Neljän minuutin skannauksia vaadittiin kahdesta neljään stabiiliuden saavuttamiseksi, 50 µl:n ruiskuille vähemmän kuin 250 µl:n ruiskuille. Minuutin skannauksia vaadittiin kahdesta kolmeen 50 µl:n ruiskuille. Alkuperäisen PILS:n stabiloimiseen riitti yksi minuutin skannaus. Lopulta mallin avulla saatiin tarkasti ennustettua pitoisuuksia näytepulloissa.



Kuva 17. Muokatun PILS:n kokeellisten ja teoreettisten massakonsentraatioiden vertailua. Mallin ennustukset on esitetty myös alkuperäiselle PILS:lle, johon ei kuulu ruiskuja. Kaikki pitoisuudet on normalisoitu askelmuutoksessa sovelletun suurimman massakonsentraation mukaisesti.<sup>34</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

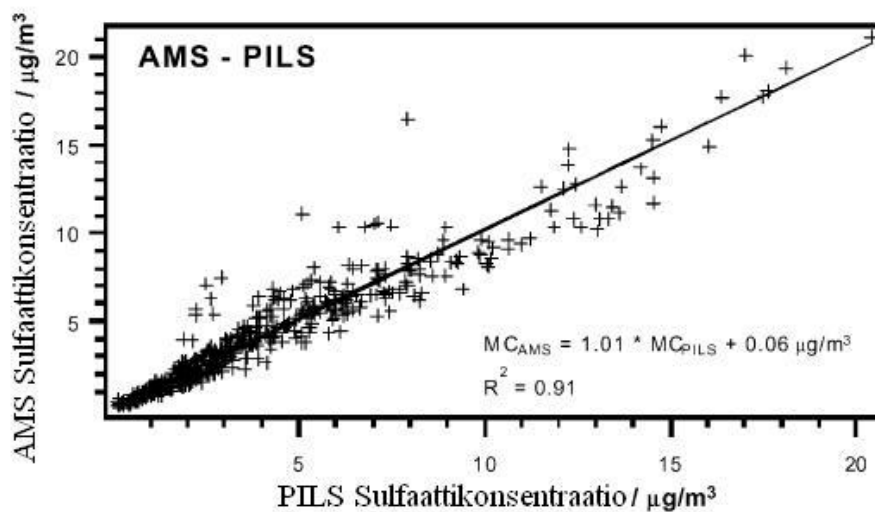
### 3.2 Hiukkanen nesteeseen -keräin verrattuna muihin hiukkasten keräysmenetelmiin

Drewnick *et al.*<sup>32</sup> vertasivat alkuperäistä PILS-laitteistoa kolmeen muuhun lähes jatkuvatoimiseen, hiukkasten kemiallista koostumusta mittaavaan laitteeseen. Laitteet olivat aerosolimassaspektrometri (AMS) ja kaksi erilaista sulfaattimonitoria (taulukossa 2 8400S ja HSPH). Laitteet mittasivat hiukkasten sulfaattipitoisuutta New Yorkissa kesällä 2001. Pitoisuutta mitattiin myös neljän suodatinsysteemin avulla (DOH 6h QC, DOH 24h QC, DOH 24h PS ja DEC 24h PS). Näytteitä otettiin suodattimille kuusi tai 24 tuntia eri näytteenottoaikoissa (QC ja PS, jotka sijaitsivat noin 100 m päässä toisistaan), ja ne analysoitiin myöhemmin laboratoriossa (DOH tai DEC) IC-laitteistolla. Suodattimina käytettiin teflon- (DOH 6h QC), Zefluor- (DOH 24h QC, DOH 24h PS) ja nylon-suodattimia (DEC 24h PS). Korrelaatio muiden laitteiden ja PILS:n sekä suodatinsysteemien ja PILS:n välillä oli hyvä (ks. taulukko 2). Jotta laitteistojen vasteiden suuruus saatiin suoraan verrattua, saanto laskettiin tekemällä suoran sovitus, jossa leikkauspiste oli rajoitettu nolnaan. Kuva 8 esittää AMS- ja PILS-laitteista saatujen sulfaattikonsentraatioiden korrelaation.

Taulukko 2. PILS verrattuna muihin hiukkasanalyysimenetelmiin.<sup>32</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

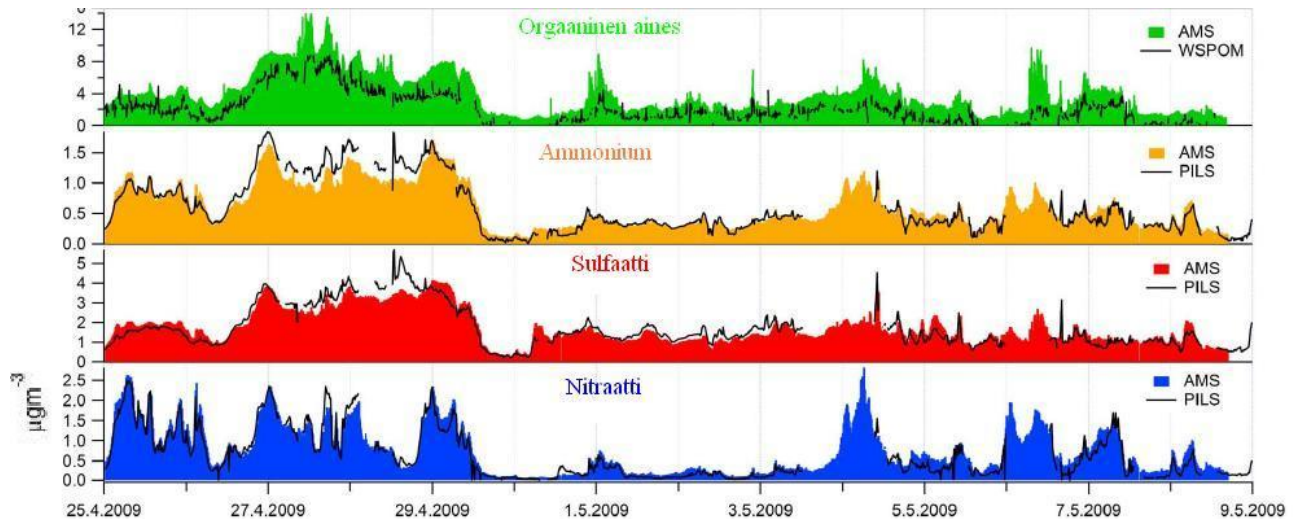
Vertailtavat menetelmät	Kulma-kerroin	R <sup>2</sup>	Leikkauspiste (µg/m <sup>3</sup> )	Saanto	Mittauspisteiden lukumäärä
PILS – AMS	0,987	0,913	-0,063	0,977	549
AMS – PILS	1,014	0,913	0,064	1,023	
PILS – 8400S	0,988	0,870	-0,363	0,960	526
8400S – PILS	1,012	0,870	0,359	1,042	
PILS – HSPH	1,013	0,930	-0,490	0,940	280
HSPH – PILS	0,987	0,930	0,483	1,064	
PILS – DOH 6h QC	0,708	0,907	0,128	0,723	85
DOH 6h QC – PILS	1,413	0,907	-0,181	1,384	
PILS – DOH 24h QC	0,813	0,977	-0,072	0,804	16
DOH 24h QC – PILS	1,230	0,977	0,088	1,244	
PILS – DOH 24h PS	0,790	0,968	0,237	0,821	18
DOH 24h PS – PILS	1,266	0,968	-0,300	1,217	
PILS – DEC 24h PS	0,852	0,980	-0,15	0,831	8
DEC 24h PS – PILS	1,174	0,980	0,177	1,203	

Taulukosta 2 nähdään, että PILS-tulokset korreloivat erinomaisesti kaikilla muilla tavoilla mitattujen tulosten kanssa. PILS-AMS-mittauspisteitä oli yli 500, mutta silti suoran sovituksen kulmakertoimen neliö oli 0,913. Kuvasta 18 nähdään myös, että PILS-AMS-korrelaatio oli erinomainen, vaikka muutamia hajapisteitäkin löytyy. Sulfaatin mittaamiseen hiukkasista PILS toimii siis aivan yhtä hyvin kuin AMS:kin, ja on edullisempi vaihtoehto.



Kuva 18. PILS- ja AMS-laitteistoilla saatujen sulfaattipitoisuuksien korrelaatio.<sup>32</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Timonen *et al.*<sup>35</sup> yhdistivät PILS-laitteiston suoraliitännällä kahteen ionikromatografiin sekä orgaanisen hiilen kokonaismäärä -analysaattoriin (TOC). TOC-analysaattorin avulla saatiin määritettyä hiukkasperäisen vesiliukoisen orgaanisen aineksen (WSPOM) konsentraatio. Se saatiin kertomalla vesiliukoisen orgaanisen hiilen (WSOC) pitoisuus muuntokertoimella 1,6. PILS-TOC-IC -laitteiston tuloksia verrattiin korkean erotuskyvyn lentoaika-aerosolimassaspektrometriin (HR-TOF-AMS) (kuva 19).

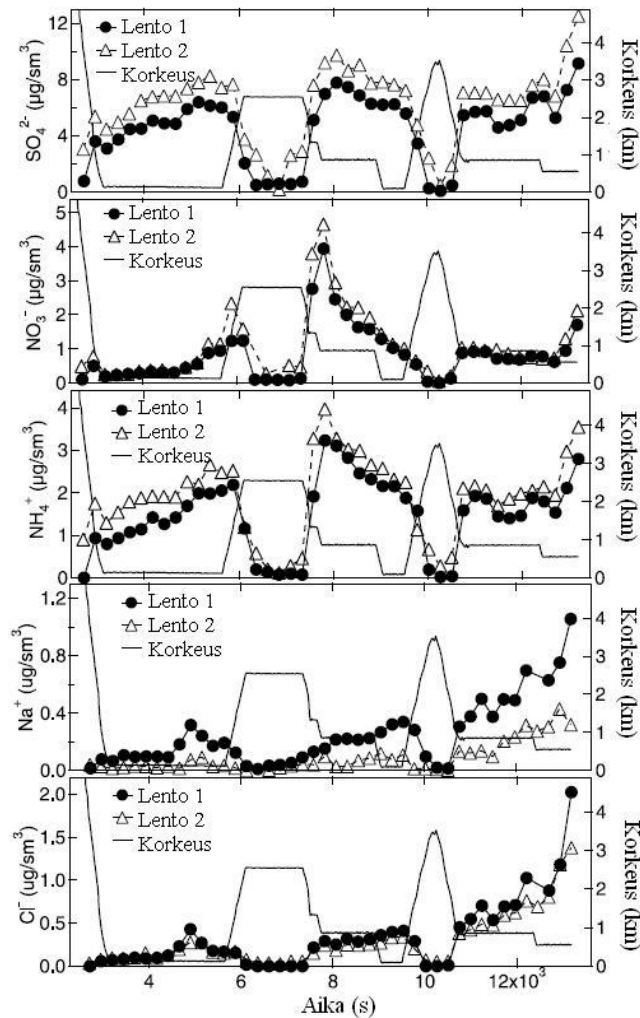


Kuva 19. Hiukkasperäisen vesiliukoisen orgaanisen aineksen (WSPOM) sekä pääionien konsentraatiot mitattuna PILS-TOC-IC:llä (musta viiva) ja HR-TOF-AMS:lla (värilliset alueet: vihreä = WSPOM, keltainen = ammoniakki, punainen = sulfaatti ja sininen = nitraatti).<sup>35</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Kuvasta 19 nähdään, että PILS-TOC-IC- ja HR-TOF-AMS-tulokset korreloivat hyvin. Orgaanisen aineksen pitoisuudet olivat suuremmat AMS:lla määritettynä kuin PILS:llä. AMS-tuloksissa on vesiliukoisen orgaanisen aineksen lisäksi myös veteen liukenematon orgaaninen aines. Ammonium-, sulfaatti- ja nitraatti-ionien pitoisuudet vastasivat hyvin toisiaan molemmilla menetelmillä määritettyinä. Kuvan perusteella voi päätellä, että edullisemmalla ja yksinkertaisemmalla PILS-laitteella saa hiukkasperäisen ammoniumin, sulfaatin ja nitraatin määritettyä yhtä hyvin kuin kalliimmalla ja monimutkaisemmalla AMS:lla. Hiukkasperäisestä orgaanisesta aineksesta on kuvan perusteella suurin osa vesiliukoista, mutta jos kokonaispitoisuus halutaan määrittää, AMS toimii paremmin.

### 3.3 Kahden hiukkanen nesteeseen -keräimen vertailua toisiinsa

Ma *et al.*<sup>36</sup> tekivät lentokonemittauksia. He vertasivat eri lentokoneissa olleiden, kahden identtisen PILS-laitteiston tuloksia toisiinsa. Laitteistoihin kuului häiritseviä kaasuja poistavat denuuderit sekä kaksi IC:tä (Metrohm 761 IC). Ilmavirtaus PILS-laitteistoon oli 15 l/min. Lennot tehtiin yhtä aikaa samalla korkeudella, mutta 50 metrin horisontaalisella etäisyydellä toisistaan. Tulokset eri lentokoneissa olevien PILS-laitteistojen välillä korreloivat hyvin, mutta toisesta PILS-laitteistosta saatiin pienempiä pitoisuuksia (kuva 20). Tämän todettiin johtuvan erilaisista näytteenottoinjoista. Eri PILS-laitteistojen välillä ei ole siis merkittäviä eroja, joten kaikkia PILS-tuloksia tulisi voida pitää yhtä luotettavina.



Kuva 20. Sulfaatti-, nitraatti-, ammonium-, natrium- ja kloridi-ionien konsentraatiot identtisillä PILS-IC-laitteistolla mitattuina eri lentokoneissa samassa korkeudessa samaan aikaan.<sup>36</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

## 4. Hiukkanen nesteeseen -keräimeen liitettyjä tekniikoita

Vaikka PILS-IC:llä saikin analysoitua ilmakehän hiukkasten epäorgaanisia anioni- ja kationipitoisuuksia, haluttiin laitteistoa kehittää edelleen. PILS on liitetty moniin eri analyysimenetelmiin orgaanisen hiilen kokonaismäärä -analysointorista<sup>37</sup> lentoaikamassaspektrometriin<sup>38</sup>. Tämän seurauksena PILS-laitteistolla kerättyjen hiukkasten kemiallisia ominaisuuksia on saatu analysoitua monipuolisesti ja tehokkaasti. Tämä kappale esittelee PILS-laitteistoon yhdisteltyjä analyysilaitteistoja menetelmien kehittämisjärjestyksessä.

### 4.1 Ionikromatografia

Kuten aiemmin on kerrottu, ionikromatografi oli ensimmäinen analyysimenetelmä, joka liitettiin hiukkanen nesteeseen -keräimeen.<sup>12, 33</sup> PILS:stä tullut näyte jakaantui ilmakuplanpoistajan jälkeen kahteen osaan. Toinen osa meni anioni- ja toinen kationi-IC:n analysoitavaksi. PILS-IC on yleinen yhdistelmä.<sup>12, 32-36, 39-61</sup> Usein IC on suoraan liitetty PILS-laitteistoon, mutta myös erillisanalyysi on mahdollista.<sup>34, 46, 50-52, 55</sup>

#### 4.1.1 Suoraliitännällä tehdyistä määrittämisistä

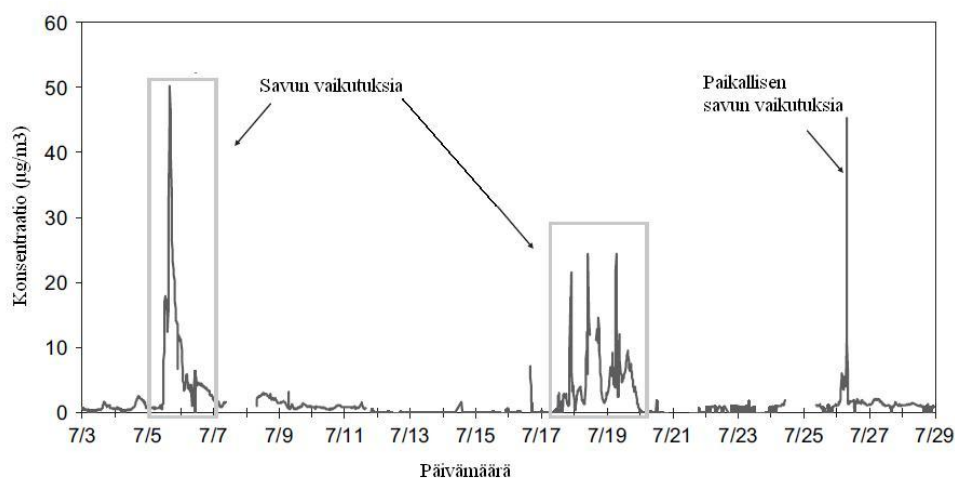
PILS-IC-laitteistoa on käytetty paljon kaupunkihiukkasten analysointiin.<sup>12, 32, 33, 41-43, 47-49, 56, 60</sup> Sitä on käytetty myös maaseudun hiukkasmäärittämisissä.<sup>41, 54</sup> Mittauksia on tehty lentokoneestakin.<sup>36, 39, 44</sup>

Xue *et al.*<sup>60</sup> tutkivat PILS-IC-laitteiston avulla halkaisijaltaan korkeintaan 2,5 µm:sten eli PM<sub>2,5</sub>-hiukkasten happamuutta Hong Kongissa. Sykloni poisti ilmavirtauksesta halkaisijaltaan suuremmat hiukkaset, ja kaksi denuuderia poistivat häiritsevät kaasut. PILS-IC-tuloksia verrattiin suodatinnäytteistä saatuihin. Tulokset korreloivat hyvin. Happamuus saatiin määritettyä mittaamalla happamien ja emäksisten ionien konsentraatiot hiukkasissa. Happamien yhdisteiden (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ja Cl<sup>-</sup>) pitoisuuksista vähennettiin emäksisten ionien (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ja K<sup>+</sup>) pitoisuudet. Sulfaatti-ionin pitoisuus kerrottiin laskussa kahdella, sillä rikkihappomuodossa siihen on sitoutunut kaksi vetyionia.



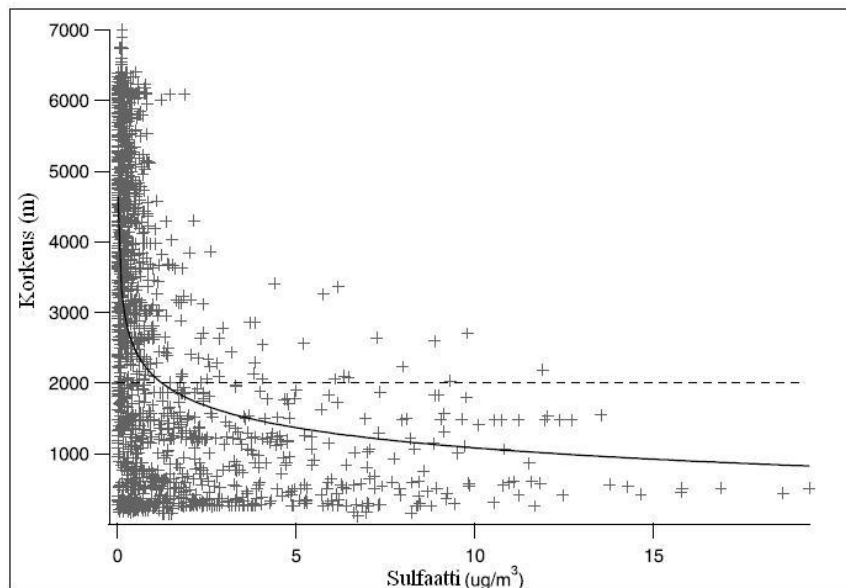
Ekvivalenttisuuhteen perusteella Hong Kongin hiukkasten todettiin olevan erittäin happamia.

Lee ryhmineen<sup>54</sup> mittasi PILS-IC:llä PM<sub>2,5</sub>-hiukkasia maaseudulla. Mittaukset tehtiin Yhdysvalloissa muutamassa eri paikassa ja eri vuodenaikoina. Ennen laitteistoa oli PM<sub>2,5</sub>-sykloni sekä kaksi denuuderia poistamassa häiritseviä kaasuja. Kationikolonnin stationäärifaasina oli ioninvaihtoryhmiä, jotka olivat haaroittuneita karboksyyli- ja fosfonaattihappoja. Eluenttina oli 20 mM metaanisulfonihappo, jonka virtausnopeus oli 1,0 ml/min. Anionikolonnin stationäärifaasi oli alkanoli kvaternäärisillä ammoniumryhmillä tai pintafunktionalisoitu alkyyli kvaternäärisillä ammoniumryhmillä. Eluenttina oli ensimmäistä kolonnia käytettäessä 1,8 mM natriumkarbonaatin ja 1,7 mM natriumbikarbonaatin seos, ja toista kolonnia käytettäessä 8 mM natriumkarbonaatin ja 7 mM natriumbikarbonaatin seos. PILS-IC-tuloksia verrattiin suodatinkeräimellä saatuihin vuorokauden keskiarvoihin, ja ne korreloivat erinomaisesti. Vain ammonium- ja nitraatti-ionit korreloivat hieman huonommin. PILS-tuloksista huomattiin monen PM<sub>2,5</sub>-ionin vuorokausivaihtelun selkeästi korreloivan siirtoilmioiden kanssa. Biomassan palamisesta johtuvan savun vaikutukset näytteenottoaikkojen PM<sub>2,5</sub>-hiukkasiin havaittiin K<sup>+</sup>-konsentraation avulla (kuva 21). Suodatinsysteemillä mitattuna pienimpien savuhaituvien vaikutukset näytteenottoaikoihin jäivät huomaamatta. PILS-IC:llä myös ne havaittiin. Nopeat hiukkaskoostumuksen mittaukset lisäsivät myös tietoa yksittäisten hiukkasionien sekä ympäristöolosuhteiden vaikutuksen suhteista aerosolikemiaan.



Kuva 21. K<sup>+</sup>-konsentraatio San Geroniessa heinäkuussa 2003. K<sup>+</sup>-pitoisuus kasvoi, kun näytteenottoaikalle saapui biomassan palamisesta johtuvaa savua.<sup>54</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Hennigan *et al.*<sup>44</sup> tekivät PILS-IC-laitteistolla mittauksia lentokoneesta Yhdysvaltojen ja Kanadan itäisissä osissa Ohio-joen laaksossa. Ennen PILS:ä oli kaksi denuuderiä poistamassa häiritseviä kaasuja. Mikroaukkoimpaktori (MOI) päästi lävitseen vain halkaisijaltaan 1 µm pienemmät hiukkaset (PM<sub>1</sub>). IC:n kationikolonne oli kooltaan 125 mm x 4,0 mm, ja sen stationäärifaasina oli silikageelirakeita, johon oli substituoitu polybutadieenimaleiinihapporyhmiä. Kationieluentti oli 8,5 mM L-tartaarihapon ja 4,1 mM dipikoliinihapon seos, ja sen virtausnopeus oli 1,5 ml/min. Anionikolonne oli kooltaan 100 mm x 4,0 mm, ja stationäärifaasina oli polyvinyylialkoholi kvaternäärisillä ammoniumryhmillä. Eluentina käytettiin 11 mM natriumkarbonaatin ja 6 mM natriumbikarbonaatin seosta virtausnopeudella 1,05 ml/min. IC-erotukset olivat isokraattisia, ja kolonniuunin lämpötila oli 30 °C. Tutkimuksessa havaittiin, että sulfaatti oli yleisin epäorgaaninen ioni tutkitulla alueella, ja että suurimmat sulfaattipitoisuudet olivat alle kahden kilometrin korkeudessa (kuva 22).



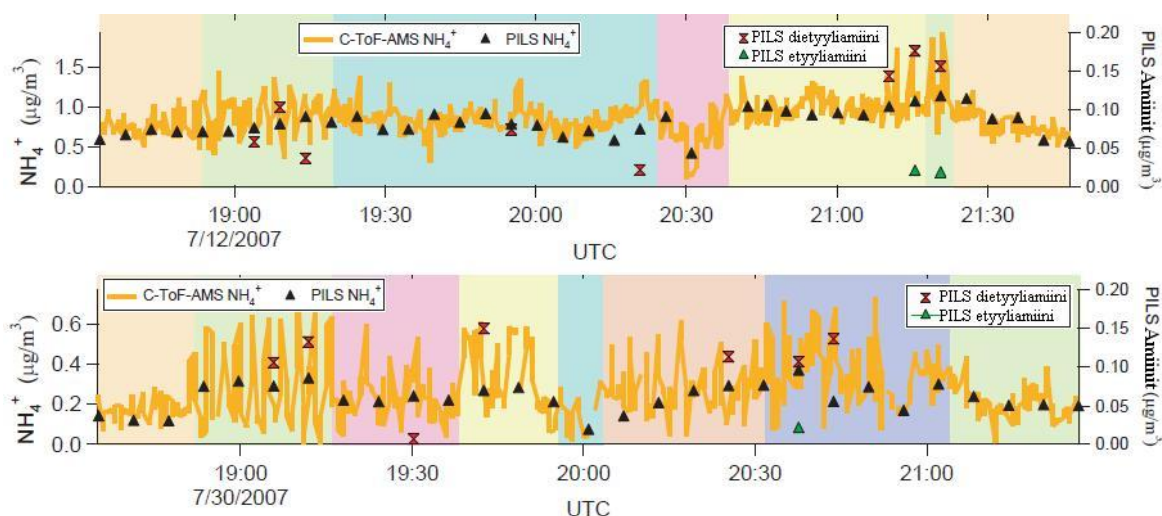
Kuva 22. Sulfaattipitoisuudet Ohio-joen laaksossa eri korkeuksilta mitattuna.<sup>44</sup> Uudelleen-julkaistu kustantajan luvalla

Chen *et al.*<sup>61</sup> tutkivat sekundääristen orgaanisten aerosolien muodostumista dimetyylisulfidin (DMS) ja isopreenin valohapettumisen seurauksena. Mittaukset tehtiin fluorietyleenipropyleenisessä (FEP) kammiossa. Mittausten aikana kammion kosteutta sekä typpioksidin ja -dioksidin (NO ja NO<sub>2</sub>, yhteisnimitys NO<sub>x</sub>) pitoisuutta vaihdeltiin.

