



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**PAULI SIMONEN**  
**AEROSOLIN NOPEA HAPETUS LAMINAARISESSA LÄPI-**  
**VIRTAUSKAMMIOSSA**

Diplomityö

Tarkastaja: Apul. prof. Miikka Dal Maso  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
luonnontieteiden tiedekunnan tiedekun-  
taneuvoston  
kokouksessa 6.5.2015

## ABSTRACT

**PAULI SIMONEN:** Fast oxidation of aerosol in a laminar flow tube

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 86 pages

May 2015

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Assoc. prof. Miikka Dal Maso

Keywords: secondary aerosol, secondary organic aerosol, soa, flow tube, oxidation, TSAR

Atmosphere is an oxidative environment. Some gases emitted to the atmosphere go through oxidation reactions and the reaction products may transfer to the particle phase. The mass transferred from gas to particle phase is called secondary aerosol mass.

The aim of this thesis was to study flow tubes in secondary aerosol research. Flow tubes can be used to simulate oxidation that takes several days in the atmosphere so that the simulation takes only few minutes. The literature survey made in this work shows that the secondary aerosol formed in a flow tube resembles in many ways the secondary aerosol formed in the atmosphere, even though the conditions in flow tubes are remarkably different to the conditions in the atmosphere.

The main part of this thesis was to characterize a flow tube called TSAR which is developed at the aerosol laboratory of TUT. Based on the measurements, the flow in TSAR is nearly laminar and particle losses are small. In addition, the oxidant exposure in TSAR can be controlled and the maximum exposure is equivalent to the oxidation that takes place in the atmosphere in approximately one week. Because of the laminarity of the flow and fast response time, TSAR can be used to measure the formation of secondary aerosol also in rapidly changing emission sources. This kind of measurement has not been done with other flow tubes, and for most of them it is not even possible because of their nonlaminar flow.

# TIIVISTELMÄ

**PAULI SIMONEN:** Aerosolin nopea hapetus laminaarisessa läpivirtauskammiossa  
Tampereen teknillinen yliopisto  
Diplomityö, 86 sivua  
toukokuu 2015  
Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma  
Pääaine: Teknillinen fysiikka  
Tarkastajat: Apul. prof. Miikka Dal Maso  
Avainsanat: sekundäärinen aerosoli, sekundäärinen orgaaninen aerosoli, soa, läpivirtauskammio, hapetus, TSAR

Ilmakehä on hapettava ympäristö. Hapetusreaktioiden seurauksena ilmakehään emittoituneet kaasut voivat osittain siirtyä hiukkasfaasiin, jolloin muodostuu sekundääristä hiukkasmassaa.

Tämän diplomityön tarkoituksena oli tarkastella läpivirtauskammioiden toimintaa sekundäärisen hiukkasmassan muodostumisen tutkimisessa. Läpivirtauskammiot mahdollistavat ilmakehän useita päiviä kestävästä hapetuksen simuloinnin lyhyessä ajassa. Kirjallisuusselvityksen perusteella läpivirtauskammiossa muodostunut sekundäärinen hiukkasmassa vastaa monilta ominaisuuksiltaan ilmakehässä muodostunutta sekundääristä hiukkasmassaa, vaikka kammion olosuhteet eroavatkin huomattavasti ilmakehän olosuhteista.

Työn pääpaino oli TTY:n aerosolilaboratorion oman läpivirtauskammion TSARin ominaisuuksien karakterisointi. Mittausten perusteella virtaus TSARissa on lähes laminaarinen ja hiukkahäviöt ovat pieniä. Lisäksi TSARin hapetinaltistusta voidaan kontrolloida, ja maksimissaan saavutetaan altistus, joka vastaa noin viikon hapettumista ilmakehässä. Virtauksen laminaarisuuden ja nopean vasteajan takia TSARilla on mahdollista mitata sekundäärisen hiukkasmassan muodostumista myös nopeasti muuttuvissa päästölähteissä. Muilla läpivirtauskammiolla ei ole tehty tällaisia mitauksia, ja useimmilla se ei ole mahdollistakaan niiden epälaminaarisen virtauksen takia.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratoriossa. Luvun 4 pakokaasumittaukset tehtiin MMEA-tutkimusohjelmassa (Measurement, Monitoring and Environmental Assessment) VTT:n avustuksella.