PILS-IC-laitteistoa käytettiin mittaamaan tärkeimpiä DMS:n valohapettumisessa muodostuneita hiukkastuotteita. PILS-näyte kerättiin jokaisen kammiokokeen lopuksi. Kaasumaiset hapot poistettiin näytteestä emäksisellä denuuderilla. Tulokseksi saatiin, että DMS-aerosolisaanto pienenee lisättäessä kammioon isopreeniä. Tällöin myös PILS-IC-laitteisto saattaa aliarvioida rikkiyhdisteiden määrän DMS-aerosoleissa. PILS-IC-menetelmää verrattiin orgaanisen ja alkuainemuotoisen hiilen konsentraatioita mittaavaan menetelmään (OC/EC-menetelmä). Molemmat menetelmät antoivat samankaltaisia tuloksia, joten PILS-IC:llä saadaan kohtalaisen kvantitatiivisesti määritettyä DMS:n ja isopreenin seoksesta syntyneet, tärkeimmät hiukkasfaasissa olevat yhdisteet.

#### 4.1.2 Erillisanalyseistä

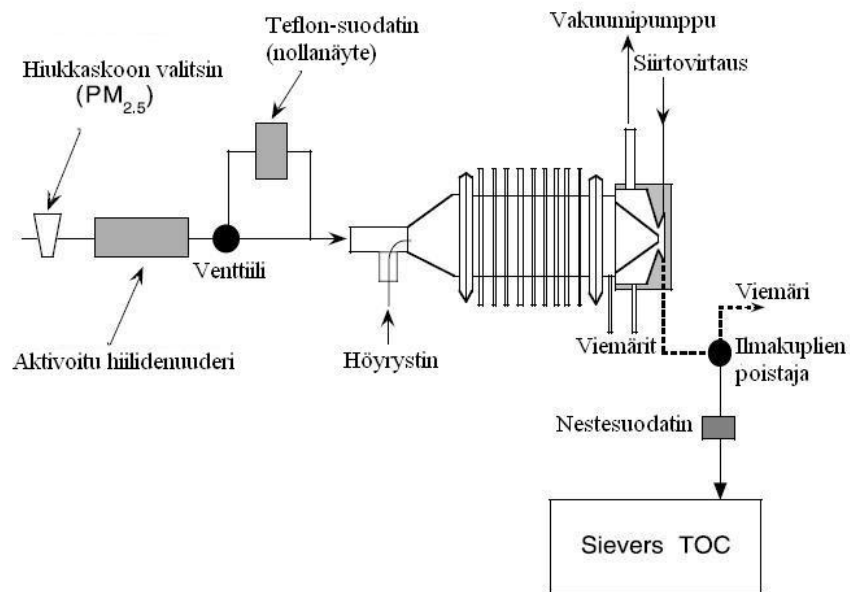
Murphy *et al.*<sup>50</sup> tutkivat hiukkasten muodostumista Teflon-kammiossa. He syöttivät kammioon erilaisia amiineja, typpihappoa sekä ammoniumnitraattia tai -sulfaattia. Muodostuneiden hiukkasten kemiallista koostumusta tutkittiin TOF-AMS:lla ja PILS:llä. PILS-näytteet kerättiin näytekarusellissa oleviin näytepulloihin, jotka analysoitiin IC:llä. Systemillä saatiin analysoidua Teflon-kammiossa muodostuneet amiinisuolat. Myös Sorooshian *et al.*<sup>55</sup> ottivat kahden lennon ajan näytteitä myötätuulesta, joka tuli satojen hehtaarien kokoiselta teuraseläinalueelta. Alueen itä- ja länsipuolella on vuoria, ja sen ilmankierto on suhteellisen pysähtynyt. Ryhmä tutki orgaanisten yhdisteiden, ammoniumin ja nitraatin konsentraatioita alueelta tulleesta pilvestä verrattuna taustapitoisuuksiin. Suurin osa pilven aerosolimassasta oli orgaanisia yhdisteitä (n. 56 – 64 %). Sulfaattia tai nitraattia oli seuraavaksi eniten, ja ammoniumia kaikkein vähiten. Hiukkasmuotoisia amiineja mitattiin PILS:llä sekä massaspektristen merkkien avulla TOF-AMS:lla. Ennen PILS:iä oli kolme denuuderia poistamassa häiritseviä orgaanisia ja epäorgaanisia kaasuja. PILS-näytteet kerättiin näytepulloihin, jotka analysoitiin myöhemmin laboratoriossa IC:llä. Hiukkasmuotoisten amiinien todettiin olevan merkittävä emäs teuraseläinalueelta tulleesta pilvessä. Niiden pitoisuuksiksi arvioitiin 14 – 23 % verrattuna ammoniumin pitoisuuteen. PILS-näytteistä löytyi etyyli- ja dietyyliamiineja yli toteamisrajan ( $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (kuva 23).



Kuva 23. Ammoniumpitoisuuksien PILS- ja TOF-AMS-tulokset sekä PILS:llä saadut hiukkasperäisten dietyyli- ja etyyliamiinien pitoisuudet molempien lentojen aikana.<sup>55</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

## 4.2 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä -analysointori

Hiukkanen nesteeseen -keräin on yhdistetty TOC-analysointoriin.<sup>35, 37, 56, 62-68</sup> Sullivan ryhmään<sup>37</sup> olivat ensimmäisiä, jotka käyttivät PILS-TOC-yhdistelmää (kuva 24). Ilmakuplien poiston jälkeen näyteliuos ohjautui 0,5 µm:n polyeetterieetteri-ke-tonisuodattimen (PEEK) läpi, lasisten ruiskupumppujen kautta TOC-analysointoriin. Tällöin hiukkaset poistuivat näytteestä, ja vain vesiliukoinen orgaaninen hiili (WSOC) saatiin analysoitua.



Kuva 24. PILS-TOC. Denuuderi poisti ilmavirtauksesta häiritsevät kaasut. Venttiili ajastettiin siten, että aina tietyn ajan välein ilmavirtaus kulki Teflon-suodattimen läpi, ja laitteiston nollanäyte saatiin analysoitua. Nestesuodatin poisti näytteestä liukenemattomat hiukkaset.<sup>37</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

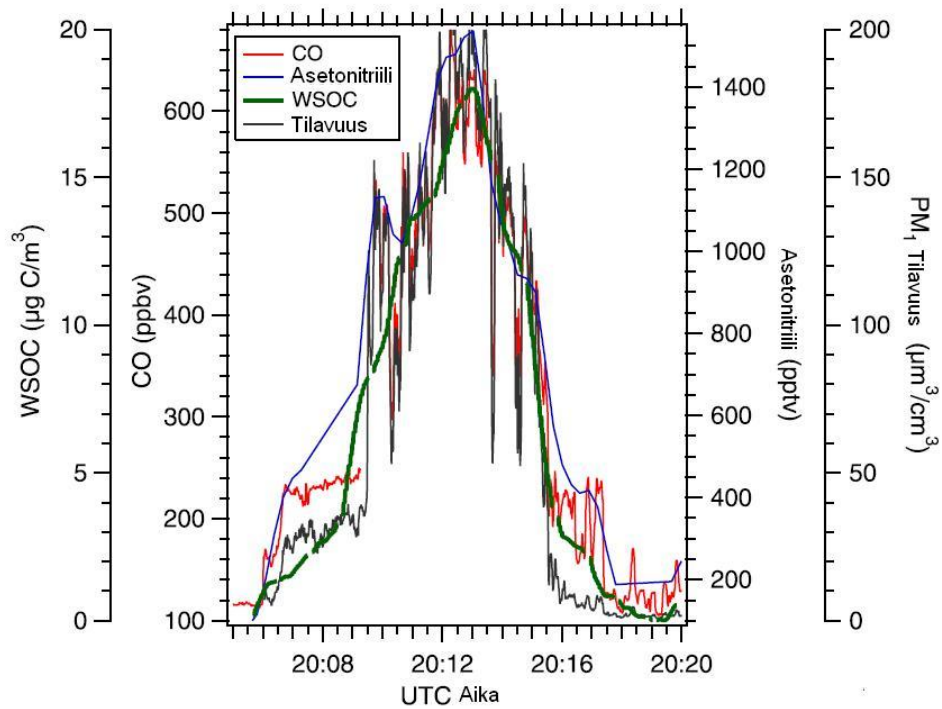
Hiilipitoisten hiukkasten analysointi oli ollut haasteellista.<sup>37</sup> Hiilipitoiset kaasut lisäsivät WSOC-pitoisuutta (positiivinen virhe), ja toisaalta kuumassa vesihöyryssä osittain haihtuvat hiukkasyhdisteet pienensivät sitä (negatiivinen virhe). Positiivista virhettä yritettiin pienentää ja selvittää poistamalla orgaanista hiiltä sisältäviä kaasuja aktivoitun hiilidenuuderin avulla. Mittauksen tausta-arvoja mitattiin säännöllisesti ohjaamalla ilmavirtaus Teflon-suodattimen läpi. Tällöin saatiin selville, pääsikö mikään orgaanista hiiltä sisältävä kaasu häiritsemään hiukkasmittauksia. Negatiivisten virheiden suuruutta ei kyetty selvittämään, mutta WSOC-yhdisteiden suhteelliseksi mittaasepävarmuudeksi arvioitiin  $\pm 5 - 10$  %. PILS-TOC-tuloksia verrattiin 24 tunnin suodatinnäytteiden tuloksiin, ja ne korreloivat kohtalaisesti.

PILS-TOC-laitteistossa liuoskonsentraatioita ei voida määrittää yhtä tarkkaan kuin PILS-IC-laitteistossa.<sup>62</sup> Tämä johtuu siitä, että PILS-IC:ssä kuljetusnesteeseen lisätään tunnettu määrä sisäistä standardia (usein LiF). WSOC-pitoisuutta TOC-laitella mitattaessa vastaavaa ei voida tehdä. PILS-IC:llä tehtiin kokeita, joiden avulla laimennuskertoimen oletettiin olevan 1,17.<sup>62</sup> Kokeissa PILS-IC:tä käytettiin kuten WSOC-systeemiä. Vakion suhteellinen epävarmuus oli  $\pm 4$  %.

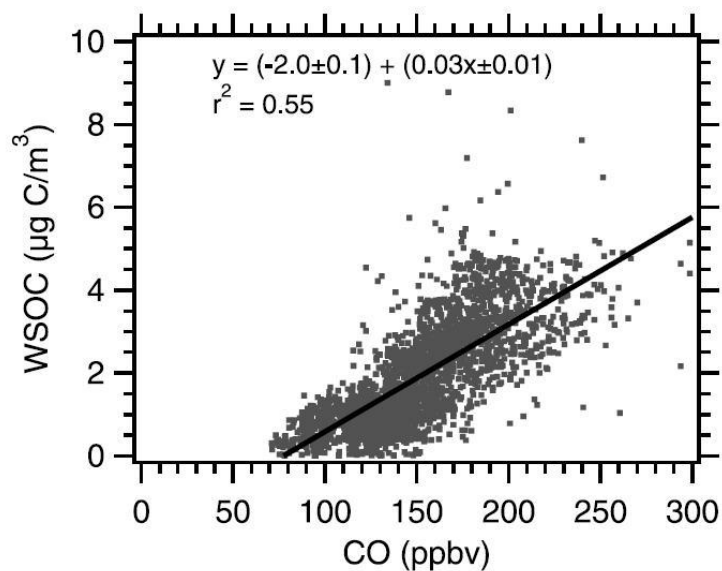
Sullivan *et al.*<sup>62</sup> mittasivat WSOC-yhdisteitä PM<sub>1</sub>-hiukkasista PILS-TOC-laitteistolla lentokoneesta. Lentokoneessa tehdyissä mittauksissa nopea näytteenotto ja lyhyt vasteaika olivat tärkeitä. Ryhmä sai TOC-laitteen mittaamaan joka kolmas sekunti. He myös nopeuttivat nestevirtauksia, jotta vastetta saatiin parannettua. PILS-TOC-tuloksia verrattiin suodatinkeräyksissä saatuihin tuloksiin, ja ne korreloivat hyvin. Lennoilla mitattiin myös hiilimonoksidin ja orgaanisten kaasujen pitoisuuksia protonin-siirtomassaspektrometrillä (PTR-MS) sekä hiukkasten epäorgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia PILS-IC:llä. Lentomittaukset tehtiin Yhdysvaltojen koillisosan, Kanadan ja läntisen Pohjois-Atlantin yläpuolella. Tutkimuksen suurimmat WSOC-konsentraatiot havaittiin alle 1000 metrin korkeudella. Yli 250 ppt<sub>v</sub>:n asetonitriilipitoisuutta käytettiin tutkimuksessa biomassan palamisen merkkiaineena. Biomassan palamisesta tulleista hiukkaspilvistä saadut WSOC-pitoisuudet korreloivat hyvin CO- ja asetonitriilipitoisuuksien kanssa (taulukko 3, kuva 25). Myös kaupunki-ilmasta mitatuissa hiukkaspilvissä havaittiin WSOC-CO-korrelaatio (kuva 26).

Taulukko 3. Eri lennoilla mitatut WSOC-, CO- ja asetonitriilipitoisuudet ja niiden korrelaatio keskenään. Mitattujen pitoisuuksien keskiarvo, mittauksen pienin ja suurin arvo (suluissa) sekä keskimääräinen pitoisuuden kasvu hiukkaspilvessä suhteessa paikalliseen tausta-arvoon (hakasulkeissa) on ilmoitettu.<sup>62</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

	<b>09.07.2004</b>	<b>20.07.2004</b>	<b>21.07.2004</b>	<b>28.07.2004</b>
<b>Lentokorkeus (m)</b>	3936	3161	3200	3197
<b>WSOC (µg C/m<sup>3</sup>)</b>	8,13 (0,57; 18,00) [7,76]	14,54 (5,83; 18,45) [11,36]	12,56 (5,54; 16,70) [11,58]	13,24 (6,04; 17,63) [10,42]
<b>CO (ppb<sub>v</sub>)</b>	362 (110, 633) [11]	325 (216, 410) [164]	278 (136, 419) [111]	299 (177, 363) [197]
<b>Asetonitriili (ppt<sub>v</sub>)</b>	844 (279, 1491) [469]	775 (278, 904) [463]	709 (292, 947) [447]	555 (372, 627) [344]
<b>r<sup>2</sup> WSOC – asetonitriili</b>	0,95	0,92	0,93	0,89
<b>r<sup>2</sup> WSOC – CO</b>	0,96	0,92	0,71	0,89



Kuva 25. Biomassan palamisesta tulleesta hiukkaspilvestä mitatut WSOC-, CO- ja asetonitrilipitoisuudet sekä PM<sub>1</sub>-tilavuus.<sup>62</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

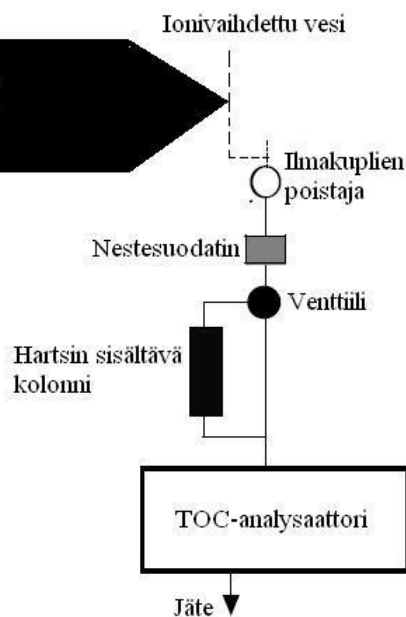


Kuva 26. Kaupunki-ilman hiukkaspilvestä mitattujen WSOC- ja CO-pitoisuuksien korrelaatio.<sup>62</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Taulukosta 3 ja kuvasta 25 molemmista nähdään, että biomassan palamisesta tulleissa hiukkaspilvissä WSOC-pitoisuudet korreloivat CO- ja asetoniitriilipitoisuuksien kanssa hyvin. Vain 21.07.2004 tehdyssä mittauksessa WSOC – CO -korrelaatio ei ollut yhtä hyvä kuin muissa. WSOC-lähteeksi saatiin täten määritettyä biomassan palaminen pitkän matkan kulkeutena. Kuvasta 26 nähdään, että myös kaupunkihiukkasista mitatut WSOC-pitoisuudet korreloivat CO-pitoisuuksien kanssa. Koska hiilimonoksidin lähde kaupungeissa on pääasiallisesti kulkuneuvot, pääteltiin, että ne liittyvät myös havaittuihin WSOC-pitoisuuksiin.

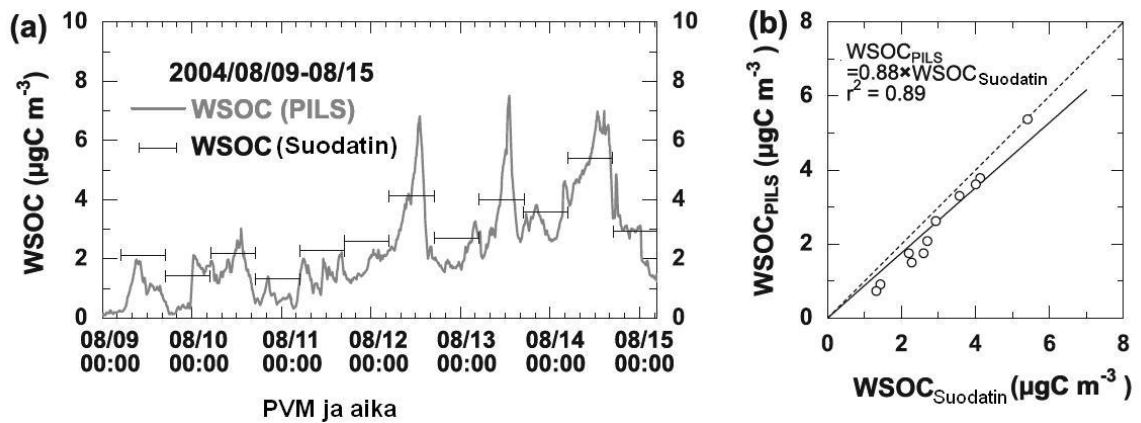
Sullivan ja Weber<sup>67</sup> yhdistivät PILS-TOC-laitteistoon vielä 10 cm pitkän ja sisähalkaisijaltaan 6 mm olevan lasikolonni, joka täytettiin polymerisoidulla polyakryylihapon metyyliesteri -hartsilla (XAD-8). XAD-8 on varaukseton mutta lievästi poolinen hartsi. Kolonni suljettiin 25 µm:n polyetyleenifriteillä. Laitteisto oli muuten kuten kuvassa 24, mutta nestesuodattimen jälkeen siihen oli lisätty venttiili sekä XAD-8-kolonni (kuva 27). PILS:stä tulleen WSOC-näytteen hydrofobinen osuus vuorovaikutti hartsin kanssa, kun taas hydrofiilinen osuus jatkoi matkaansa TOC-analysaattoriin. Näyteajojen välillä kolonni kunnostettiin. Tunnin ajan kolonnia tasapainotettiin, eikä sen läpi virrannut eluentsia. Tämän jälkeen kolonnia huuhdeltiin tunnin ajan 0,1 M NaOH-liuoksella ja vielä 15 minuutin ajan 0,1 M HCl-liuoksella. Virtaukset olivat 1,2 ml/min kummassakin tapauksessa. Ennen näytteen erottamista XAD-8-kolonnissa säädettiin sen pH laimean suolahapon avulla kahteen. Näin lähes kaikki orgaaniset yhdisteet olivat niiden neutraalissa muodossa ennen erotusta, ja pystyivät vuorovaikuttamaan hartsin kanssa. Tällöin hydrofobiset hapot ja neutraalit yhdisteet adsorboituivat hartsiin, mutta hydrofobiset emäkset sekä kaikki hydrofiiliset yhdisteet jatkoivat matkaansa TOC-analysaattorille. Hydrofobisten emästen todettiin kattavan vain pieni osuus kaikista detektorille päätyneistä yhdisteistä.<sup>69</sup>





Kuva 27. Kaaviokuva PILS-TOC-laitteistosta liitettynä XAD-8 –hartsia sisältävään kolonniin. Mukailtu lähteestä 67.

PILS-TOC-laitteistolla on tutkittu WSOC-yhdisteitä erilaisissa ympäristöissä.<sup>63-66</sup> Miyazaki *et al.*<sup>63</sup> mittasivat Tokiossa kokonais-WSOC-pitoisuutta. PILS-TOC-tuloksia verrattiin 12 tunnin kvartsisuodatinnäytteistä saatuihin pitoisuuksiin. Tulosten todettiin olevan yhteensopivia 12 % puitteissa (kuva 28). Samassa tutkimuksessa mitattiin alkuainemuotoisen (EC) ja orgaanisen (OC) hiilen analysaattorilla (EC/OC-analysaattori) kyseisten hiilityyppien pitoisuuksia. WSOC/OC-suhteita laskettiin, ja tuloksissa huomattiin vuorokausivaihtelua. Suurimmat WSOC-pitoisuudet ja WSOC/OC-suhteet olivat kesällä sekä syksyllä keskipäivästä alkuiltapäivään ja talvella myöhemmin iltapäivällä. WSOC/OC-suhteiden taajuusvaihtelut eri vuodenaikoina viittaavat siihen, että kesällä ja syksyllä näyteilmamassat olivat fotokemiallisesti käsitellympiä kuin talvella.

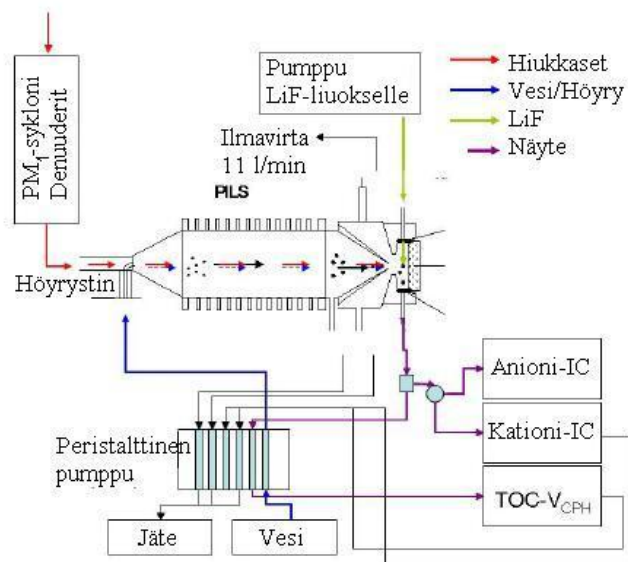


Kuva 28. WSOC-pitoisuudet mitattuna PILS-TOC-laitteistolla ja suodatinsysteemillä (a) sekä pitoisuuksien korrelaatio (b).<sup>63</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

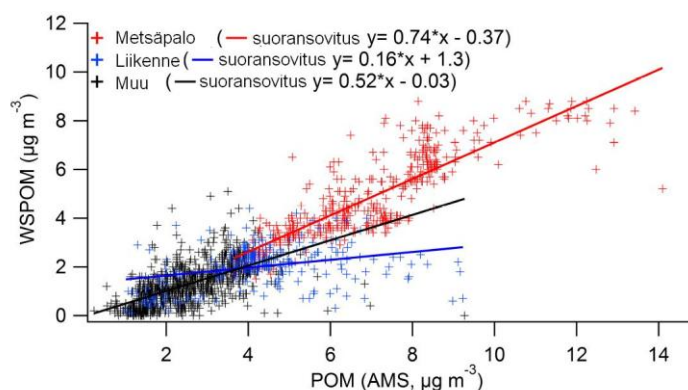
Myöhemmin Miyazaki ryhmineen<sup>65</sup> mittasi hydrofiilisten ja hydrofobisten WSOC-yhdisteiden pitoisuutta maaseudulla Kiinassa. Laitteisto oli vastaavanlainen kuin Sullivanilla ja Weberillä<sup>67</sup>, mutta XAD-8 sijasta käytettiin makrohuokoista ionitonta hartsia (DAX-8). Hartsit erosivat ominaisuuksiltaan vain hieman. Lisäksi ryhmä mittasi EC/OC-analysaattorilla alkuainehiilen ja orgaanisen hiilen massakonsentraatioita. Tulokseksi saatiin, että hydrofiiliset WSOC-yhdisteet olivat alifaattisia, vähemmän kuin neljä hiiltä sisältäviä dikarboksyylihappoja sekä karbonyylejä, sakkarideja ja amiineita. Hydrofobisten WSOC-yhdisteiden ryhmä koostui alifaattisista, enemmän kuin 3 – 4 hiiltä sisältävistä dikarboksyylihapoista ja karbonyyleistä, fenoleista, orgaanisista nitraateista sekä aromaattisista, syklistä hapoista ja fulvohapoista. Hydrofobisten WSOC-yhdisteiden hiiliketjut olivat suhteellisen pitkiä verrattuna hydrofiilisten WSOC-yhdisteiden hiiliketjuihin. Kaikista WSOC-yhdisteistä 60 % todettiin olevan hydrofobisia. WSOC-yhdisteiden taas todettiin kattavan 60 % kaikesta määritetystä orgaanisesta hiilestä.

Timonen *et al.*<sup>35</sup> yhdistivät PILS-laitteen suoraliitännällä kahteen ionikromatografiaan sekä TOC-analysaattoriin (kuva 29). Tällä laitteistolla ryhmä sai analysoitua PM<sub>1</sub>-hiukkasista sekä merkittävimmät ionit että veteen liukenevan orgaanisen hiilen (WSOC). Sopivalla muuntokertoimella (1,6) WSOC-konsentraatio saatiin muutettua WSPOM-pitoisuudeksi. PILS-TOC-IC-laitteistolla mitattuja sulfaatti-, nitraatti- ja ammoniumpitoisuuksia verrattiin AMS-tulosten kanssa, ja niiden todettiin korreloivan hyvin (ks. kappale 3.2). AMS:lla mitatun hiukkasperäisen orgaanisen aineksen (POM) ja PILS:llä mitatun WSPOM:n pitoisuuksien todettiin korreloivan. Tämä tarkoittaa sitä, että valtaosa hiukkasperäisestä orgaanisesta aineksesta on vesiliukoista. Korrelaatiota tutkittiin edelleen jakamalla

WSPOM-data kolmeen osaan AMS- ja ilmassojen lentoratadatojen perusteella (kuva 30). Biomassan palamisesta tulleissa ilmanäytteissä WSPOM – POM -korrelaatio oli hyvä, mutta liikenteestä tulleissa näytteissä ei. Tämä johtunee siitä, että liikennenäytteet olivat paikallisempia, tuoreempia ja veteen liukenemattomampia kuin pitkän matkan kulkeutuneita, jo ikääntyneet biomassan palamisesta johtuvat näytteet. Ryhmä havaitsi myös, että mitä korkeampi lämpötila, sitä korkeampi WSPOM/POM -suhde. Suhteellisella kosteudella tai globaalilla säteilyllä ei havaittu vastaavaa vaikutusta. Ryhmä totesi, että keskimääräinen WSPOM/POM -suhde iltapäivällä (klo 12 – 16) korreloi jonkinlaisesti päivän suurimman lämpötilan kanssa.



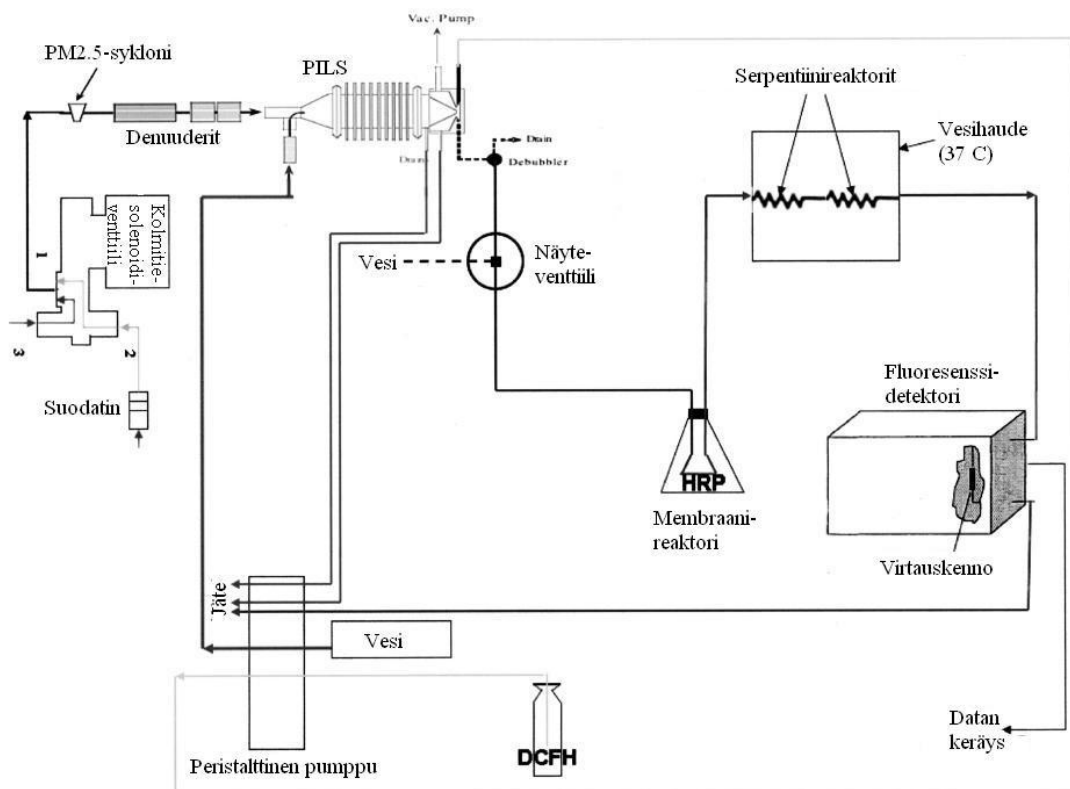
Kuva 29. PILS-TOC-IC.<sup>35</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.



Kuva 30. WSPOM-pitoisuus vastaan POM-pitoisuus erilaisista WSPOM-lähteistä.<sup>35</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

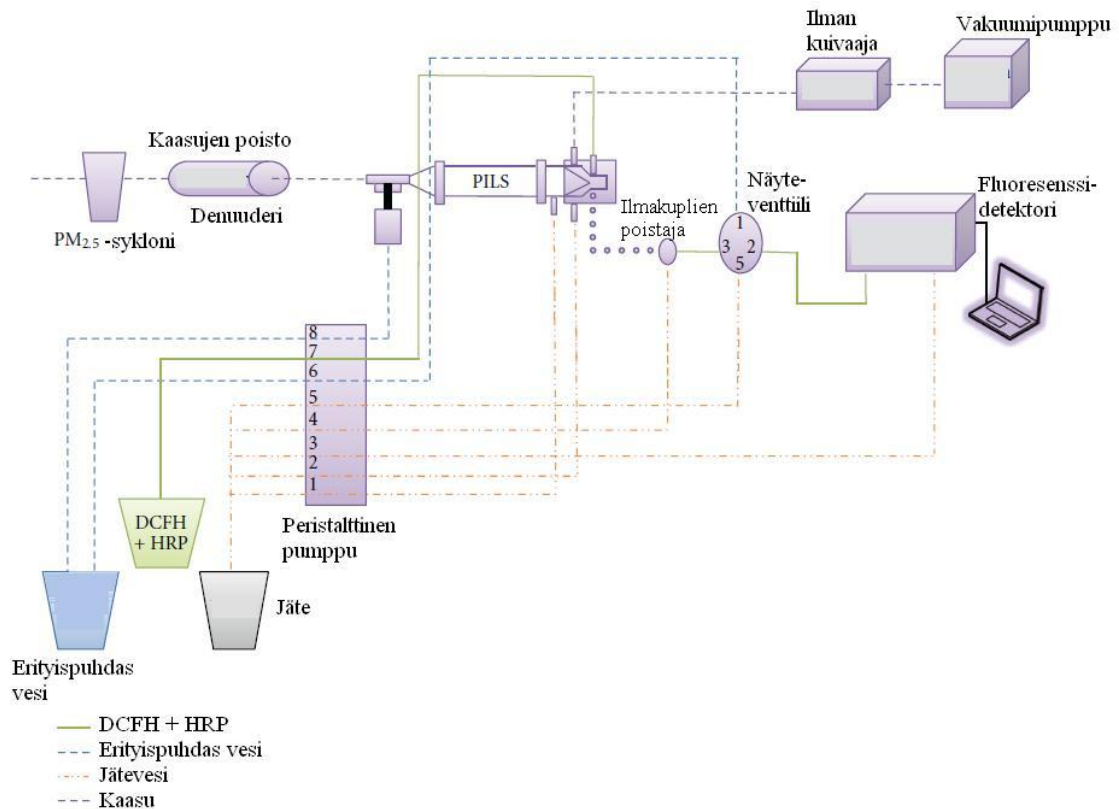
### 4.3 Diklorofluoreseeniin reaktioon perustuva fluoresenssidetektor

Venkatachari *et al.*<sup>70</sup> kehittivät menetelmän hiukkasiin sitoutuneiden reaktiivisten happiyhdisteiden (ROS) tutkimiseen. ROS-yhdisteillä on terveydellisiä vaikutuksia, eikä niiden rutiinitutkimiseen ollut aiemmin ollut sopivaa laitteistoa. Diklorofluoreseeniin reaktioon perustuva fluoresenssidetektorin (DCFH) yhdistettynä PILS-laitteistoon (kuva 31) todettiin olevan testatuista menetelmistä sopivin. Tekniikka perustuu 2'-7'-diklorodihydrofluoreseenidiasetaatin hapettumiseen fluoresoivaksi tuotteeksi, 2'-7'-diklorohydrofluoreseeniksi. DCFH:n todettiin olevan herkkä monille ROS-yhdisteille, joten sillä saatiin määritettyä niiden kokonaiskonsentraatio. Menetelmässä DCFH-liuos huuhteli PILS näytteen törmäyslaatalta, jonka jälkeen näyte kulkeutui ilmakuplanpoistimen ja näyteventtiilin kautta membraanireaktoriin. Näyte- ja nollanäytesyklit kestivät kuusi minuuttia, jonka jälkeen näyte-/nollanäyteliuos ohjattiin näyteventtiilin avulla minuutin ajan jätteeseen. Menetelmän toteamisrajaa saatiin laskettua lisäämällä näyteseokseen piparjuuriperoksidaasia (HRP) membraanireaktorin kautta. Tämän jälkeen liuos kulkeutui serpentiinireaktoreihin, jolloin ROS-yhdisteet ehtivät hapettaa 2'-7'-diklorodihydrofluoreseenidiasetaatin 2'-7'-diklorohydrofluoreseeniksi. Hapetustuotteen fluoresenssi mitattiin. Siitä saatiin laskettua PILS-näytteen hiukkasten sisältämä ROS-konsentraatio vertaamalla saatua fluoresenssia tunnetun vetyperoksidikonsentraation aiheuttamaan fluoresenssiin. Menetelmän heikkous oli sen valoherkkyys.

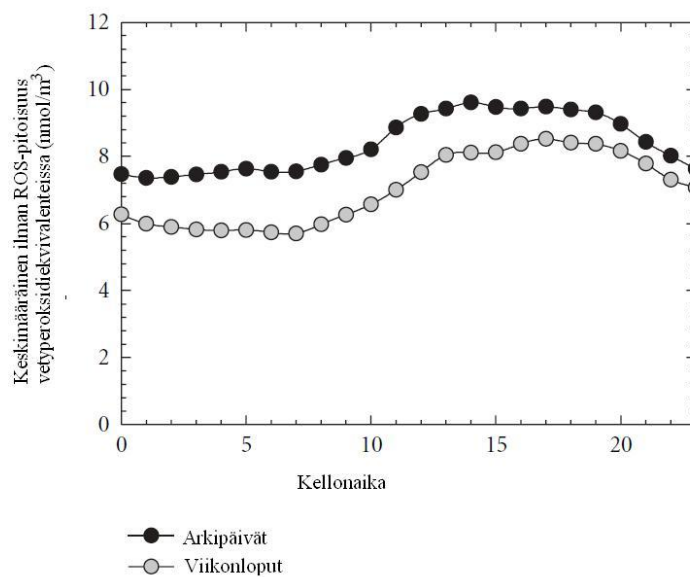


Kuva 31. PILS-DCFH-systeemi. Mangaanidioksididenuuderi poisti PM<sub>2,5</sub>-hiukkasnäyttestä hapettavat kaasut. DCFH-liuos huuhteli hiukkasnäytteen PILS:n törmäyslaatalta, jonka jälkeen näyteliuokseen kulkeutuu membraanireaktorista piparjuuriperoksidaasia (HRP). Tämän jälkeen liuos kulkeutui kahden serpentiinireaktorin läpi, jolloin hiukkasten ROS-yhdisteet ehtivät hapettaa 2'-7'-diklorodihydrofluoreseenidiasetaatin. ROS-yhdisteiden kokonaiskonsentraatio näytteessä määritetään hapettumistuotteen fluoresenssin avulla.<sup>70</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

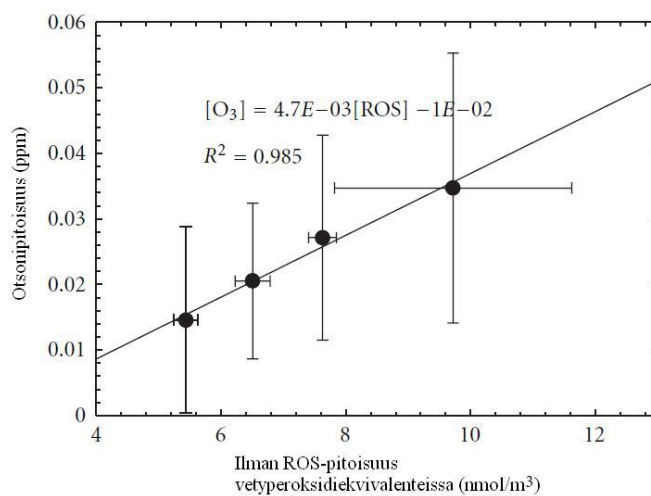
Wang *et al.*<sup>71</sup> kehittivät eteenpäin Venkatacharin ryhmän menetelmää, sillä alkuperäinen PILS-DCFH ei ollut tarpeeksi vakaa kenttäolosuhteisiin. Membraani- ja serpentiinireaktorit todettiin optimoinnissa turhiksi. Tämän takia uudessa versiossa HRP sekoitettiin suoraan DCFH-liuokseen (kuva 32). Näytesykli kesti kolme minuuttia ja nollanäytesykli seitsemän minuuttia. Tällöin edellinen näytesykli ei kontaminoinut seuraavaa. Virtauslinjat peitettiin alumiinifoliolla. Folion ansiosta näkyvä valo ja pitkäaaltonen UV-säteily eivät päässeet aiheuttamaan vaihtelevuutta näytesyklien välille eivätkä fotolysoimaan DCFH:ta. Ryhmä testasi laitteistoa laboratoriossa sekä kenttäolosuhteissa Rochesterissa, USA:ssa. Laboratoriotestit osoittivat systeemin toimivan. Kenttäolosuhteissa ROS-yhdisteitä todettiin esiintyvän enemmän arkipäivisin kuin viikonloppuisin, ja niillä havaittiin myös vuorokausivaihtelua (kuva 33). ROS-yhdisteiden pitoisuuksien todettiin korreloivan otsonipitoisuuksien kanssa (kuva 34).



Kuva 32. Muokattu PILS-DCFC. Laitteistossa ei ole enää membraani- tai serpentiinireaktoreita, ja HRP sekoitetaan suoraan DCFH-liuokseen.<sup>71</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla



Kuva 33. Hiukkasista mitattujen, keskimääräisten ROS-pitoisuuksien vuorokausivaihtelu arkipäivisin ja viikonloppuisin.<sup>71</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

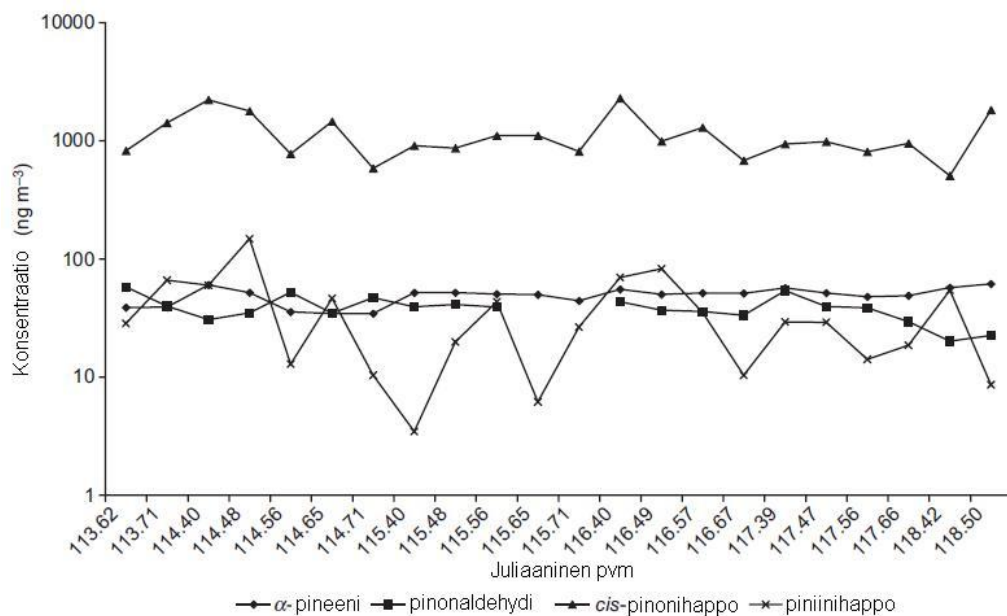


Kuva 34. Keskimääräisen otsoniipitoisuuden ja hiukkasista mitattujen ROS-yhdisteiden keskimääräisen pitoisuuden korrelaatio. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa.<sup>71</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

#### 4.4 Kaasukromatografia-massaspektrometria

Parshintsev *et al.*<sup>17</sup> analysoivat PILS:llä kerättyjä näytteitä kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS). Ennen PILS-laitteistoa oli neljä denuuderia, jotka poistivat ilmapirtauksesta hiukkanalyysiä häiritseviä kaasuja. Näytteenottoaika testattiin, ja kaksi tuntia todettiin sopivimmaksi ajaksi GC-MS-analyysin kannalta. Näytteet (10 – 40 ml) kerättiin PILS-laitteistolla näytepulloihin, jonka jälkeen ne neste-neste-uutettiin kolme kertaa 10 ml:lla dikloorimetaania. Ennen uuttoa näytteiden pH säädettiin suolahapolla suunnilleen arvoon 1,5, jolloin näytteen happamat yhdisteet liukenivat neutraalissa muodossaan helpommin dikloorimetaaniin. Orgaaninen faasi otettiin talteen ja kuivauksen jälkeen typpihaihdutettiin 500 µl:aan. Puolet näytteistä derivatisoitiin pentafluorobentsyyli-bromidilla, jotta piniinihappo ja *cis*-pinonihappo (engl. pinic ja *cis*-pinonic acid) saatiin määritettyä.

Parshintsev ryhmiseen sai tällä tavalla määritettyä PILS-näytteistä pinonaldehydin,  $\alpha$ -pineenin, piniinihapon sekä *cis*-pinonihapon pitoisuuksia hiukkasissa.<sup>17</sup> PILS-näytteitä otettiin keski-suomalaisessa mäntymetsässä päiväsaikaan. Kuva 35 esittää tulokseksi saatuja pitoisuuksia



Kuva 35.  $\alpha$ -pineenin, pinonaldehydin, cis-pinonihapon ja piniinihapon pitoisuudet suomalaisella metsätutkimuslaitoksella (logaritmisessa skaalassa). Näytteitä otettiin vain päivisin.<sup>17</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Kuvasta 35 nähdään, määritetyt että cis-pinonihappopitoisuudet ovat huomattavasti suuremmat kuin muiden tutkittujen yhdisteiden. Tämä johtui todennäköisesti GC-MS:n riittämättömästä erotustehokkuudesta.<sup>17</sup> Muidenkin yhdisteiden pitoisuudet ovat todennäköisesti hieman yliarvioituja, mutta kuvasta nähdään kuitenkin pitoisuuksien suuntaukset.

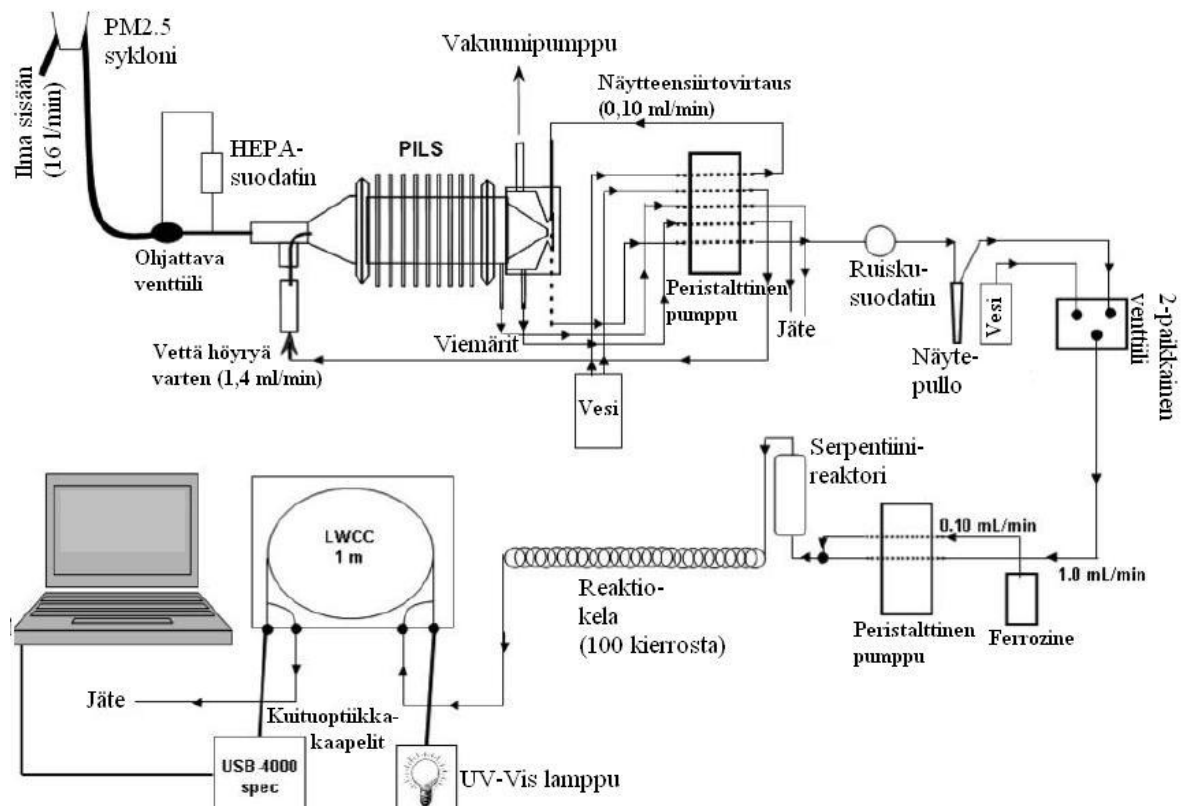
#### 4.5 Kuituoptinen kyvetti

Hiukkasten hivenmetallien, kuten raudan, pitoisuuksista ollaan enenevässä määrin kiinnostuneita.<sup>72</sup> Niillä on vaikutusta orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden hapetus-pelkistys-ohjautuneeseen kiertoon hiukkasten lähteissä ja reseptoreissa. Tämä katalysoi reaktiivisia radikaaleja synnyttäviä reaktioita ja voi tuottaa ROS-yhdisteitä. Pelkistynyt rauta osallistuu yhteen tärkeimmistä ROS-yhdisteitä tuottavista reaktioista. Kuten aiemmin on kerrottu, ROS-yhdisteet vaikuttavat haitallisesti terveyteen. Tämän takia Rastogi *et al.*<sup>72</sup> liittivät PILS-keräimen kuituoptiseen kyvettiin (LWCC). Systemillä he saivat kerättyä ja analysoitua hiukkasten vesiliukoisen Fe(II)-ionin. Näyte kulki PILS:stä polypropyleenisen



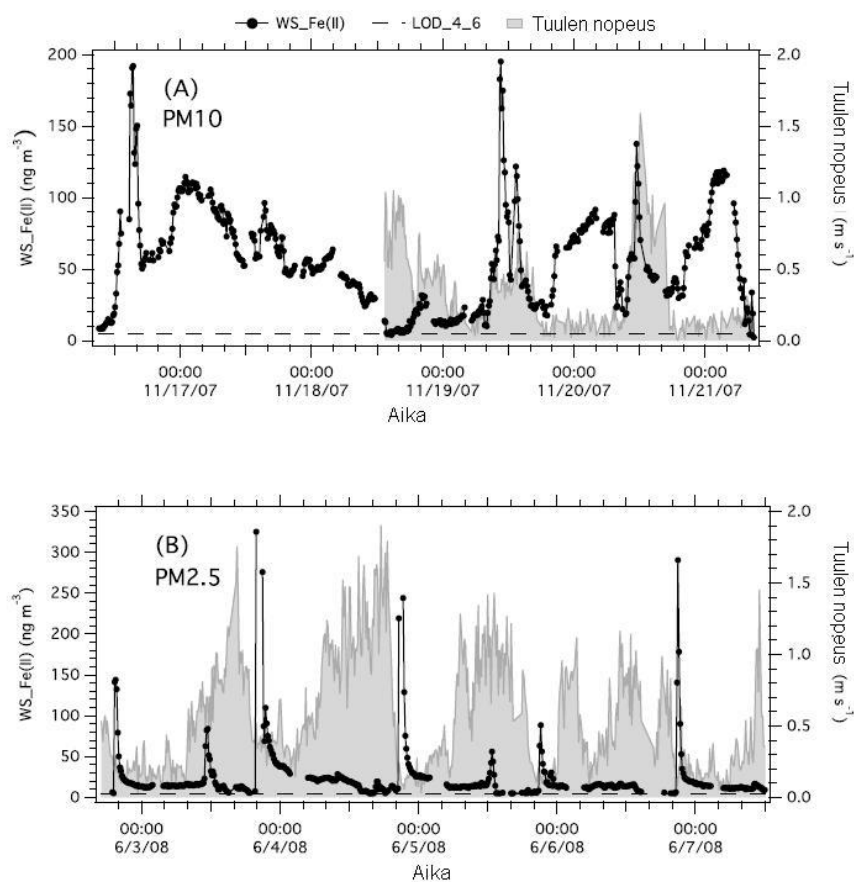
ruiskusuodattimen (0,45  $\mu\text{m}$ ) kautta polyetyleeniseen näytepulloon (kuva 36). Näytepullostsa liuos kulkeutui 2-paikkaisen venttiilin läpi serpentiinireaktoriin, jossa näytteen Fe(II)-ionit muodostivat kompleksin 3-(2-pyridyyli)-5,6-difenylyli-1,2,4-triasiini-p,p'-disulfonihapon mononatriumsuolahydraatin kanssa (kaupalliselta nimeltään Ferrozine). Näytepullo imettiin täysin tyhjäksi, jolloin saatiin näytteen perään ilmapatsas. Tämän jälkeen erityispuhdasta vettä laitettiin analyysiin näytteiden sekoittumisen ja kontaminaatioiden estämiseksi. Tällä välin näytepullo täyttyi uudella näytteellä.

Näyteliuos- ja Ferrozine-virtaukset sekoittuivat ennen serpentiinireaktoria.<sup>72</sup> Kun koko näyteseos oli päätenyt reaktiokelaan, pysäytettiin virtaus neljäksi minuutiksi. Tällöin liuoksen Fe(II)-ionit kompleksoituivat Ferrozinen kanssa. Näyte pumpattiin LWCC:n läpi, ja pysäytettiin taas ennen ilmapatsaan saapumista. Kahden minuutin aikana näytteen absorbanssi mitattiin UV/Vis-spektrometrillä 562 nm:ssä (Fe(II)-Ferozine-kompleksi) verrattuna 700 nm:n (tausta). Näytteen sekoittuminen Ferrozineen, kompleksin muodostus ja LWCC-analyysi sekä systeemin huuhdonta vei aikaa noin 12 minuuttia.