Haluan kiittää työni ohjaajaa ja tarkastajaa apulaisprofessori Miikka Dal Masoa työhön liittyvistä neuvoista ja johdatuksesta aerosolifysiikan tutkimukseen. Kiitos professori Jorma Keskiselle siitä, että olen saanut työskennellä aerosolifysiikan laboratoriossa. Kiitän myös diplomi-insinööri Erkkä Saukkoa työn kannalta erittäin tärkeästä opastuksesta aerosolimittauksissa ja mittalaitteiden käytössä sekä niistä keskusteluista, joita työn tiimoilta kävimme. Lisäksi kiitän diplomi-insinööri Juha Harraa hopeahiukkasten generoinnista häviömittauksia varten. Koko aerosolifysiikan laboratoriolle kuuluu kiitos mukavasta työympäristöstä.

Haluan kiittää myös ystäviäni siitä, että niin sanottua vapaa-ajan ongelmaa ei ole päässyt syntymään. Teidän seurassanne olen saanut rentoutua ja saanut myös uusia voimia diplomityön tekemiseen. Kiitos rakkaalle perheelleni hyvästä kodista ja oppimiseen kannustavasta ilmapiiristä. Korkein kiitos Luojalle.

Tampereella 26.5.2015

Pauli Simonen

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Ilmakehän aerosolit ja kemia . . . . .	3
2.1 Aerosolien dynaamiset prosessit . . . . .	5
2.2 Hapettimet . . . . .	8
2.2.1 Otsoni . . . . .	9
2.2.2 Hydroksyyli-radikaali . . . . .	10
2.2.3 Nitraattiradikaali . . . . .	11
2.3 Sekundäärinen epäorgaaninen aerosoli . . . . .	12
2.4 Sekundäärinen orgaaninen aerosoli . . . . .	14
2.4.1 Muodostuminen . . . . .	16
2.4.2 Hiukkasfaasin reaktiot . . . . .	19
2.4.3 Mittaukset . . . . .	20
3. Aerosolin hapetus läpivirtauskammiossa . . . . .	22
3.1 Läpivirtauskammioiden konstruktiot . . . . .	23
3.2 Aerosolin valokemiallisen iän määrittäminen . . . . .	29
3.3 Tavoiteominaisuudet ja ongelmat . . . . .	33
4. TTY:n läpivirtauskammion karakterisointi . . . . .	39
4.1 Mittalaitteet . . . . .	41
4.2 Virtaus . . . . .	43
4.3 Hiukkahäviöt . . . . .	54
4.4 Otsonigeneraattori . . . . .	58
4.4.1 Lämpötilariippuvuus . . . . .	58
4.4.2 Riippuvuus tilavuusvirrasta . . . . .	60
4.4.3 Riippuvuus UV-lampun paljastumasta . . . . .	60
4.4.4 Otsonigeneraattorin tuottolauseke . . . . .	61

4.5	OH-altistus . . . . .	62
4.6	Rikkihappohiukkasten tuotto . . . . .	66
4.7	TSARin käyttö pakokaasumittauksissa . . . . .	68
4.8	Ongelmat ja kehitys . . . . .	72
5.	Yhteenveto . . . . .	75
	Lähteet . . . . .	77