Kuva 36. PILS-LWCC.<sup>72</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

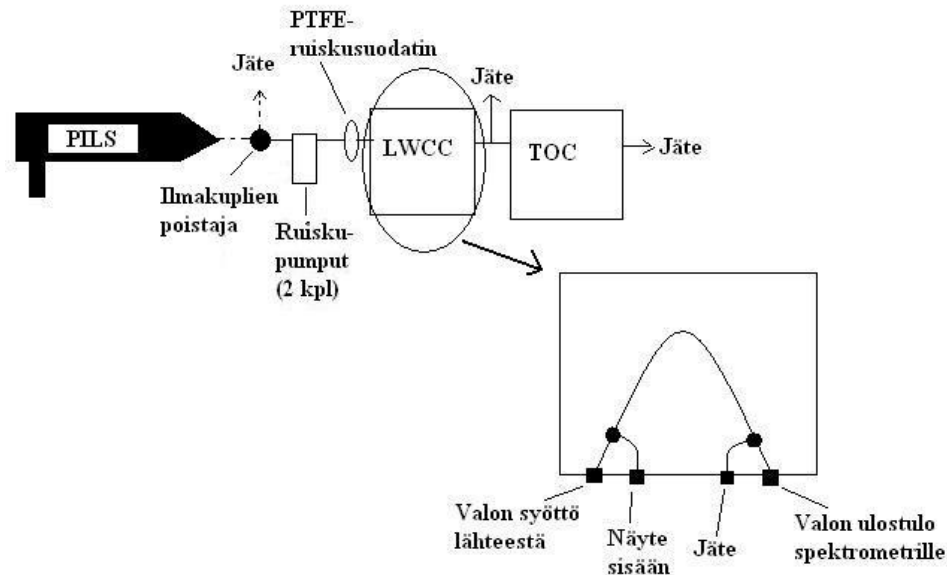
Oakes ryhmä käyttivät samaa systeemiä mittaamaan hiukkasten Fe(II)-pitoisuutta kahdella kaupunkialueella (Dearborn, Michigan ja Atlanta, Georgia).<sup>73</sup> Ryhmä ei havainnut Fe(II):lla päivittäistä vaihtelua. Sen sijaan ajallinen vaihtelu oli suuri: joinain hetkinä Fe(II)-pitoisuus oli alle toteamisrajan ( $4,6 \text{ ng/m}^3$ ) (kuva 37). Välillä pitoisuus taas nousi muutamaksi tunniksi n.  $300 - 400 \text{ ng/m}^3$ . Syyn todettiin olleen paikalliset lähteet ja prosessit.



Kuva 37. Esimerkkejä vesiliukoisen Fe(II)-ionin ( $WS_{Fe(II)}$ ) pitoisuuksista viiden päivän ajalta Atlantasta syksyllä (A) ja keväällä (B). Musta viiva pisteillä kuvaa Fe(II)-ionin konsentraatioita, katkoviiva kuvaa sen toteamisrajaa ( $4,6 \text{ ng/m}^3$ ) ja harmaa kuvaa tuulennopeutta.<sup>73</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Hecobian *et al.*<sup>74</sup> mittasivat hiukkasten vesiuutteiden absorbanssia ja WSOC-pitoisuutta PILS-LWCC-TOC-laitteistolla. Kolme suurinta lähdettä vesiliukoisille kromoforeille olivat biomassan palaminen, liikkuvien lähteiden emissiot sekä yhdisteet, jotka osallistuvat sekundääristen orgaanisten aerosolien (SOA) muodostumiseen. Laitteistossa oli PILS:n jälkeen kaksi ruiskupumppua, jotka imivät näytteen vuorotellen ilmakuplanpoistimesta ja

syöttivät sen PTFE-ruiskusuodattimen läpi LWCC:n analysoitavaksi (kuva 38). Tämän jälkeen näyte kulkeutui suoraan TOC-analysaattoriin.



Kuva 38. PILS-LWCC-TOC. Mukailtu lähteestä 74.

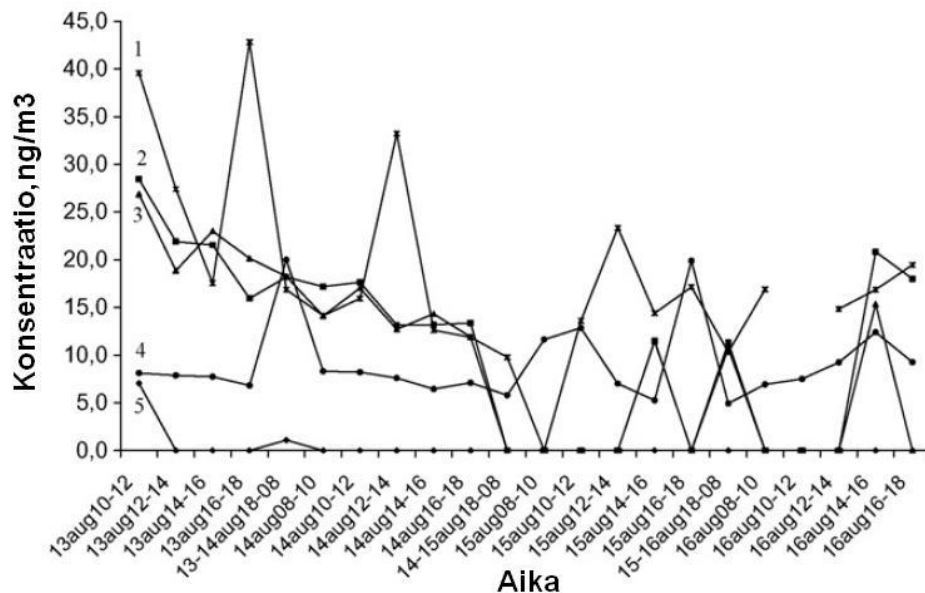
## 4.6 Kiinteäfaasiuutto ja nestekromatografia-massaspektrometria

### 4.6.1 Erillisanalyysi

Parshintsev *et al.*<sup>75</sup> kehittivät menetelmän biogeenisten happojen määrittämiseen hiukkasista. He esikäsittelivät kiinteäfaasiuutolla (SPE) PILS:llä kerättyjä näytteitä ja analysoivat ne käänteisfaasinestegromatografi-massaspektrometrillä (RPLC-MS). Ryhmä oli aiemmin määrittänyt biogeenisiä happoja PILS-näytteistä neste-nesteuuttoa seuranneella GC-MS-analyysilla,<sup>17</sup> mutta todennut sen työlääksi.<sup>75</sup> SPE todettiin paremmaksi esikäsittelymenetelmäksi. Ryhmä testasi kahta SPE-faasia: hydrofiili-lipofiilistä tasapainosorbenttia sekä anioninvaihtosorbenttia. Näistä anioninvaihtaja toimi orgaanisten happojen SPE-materiaalina, mutta aldehydejä ei saatu uutettua kummallakaan materiaalilla.

Ioniloukkumassaspektrometriä negatiivisella sähkösumutuksella (ESI-IT-MS) käytettiin käänteisfaasinestekromatografian detektorina.<sup>75</sup> RPLC-MS-yhdistelmällä saatiin tutkittujen

happojen totemis-/määritysrajoiksi (yksikössä  $\mu\text{g/l}$ ) 16/55 (*cis*-piniinihappo), 12/40 (*trans*-piniinihappo), 27/90 (*cis*-pinonihappo), 9/31 (atselaiinihappo) sekä 12/38 (heksadekaanihappo). Happojen ionisaatio sähkösumutuksessa kärsi alhaisen pH:n takia, mutta nestekromatografinen erotus onnistui paremmin. Happojen pitoisuudet varsinaisissa hiukkanäytteissä vaihtelivat 1 – 40  $\text{ng/m}^3$  välillä (kuva 39). Ryhmä kehitti menetelmän myös  $\beta$ -karyofylleenin hapettumistuotteen,  $\beta$ -karyofyllinihapon, pitoisuuden määrittämiselle hiukkasista. He analysoivat otsonoitua  $\beta$ -karyofylleeniä SPE-puhdistuksen jälkeen HPLC-MS<sup>2</sup>:lla. Tandem-massaspektrometrisessä analyysissä oli lähtöionina 253. PILS-näytteissä  $\beta$ -karyofylleniin hapon määrä vaihteli 41,6 – 102,1  $\text{ng/m}^3$  välillä (epävarmuus 50 %).

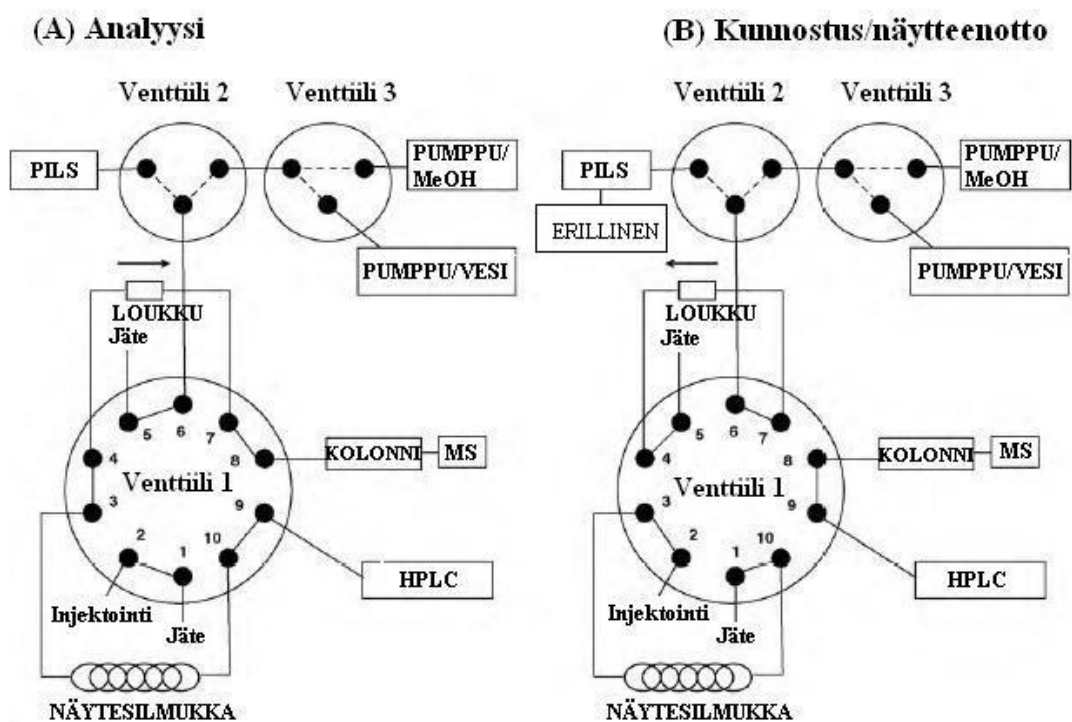


Kuva 39. RPLC-MS-laitteistolla mitattujen yhdisteiden pitoisuudet PILS-näytteissä. Näytteet otettiin kentällä ja analysoitiin laboratoriossa. 1. steariinihappo, 2. cis-pinonihappo, 3. trans-pinonihappo, 4. atselaiinihappo, 5. cis-piniinihappo.<sup>75</sup> Uudelleen-julkaistu kustantajan luvalla.

Näytteistä ei löytynyt *trans*-piniinihappoa, kuten kuvasta 39 on nähtävissä.<sup>75</sup> *Cis*- ja *trans*-pinonihappojen pitoisuudet ovat hyvin lähellä toisiaan. Tämä johtunee niiden samankaltaisesta ja yhtä todennäköisestä muodostumismekanismista. Atselaiinihappopitoisuus näytteissä oli yllättävän suuri. Sitä voidaan siis pitää merkittävänä osana aerosolikemiaa, mutta lisätutkimusta tarvitaan.

#### 4.6.2 Suoraliitäntä

Seuraavassa tutkimuksessaan Parshintsev *et al.*<sup>76</sup> kehittivät menetelmää edelleen niin, että PILS yhdistettiin SPE-HPLC-MS-laitteistoon. Kuva 40 esittää systeemin toiminnan. Aluksi silikapohjaista, vahvaa anioninvaihtofaasia sisältävää loukkua kunnostettiin neljä minuuttia metanolilla ja neljä minuuttia erityispuhtaalla vedellä. Seuraavaksi otettiin näytettä. PILS-näytteen ollessa kyseessä nestevirtaus kytkettiin suoraan PILS:stä venttiiliin 2. Sisäinen standardi lisättiin manuaalisesti ruiskulla suoraan loukkuun PILS-näytteenoton loppuksi. Standardiliuoksia analysoitaessa injektioitiin ne suoraan loukkuun. Seuraavassa vaiheessa näytesilmukka ( $V = 500 \mu\text{l}$ ) täytettiin eluentilla. Kun HPLC-MS-laitteisto käynnistettiin, venttiili 1 kääntyi analyysitilaan (kuva 40, A). Tällöin eluentti huuhtoi loukkuun jääneet analyytit HPLC-MS-analyysiin. Kaksi minuuttia injektion jälkeen venttiili 1 käännettiin takaisin kunnostus/näytteenottotilaan, ja uusi sykli alkoi.



Kuva 40. PILS-SPE-HPLC-MS-laitteiston kytkennät analyysivaiheessa (A) ja kytkennät, kun SPE-patruunaa kunnostetaan sekä näytteenotossa (B).<sup>76</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Systeemiä testatessa ryhmä keräsi ja analysoi hiukkasnäytteitä PILS-SPE-HPLC:llä.<sup>76</sup> Jokaisesta näytteestä puolet myös erillisanalysoitiin derivatisoinnin jälkeen GC-MS:llä. Tuloksia verrattiin t-testillä, ja ne olivat erinomaisen samanlaisia. Toteamisraja tutkituille hapoille vaihteli 0,1 – 0,9 ng välillä. Tutkitut hapot olivat adipiini-, hydroksyglutariini-, manteli-, vanilliini-, *cis*-pinoni-, piniini-, atselaiini- sekä sebsiinihappo. Taulukkoon 4 on kerätty eri happojen määrittämis- ja toteamisrajat sekä standardisuoran kulmakertoimen neliö molemmilla menetelmillä määritettynä sekä esitetty *P*-arvo. *P*-arvo on todennäköisyys, jolla vähintäänkin yhtä merkittävä ero tuloksessa saadaan käyttämällä nollahypoteesia, eli samaan tulokseen päästään sattumalta. Taulukkoon 5 on kerätty molemmilla menetelmillä saatuja tuloksia Kumpulan kampukselta otetuista näytteistä.

Taulukko 4. Tutkittujen happojen standardisuoran kulmakertoimen sekä toteamis- ja määrittämisrajat PILS-SPE-HPLC-MS- sekä GC-MS-laitteistolla määritettynä sekä *P*-arvo.<sup>76</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

<b>Happo</b>	<b>PILS-SPE-HPLC-MS</b>			<b>GC-MS</b>			<b><i>P</i>-arvo</b>
	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>LOD (ng)</b>	<b>LOQ (ng)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>LOD (ng)</b>	<b>LOQ (ng)</b>	
<b>Adipiini</b>	0,935	0,9	2,8	0,995	0,04	0,14	0,822
<b>Hydroksyglutariini</b>	0,948	0,7	2,1	0,994	0,02	0,06	0,199
<b>Manteli</b>	0,971	0,3	0,8	0,998	0,04	0,16	0,177
<b>Vanilliini</b>	0,948	0,2	0,5	0,998	0,04	0,16	0,176
<b><i>cis</i>-Pinoni</b>	0,931	0,2	0,6	0,997	0,06	0,20	0,050
<b>Piniini</b>	0,995	0,1	0,3	0,995	0,04	0,12	0,109
<b>Atselaiini</b>	0,963	0,1	0,2	0,992	0,02	0,08	0,074
<b>Sebsiini</b>	0,981	0,1	0,2	0,992	0,02	0,08	0,271

Taulukko 5. PILS-SPE-HPLC-MS-laitteistolla sekä rinnakkaisista PILS-näytteistä GC-MS:llä mitattujen yhdisteiden pitoisuudet. Maloni-, maleimi-, bentsoe-, omena- ja viinihappojen pitoisuudet saatiin määrättyä vain GC-MS-analyysillä. Suhissa suhteellinen standardipitoisuus, nd tarkoittaa, ettei yhdiste detektoitunut.<sup>76</sup> Uudelleenjulkaisu kustantajan luvalla.

Happo/Näyte	04.02.2010			05.02.2010			08.02.2010			10.02.2010		
	09.39 - 12.05	12.05 - 14.36	14.36 - 16.00	10.16 - 12.43	12.45 - 15.00	09.30 - 11.50	11.50 - 14.15	14.15 - 16.00	10.30 - 12.53	12.53 - 15.00		
Malonihappo	G-C-MS	0,1 (5,1)	0,1 (5,4)	0,1 (5,2)	0,1 (4,4)	0,2 (4,4)	0,1 (5,5)	0,1 (4,8)	nd	nd		
Maleiinihappo	G-C-MS	0,1 (4,4)	0,2 (4,8)	nd	0,1 (4,3)	0,1 (5,4)	nd	nd	nd	nd		
Bentsoehappo	G-C-MS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2 (3,6)	nd	nd		
Omenahappo	G-C-MS	0,1 (4,6)	0,2 (4,6)	0,2 (5,5)	0,2 (4,1)	0,3 (5,1)	0,2 (5,1)	0,1 (5,1)	nd	nd		
Adipiinihappo	LC-MS	11,8	11,6	9,1	nd	63,6	nd	58,8	nd	5,9		
				14,1		49,9		60,1				
				(2,8)		(1,9)		(2,1)				
G-C-MS		8,7 (2,5)	9,0 (2,7)	(2,8)	0,3 (4,4)	(1,9)	0,1 (4,7)	0,2 (4,5)	0,2 (4,5)	5,8 (2,4)		
Hydroksygluta- riinihappo	LC-MS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
G-C-MS		0,1 (5,3)	0,1 (4,9)	0,1 (4,9)	0,1 (4,9)	0,1 (4,9)	0,1 (4,7)	14,7 (2,2)	0,2 (4,3)	nd		
Viihihappo	G-C-MS	nd	0,2 (4,5)	0,3 (4,3)	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Mantelihappo	LC-MS	8,0	nd	10,3	nd	nd	7,3	12,8	25,2	16,5		
				14,4				23,3		14,7		
				(3,1)				(2,4)		(1,9)		
G-C-MS		5,4 (3,1)	0,1 (4,6)	(3,1)	0,1 (4,0)	0,2 (4,5)	5,9 (3,1)	8,2 (2,6)	9,4 (2,2)	nd		
LC-MS		nd	nd	nd	9,6	16,3	11,4	32,0	92,7	11,5		
				14,1		14,1		94,7				
				(3,9)		(2,8)		22,7 (2,6)				
G-C-MS		9,1 (4,8)	0,1 (4,3)	0,5 (3,9)	6,9 (3,3)	(2,8)	10,4 (2,5)	22,7 (2,6)	9,3 (2,2)	0,2 (1,9)		
LC-MS		11,5	9,7	10,6	14,7	12,8	25,7	42,4	48,6	7,3		
cis-Pinonihappo				14,9		10,0		44,9				
				(2,8)		(2,6)		(1,9)				
G-C-MS		7,7 (2,9)	6,8 (2,6)	(2,8)	9,6 (3,1)	(2,6)	21,1 (1,8)	27,3 (1,7)	5,3 (2,6)	0,3 (4,2)		
LC-MS		nd	2,1	nd	6,2	5,5	14,2	13,5	30,6	7,7		
Piniinihappo												
				0,8 (3,6)		4,8 (2,4)		9,6 (2,5)				
G-C-MS		0,4 (3,2)	1,6 (3,1)	0,8 (3,6)	4,4 (2,9)	(2,1)	12,8 (1,9)	6,3 (2,4)	6,3 (2,4)	7,6 (2,2)		
LC-MS		0,5	0,4	2,8	3,0	2,5	10,0	6,0	18,6	1,9		
Atselaiinihappo												
				1,9 (3,1)		2,0 (2,9)		3,8 (3,1)				
G-C-MS		0,4 (3,5)	0,3 (3,9)	1,9 (3,1)	1,9 (3,6)	(2,0)	8,2 (2,2)	(2,0)	4,6 (3,3)	1,7 (2,9)		
LC-MS		1,7	0,4	1,5	nd	0,5	11,4	9,6	39,3	1,6		
Sebasiinihappo												
				2,3 (3,6)		0,5 (3,1)		6,8 (2,9)				
G-C-MS		1,2 (2,9)	0,3 (4,1)	2,3 (3,6)	0,4 (4,5)	(1,9)	10,3 (2,6)	7,7 (1,9)	7,7 (1,9)	1,6 (2,9)		

Taulukosta 4 nähdään, että erillisanalysoimalla näytteet GC-MS:llä saadaan tutkituille hapoille pienemmät toteamis- ja määrittäysrajat. Myös standardisuora on lineaarisempi analysoitaessa näytteet erikseen. Suoraliitäntämenetelmän etuna on kuitenkin sen nopeus. Menetelmä vaatii myös vähemmän ihmistyövoimia. Taulukosta 5 kuitenkin huomataan, ettei kaikkia tutkittuja happoja nähty PILS-SPE-HPLC-MS-menetelmällä. Molemmilla menetelmillä saatiin kuitenkin tutkituista näytteistä yhteneviä tuloksia.

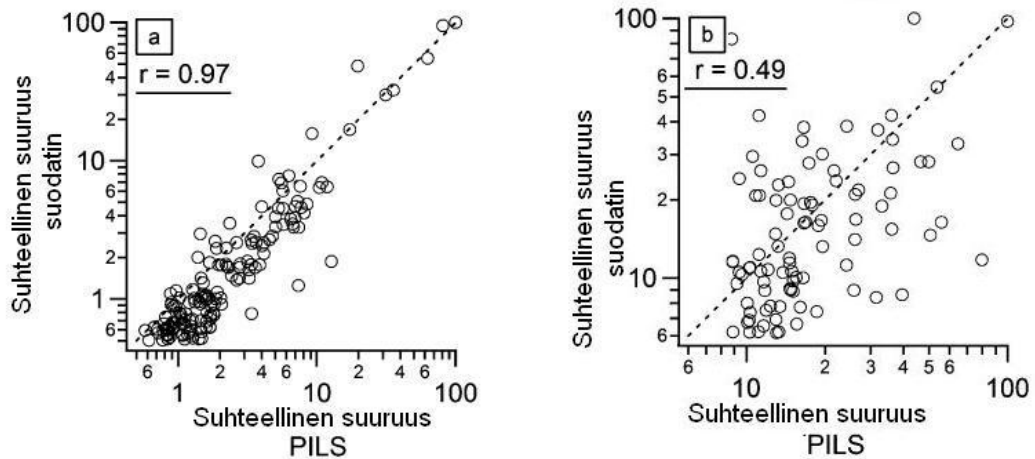
## 4.7 Massaspektrometria

### 4.7.1 Orbitrap<sup>TM</sup>-massaspektrometri

Bateman *et al.*<sup>77</sup> kehittivät HR-ESI-MS-analyysimenetelmän PILS-näytteille. Koska ESI-MS-laitteistot ovat liian suuria käytettäväksi kentällä, menetelmässä näytteet otettiin PILS:llä ja analysoitiin myöhemmin laboratoriossa. Menetelmää testatessaan ryhmä tuotti kammioon hiukkasia, joista otettiin näytteet PILS:n avulla näytepulloihin. Ryhmä otti PILS-näytteitä myös palavista neulasista mallintaakseen biomassan palamista. Kaikki näytepullot laitettiin heti kuivajähän, ja ne pidettiin jäisinä HR-ESI-MS analyysiin saakka.

Ennen analyysia näytteet sulatettiin.<sup>77</sup> 0,5 ml näytettä ja 0,5 ml asetonitriiliä sekoitettiin, jotta saataisiin aikaan pienempi pintajännite ja stabiilimpi sähkösumutus. Analyysi tehtiin Orbitrap<sup>TM</sup>-massaspektrometrillä. Näytteet syötettiin massaspektrometriin ohuen silikakapillaarin läpi, ja ionisointi tapahtui sekä positiivisella että negatiivisella sähkösumutuksella. PILS-tuloksia verrattiin samalla analyysimenetelmällä määritettyihin suodatinnäytetuloksiin. Kammioon tuotetuista hiukkasista otetut näytteet korreloivat erinomaisesti, mutta palavista neulasista otetut näytteet eivät korreloineet yhtä hyvin (kuva 41). Menetelmän todettiin sopivan parhaiten suuria WSOC-pitoisuuksia sisältävien orgaanisten hiukkasten analysointiin.





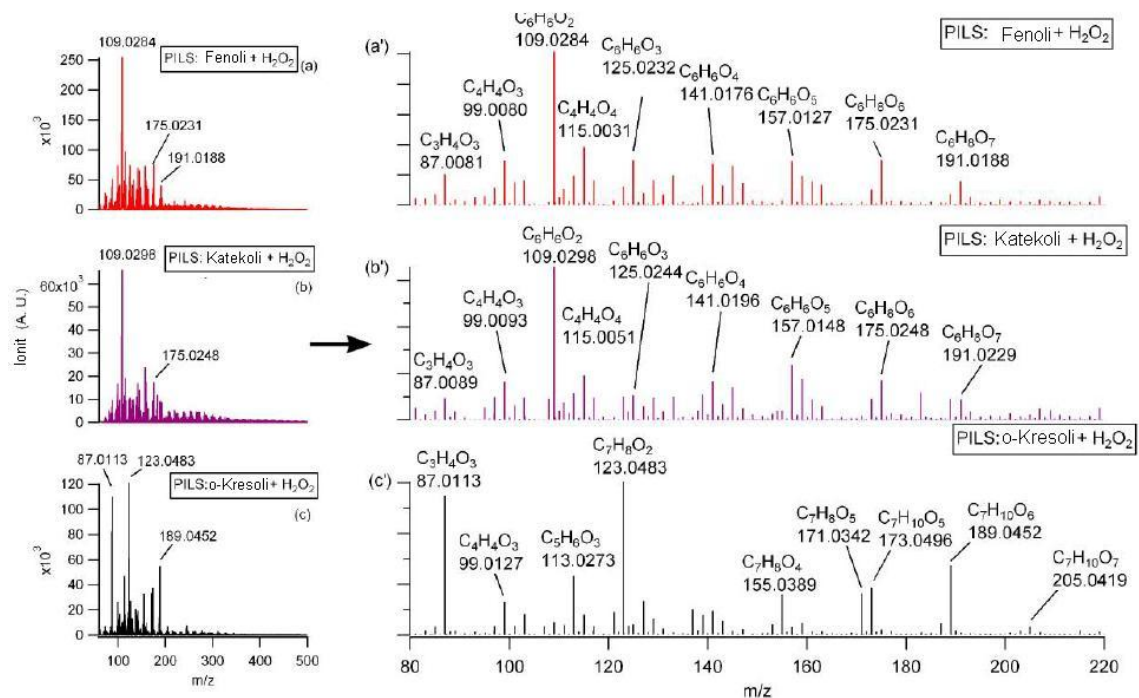
Kuva 41. ESI-MS:llä saatujen piikkien suhteelliset suuruudet logaritmiasteikolla suodatin- ja PILS-näytteissä verrattuna toisiinsa (a) kammioon tuotetuissa sekundäärisissä orgaanisissa aerosoleissa ja (b) biomassan palamisesta tulleissa orgaanisissa aerosoleissa.<sup>77</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Bateman ryhmään<sup>78</sup> tutki myös UV-säteilyn vaikutusta PILS-näytteisiin. Analyysimenetelmä oli samanlainen kuin edellä. PILS-näytteitä fotolysoitiin 300 – 400 nm:n säteilyllä 24 tuntiin saakka. Fotolysoinnin eri vaiheissa PILS-näytteet analysoitiin HR-ESI-MS:llä. UV-säteilylle altistumisen todettiin lisäävän liuenneissa SOA-hiukkasissa keskimääräistä O/C -arvoa sekä pienentävän kaksoissidosekvivalenttia.

Chang-Graham *et al.*<sup>79</sup> ottivat näytteitä biomassan palamisesta aiheutuvista aerosoleista PILS:llä näytepulloihin. Ryhmä analysoi ja identifioi näytteistä eri WSOC-yhdisteitä HR-ESI-MS:llä. Joissain WSOC-yhdisteissä oli myös metalleja. Positiivista ja negatiivista ionisointia kokeiltiin, mutta negatiivisesta ionisoinnista tulleita piikkejä ei kyetty erottamaan taustasta. PILS-näytteet syötettiin ilman esikäsitteilyä massaspektrometriin. Metanolin, asetonitriilin ja trifluoroasetatthapon lisäämistä näytteisiin testattiin, mutta ne eivät parantaneet ionien signaaleja. Tulokset osoittivat, että biomassan palaminen saattaa olla lähde hiukkasille, joissa on rikkiä, typpeä, fosforia ja metalleja sisältäviä WSOC-yhdisteitä.

#### 4.7.2 Lentoaikamassaspektrometri

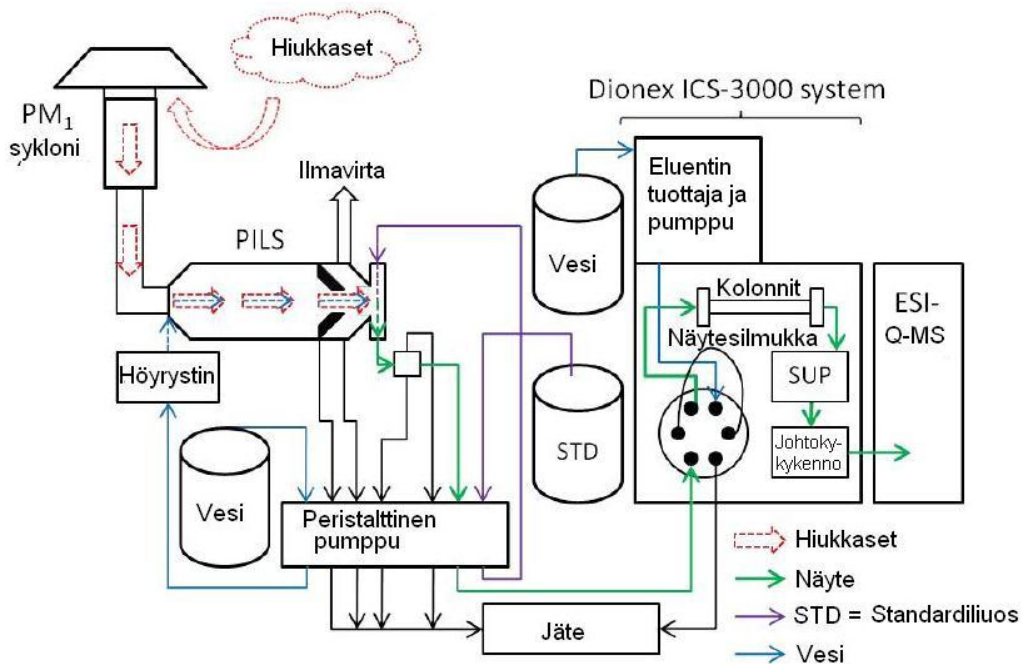
Nakao *et al.*<sup>38</sup> liittivät PILS-keräimeen suoraliitännällä lentoaikamassaspektrometrin (TOF-MS). Liitännässä ryhmä käytti normaalin PILS:iin liitetyn peristalttisen pumpun lisänä HPLC-pumppuja. Näin TOF-MS:n näytteenottolinjasta johtuva vastapaine saatiin voitettua. Lisäksi HPLC-pumpun avulla saatiin aikaiseksi tasainen vesivirtaus höyrystimeen. Ionisointimenetelmänä käytettiin negatiivista sähkösumutusta. Systemissä ei käytetty denuuderia, joten vesiliukoiset kaasut saattoivat häiritä analyysituloksia. Laitteistoa testatessa muodostettiin kammioon hiukkasia, joista otettiin näytteitä sekä suodatimille että suoraan PILS-ESI-TOF-MS-laitteistoon. Kuvaan 42 on koottu PILS-ESI-TOF-MS:llä analysoitujen, eri tavalla muodostuneiden SOA-hiukkasten massaspektrejä. Suodatinnäytteet analysoitiin ESI-TOF-MS:llä. PILS-ESI-TOF-MS-näytteiden tulosten todettiin vastaavan suodatinnäytteiden tuloksia.



Kuva 42. SOA-hiukkasten massaspektrejä mitattuna PILS-ESI-TOF-MS-laitteistolla. SOA-hiukkaset muodostettiin fenolisten yhdisteiden OH-reaktiolla (a. fenoli, b. katekoli, c. o-kresoli).<sup>38</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

#### 4.8 Korkean erotuskyvyn anioninvaihtokromatografia-massaspektrometria

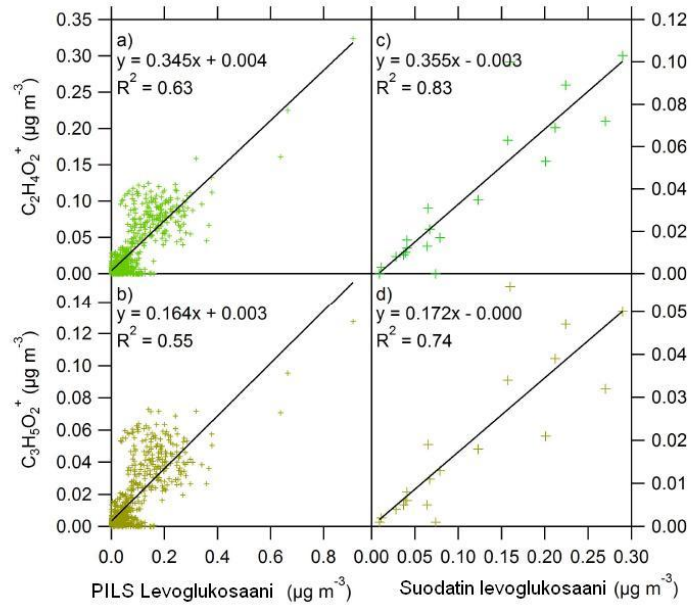
Saarnio ryhmineen<sup>80</sup> yhdisti PILS:n suoraliitännällä korkean erotuskyvyn anioninvaihtokromatografiaan, jonka detektorina oli massaspektrometri (HPAEC-MS). PILS-HPAEC-MS-laitteisto on esitetty kuvassa 43. Siihen kuului sykloni, PILS, Dionex ICS-3000-systeemi (sisältäen esi-, analyttisen- ja anioninsiippauskolonnin, suppressorin sekä eluentin tuottajan) ja kvadrupolimassaspektrometri sähkösumutus-ionisaatiolla (ESI-Q-MS). PILS-HPAEC-MS-laitteistolla mitattiin levoglukosaanin pitoisuuksia hiukkasissa. Levoglukosaania käytettiin merkkiaineena biomassan palamisesta syntyneistä hiukkasista.



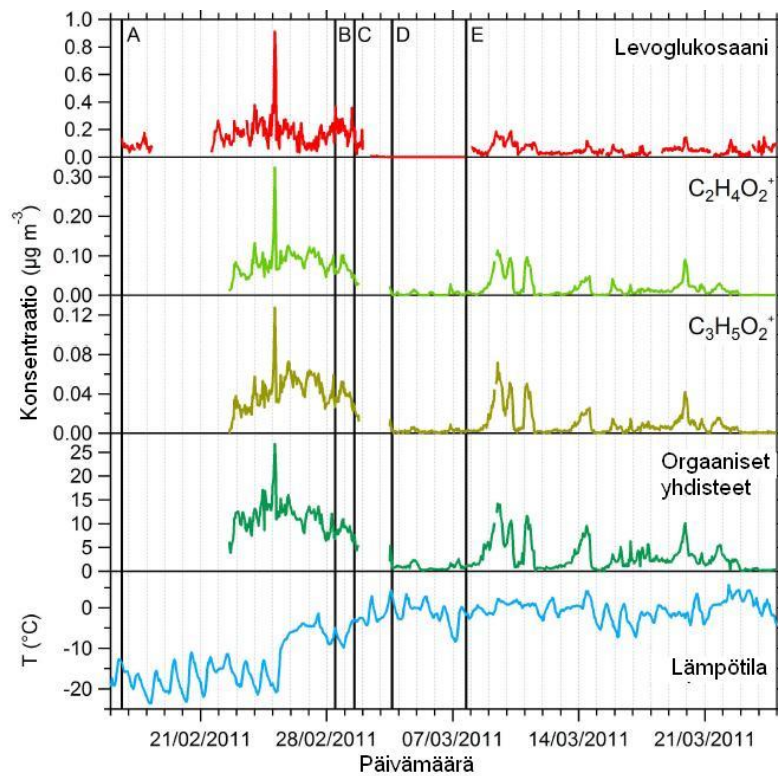
Kuva 43. Kaavakuva PILS-HPAEC-MS-laitteistosta. Nuolet esittävät hiukkasten ja nesteiden kulun laitteistossa. SUP = suppressori, STD = sisäisen standardin ja tunnetun määrän levoglukosaania sisältävä liuos.<sup>80</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

Ennen laitteistoa ei käytetty denuudereita, sillä levoglukosaanin tiedettiin olevan hiukkasmuodossa ilmakehän lämpötiloissa.<sup>80</sup> Ennen PILS:iä ilmavirtauksesta (16,7 l/min) poistettiin halkaisijaltaan yhtä mikrometriä suuremmat hiukkaset. PILS:ssä muodostuneet pisarat huuhdottiin törmäyslaatasta ilmakuplanpoistimeen liuoksella, joka sisälsi sisäisen standardin (metyyli- $\beta$ -D-arabinopyranosiidi) ja tunnetun määrän levoglukosaania. Levoglukosaania lisättiin, sillä pitoisuudet hiukkasissa jäivät ajoittain alle määritysrajan. Ilmakuplanpoistimessa virtaus jakautui kahtia. Effluentti virtasi nopeudella 70  $\mu$ l/min kohti näytesilmukkaa (50  $\mu$ l), joka täyttyi alle minuutissa. Tämän jälkeen näyte injektoidi automaattisesti kolonniin analyysia varten. Analyysi kesti kahdeksan minuuttia, jonka aikana näytesilmukka huuhtoutui ja täyttyi uudella näytteellä. Näytesilmukan ajoituksen takia menetelmä oli vain osittain jatkuvatoiminen: kahdeksan minuutin analyysilla saatiin vain alle minuutin näyte mitattua. Tämä oli menetelmän heikkous.

PILS-HPAEC-MS:llä saatuja tuloksia verrattiin suodattimilla sekä HR-TOF-AMS:lla saatuihin tuloksiin.<sup>80</sup> Suodattimille tuleva näytevirtaus jaettiin kahtia. Osa virrasta ohjattiin kahdelle, esipaistetulle kvartsisuodattimelle ja osa teflon-suodattimelle. Kvartsisuodattimista analysoitiin levoglukosaanin pitoisuus samalla HPAEC-MS-laitteistolla ja -ohjelmalla kuin mitä suora-analyysiin PILS:n kanssa oli käytetty. Teflon-suodattimien avulla määritettiin kerätty hiukkasmassa. PILS-HPAEC-MS-tulosten todettiin korreloivan hyvin suodatintulosten kanssa ( $R^2 = 0,903$ ), mutta PILS-tulokset olivat suuruudeltaan n. 20 % pienempiä. HR-TOF-AMS-tuloksissa käytettiin  $C_2H_4O_2^+$ - ja  $C_3H_5O_2^+$ -ioneita biomassan palamisen merkkiaineina. Niiden pitoisuuksia verrattiin mitattuihin levoglukosaanin pitoisuuksiin (kuva 44). Kuvasta 44 nähdään, että AMS-tulokset korreloivat jotenkuten PILS-tulosten ja paremmin suodatinnäytetulosten kanssa. Kuvaan 45 on kerätty kaikki PILS- ja AMS-tulokset. Korkeimpien levoglukosaanipitoisuuksien todettiin tulleen Viron puulämmitteisistä kotitalouksista.



Kuva 44. PILS-tulokset verrattuna AMS-tuloksiin (a ja b), sekä suodatinnäytteen tulokset verrattuna AMS-tuloksiin (c ja d).<sup>80</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.



Kuva 45. PILS- ja TOF-AMS-tulokset sekä lämpötila kampanjan ajalta.<sup>80</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

#### 4.9 Yhteenveto hiukkanen nesteeseen -keräimeen liitetyistä tekniikoista

Taulukkoon 6 on koottu PILS-laitteistoon suoraliitännällä yhdistetyt analyysimenetelmät sekä systeemeillä analysoidut yhdisteet. Taulukossa 7 on lueteltu erillisanalyysimenetelmät, joilla PILS-näytteitä on analysoitu, sekä menetelmillä määritetyt yhdisteet.

Taulukko 6. PILS-laitteistoon suoraliitännällä yhdistetyt analyysimenetelmät ja systeemillä analysoidut yhdisteet.

Laite	Analysoitavat yhdisteet	Viite
IC	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$	12, 32, 33, 35, 36, 39-45, 47-49, 53, 54, 56-61
TOC	WSOC	35, 37, 56, 62-67, 74
IC-TOC	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , oksalaatti, WSPOM	35
DCFH	ROS	70, 71
LWCC	Vesiliukoinen Fe(II), hiukkasten vesiuutteiden absorbanssi	72-74
LWCC-TOC	Hiukkasten vesiuutteiden absorbanssi, WSOC	74
SPE-RPLC-MS	Adipiini-, hydroksyglutariini-, manteli-, vanilliini-, <i>cis</i> - pinoni-, piniini-, atselaiini- sekä sebaasiinihappo	76
TOF-MS	OH-radikaalin ja fenolisten yhdisteiden reaktioista muodostunut SOA	38
HPAEC-MS	Levoglukosaani	80

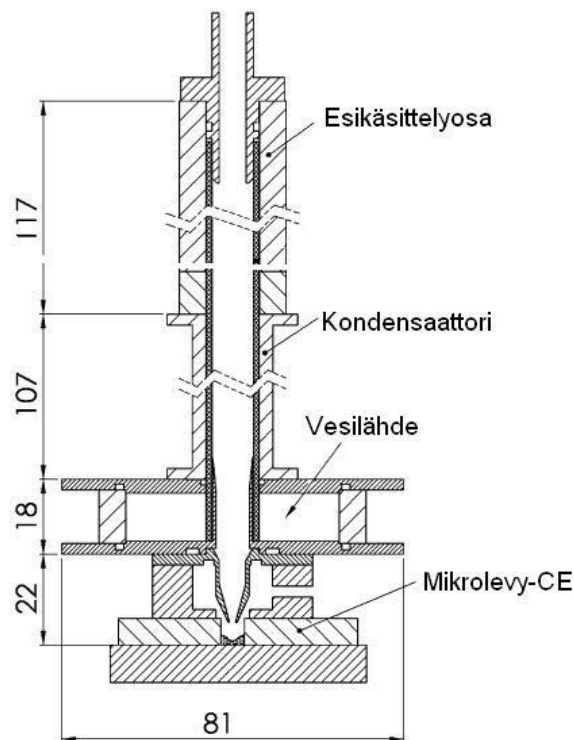
Taulukko 7. Erillisanalyysimenelmät PILS-näytteisiin, ja mitä yhdisteitä menetelmällä voi analysoida.

Laite	Analysoitavat yhdisteet	Viite
IC	Asetaatti, formaatti, Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1 – 9 hiilen karboksyylihapot sekä hiukkasmuotoiset metyyli-, dimetyyli-, trimetyyli-, etyyli-, dietyyli- ja trietyyliamiinit	34, 46, 50-52, 55, 55
GC-MS	pinonaldehydi, α-pineeni, piniinihappo, <i>cis</i> -pinonihappo	17
SPE + RPLC-MS	<i>cis</i> -piniinihappo, <i>trans</i> -piniinihappo, <i>cis</i> -pinonihappo, atselaiinihappo, heksadekanonihappo	75
ESI-MS	WSOC	77, 79

Kuten taulukoista 6 ja 7 nähdään, PILS:n ja siihen liitettyjen erilaisten analyysilaitteistojen avulla saadaan määritettyä monipuolisesti hiukkasten kemiallisia ominaisuuksia lähes jatkuvatoimisesti. Alkuperäisestä PILS-laitteistosta on runsaassa kymmenessä vuodessa saatu kehitettyä monenlaisia sovelluksia, jotka antavat tietoa hiukkasten lähteistä ja kulkeutumisesta ilmakehässä. PILS:n voisi silti liittää vielä esimerkiksi kapillaari-elektroforeesilaitteistoon.

#### 4.10 Kapillaarielektroforeesi

Noblitt *et al.*<sup>57</sup> yhdistivät kondensaatiohiukkaslaskurin mikrosirukapillaarielektroforeesilaitteistoon (kuva 46). Laitteistoa kutsuttiin aerosolisiruelektroforeesiksi (ACE). Laitteistossa ilmavirtaus (1 l/min) kulki alaspäin kasvatusputken läpi. Ilmavirran hiukkaset kasvoivat pisaroiksi vedellä ylikyllästetyssä putkessa, jonka jälkeen ne törmäsivät elektrolyyttiliuksella täytettyyn mikrosiru-CE:hen. Säännöllisin väliajoin mikrosiru-CE huuhtoutui, jolloin siihen kerääntynyt näyte poistui ja tilalle tuli puhdas elektrolyyttiliuos. Laitteiston avulla saatiin analysoitua epäorgaanisia ioneja minuutin aikaresoluutiolla, toteamisrajana 70 – 140 ng.

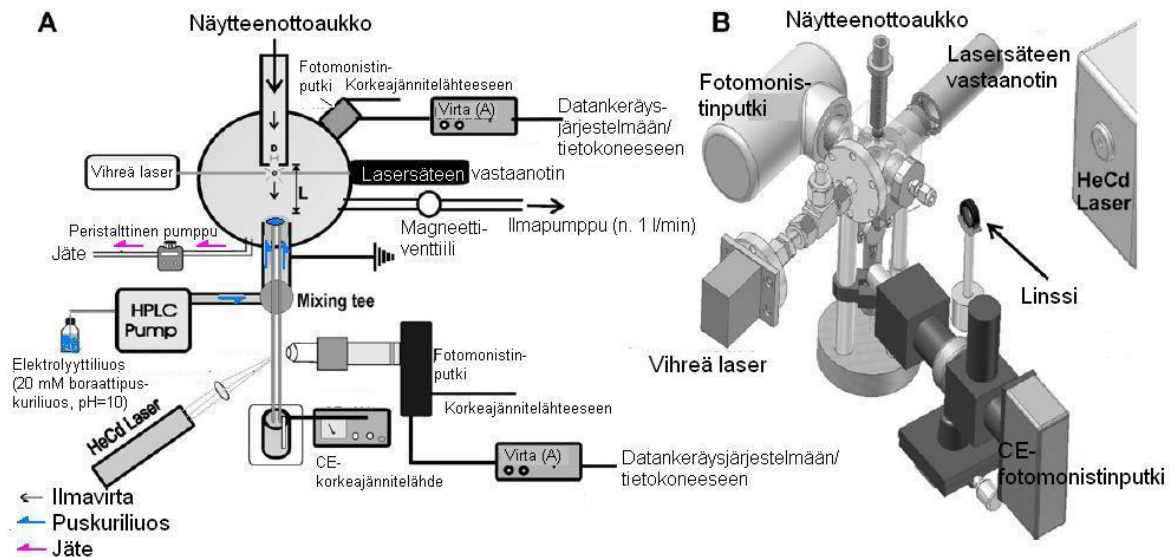


Kuva 46. Aerosolisiruelektroforeesi (ACE).<sup>57</sup>Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.



ACE:a ja PILS-IC:tä käytettiin rinnatusten, ja niiden tuloksia verrattiin.<sup>57</sup> Tuloksista kävi ilmi, että alhaisilla hiukkaspitoisuuksilla laitteiston tarkkuus oli liian heikko täsmällisiin tuloksiin. Ongelmaa helpotettiin laskemalla keskiarvo kolmesta vierekkäisestä sulfaattituloksesta ja viidestä vierekkäisestä nitraattituloksesta. PILS-IC:n nitraattitulokset olivat n. 18 % suuremmat ja sulfaattitulokset n. 19 % pienemmät kuin ACE:lla mitatut. Tämä johtui osittain siitä, että mitatut hiukkaspitoisuudet olivat hyvin matalia, lähellä PILS-IC:n toteamisrajaa. Samoin nitriitin migratoituminen silloin tällöin sulfaatin kanssa vaikutti tuloksiin. ACE:n todettiin kuitenkin olevan kehityskelpoinen laitteisto, vaikka toistaiseksi sillä ei voitu mitata kuin 20 000 hiukkasta kuutiosenttimetrissä. Sitä ei myöskään voi jättää yksin mittaamaan pitkäksi aikaa.

Tang ryhmineen<sup>81</sup> halusi analysoida yksittäisten hiukkasten kemiallista koostumusta kapillaarielektroforeesilaitteistolla (CE), jotta saataisiin tutkittua niiden reaktiokinetiikkaa. Menetelmässä hiukkaset kiihdytettiin näytteenottosuuttimen läpi, jonka jälkeen ne nopeasti kulkeutuivat lasersäteen valaiseman alueen poikki (kuva 47). Hiukkaset hajottivat lasersäteen pallomaiseen kammioon, jota valvottiin fotomonistinputkella. Tämän jälkeen hiukkaset törmäsivät elektrolyyttiliuoksesta muodostettuun pisaraan, jolloin osa alkuperäiseen hiukkasen massasta saatiin injektointia elektroforeesikapillaariin ja erotettua 120 sekunnissa. Pisara uudistui jatkuvasti ja huuhtoutui jätteeseen, jotta saatiin luotua kunnollinen injektointitapahtuma. Hajonneen lasersäteiden pulssia käytettiin elektronisesti laukaisemaan CE-datan keräysjärjestelmä ja merkitsemään erotuksen aloittamista. Pulssin tullessa näytteenkeräys lopetettiin magneettiventtiilin avulla, kunnes CE-analyysi oli valmis ja näytteenotto saattoi jälleen alkaa.



Kuva 47. Kaavakuva laitteistosta.<sup>81</sup> Uudelleenjulkaisu kustantajan luvalla.

Kuvasta 47 nähdään, kuinka pisara muodostui ruostumattomasta teräksestä tehdyn putken päähän, jonka suuaukon lähellä sijaitsi myös CE-kapillaarin pää.<sup>81</sup> Teräsputki toimi myös CE-kapillaarin maadoituselektrodina. Pisara pysyi paikoillaan putken päässä, kunnes se tippui painovoiman tai virtauksen takia pallomaisen kammion pohjalle ja huuhtoutui jätteeseen. Siihen asti näytettä injektoitiin CE-kapillaariin, jonka seurauksena elektroferogrammiin muodostuneet piikit häntivät. Menetelmää testatessaan ryhmä syötti laitteistoon laboratoriossa tuotettuja hiukkasia. Testeistä selvisi, että menetelmä ei ollut kovin toistettava, sillä vaihteleva määrä pisaraan liuenneen hiukkasen massasta injektoitiin kapillaariin. Liukenemistekijän arvioimiseksi kapillaariin injektoitiin standardisarja, jotta saatiin arvioitua todellinen hiukkasesta liuenneen massa.

PILS-IC:ssä nopeimmillaankin IC-analyysin kesto on 3,5 minuuttia.<sup>33</sup> Tangin ryhmän laitteistossa CE-analyysi kesti vain kaksi minuuttia<sup>81</sup> ja mikrosiru-CE:llä vain minuutin<sup>57</sup>. Näillä menetelmillä saadaan siis erotettua nopeasti hiukkasten pääionit. Myös reagenssien kulutus on CE:ssä pientä, mikrosiru-CE:ssä vielä pienempää. Näiden syiden takia PILS-CE- ja PILS-MCE-laitteistot ovat kiinnostavia. Varaukseltaan neutraalien yhdisteiden erottamiseen ne eivät kuitenkaan sopisi.

CE-menetelmää kehitettäessä voisi aluksi ottaa PILS-näytteitä näytepulloihin<sup>34</sup> ja optimoida niiden avulla CE-parametrit. Tangin ryhmän laitteistossa hiukkaset osuivat elektrolyyttiliuoksesta muodostuneeseen pisaraan.<sup>81</sup> PILS:ssä hiukkasten ympärille muodostuu pisara. Pisara törmää seinään, josta se valuu nestevirran mukana ilmakuplanpoistajan kautta analyysiin tai näytepulloon. PILS:n yhdistämisessä CE-laitteistoon täytyisi siis huomioida ainakin pisaran siirtävän nestevirran koostumus. Nestevirta voisi koostua CE-elektrolyyttistä. Ilmakuplanpoistajan jälkeen PILS-näyte voisi kulkeutua näytepulloon, josta se sitten injektoiduiksi suoraan CE-analyysiin esimerkiksi hydrodyaamisella menetelmällä. Tällä tavalla ei saataisi analysoida yksittäisten hiukkasten kemiallisia ominaisuuksia, kuten Tangin ryhmän<sup>81</sup> menetelmässä, mutta analyysiaikaa saataisiin silti lyhennettyä verrattuna esimerkiksi PILS-IC:hen. Tällöin mittausten aikaresoluutio paranisi.