# KUVALUETTELO

1.1 Ilmakehän aerosolit . . . . .	2
2.1 Sekundäärisen aerosolin muodostuminen . . . . .	17
3.1 Läpivirtauskammion toimintaperiaate . . . . .	24
4.1 TSAR-läpivirtauskammion rakenne . . . . .	40
4.2 Viipymäaikamittausten mittausjärjestely . . . . .	43
4.3 Hapetuskammion minimiviipymääjat . . . . .	44
4.4 Viipymäaikamittausten näytteenottokohdat . . . . .	46
4.5 TSARiin syötetty $CO_2$ -pulssi viipymäaikaputkessa ja hapetuskam- mion lopussa . . . . .	47
4.6 UV-valojen ja poistoimun vaikutus TSARin viipymäaikajakaumaan .	48
4.7 Viipymäaikajakaumat hapetuskammion alussa . . . . .	49
4.8 Mitatut ja mallinnetut $CO_2$ -pulssit viipymäaikaputkessa ja hapetus- kammion alussa . . . . .	50
4.9 Viipymäaikajakaumat sondin eri etäisyyksillä . . . . .	51
4.10 Viipymäaikajakauma tilavuusvirralla 7,5 lpm . . . . .	52
4.11 Hiilidioksidin ja hopeahiukkasten kumulatiivinen viipymäaikajakau- ma ja pitoisuuden lasku . . . . .	53
4.12 Laskennalliset diffuusiosta ja sedimentaatiosta johtuvat hiukcashä- viöt TSARissa . . . . .	55
4.13 Hiukcashäviömittausten mittausjärjestely . . . . .	55

4.14 Hiukkasten teoreettinen ja mitattu läpäisytehokkuus hapetuskammiossa	56
4.15 Hiukkasten teoreettinen ja mitattu läpäisytehokkuus otsoninpoistajassa	57
4.16 Otsonintuottomittausten mittausjärjestely . . . . .	59
4.17 Otsonituoton riippuvuus tilavuusvirrasta . . . . .	60
4.18 Otsonipitoisuuden riippuvuus UV-lampun paljastumasta . . . . .	61
4.19 Otsonigeneraattorin tuotto UV-lampun paljastuman ja tilavuusvirran suhteen funktiona. . . . .	62
4.20 OH-altistuksen määrittämisen mittausjärjestely . . . . .	63
4.21 Valokemiallinen ikä ja OH-altistus otsonipitoisuuden funktiona . . . .	63
4.22 Reagoineen otsonin osuus kammioon syötetystä otsonista . . . . .	64
4.23 Otsonin ja OH-radikaalien pitoisuuksien suhde otsonipitoisuuden funktiona . . . . .	65
4.24 Rikkihappohiukkasten saanto rikkidioksidipitoisuuden muutoksen funktiona . . . . .	67
4.25 NEDC-syklin lukumääräpitoisuus . . . . .	69
4.26 NEDC-syklin massapitoisuus, kun näyte on hapetettu TSARissa . . . .	71
4.27 TSARin taustahiukkasten lukumääräjakauma . . . . .	72



## TAULUKKOLUETTELO

3.1	Läpivirtauskammiot . . . . .	26
3.2	OH-altistuksen merkkiaineet . . . . .	34

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

## Latinalaiset kirjaimet

$A$	synterän sisäpuolen pinta-ala
$C$	pitoisuus
$C_C$	Cunninghamin korjauskerroin
$D$	diffuusiokerroin
$D_i$	synterän sisähalkaisija
$d_p$	hiukkasen halkaisija
$E(t)$	viipymäaika jakaumafunktio
$F(t)$	kumulatiivinen viipymäaika jakaumafunktio
$g$	putoamiskiihtyvyys
$k$	reaktiovakio
$k_B$	Boltzmannin vakio
$L$	pituus
$M_0$	prekursorikaasusta muodostunut hiukkasmassa
$m$	massa
$P_i$	hapetustuote $i$
$Q$	tilavuusvirta
$R_i$	synterän sisäsäde
$T$	lämpötila
$t$	aika
$U$	virtausnopeus
$V$	synterän tilavuus
$V_{hiukkaset}$	hiukkasten tilavuuspitoisuus
$V_{TS}$	terminaaliputoamisnopeus
$W$	massaosuus
$Y$	saanto

## Kreikkalaiset kirjaimet

$\alpha_i$	hapetustuotteen $i$ molaarinen saanto
$\epsilon$	läpäisytehokkuuslausekkeen apumuuttuja
$\eta$	läpäisytehokkuus

$\eta_{grav}$	sedimentaation huomioiva läpäisytehokkuus
$\eta_{diff}$	diffuusion huomioiva läpäisytehokkuus
$\lambda$	keskimääräinen vapaa matka
$\mu$	viskositeetti
$\rho$	tiheys
$\rho_p$	hiukkasen tiheys
$\tau$	keskimääräinen viipymäaika
$\tau_{min}$	minimiviipymäaika
$\xi$	läpäisytehokkuuslausekkeen apumuuttuja

## Lyhenteet

AFR	engl. Aerosol Flow Reactor
AMS	engl. aerosol mass spectrometer, aerosolimassaspektrometri
CPC	engl. Condensation Particle Counter, kondensaatiohiukkaslaskuri
DMA	engl. Differential Mobility Analyzer, differentiaalin liikkuvuusanalysointilaitteisto
DOS	dioktyylisebacaatti
EEPS	engl. Engine Exhaust Particle Sizer, pakokaasuhiukkasluokittelija
G-FROST	engl. Göteborg-Flow Reactor for Oxidation Studies at low Temperatures
LVOC	engl. low-volatile organic compound, vähän haihtuva orgaaninen yhdiste
MFC	engl. mass flow controller, massavirtasäädin
MSC	engl. Micro-Smog Chamber
NEDC	engl. New European Driving Cycle, auton päästöjen mittaamiseen tarkoitettu standardiajokierros
NIST PFC	National Institute of Standards and Technology Photoreactive Flow Cell
PAM	engl. potential aerosol mass, potentiaalinen aerosolimassa
RH	suhteellinen kosteus
SMPS	engl. Scanning Mobility Particle Analyzer, skannaava liikkuvuuskoanalysointilaitteisto
SOA	engl. secondary organic aerosol, sekundäärinen orgaaninen aerosoli
SVOC	engl. semi-volatile organic compound, kohtalaisesti haihtuva orgaaninen yhdiste

TPOT	engl. Toronto Photo-Oxidation Tube
TSAR	engl. TUT Secondary Aerosol Reactor
UV	ultravioletti
VBS	engl. Volatility Basis Set, malli, joka jaottelee yhdisteet haihtuvuuden perusteella
VOC	engl. volatile organic compound, helposti haihtuva orgaaninen yhdiste