Myös MCE-menetelmän parametrit voisi aluksi optimoida näytepulloihin kerätyillä PILS-näytteillä. Noblittin ryhmän<sup>57</sup> menetelmässä hiukkasten ympärille muodostuneet pisarat tippuivat suoraan MCE-levylle, joka säännöllisin väliajoin huuhtoutui puhtaalla elektrolyyttiliuoksella. Vastaavan systeemin saisi todennäköisesti suhteellisen yksinkertaisesti yhdistettyä PILS:n kanssa. Systeemissä täytyisi ottaa huomioon ainakin PILS:n huuhteluvirran nopeus ja koostumus, jotta näytettä kulkeutuisi sopivaan tahtiin MCE-analyysiin, ja jottei elektrolyyttiliuoksen pitoisuudet heittelisi.

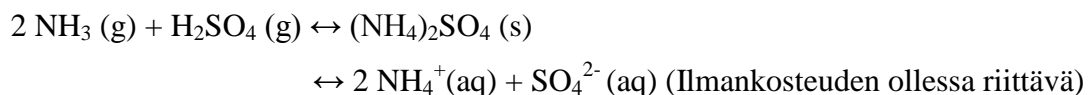
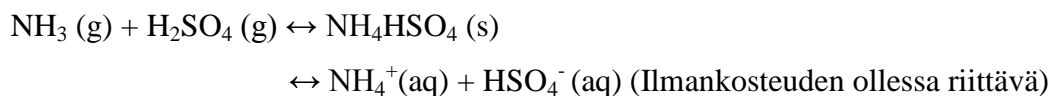
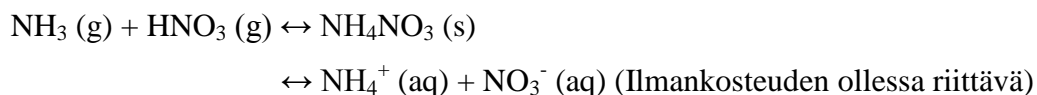
## II KOKEELLINEN OSUUS:

### Kammiomenetelmän kehittäminen ammoniakin ja amiinien metsämaaemissioiden tutkimiseen

#### 5. Taustaa

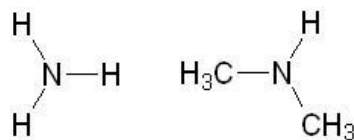
##### 5.1 Ammoniakki ja amiinit

Ammoniakki (kuva 48) on yleisin ilmakehän emäksisistä kaasuista.<sup>82</sup> Ilman antropogeenisiä ammoniakkilähteitä ovat lannoitteet, eläinmaatalous, viljelykasvit, ulosteet, biomassan polttaminen, fossiiliset polttoaineet ja teollisuus. Ammoniakkia pääsee ilmaan myös biogeenisistä lähteistä, kuten merestä, villieläimistä, koskemattomista ekosysteemeistä sekä luonnollisesta biomassan palamisesta. Tyypillinen ammoniakkipitoisuus ilmakehässä vaihtelee 0,1 – 10 ppb:n välillä (n. 0,07 – 7 µg/m<sup>3</sup>).<sup>1</sup> Esimerkiksi Hyytiälän metsäasemalla on mitattu heinäkuussa 2010 suurimmillaan 0,59 ppb:n ammoniakkipitoisuus.<sup>83</sup> Ammoniakki neutraloi ilmakehän happoja (alla olevat reaktioyhtälöt), joita muodostuu esimerkiksi rikkidioksidin sekä typen oksidien hapettuessa.<sup>82, 84</sup>

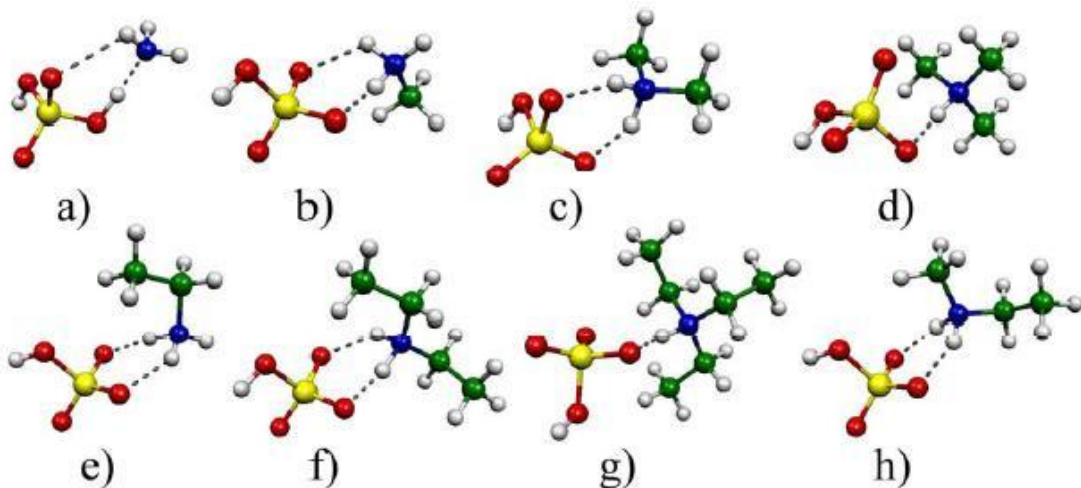


Ammoniakin on myös todettu olevan rikkihapon kanssa reagoidessaan tärkeä ilmakehän uusien hiukkasten muodostaja.<sup>85, 86</sup> Ammoniakki, vesi ja rikkihappo muodostavat tertiäärisen nukleaatiteorian mukaan stabiileita molekyyliyrppäitä eli klustereita (kuva 49), jotka voivat kasvaa aerosolihiukkasiksi. Tällä tavalla muodostuneet hiukkaset voivat kasvaa tarpeeksi suuriksi muodostaakseen pilvipisaroita, eli niillä on suuri vaikutus ilmastoon.<sup>87, 88</sup>

Orgaanisten yhdisteiden, kuten amiinien, on todettu myös olevan tärkeä tekijä uusien hiukkasten muodostuksessa ja kasvussa.<sup>89-91</sup> Kuvassa 48 on esitetty dimetyyliamiinin (DMA) rakennekaava. Berndt *et al.*<sup>90</sup> ja Erupe *et al.*<sup>91</sup> testasivat laboratorio-oloissa amiinien vaikutusta uusien hiukkasten muodostumiseen. Molemmat ryhmät totesivat, että kuivissa olosuhteissa amiinit edistävät uusien hiukkasten muodostumista jopa paremmin kuin ammoniakki (kuva 49). Tämän takia amiinien pitoisuuksia ilmassa ja niiden lähteitä halutaan tutkia. Tiedetään, että amiineja tulee ilmaan antropogeenisistä lähteistä, kuten liikenteestä, kaatopaikoilta ja eläinmaataloudesta.<sup>92</sup> Myös luonnollisista lähteistä emittoituu amiineja ilmaan, esimerkiksi merestä, biomassan palamisesta, kasvillisuudesta ja bakteeritoiminnasta. Kaikkia emissiolähteitä ja prosesseja niiden takana ei kuitenkaan vielä tunneta tarkasti, ja tutkimusta vaaditaan lisää. Kuvassa 48 on esitetty ammoniakkin ja dimetyyliamiinin (DMA) rakennekaavat.



Kuva 48. Ammoniakki ja dimetyyliamiini.



Kuva 49. Dimeerien klustereiden rakenteita. Klusterit koostuvat rikkihaposta ja ammoniakista tai erilaisista amiineista. a)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet \text{NH}_3$ , b)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet \text{CH}_3\text{NH}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , d)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{CH}_3)_3\text{N}$ , e)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ , f)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , g)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ , h)  $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_3)$ . Vetysidokset on merkitty kuvaan katkoviivoilla. Värikoodaus: keltainen = rikki, punainen = happi, sininen = typpi, vihreä = hiili ja valkoinen = vety.<sup>93</sup> Uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla.

## 5.2 Dynaaminen kammion menetelmä

Dynaamisia kammion menetelmiä on käytetty mittaamaan ammoniakkiemissioita.<sup>94, 95</sup> Kammioon kulkee ilmavirtaus, joka on hieman suurempi kuin siitä poistuva virtaus. Ammoniakkipitoisuudet analysoidaan kammioon menevästä ja poistuvasta ilmasta, jolloin saadaan määritettyä kammioista tullut pitoisuus. Pitoisuuden avulla saadaan määritettyä emissio seuraavan yhtälön mukaisesti:<sup>96</sup>

$$\frac{dC}{dt} = \frac{qC_{ilma}}{V} + \frac{JA}{V} - C \frac{LA_w}{V} + \frac{q}{V} - R \quad (1)$$

missä

$C_{ilma}$  on kaasun pitoisuus sisään menevässä ilmavirtauksessa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$C$  on kaasun pitoisuus kammiossa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$V$  on kammion tilavuus (l)

$q$  on kammion läpi virtaavan ilman nopeus ( $\text{l min}^{-1}$ )

$J$  on emissiovuo pinta-alayksikköä kohti ( $\mu\text{g [kaasua] m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$A$  on kammion peittämä emissiomaa-ala ( $\text{m}^2$ )

$A_w$  on kammion sisäpinta-ala

$L$  on seinähävikki ( $\text{m min}^{-1}$ )

$R$  on kaasufaasireaktiot kammion sisällä

Kun dynaaminen kammio on saavuttanut tasapainotilan, kaasun pitoisuus kammiossa ei enää muutu (vakiotilaoletus).<sup>96</sup> Tällöin emissio saadaan laskettua seuraavalla tavalla:

$$J = \frac{C LA_w + q + RV - qC_{ilma}}{A} \quad (2)$$

Predotova *et al.*<sup>94</sup> testasivat eri kammiomateriaalien vaikutusta saantoon, kun ammoniakkia syötettiin dynaamiseen kammioon 2 ppm ja 20 ppm. Testatuista materiaaleista alumiini toimi parhaiten, mutta pleksilasi ja teflon olivat lähes yhtä hyviä. 2 ppm on kuitenkin huomattavasti suurempi ammoniakkipitoisuus, kuin mitä metsämaasta oletetaan saavan, sillä havaitut pitoisuudet ovat ppb-luokkaa. Tämän takia Pro Gradu -työn kokeellisessa osuudessa päätettiin testata erilaisia kammiomateriaaleja vielä pienemmillä pitoisuuksilla.

### **5.3 Analyysilaitteisto ilman aerosoleille ja kaasuille**

Työssä käytetty MARGA 2S sisältää kaksi näytteenotto- ja yhden detektointiosan. Näytteenotto-osat ovat keskenään identtiset. Näytteenotto-osien denuudereista ja SJAC:ista näytteet siirtyvät ruiskuihin, joista ne vuorotellen päätyvät IC-analyysiin.

#### **5.3.1 Ionikromatografia**

Ionikromatografia (IC) on nestekromatografinen sovellus, jota käytetään epäorgaanisten ja orgaanisten ionien erottamiseen.<sup>97</sup> Kationeita erottaessa näyte syötetään kationinvaihtokolonniin. Stationäärifaasina käytetään inerttejä lasi- tai polymeeripartikkeleita, joiden pintaan on sidottu polymeeriryhmiä. Eluenttina kationeita analysoidessa käytetään yleensä happoliuosta (esim. HNO<sub>3</sub>, HCl). Detektorina käytetään usein johtokykydetektoria, joka koostuu pieneen, sähköä johtamattomaan näytekammioon asennetuista kahdesta elektrodista. Elektrodien välille on kytketty jännite ja kennon resistanssi mitataan Wheatstone-siltakytkennän avulla. Eluentin johtokyvyn heikentämiseksi voidaan tarvittaessa käyttää analyyttisen kolonnin jälkeen supressoria, jolloin taustasta johtuvia analyysihäiriöitä saadaan pienennettyä.

#### 5.4 Dimetyyliamiinin konsentraation laskeminen

Dimetyyliamiinille, jolle MARGA:n ohjelmisto ei automaattisesti laskenut pitoisuuksia, laskettiin ne kaavan (9) avulla:

$$DMA = \frac{ISTD * A_{DMA} / ISTD * \frac{311}{298,2} * M_{DMA} * 25 * 10^{-3} l}{1 m^3} \quad (3)$$

missä

[DMA] on dimetyyliamiinin massakonsentraatio ilmassa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

[ISTD] on sisäisen standardin konsentraatio (mol/l)

$A_{DMA/ISTD}$  on dimetyyliamiinin suhteellinen pinta-ala

$311/298,2$  on sisäisen standardin ja dimetyyliamiinin aiheuttaman johtokyvynmuutoksen suhde

$M_{DMA}$  on DMA:n moolimassa (45,086 g/mol)

$25 * 10^{-3} l$  on MARGA:n ruiskujen tilavuus ja

$1 m^3$  on MARGA:n analyysiin keräämä ilmamäärä

Kaava on saatu MARGA-laitteiston kehittäneeltä yhtiöltä (Metrohm-Applikon).



## 6. Kammiomenetelmän kehittäminen

### 6.1 Työssä käytetyt kemikaalit, tarvikkeet ja laitteet

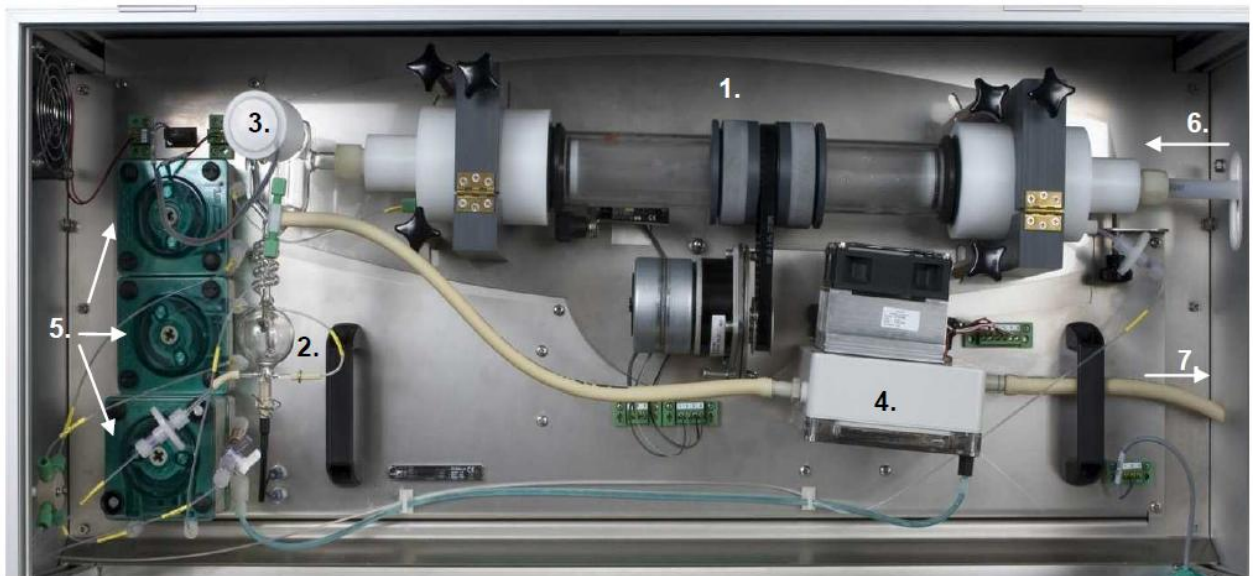
Työssä käytetyt kemikaalit on esitetty taulukossa 8. Liuosten valmistuksessa käytettiin lisäksi erityispuhdasta vettä (MilliQ, Merck Millipore, USA).

Taulukko 8. Työssä käytetyt kemikaalit.

<b>Kemikaali</b>	<b>Valmistaja</b>	<b>Puhtaus</b>	<b>Käyttötarkoitus</b>
Metaanisulfonihappo (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) (MSA)	Fluka	99,0 %	Eluentti
Litiumbromidi (LiBr)	Acros organics	Analyysipuhdas / 99,0 %	MARGAn sisäinen standardi
Stabiloimaton asetonni (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	VWR	99,5 %	Liuoskanistereiden puhdistus, MARGAn suodattimien huuhtelu
Vetyperoksidi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Merck	Analyysipuhdas / 30 %	Mikrobikasvuston estäminen absorbenttiliuoksesta

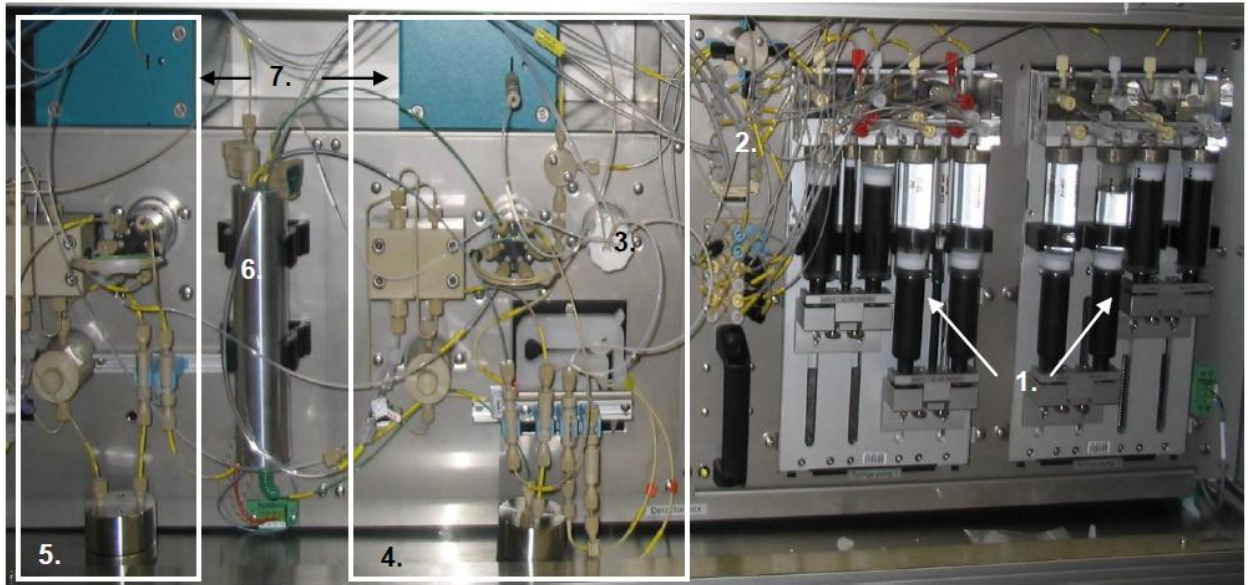
Työssä tehdyssä näytteenottosysteemissä käytettiin pumppua (aluksi KNF N840 FT.18, KNF Neuberger AB, Ruotsi, myöhemmin Thomas 2107CD20, Gardner Denver, USA), letkua (Norprene food tub, koko 17 ja 18), hiukkassuodatinta (Whatman HEPA-CAP™ 75), ammoniakkisuodatinta, silikageeliä (Sigma-Aldrich, raekoko 3,5 mm), tiedonkeräyslaitetta ja siinä kiinni olevia kosteus- ja lämpötilamittareita (Vaisala HM 155). Fluorietyleenipropyleeniseen (FEP) tai polymetyylimetakrylaattiseen (PMMA) kammioon syötettiin näytettä permeaatiouunin (Caltech Gas Calibrator CLT-101) avulla, jonka sisällä oli ammoniakkipermeaatioputki (Metronics Dynacal Permeation Device, permeaationopeus 200 ng/min ± 25 % (40 °C)) ja DMA-permeaatioputki (Metronics Dynacal Permeation Device, permeaationopeus 566 ng/min ± 15 % (40 °C)). Lisäksi käytettiin erilaisia silikonisia letkunpätkiä sekä PTFE:tä olevia liittimiä eri osien yhteen liittämiseen. Kammioista lähti FEP:stä tehty, 12 m pitkä lämmitetty näytelinja

analyysilaitteeseen. Analyysi tehtiin MARGA ADI 2080 -laitteistolla (Metrohm Applikon). Laitteistoon kuuluu kaksi näytteenotto-osaa sekä detektointiosa. Näytteenotto-osissa on pyörivät märkädenuuderit (WRD) kaasujen keräykseen sekä höyrystysuuhkuhiukkaskeräimet (SJAC) hiukkasten keräykseen. Detektointiosassa on denuudereista ja SJACeista tulevien näytteiden keräystä varten ruiskut sekä analyysia varten anioni- ja kationi IC:t johtokykydetektoreineen (Metrohm). Kuva 50 esittää MARGA:n näytteenotto-osaa.



*Kuva 50. MARGA-laitteiston näytteenotto-osa: 1. WRD 2. SJAC 3. Höyrystäjä 4. Kylmäloukku 5. WRD:n ja SJAC:n pumppuja 6. Ilma sisään 7. Ilma ulos*

Kuvassa 50 on esitetty MARGA:n näytteenotto-osa. MARGA 2S -laitteistossa on kaksi näytteenotto-osaa. Näyteilma tuli pyörivään märkädenuuderiin FEP-letkua pitkin (ilmavirtaus 16,7 l/min). Kaasut liukenivat tällöin denuuderin absorbenttiliuokseen. Ilmavirtaus jatkoi matkaansa SJAC:iin, jossa se törmäsi kuumaan vesihöyryyn. Syntyi ylikyllästystila, jonka seurauksena hiukkasten ympärille alkoi muodostua pisaroita. Pisarot tippuivat SJAC:n pohjalle, josta ne jatkoivat matkaansa detektointiosaan (kuva 51). Kuvassa 50 olevat vihreät pumput pitivät huolta siitä, että denuuderissa ja SJAC:issä oli tarpeeksi nesteitä. Ilmavirtaus kulki vielä kylmäloukun läpi, jossa siitä poistui ylimääräinen kosteus.

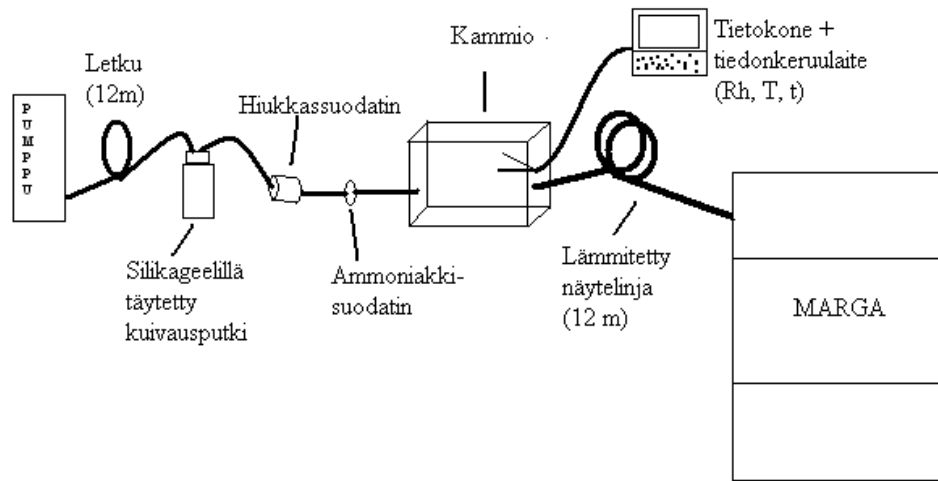


*Kuva 51. Detektointiosa: 1. Näyteruiskut 2. Ilmakuplien poisto näytteestä ennen näyteruiskuja 3. Suppressori (anioneille) 4. Anioni-IC 5. Kationi-IC 6. Kolonniuuni ja kolonnit 7. Johtokykydetektorit*

Kuvassa 51 on esitetty MARGA:n detektointiosa. Näyteliuokset denuuderista ja SJAC:stä kulkeutuivat näyteruiskuihin, joita oli yhteensä kahdeksan kappaletta. Näyteruiskut toimivat vuorotellen pareittain: neljä ruiskuista otti näytettä denuudereista tai SJAC:eistä ja toiset neljä syöttivät edellistä näytettä analyysiin. Ennen ruiskuja näytevirtauksista poistettiin ilmakuplat. Ruiskuista näytevirtaukset kulkeutuivat anioni- ja kationikoloniin analyysiin. Ennen anionikolonia oli suppressori. Detektointi tehtiin johtokykydetektorilla.

## 6.2 Työn suoritus

Työn tarkoituksena oli kehittää näytteenottomenetelmä ammoniakkin ja amiinien määmittämiseen jatkuvatoimiseen mittaukseen MARGA-laitteistolla. Työssä testattiin eri materiaaleista tehtyjä kammioita laboratorio-olosuhteissa. Näytteenottosysteemi on esitetty kuvassa 52.



Kuva 52. Työssä käytetty näytteenottosysteemi.

### 6.2.1 Näytteenottosysteemin toiminta

Pumppu pumppasi kammioon huoneilmaa, joka kuivui ja puhdistui matkalla silikageelin sekä hiukas- ja ammoniakkisuodattimien avulla. Pumpun ja kammion välissä oli 12 metriä pitkä letku. MARGA imi kammioista ilmaa yhden kuutiometrin tunnissa (16,7 l/min) ja kammioon pumpattiin hieman enemmän ilmaa (17 – 23 l/min) tilalle, jottei kammioon syntyisi alipainetta. Fluorietyleenipropyleenista (FEP) tehty näytteenottolinja kammion ja MARGA:n välillä oli lämmitetty n. 50 °C, sen pituus oli n. 12 metriä ja sisähalkaisija 0,5 tuumaa. Kammion lämpötila ja suhteellinen kosteus eri ajan hetkillä mitattiin tiedonkeräysaitteen ja siihen liitettyjen kosteus- ja lämpötilamittarien avulla. Kammion alle oli asetettu pala FEP-kalvoa, jottei lattiasta tulisi häiriötä.

### 6.2.2 Näytteenottosysteemin ja kammiomateriaalien testaus

Systeemiä testattiin syöttämällä kammioon laskennallisesti tunnettuja määriä (0,2; 1 ja 2 µg) ammoniakkia permeaatiouunin avulla. Samalla syötettiin kammioon dimetyyliamiinia (DMA), jotta saataisiin selville, sopiiko kammio menetelmä myös amiinien näytteenottoon.

Tutkimuksessa kokeiltiin myös eri kammiomateriaalien vaikutusta saantoihin. Kammiomateriaaleina käytettiin fluorietyleenipropyleenia (FEP), polymetyylimetakrylaattia (PMMA) sekä ruostumatonta terästä. Muilta osin systeemi pysyi samanlaisena. Kammioden tilavuudet olivat 94 l (FEP), 288 l (PMMA) sekä 133 l (ruostumaton teräs). PMMA-kammion pintalämmön vaikutusta ammoniakki- ja amiinisaantoon testattiin lämmittämällä kammiota lämpöpeitteiden avulla.