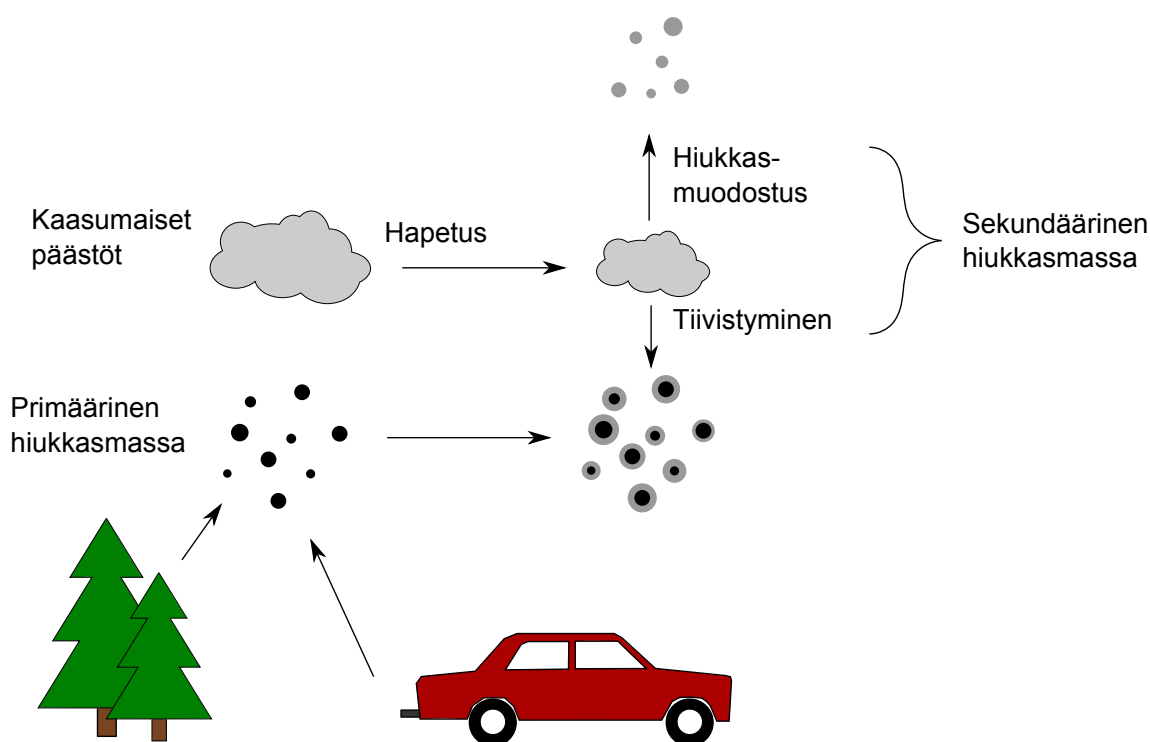
# 1. JOHDANTO

Ilmakehän pienhiukkaset ja kaasut muodostavat aerosolin - kokonaisuuden, jossa hiukkaset leijuvat kaasun seassa. Osa kaasuista ja hiukkasista on peräisin ihmisen toiminnasta ja osa luonnollisista lähteistä. Ilmakehän pienhiukkaset ovat välttämättömiä pilvien muodostumiselle ja ne vaikuttavat myös maapallon säteilytasapainoon. Lisäksi kemialliset reaktiot hiukkasten ja ilmakehän kaasujen välillä vaikuttavat kaasujen pitoisuuteen ja kompositioon. Edellä lueteltujen syiden perusteella hiukkasten vaikutus maapallon ilmastoon on merkittävä. (Seinfeld ja Pandis 1998; Pöschl 2005) Ilmakehän hiukkasilla on ilmastovaikutuksen lisäksi myös terveydellisiä vaikutuksia: esimerkiksi hiukkaspitoisuuden sekä kuolleisuuden, sydän-, verisuoni- ja hengitystie- tautien ja allergioiden välillä on havaittu korrelaatio. (Pöschl 2005)

Sekä luonnollisten että ihmisperäisten hiukkaslähteiden hiukkaspäästöt jaotellaan primääriseksi aerosoliksi ja sekundääriseksi aerosoliksi. Primäärinen aerosolimas- sa on se hiukkasmassa, jonka lähde emittoi ilmakehään. Myöhemmin osa lähteen emittoimasta kaasusta voi siirtyä ilmakehän hapetusreaktioiden seurauksena hiuk- kasfaasiin muodostaen sekundääristä aerosolimassaa. Primäärisen ja sekundäärisen hiukkasmassan muodostuminen ilmakehässä näkyy kuvassa 1.1.

Sekundäärinen hiukkasmassa muodostaa merkittävän osan ilmakehän kokonaishiuk- kasmassasta. Pelkän primäärisen hiukkasmassan mittaaminen ei siis riitä, jos halu- taan arvioida esimerkiksi tietyn päästölähteen ilmastollisia vaikutuksia. Sekundää- ristä aerosolimassaa ei voi suoraan mitata, mutta sen määrää voidaan arvioida esi- merkiksi mittaamalla, mitä kaasuja päästölähteestä emittoituu ja kuinka paljon. Tällaisten mittausten on kuitenkin havaittu aliarvioivan sekundäärisen aerosolimas- san määrää. Siksi tarvitaan muita menetelmiä sekundäärisen aerosolimassan mit- taamiseen. (Hallquist et al. 2009; Kanakidou et al. 2005)

Sekundäärisen aerosolin muodostumista ilmakehässä on simuloitu suurissa, useiden kuutiometrien kokoisissa kammioissa, jotka on yleensä tehty teflon-kalvosta. Kam- mioita valaistaan joko auringonvalolla tai lampuilla. Kammiossa näyteilma altistuu



*Kuva 1.1 Ilmakehään emittoituu hiukkasia ja kaasuja sekä luonnollisista että ihmisperäisistä lähteistä. Osa kaasusta hapettuu ja muodostaa sekundääristä hiukkasmassaa.*

samoille hapetusprosesseille kuin ilmakehässä, mutta eristetyssä tilassa, jolloin esimerkiksi sekundäärinen aerosolimassan muodostumista voidaan tutkia. Ongelmana on prosessin hitaus, koska kammiossa tehty mittausta voi kestää useita tunteja. Lisäksi kammioiden suuri koko vaikeuttaa mittausten tekemistä eri kohteissa.

Ilmakehän prosessien simulointiin on kehitetty myös läpivirtauskammioita, joissa hapettimien määrä on paljon korkeampi kuin ilmakehässä tai suurissa teflon-kammioissa. Suurten hapetinpitoisuuksien avulla ilmakehän useita päiviä kestäviä prosesseja voidaan simuloida muutamassa minuutissa. Läpivirtauskammiot ovat myös pienikokoisia, joten niiden siirtäminen eri mittaustiloihin on helppoa.

Tässä työssä tutkitaan, miten hyvin läpivirtauskammioilla voidaan simuloida ilmakehän prosesseja. Lisäksi esitellään Tampereen teknillisen yliopiston aerosolilaboratoriossa rakennettu läpivirtauskammio TSAR (engl. TUT Secondary Aerosol Reactor), jonka tavoitteena on helpottaa sekundäärinen hiukkasmassan mittaamista. Tämän läpivirtauskammion virtausprofiili, hiukkashäviöt, hapetusominaisuudet sekä kyky tuottaa sekundääristä hiukkasmassaa selvitetään erilaisten mittausten avulla.

## 2. ILMAKEHÄN AEROSOLIT JA KEMIA

Maapallon ilmakehä koostuu troposfääristä, stratosfääristä, mesosfääristä ja termosfääristä, joista troposfääri on alin kerros ja se ulottuu maan pinnalta 10-15 kilometrin korkeuteen asti (Seinfeld ja Pandis 1998). Koska suurin osa ilmakehän massasta on troposfäärissä (Seinfeld ja Pandis 1998), ja koska ihminen altistuu vain troposfäärissä oleville aerosoleille, tässä työssä tarkastellaan lähinnä vain troposfäärin kemiallista koostumusta ja sen aerosoleja. Jatkossa käsitteellä ilmakehä tarkoitetaan troposfääriä.

Ilmakehän pääkaasukomponentit ovat typpi, happi ja tietyt jalokaasut. Näiden komponenttien pitoisuus ilmakehässä säilyy vakiona. Lisäksi ilmakehässä on pieniä pitoisuuksia muita kaasuja, eli hivenkaasuja, joiden pitoisuudet voivat vaihdella hyvin paljon ja joiden merkitys ilmakehän kemiallisissa reaktioissa sekä auringonvalon absorptiossa ja sirottamisessa voi olla suuri. Tärkeimmät hivenkaasuista ovat Seinfeldin ja Pandisin (1998) mukaan metaani, hiilidioksidi, hiilimonoksidi, vety, dityppioksidi, rikkidioksidi, ammoniakki, typpioksidi, typpidioksidi, otsoni, vesihöyry ja helium. (Seinfeld ja Pandis 1998)