Lämmitettyä näytelinjaa testattiin erikseen syöttämällä ammoniakkia ja DMA:ta ainoastaan siihen. Tämä tapahtui siten, että linja kiinnitettiin FEP-kammioon polytetrafluorietaanisella (PTFE) T-kappaleella. Tällöin kammioista tuli linjaan jatkuvasti puhdasta ilmaa, mutta siihen saatiin syötettyä myös ammoniakkia ja dimetyyliamiinia permeaatiouunista.

### 6.2.3 Näytteenotto- ja analyysiolosuhteet

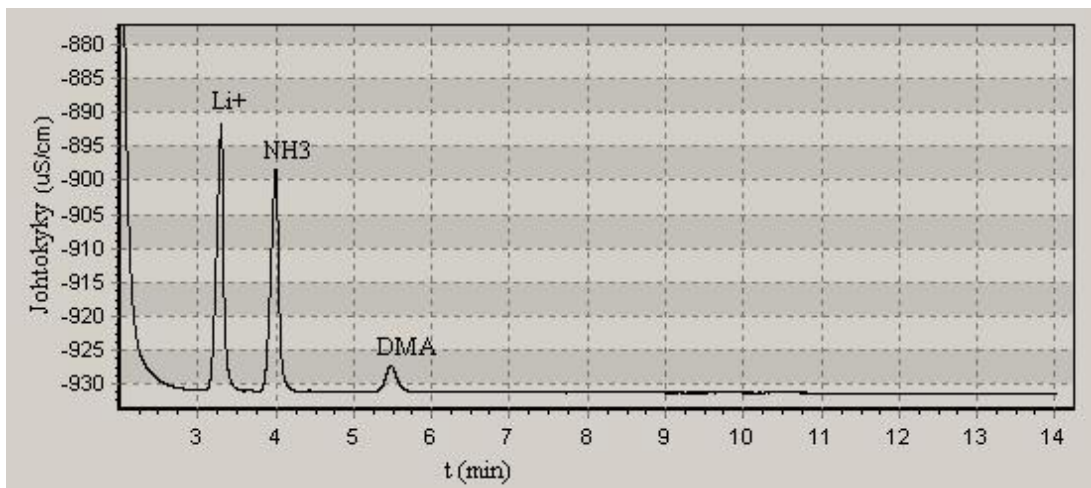
Taulukkoon 9 on koottu MARGA-analysissä käytetyt parametrit. Kammion sisäinen lämpötila ja suhteellinen kosteus mitattiin tiedonkeräyslaitteeseen liitettyjen lämpötila- ja kosteusmittareiden avulla. Kammion sisälämpötila vaihteli 20 – 22 °C välillä ja suhteellinen kosteus vaihteli 1,5 – 35 % välillä (yleensä n. 25 %). Lämpötilan ja ilmakehän kosteuden muutoksilla ei huomattu olevan vaikutusta tuloksiin. Kun PMMA-kammion pintaa lämmitettiin lämpöpeitteiden avulla, sen sisälämpötila kohosi 21,2 °C:sta 23,8 °C:seen. Suurin osa mittauksista tehtiin konsentroitikolonin kanssa. Tavallisen näytesilmukan käyttämisellä konsentroitikolonin sijaan ei huomattu olevan vaikutusta ammoniakki- tai dimetyyliamiinin pitoisuuksiin. Alun perin MARGA-laitteiston kationieluentina käytettiin laimeaa typpihappoa, mutta koska siitä tuli taustaa anionipuolen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>- ja HNO<sub>3</sub>-tuloksiin, päätettiin eluentiksi vaihtaa kokeilun jälkeen MSA.

Taulukko 9. MARGA-laitteiston analyysiparametrit.

<b>Parametri</b>	<b>Arvo</b>
Absorbenttiliuos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mg/l)
Sisäinen standardi	Li <sup>+</sup> (160 µg/l)
Eluentti	MSA (3,2 mmol/l)
Eluentin virtausnopeus (ml/min)	0,7
Injektointitilavuus ilman konsentroidikolonnia (µl)	500
Konsentroidikolonni	Metrosep C PCC1 VHC/4.0
Konsentroidikolonnin faasi	Pallomainen metakrylaatti karboksyyli-ryhmillä
Konsentroidikolonnin faasin raekoko (µm)	35
Konsentroidikolonnin pituus (mm)	30
Konsentroidikolonnin halkaisija (mm)	4
Injektointitilavuus konsentroidikolonnin kanssa (ml)	5
Kolonni	Metrosep C4-100/4.0
Stationäärifaasi	C4
Kolonnin pituus (mm)	100
Kolonnin halkaisija (mm)	4
Stationäärifaasin raekoko (µm)	5
Kolonniuunin lämpötila (°C)	40
Detektori	Johtokykydetektori
Eluentin johtokyky (µS/cm)	-950

## 7. Tulokset

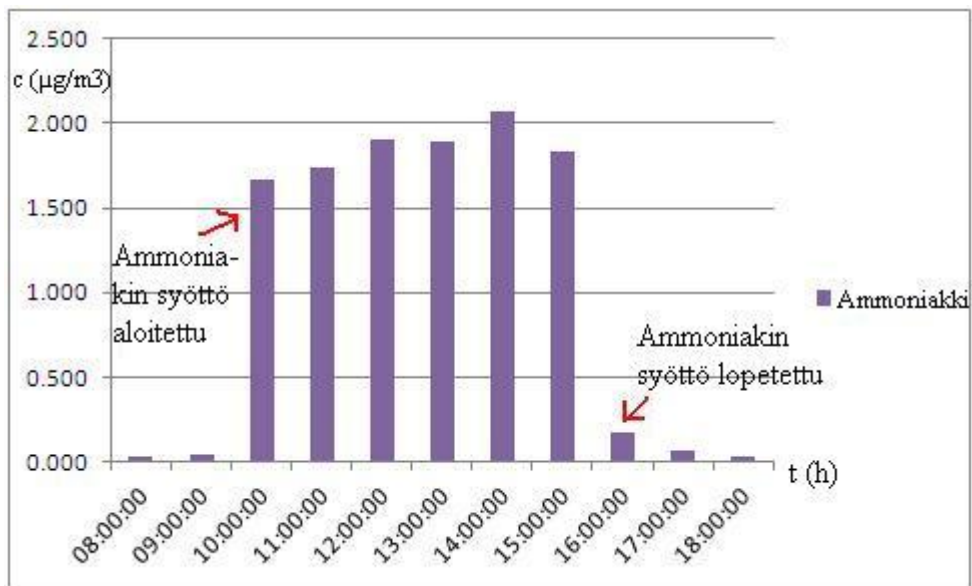
Kuvassa 53 on MARGA-laitteistosta saatu kationikromatogrammi näytteestä. Kromatogrammissa näkyy sisäisen standardin ( $\text{Li}^+$ ), ammoniakkin ( $\text{NH}_3$ ) ja dimetyyliamiinin (DMA) piikit. Kromatogrammista nähdään, että tutkitut yhdisteet erottuivat toisistaan hyvin käytetyissä analyysiolosuhteissa. MARGA 2s-laitteen toteamisraja ammoniakille on  $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja määrittäysraja on  $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .<sup>98</sup> Toistettavuus ammoniakille suhteellisen keskihajonnan avulla arvioituna on 21 %. Heikkoon toistettavuuteen on vaikuttanut se, että toistettavuutta testatessa ammoniakkin pitoisuudet ovat olleet pieniä ( $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Tällöin MARGA-ohjelmisto on joko integroinut ammoniakkipiikin yhdessä natrium-piikin kanssa, tai jättänyt ammoniakkin kokonaan integroimatta. Toistettavuus määritettiin tavallisen näytesilmukan avulla. Konsentrintisilmukkaa käyttämällä piikkien koko kasvaa kromatogrammeissa, jolloin MARGA-ohjelmisto tunnistaa ja integroi paremmin ammoniakkin piikin. Dimetyyliamiinille ei ole vielä määritetty toteamis- ja määrittäysrajoja eikä toistettavuutta.



Kuva 53. Sisäisen standardin ( $\text{Li}^+$ ), ammoniakkin ( $\text{NH}_3$ ) ja dimetyyliamiinin (DMA) kromatogrammi.

## 7.1 Ammoniakin syöttö suoraan lämmitettyyn näytelinjaan

Lämmitettyyn näytelinjaan syötettiin ammoniakkia suoraan PTFE-T-kappaleen avulla. T-kappaleen yksi haara oli kiinni FEP-kammiossa ja toinen oli kiinni lämmitetyssä näytelinjassa. Kolmanteen haaraan syötettiin näytettä permeaatiouunista sopiva määrä, jonka jälkeen haara tulpattiin. Tällöin lämmitettyyn näytelinjaan tuli koko ajan puhdasta ilmaa FEP-kammioista. Kuten kuvasta 54 nähdään, ammoniakkipitoisuudet palautuivat hyvin nopeasti pieniksi näytteesyötön loputtua. Tulokseksi saatuja ammoniakkipitoisuuksia on esitetty taulukossa 10. Pitoisuuksista on vähennetty FEP-kammion nollataso. Kuva 55 esittää taulukosta 10 saatujen keskiarvojen avulla piirretyn suoran, josta nähdään, että laskennallinen ja mitattu pitoisuus korreloivat hyvin.

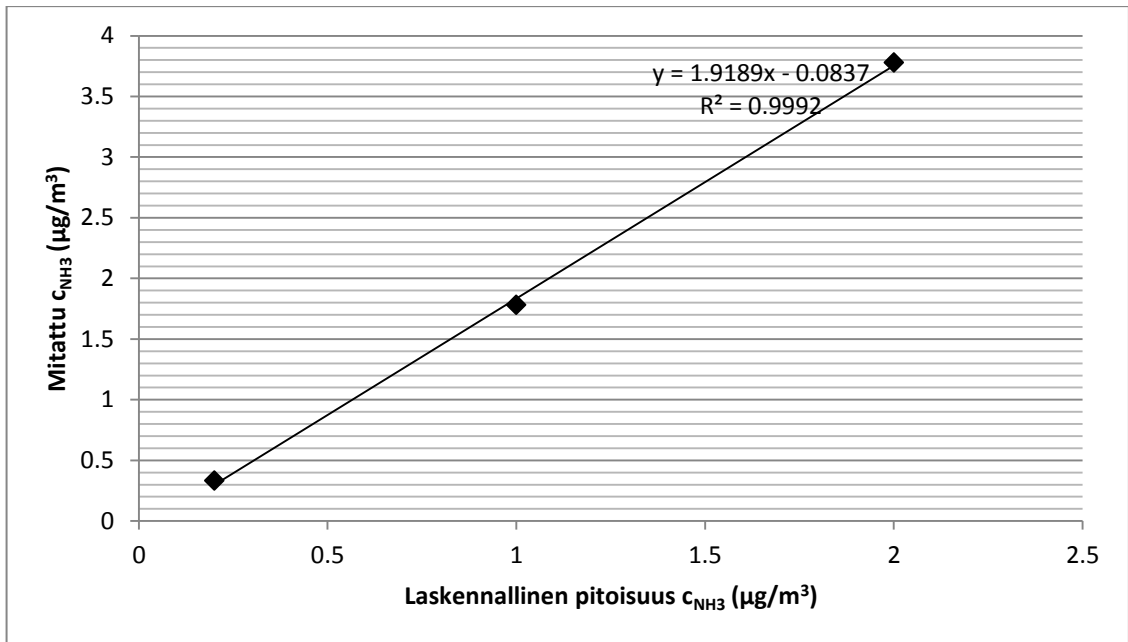


Kuva 54. Lämmitetystä näytelinjasta saatuja ammoniakkipitoisuuksia.



Taulukko 10. Lämmitetystä näytelinjasta saadut ammoniakkipitoisuudet

<b>Laskennallinen ammoniakkipitoisuus (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Mitattu ammoniakkipitoisuus (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
0,2	0,349
0,2	0,272
0,2	0,345
0,2	0,371
0,2	0,348
0,2	0,290
0,2	0,341
Keskiarvo	0,331
SD	0,036
RSD	10,9
1	1,71
1	1,73
1	1,90
Keskiarvo	1,78
SD	0,11
RSD	6,0
2	3,25
2	4,38
2	3,70
Keskiarvo	3,78
SD	0,57
RSD	15,1

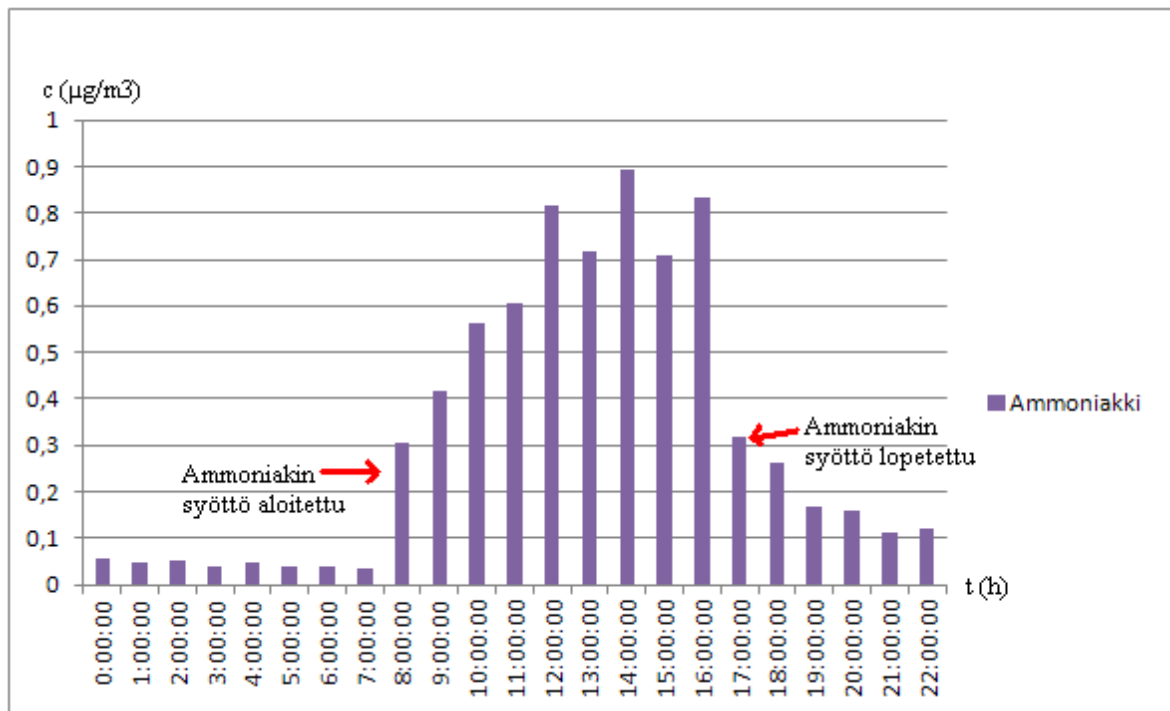


Kuva 55. Lämmitetystä näytelinjasta mitatut ammoniakkipitoisuudet verrattuna siihen syötettyihin ammoniakkipitoisuuksiin.

Lämmitetystä näytelinjasta saatiin lineaarisia tuloksia. Ammoniakkipitoisuudet myös tippuivat nopeasti näytteensyötön loputtua. Taulukosta 10 kuitenkin nähdään, että näytelinjasta saatiin suurempia pitoisuuksia kuin mitä sinne oli laskennallisesti syötetty. Tämän takia MARGA-laitteiston lineaarisuus tarkistettiin manuaali-injektointien avulla. Laitteen todettiin olevan lineaarinen huomattavasti suurempiin pitoisuuksiin asti, kuin mitä siihen oli näytelinjan kautta syötetty. Todennäköisesti permeaatiouunista tuli enemmän ammoniakkia, kuin mitä laskennallinen pitoisuus oli.

## 7.2 Fluorietyleenipropyleenikammio

Kuva 56 esittää FEP-kammioista saadun ammoniakkipitoisuuden, kun siihen on syötetty 2  $\mu\text{g}$  ammoniakkia tunnin välein.



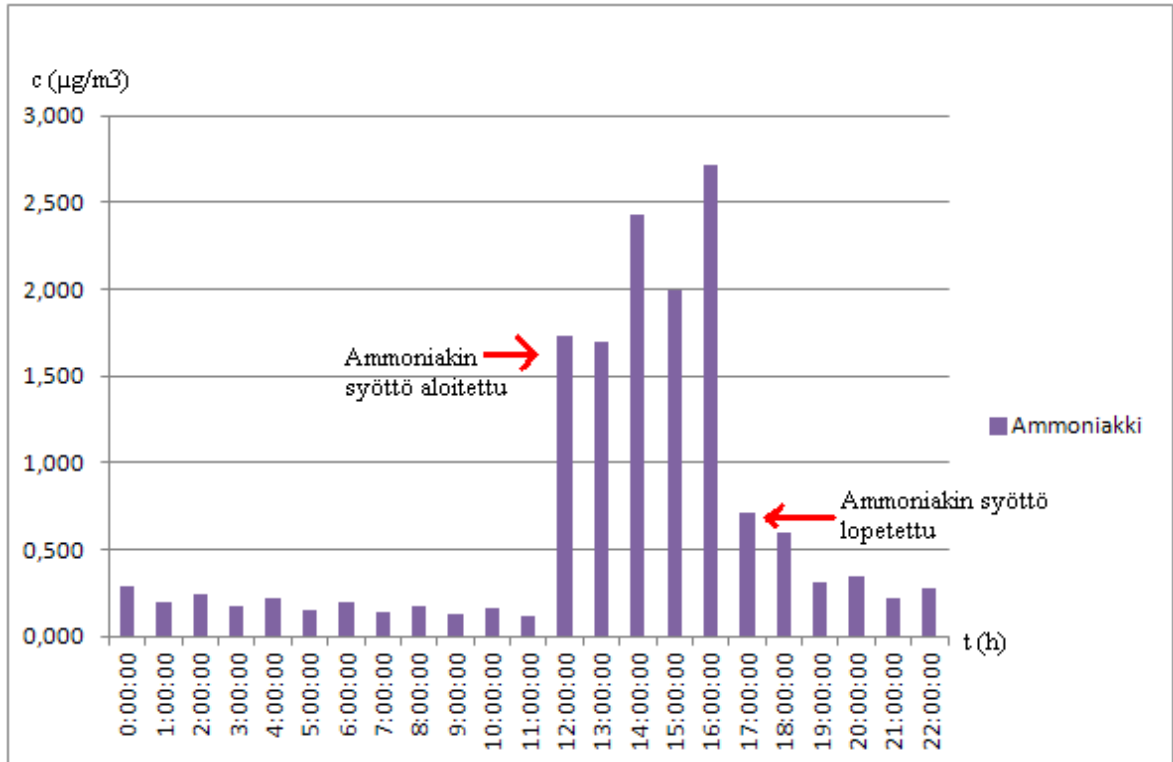
Kuva 56. FEP-kammiosta saatuja ammoniakkipitoisuuksia.

Kuvasta 56 nähdään, kuinka kammiosta saadun ammoniakin pitoisuus nousee hitaasti syötön alettua. Ammoniakkipitoisuudella kestää noin viisi tuntia päästä korkeimpaan kohtaansa, joka sekin on vain noin 40 % syötetystä pitoisuudesta. Kuvasta 56 nähdään myös, kuinka ammoniakin syötön loputtua FEP-kammiosta tulee vielä kuuden tunnin jälkeenkin reilusti nolla-arvoa suurempia pitoisuuksia. Tämä johtuu siitä, että FEP on huokoinen materiaali, johon ammoniakki absorboituu helposti ja lähtee vasta myöhemmin liikkeelle. Koska FEP toimi kammiomateriaalina niin huonosti, pienempiä pitoisuuksia ei testattu.

Samasta materiaalista tehdystä lämmitetystä näytelinjasta saatiin kuitenkin hyviä ammoniakkipitoisuuksia, eikä muistiefektiäkään juuri ollut. Tämä saattaa johtua siitä, että näytelinjan päästä mitattuna virtaus oli 1 m<sup>3</sup>/h. Tällöin näytelinjaan syötetty ammoniakki ei ehtinyt viettämään linjassa niin pitkää aikaa, että se olisi tarttunut linjaan. Myös lämmöllä lienee vaikutusta: koska näytelinja oli lämmitetty, sinne ei päässyt tiivistymään kosteutta, johon ammoniakki olisi liennut.

### 7.3 Polymetyylimetakrylaattikammio

Kuva 57 esittää PMMA-kammiosta saadun ammoniakkipitoisuuden, kun siihen on syötetty tunnin välein 2 µg ammoniakkia.

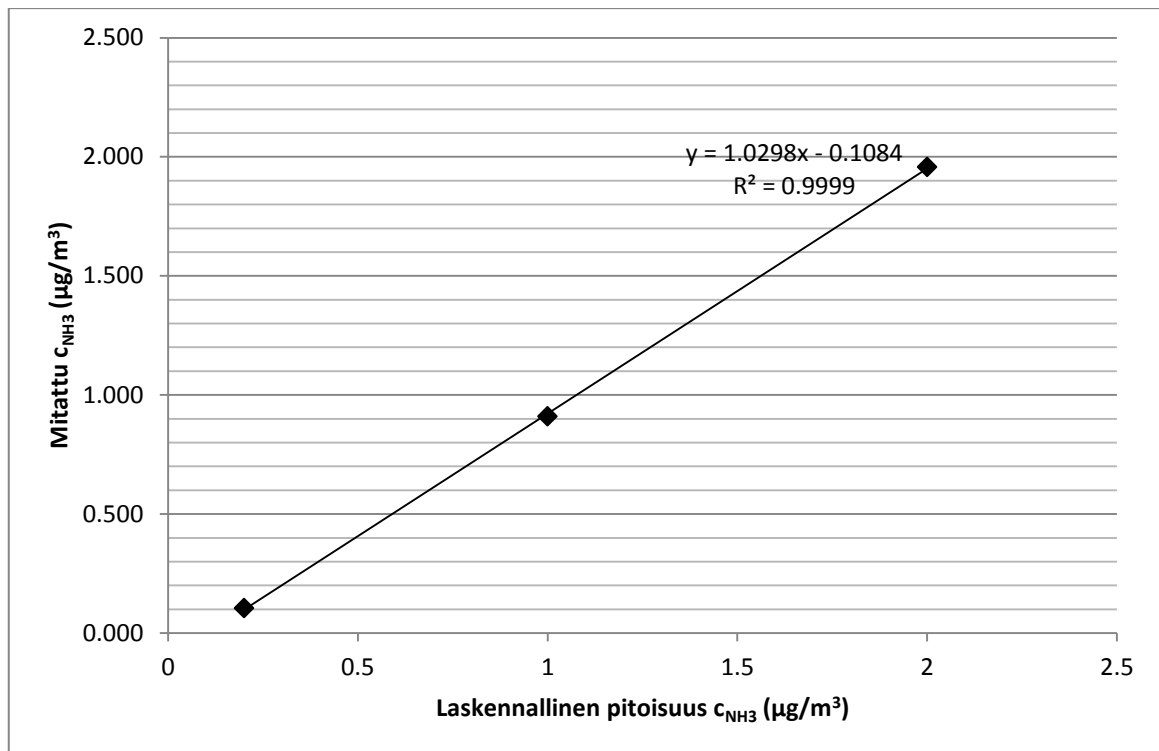


Kuva 7 Ammoniakkisaannot PMMA-kammiosta.

Kuvasta 57 nähdään, että PMMA-kammion ammoniakkisaanto on paljon suurempi kuin FEP-kammion. Saatu pitoisuus myös nousee nopeammin PMMA- kuin FEP-kammiossa. Kuvasta 57 nähdään myös, että PMMA-kammion nollataso ammoniakille on suurempi kuin FEP-kammion. Taulukkoon 11 on koottu PMMA-kammiosta saatuja pitoisuuksia nollatason vähentämisen jälkeen. Kuvassa 58 on taulukon 11 keskiarvojen avulla piirretty suora, jossa x-akselina on laskennallinen ammoniakkipitoisuus ja y-akselina mitattu.

Taulukko 11. PMMA-kammiosta saadut ammoniakkipitoisuudet

Laskennallinen ammoniakkipitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Mitattu ammoniakkipitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
0,2	0,058
0,2	0,112
0,2	0,144
Keskiarvo	0,104
SD	0,043
RSD	41,7
1	0,319
1	0,519
1	0,738
1	0,908
1	1,03
1	1,18
1	1,31
1	1,27
Keskiarvo	0,909
SD	0,34
RSD	37,1
2	1,58
2	1,54
2	2,27
2	1,83
2	2,56
Keskiarvo	1,96
SD	0,40
RSD	20,4



Kuva 58. PMMA-kammioista mitatut ammoniakkipitoisuudet verrattuna siihen syötettyihin pitoisuuksiin.

Kuvasta 58 nähdään, että taulukosta 11 otettujen keskiarvojen avulla piirretty suora on lineaarinen. Kuitenkin taulukosta 11 nähdään, että peräkkäisten analyysien toistettavuus ei ole hyvä. Kun ammoniakkia aletaan syöttää kammioon, se tarttuu aluksi kammion pinnoille (ns. seinähävikki). Tämän takia vasta muutaman tunnin päästä aletaan saada suurempia pitoisuuksia kammioista. PMMA-kammio oli tilavuudeltaan 288 l eli yli kolme kertaa suurempi kuin FEP-kammio. Jos kammio olisi ollut pienempi, siitä saadut tulokset olisivat saattaneet olla parempia.

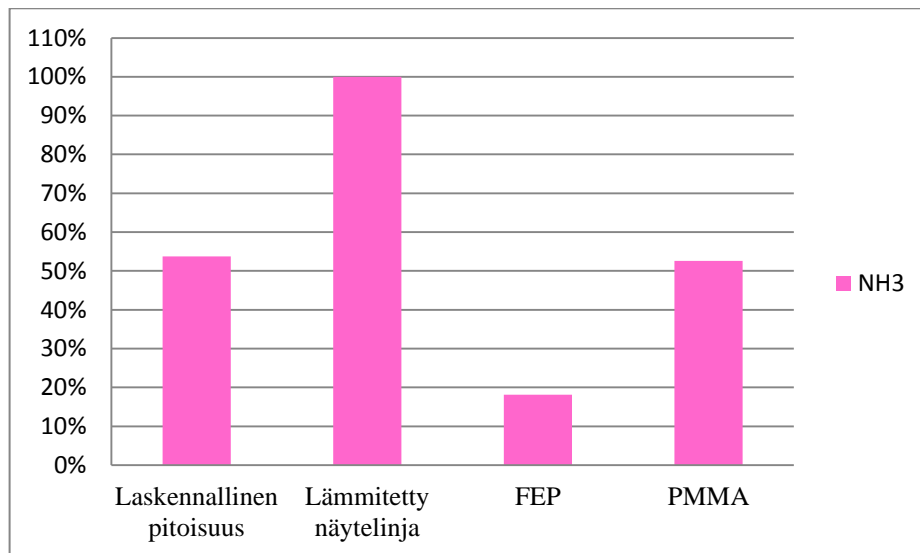
#### 7.4 Ruostumattomasta teräksestä tehty kammio

Ruostumattomasta teräksestä tehdyn kammion nollataso ammoniakille oli niin suuri (noin  $0,3 - 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ettei sillä tehty enempää testejä. Kammioista mitattiin sinne syötettyä nollailmaa yli vuorokauden ajan, mutta nollataso ei laskenut.

## 7.5 Tulosten vertailua

### 7.5.1 Ammoniakkipitoisuudet

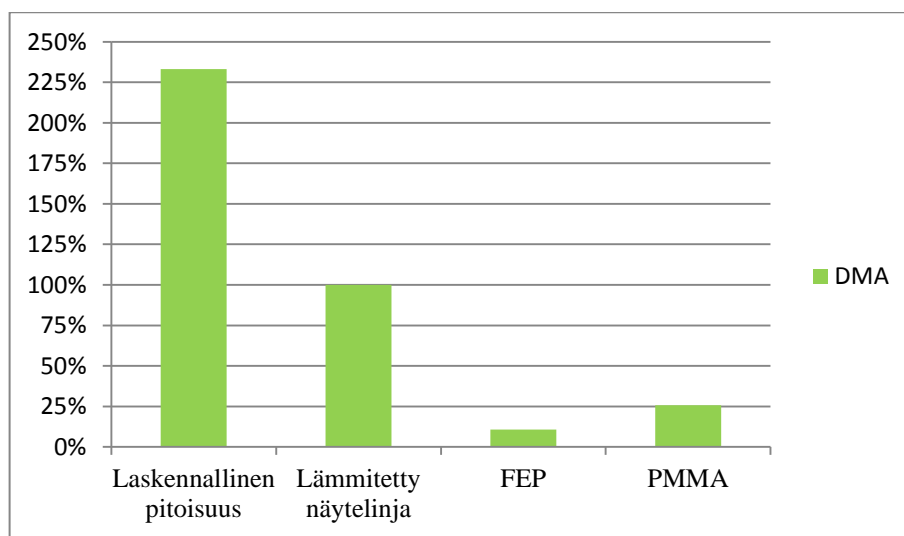
Kuva 59 esittää laskennallisen ammoniakkipitoisuuden sekä eri kammioista saatujen ammoniakkipitoisuuksien keskiarvoja verrattuna lämmitetystä näytelinjasta saatujen pitoisuuksien keskiarvoon. Tuloksista on vähennetty kammioiden ja näytelinjan nollapitoisuudet. Kuvasta 59 nähdään, että ammoniakin hävikki FEP-kammiossa oli n. 80 %. PMMA-kammiossa ammoniakin hävikki oli vain vajaa 50 %, eli se oli selkeästi pienempi kuin FEP-kammiossa. PMMA-kammio oli huomattavasti parempi kuin FEP-kammio, vaikka saanto oli vain runsaat 50 %. PMMA-kammio oli myös yli kolme kertaa suurempi kuin FEP-kammio. Jos se olisi ollut pienempi, saanto olisi saattanut olla parempi ja hävikki pienempää. Kuvasta 59 nähdään myös, että lämmitetystä näytelinjasta saatu pitoisuus oli huomattavasti suurempi kuin laskennallinen pitoisuus. Syynä saattoi olla se, että permeaatiouunista tulikin enemmän ammoniakkia kuin mitä oli laskettu. Konsentrintikolonin käytöllä ei huomattu olevan ammoniakkipitoisuuksiin vaikutusta.



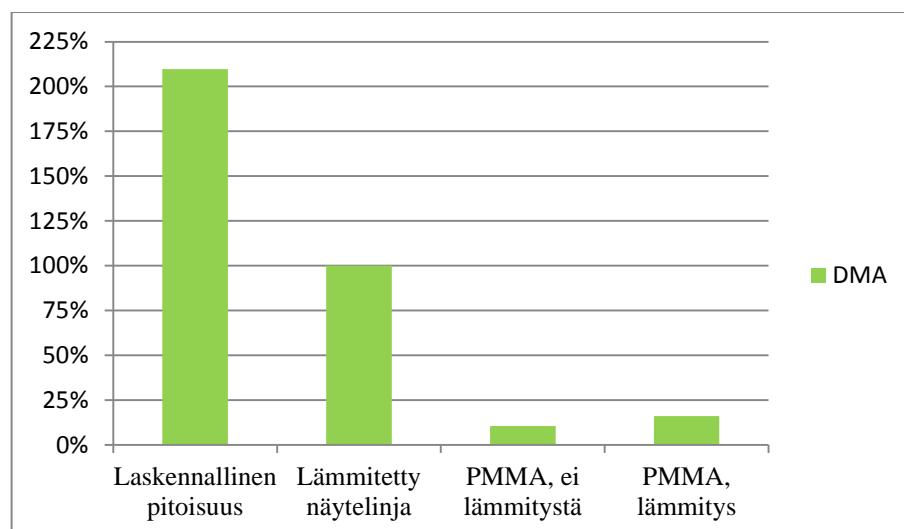
Kuva 59. Laskennallinen ammoniakkipitoisuus sekä ammoniakkipitoisuudet FEP- ja PMMA-kammioissa verrattuna pitoisuuteen lämmitetyssä näytelinjassa.

### 7.5.2 Dimetyyliamiinipitoisuudet

Kuvaan 60 on koottu laskennallinen DMA-pitoisuus sekä FEP- ja PMMA- kammioista saadut dimetyyliamiinin pitoisuudet verrattuna lämmitetystä näytelinjasta saatuun pitoisuuteen. Pitoisuudet on laskettu kaavan (3) avulla. Dimetyyliamiinilla ei ollut havaittavaa nollatasoa, joten kaikki analysoitu DMA oli peräisin permeaatiouunista. PMMA-kammion lämmityksen vaikutusta amiinisaantoon testattiin myös. Kuvasta 61 nähdään, että saanto parani hieman, muttei kuitenkaan merkittävästi.



Kuva 60. Dimetyyliamiinipiikkien suhteellisten pinta-alojen vertailua.



Kuva 61. PMMA-kammion lämmityksen vaikutus DMA-piikin suhteelliseen pinta-alaan.



Kuvista 60 ja 61 nähdään, että kammion menetelmä ei ole sopiva dimetyyliamiinin määritykseen seinähävikin takia. Lämmitettyyn näytelinjaan jäi n. 60 % sinne laskennallisesti syötetystä DMA-pitoisuudesta. Tästä edelleen n. 90 % jäi FEP-kammioon ja n. 70 – 80 % jäi PMMP-kammioon. Hävikki oli siis suurta, ja kammioista mitattu pitoisuus oli hyvin pieni verrattuna sinne syötettyyn pitoisuuteen. FEP ei sopinut lainkaan kammiomateriaaliksi dimetyyliamiinin määrityksessä. PMMA:lla tulokset paranivat hieman, mutteivät tyydyttävälle tasolle.

## **8. Yhteenveto ja johtopäätökset**

Kirjallinen osuus käsitteli hiukkasten keräysmenetelmiä, erityisesti PILS-laitteistoa ja sen yhdistämistä erilaisiin analyysimenetelmiin. PILS-laitteistossa on monia etuja verrattuna muihin hiukkasten keräysmenetelmiin. Perinteiseen suodatinkeräysmenetelmään verrattuna PILS on nopea ja vaatii vähemmän työtä. Aerosolimassaspektrometriin verrattuna PILS on edullinen ja sen avulla saatuja tuloksia on helpompi tulkita. Pienhiukkasten vesiliukoisten yhdisteiden keräämiseen PILS soveltuu hyvin. PILS kuitenkin vaatii toimiakseen jatkuvasti puhtaita liuoksia, ja herkimmät näytedyhdisteet saattavat hajota kuumalla vesihöyryllä kyllästetyssä tilassa. Myöskään näytesaannot eivät ole aina 100 % verrattuna perinteiseen suodatinmenetelmään. Tämä johtuu PILS-laitteiston aiheuttamasta näytehäviöstä. Lisäksi lyhyen näytteenkeräysajan takia analyyttipitoisuudet ovat pieniä sekä lähellä toteamis- ja määritysrajoja, mikä aiheuttaa epävarmuutta analyysivaiheessa.

PILS on suhteellisen helposti yhdistettävissä suoraliitännällä esimerkiksi IC:n, TOC:n, DCFH:n ja SPE-RPLC-MS:n kanssa, jolloin sillä kerätyistä hiukkasnäytteistä saadaan monipuolisesti analysoitua vesiliukoisten yhdisteiden erilaisia kemiallisia ominaisuuksia. Kenttätutkimuksetkin onnistuvat hyvin PILS:llä ja siihen suoraliitetyllä analyysilaitteistolla. PILS-näytteitä saa myös helposti kerättyä näytepulloihin näytekarusellin avulla, jolloin hiukkasten vesiliukoisten yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia pystytään määrittämään erillisanalyysilla. Erillisanalyysin hyvä puoli on se, että samaa PILS-näytettä voidaan käyttää useampaan määritykseen. PILS-näytteitä on erillisanalysoitu esimerkiksi IC-, GC-MS- ja ESI-MS-laitteistoilla.

Tulevaisuudessa PILS voitaisiin yhdistää ainakin kapillaarielektroforeesi- tai mikrosirukapillaarielektroforeesilaitteiston kanssa. Tällöin saataisiin määritettyä samat ionit kuin PILS-IC-yhdistelmällä, mutta liuosten kulutus pienenesi ja aikaresoluutio paranisi. Neutraaleita yhdisteitä ei menetelmällä saataisi kuitenkaan erotettua.

Tämän Pro Gradu –työn kokeellisessa osassa tutkittiin eri kammiomateriaalien sopivuutta ammoniakkin ja dimetyyliamiinin emissiomääritykseen metsämaasta. Dynaamista kammiomenetelmää kehitettiin laboratoriossa, ja analysointi tehtiin MARGA-laitteistolla. Lämmitetyssä näytelinjassa ammoniakkin hävikki oli vähäistä. Sieltä tuli kuitenkin nollatason vähentämisen jälkeenkin enemmän ammoniakkia, kuin mitä sinne oli laskennallisesti syötetty. Syyksi epäiltiin sitä, että permeaatiouunista tulikin enemmän ammoniakkia kuin oli laskettu. Paras kammiomateriaali ammoniakkin määritykseen oli PMMA, mutta ammoniakkin hävikki oli noin 50 % verrattuna lämmitetystä näytelinjasta saatuihin pitoisuuksiin. Toisaalta PMMA-kammio oli yli kolme kertaa suurempi kuin FEP-kammio, joten kenties pienemmällä kammiolla hävikki voisi olla vähäisempää.

Myös dimetyyliamiinin määritykseen PMMA-kammio oli hieman parempi kuin FEP. Seinähävikki oli silti kummassakin tapauksessa niin suuri, ettei dynaaminen kammiomenetelmä sovellu DMA:n emissiomäärityksiin. PMMA-kammion lämmityksen vaikutusta tuloksiin testattiin, mutta DMA:n saanto parani vain hieman.

## 9. Lähdeluettelo

1. Seinfeld, J.H. ja Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley Interscience, USA, 1998, s. 74-75.
2. Merikanto, J., Spracklen, D.V., Mann, G.W., Pickering, S.J. ja Carslaw, K.S., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9** (2009) 8601-8616.
3. Viite 1, s. 545 - 595.
4. Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R. ja Seinfeld, J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **104** (1999) 26349-26353.
5. Yu, F. ja Turco, R., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **106** (2001) 4797-4814.
6. Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A. ja O'Dowd, C., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **109** (2004) D04205.
7. IPCC, *Climate Change 2007 – The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC*, Cambridge University Press, 2007.
8. Oberdörster, G., *International archives of occupational and environmental health*, **74** (2001) 1 - 8.
9. Chow, J., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **45** (1995) 320-382.
10. Jayne, J., Leard, D., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K., Kolb, C. ja Worsnop, D., *Aerosol Science and Technology*, **33** (2000) 49-70.
11. Stolzenburg, M. ja Hering, S., *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 907-914.
12. Weber, R.J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.N., Klotz, P.J. ja Brechtel, F., *Aerosol Science and Technology*, **35** (2001) 718-727.
13. Trebs, I., Meixner, F., Slanina, J., Otjes, R., Jongejan, P. ja Andreae, M., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4** (2004) 967-987.
14. Hinds, W.C., *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, USA, 1999, luvut 9 - 10.
15. <http://www.science-house.com/Filter.html> (23.09.2013)
16. Weckwerth, G., *Atmos. Environ.*, **35** (2001) 5525-5536.
17. Parshintsev, J., Rasanen, R., Hartonen, K., Kulmala, M. ja Riekkola, M., *Boreal Environ. Res.*, **14** (2009) 630-640.
18. Viite 14, luku 5.

19. McMurry, P., *Atmos. Environ.*, **34** (2000) 1959-1999.
20. Ramachandran, G., Leith, D., Dirgo, J. ja Feldman, H., *Aerosol Science and Technology*, **15** (1991) 135-148.
21. Chan, T. ja Lippmann, M., *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977) 377-382.
22. Drewnick, F., Hings, S., DeCarlo, P., Jayne, J., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J., Demerjian, K., Borrmann, S. ja Worsnop, D., *Aerosol Science and Technology*, **39** (2005) 637-658.
23. Jimenez, J., Jayne, J., Shi, Q., Kolb, C., Worsnop, D., Yourshaw, I., Seinfeld, J., Flagan, R., Zhang, X., Smith, K., Morris, J. ja Davidovits, P., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **108** (2003) 8425.
24. Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P. ja Worsnop, D.R., *Mass Spectrom. Rev.*, **26** (2007) 185-222.
25. Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M. ja Worsnop, D.R., *Geophys. Res. Lett.*, **34** (2007) L13801.
26. Sage, A.M., Weitkamp, E.A., Robinson, A.L. ja Donahue, N.M., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8** (2008) 1139-1152.
27. Li, H., Han, Z., Cheng, T., Du, H., Kong, L., Chen, J., Zhang, R. ja Wang, W., *Aerosol and Air Quality Research*, **10** (2010) 95-101.
28. Wyers, G.P., Otjes, R.P. ja Slanina, J., *Atmospheric Environment*, **27A** (1993) 2085-2090.
29. Slanina, J. ja Wyers, G., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **350** (1994) 467-473.
30. Slanina, J., ten Brink, H., Otjes, R., Even, A., Jongejan, P., Khlystov, A., Waijers-Ijpelaan, A. ja Hu, M., *Atmos. Environ.*, **35** (2001) 2319-2330.
31. Makkonen, U., Virkkula, A., Mäntykenttä, J., Hakola, H., Keronen, P., Vakkari, V. ja Aalto, P.P., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12** (2012) 5617-5631.
32. Drewnick, F., Schwab, J.J., Hogrefe, O., Peters, S., Husain, L., Diamond, D., Weber, R. ja Demerjian, K.L., *Atmos. Environ.*, **37** (2003) 3335-3350.

33. Orsini, D.A., Ma, Y.L., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K. ja Weber, R.J., *Atmos. Environ.*, **37** (2003) 1243-1259.
34. Sorooshian, A., Brechtel, F.J., Ma, Y.L., Weber, R.J., Corless, A., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Aerosol Science and Technology*, **40** (2006) 396-409.
35. Timonen, H., Aurela, M., Carbone, S., Saarnio, K., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R. ja Hillamo, R., *Atmospheric Measurement Techniques*, **3** (2010) 1063-1074.
36. Ma, Y., Weber, R.J., Maxwell-Meier, K., Orsini, D.A., Lee, Y.N., Huebert, B.J., Howell, S.G., Bertram, T., Talbot, R.W., Dibb, J.E. ja Scheuer, E., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **109** (2004) D15S06.
37. Sullivan, A.P., Weber, R.J., Clements, A.L., Turner, J.R., Bae, M.S. ja Schauer, J.J., *Geophys. Res. Lett.*, **31** (2004) L13105.
38. Nakao, S., Clark, C., Tang, P., Sato, K. ja Cocker, D., III, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11** (2011) .
39. Lee, Y.N., Weber, R., Ma, Y., Orsini, D., Maxwell-Meier, K., Blake, D., Meinardi, S., Sachse, G., Harward, C., Chen, T.Y., Thornton, D., Tu, F.H. ja Bandy, A., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **108** (2003) 8646.
40. Allan, J.D., Bower, K.N., Coe, H., Boudries, H., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Millet, D.B., Goldstein, A.H., Quinn, P.K., Weber, R.J. ja Worsnop, D.R., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **109** (2004) D23S24.
41. Hogrefe, O., Schwab, J., Drewnick, F., Lala, G., Peters, S., Demerjian, K., Rhoads, K., Felton, H., Rattigan, O., Husain, L. ja Dutkiewicz, V., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **54** (2004) 1040-1060.
42. Li, Z., Hopke, P., Husain, L., Qureshi, S., Dutkiewicz, V., Schwab, J., Drewnick, F. ja Demerjian, K., *Atmos. Environ.*, **38** (2004) 6521-6529.
43. Buset, K.C., Evans, G.J., Leaitch, W.R., Brook, J.R. ja Toom-Sauntry, D., *Atmos. Environ.*, **40** (2006) S482-S499.
44. Hennigan, C.J., Sandholm, S., Kim, S., Stickel, R.E., Huey, L.G. ja Weber, R.J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D24S04.
45. Purvis-Roberts, K.L., Davis, Z.H., Braun, A., Zeitler, E.L., Brayton, B., Gordon, J., Wiggins-Camacho, J. ja Chapman, J., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **231** (2006) .
46. Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S.M., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D23S45.

47. Weimer, S., Drewnick, F., Högrefe, O., Schwab, J.J., Rhoads, K., Orsini, D., Canagaratna, M., Worsnop, D.R. ja Demerjian, K.L., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D18305.
48. Bae, M., Demerjian, K.L., Schwab, J.J., Weimer, S., Hou, J., Zhou, X., Rhoads, K. ja Orsini, D., *Aerosol Science and Technology*, **41** (2007) 329-341.
49. Bae, M., Schwab, J.J., Zhang, Q., Högrefe, O., Demerjian, K.L., Weimer, S., Rhoads, K., Orsini, D., Venkatachari, P. ja Hopke, P.K., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **112** (2007) D22305.
50. Murphy, S.M., Sorooshian, A., Kroll, J.H., Ng, N.L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J.D., Knipping, E., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7** (2007) 2313-2337.
51. Sorooshian, A., Lu, M., Brechtel, F.J., Jonsson, H., Feingold, G., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Environ. Sci. Technol.*, **41** (2007) 4647-4654.
52. Sorooshian, A., Ng, N.L., Chan, A.W.H., Feingold, G., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **112** (2007) D13201.
53. Lee, T., Yu, X., Ayres, B., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C. ja Collett, J.L., Jr., *Atmos. Environ.*, **42** (2008) 2720-2732.
54. Lee, T., Yu, X., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C. ja Collett, J.L., *Atmos. Environ.*, **42** (2008) 6655-6669.
55. Sorooshian, A., Murphy, S.N., Hersey, S., Gates, H., Padro, L.T., Nenes, A., Brechtel, F.J., Jonsson, H., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8** (2008) 5489-5520.
56. Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen, V.-M. ja Hillamo, R., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8** (2008) 6281-6295.
57. Noblitt, S.D., Lewis, G.S., Liu, Y., Hering, S.V., Collett, J.L., Jr. ja Henry, C.S., *Anal. Chem.*, **81** (2009) 10029-10037.
58. Yao, X., Shairsingh, K., Lam, P.H. ja Evans, G.J., *Journal of Environmental Monitoring*, **11** (2009) 1292-1297.
59. Orrling, D., Fitzgerald, E., Ivanov, A. ja Molina, M., *J. Aerosol Sci.*, **42** (2011) 615-620.
60. Xue, J., Lau, A.K.H. ja Yu, J.Z., *Atmos. Environ.*, **45** (2011) 7081-7088.
61. Chen, T. ja Jang, M., *Atmos. Environ.*, **46** (2012) 271-278.
62. Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Brock, C.A., de Gouw, J.A., Holloway, J.S., Warneke, C., Wollny, A.G. ja Weber, R.J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D23S46.

63. Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K. ja Weber, R.J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D23206.
64. Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Russell, A., Yan, B., Zheng, M., de Gouw, J., Warneke, C., Brock, C., Holloway, J.S., Atlas, E.L. ja Edgerton, E., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **112** (2007) D13302.
65. Miyazaki, Y., Kondo, Y., Shiraiwa, M., Takegawa, N., Miyakawa, T., Han, S., Kita, K., Hu, M., Deng, Z.Q., Zhao, Y., Sugimoto, N., Blake, D.R. ja Weber, R.J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **114** (2009) D14208.
66. Duong, H.T., Sorooshian, A., Craven, J.S., Hersey, S.P., Metcalf, A.R., Zhang, X., Weber, R.J., Jonsson, H., Flagan, R.C. ja Seinfeld, J.H., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **116** (2011) D00V04.
67. Sullivan, A. ja Weber, R., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D05314.
68. Hennigan, C.J., Bergin, M.H., Russell, A.G., Nenes, A. ja Weber, R.J., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9** (2009) 3613-3628.
69. Sullivan, A. ja Weber, R., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **111** (2006) D05315.
70. Venkatachari, P. ja Hopke, P.K., *Aerosol Science and Technology*, **42** (2008) .
71. Wang, Y., Hopke, P.K., Sun, L., Chalupa, D.C. ja Utell, M.J., *Journal of Toxicology*, **2011** (2011) Article ID 419476-9 pages.
72. Rastogi, N., Oakes, M.M., Schauer, J.J., Shafer, M.M., Majestic, B.J. ja Weber, R.J., *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 2425-2430.
73. Oakes, M., Rastogi, N., Majestic, B.J., Shafer, M., Schauer, J.J., Edgerton, E.S. ja Weber, R.J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **115** (2010) D15302.
74. Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S. ja Weber, R.J., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10** (2010) 5965-5977.
75. Parshintsev, J., Hyötyläinen, T., Hartonen, K., Kulmala, M. ja Riekkola, M.-L., *Talanta*, **80** (2010) 1170-1176.
76. Parshintsev, J., Kivilompolo, M., Ruiz-Jimenez, J., Hartonen, K., Kulmala, M. ja Riekkola, M.-L., *Journal of Chromatography a*, **1217** (2010) 5427-5433.
77. Bateman, A.P., Nizkorodov, S.A., Laskin, J. ja Laskin, A., *Anal. Chem.*, **82** (2010) 8010-8016.
78. Bateman, A.P., Nizkorodov, S.A., Laskin, J. ja Laskin, A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011) 12199-12212.

79. Chang-Graham, A.L., Profeta, L.T.M., Johnson, T.J., Yokelson, R.J., Laskin, A. ja Laskin, J., *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 1257-1263.
80. Saarnio, K., Teinilä, K., Saarikoski, S., Carbone, S., Gilardoni, S., Timonen, H., Aurela, M. ja Hillamo, R., *Atmospheric Measurement Techniques Discussion*, **6** (2013) 5495-5527.
81. Tang, H., Hiemstra, S. ja Thompson, J.E., *Anal. Chim. Acta*, **702** (2011) .
82. Asman, W., Sutton, M. ja Schjorring, J., *New Phytol.*, **139** (1998) 27-48.
83. Virkkula, A., Makkonen, U., Mäntykenttä, J. ja Hakola, H., , 2011.
84. Viite 1, s. 529-531.
85. Anttila, T., Vehkamäki, H., Napari, I. ja Kulmala, M., *Boreal Environ. Res.*, **10** (2005) 511-523.
86. Kulmala, M., Pirjola, U. ja Mäkelä, J., *Nature*, **404** (2000) 66-69.
87. Adams, P. ja Seinfeld, J., *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **107** (2002) 4370.
88. Kerminen, V., Lihavainen, H., Komppula, M., Viisanen, Y. ja Kulmala, M., *Geophys. Res. Lett.*, **32** (2005) L14803.
89. Smith, J.N., Dunn, M.J., VanReken, T.M., Iida, K., Stolzenburg, M.R., McMurry, P.H. ja Huey, L.G., *Geophys. Res. Lett.*, **35** (2008) L04808.
90. Berndt, T., Stratmann, F., Sipilä, M., Vanhanen, J., Petaja, T., Mikkilä, J., Gruener, A., Spindler, G., Mauldin, R. Lee, III, Curtius, J., Kulmala, M. ja Heintzenberg, J., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10** (2010) 7101-7116.
91. Erupe, M.E., Viggiano, A.A. ja Lee, S.-., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11** (2011) 4767-4775.
92. Ge, X., Wexler, A.S. ja Clegg, S.L., *Atmos. Environ.*, **45** (2011) 524-546.
93. Kurtén, T., Loukonen, V., Vehkamäki, H. ja Kulmala, M., *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8** (2008) 4095-4103.
94. Predotova, M., Kretschmann, R., Gebauer, J. ja Buerkert, A., *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **174** (2011) 347-349.
95. David, M., Loubet, B., Cellier, P., Mattsson, M., Schjoerring, J.K., Nemitz, E., Roche, R., Riedo, M. ja Sutton, M.A., *Biogeosciences*, **6** (2009) 1903-1915.
96. Barnes, I. ja Rudzinski, K.J., *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*, Springer, 2006, s. 97-109.



97. Riekkola, M.-L. ja Hyötyläinen, T., *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat*, Yliopistopaino, Helsinki, 2002.

98. Mäntykenttä, J., *Jatkuvatoimisen ionikromatografian käyttöönotto ja osittainen validointi*, Opinnäytetyö, Metropolia, 2010.