Ilmakehässä on kaasujen lisäksi myös hiukkasia. Kuten kaasut, myös hiukkaset vaikuttavat maapallon säteilytasapainoon. Ilmakehän hiukkaset ovat lisäksi välttämättömiä pilvien muodostumiselle (Seinfeld ja Pandis 1998). Säteilytasapaino vaikuttaa ilmastoon ja pilvet säteilytasapainoon, joten hiukkasten kokonaisvaikutus ilmastoon on merkittävä (Kanakidou et al. 2005). Ilmakehän hiukkaset kulkeutuvat ihmisen hengityselimiin ja pienimmät hiukkaset jopa verenkiertoon ja aivoihin. Siksi ne voivat vaikuttaa terveyteen, ja hiukkaspitoisuuden ja kuolleisuuden välillä onkin havaittu yhteys. (Beelen et al. 2014; Pöschl 2005) Lisäksi hiukkaset vaikuttavat näkyvyyteen ja happosateisiin. (Seinfeld ja Pandis 1998)

Stratosfäärin hiukkaset koostuvat nestemäisestä rikkihappoliuoksesta, jota muodostuu karbonyylisulfidin (*OCS*) hapettuessa ja tulivuorenpurkauksissa. Troposfäärin hiukkasspektri on monimuotoisempi: hiukkaset sisältävät sulfaattia, ammoniumia,

nitraattia, natriumia, klooria, metalleja sekä orgaanista ja mustaa hiiltä. Mustalla hiilellä tarkoitetaan yhdistettä, joka sisältää vain hiiltä, ja orgaanisella hiilellä muita yhdisteitä, jotka sisältävät hiiltä. Orgaaniseksi aerosoliksi kutsutaan sellaista hiukkasmassaa, joka muodostuu orgaanista hiiltä sisältävistä yhdisteistä. Tällaisen hiukkasmassan osuus troposfäärin hiukkasista on 20 - 90 % (Kanakidou et al. 2005). Loppuosuus hiukkasmassasta on epäorgaanista. Ilmakehän hiukkaset ovat halkaisijaltaan muutamasta nanometristä kymmeneen mikrometreihin, ja niiden lukumääräpitoisuus vaihtelee välillä 100 - 100 000  $\frac{\text{hiukkasta}}{\text{cm}^3}$  ja massapitoisuus 1 - 100  $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ . (Seinfeld ja Pandis 1998; Pöschl 2005)

Hiukkasia tulee ilmakehään sekä ihmisen toiminnan vaikutuksesta että luonnollisesti, ja molemmat lähteet tuottavat sekä orgaanista että epäorgaanista aerosolia. Luonnon hiukkaslähteitä ovat maaperän eroosio, tulivuorenpurkaukset, meriveden pirsrottuminen, metsäpalot ja jotkin luonnollisista lähteistä tulevien kaasujen reaktiotuotteet. Ihmisperäisiä aerosoleja taas syntyy polttoprosesseissa, teollisissa prosesseissa ja muusta ihmisen toiminnasta, kuten esimerkiksi autoteiden kulumisesta. Ilmakehän kokonaishiukkasmassasta noin puolet on ihmisen toiminnan seurauksena syntyntä ja loput tulevat luonnollisista lähteistä. Hiukkasmassapitoisuus on kuitenkin hyvin paikkasidonnaista: urbaaneissa ympäristöissä massapitoisuus voi olla kaksinkertainen syrjäisempään paikkaan verrattuna. (Seinfeld ja Pandis 1998; Pöschl 2005)

Ilmakehän hiukkaset voidaan jaotella primääriseen ja sekundääriseen massa. Primäärihiukkaset syntyvät päästölähteissä, kuten polttomoottoreissa ja muissa polttoprosesseissa, maaperän eroosiosta, meriveden suolasta ja tulivuorenpurkauksista. Sekundäärinen hiukkasmassa taas syntyy ilmakehässä, kun päästöt, jotka emittoituessaan ovat kaasufaasissa, siirtyvät myöhemmin ilmakehässä hiukkasfaasiin hapettumisen seurauksena (Kanakidou et al. 2005). Kaasua, josta sekundäärinen hiukkasmassa on peräisin, kutsutaan prekursoriksi tai prekursorikaasuksi. Luonnon prekursoreja ovat mm. typen oksidit, biogeeniset orgaaniset yhdisteet ja tulivuoren purkauksesta syntyvä rikkidioksidi. Ihmisperäisiä prekursoreja ovat ihmisen toiminnasta syntyvät orgaaniset yhdisteet ja polttoprosesseissa syntyvät kaasut sekä rikkidioksidi ja typen oksidit. (Seinfeld ja Pandis 1998)



## 2.1 Aerosolien dynaamiset prosessit

Aerosoli koostuu kahdesta tai useammasta faasista: kaasusta ja sen seassa olevista hiukkasista, jotka voivat olla nestemäisiä tai kiinteitä (Hinds 1982). Aerosolihiukkasen koko on tärkein sen käyttäytymistä määrittävä ominaisuus. Hiukkasten halkaisija on välillä 0.001 - 100  $\mu\text{m}$ , joten kokoalue on laaja. Saman aerosolin pienimmän ja suurimman hiukkasen halkaisijan ero voi olla yli tuhatkertainen. Aerosolia käsitellään usein kokojakaumana, jossa hiukkaset on jaoteltu niiden halkaisijan mukaan. (Hinds 1982)

Aerosolien dynaamiset prosessit muuttavat hiukkasten kokojakaumaa. Tällaisia prosesseja ovat koagulaatio, tiivistyminen, haihtuminen, depositio ja nukleaatio. Koagulaatio pienentää hiukkasmäärää, mutta kasvattaa keskimääräistä hiukkaskokoa. Kaasun tiivistyminen hiukkasten pinnalle kasvattaa hiukkaskokoa, kun taas haihtuminen pienentää sitä. Depositio tarkoittaa hiukkasten poistumista aerosolista mekanismeilla, jossa hiukkanen takertuu jollekin pinnalle. Nukleaatiossa kaasufaasissa olevista yhdisteistä muodostuu hiukkasia.

Koagulaatiossa hiukkaset törmäävät ja takertuvat toisiinsa ja siten muodostavat uuden hiukkasen. Hiukkasten liike toistensa suhteen mahdollistaa niiden yhteentörmäämisen ja siten myös koagulaation. Pienimmillä, halkaisijaltaan alle mikrometrin kokoisilla hiukkasilla yleinen liikkeen aiheuttaja on Brownin diffuusio (Friedlander 2000), joka on väliaineen termisen liikkeen aiheuttamaa hiukkasten satunnaisliikettä. Diffuusion seurauksena pienet hiukkaset liikkuvat satunnaisesti eri suuntiin ja osuvat toisiinsa tai suurempiin hiukkasiin. Koagulaatio on yksi tärkeimmistä hiukkasten välisistä vuorovaikutuksista, koska se vaikuttaa olennaisesti aerosolin kokojakauman ja lukumääräpitoisuuden muutokseen. Esimerkiksi sellainen aerosoli, jossa on todella pieniä hiukkasia ja joitakin suuria hiukkasia, muuttuu nopeasti siten, että pienet hiukkaset katoavat ja suuret kasvavat hieman koagulaation seurauksena. Koagulaationopeus onkin suurimmillaan, kun sekä pieniä että suuria hiukkasia on läsnä. Tämä johtuu siitä, että pienet hiukkaset liikkuvat paljon diffuusion seurauksena, ja siten kasvattavat törmäämisen todennäköisyyttä. Suuret hiukkaset taas eivät juuri liiku, mutta niillä on suuri pinta-ala, johon pienet hiukkaset voivat diffundoitua. (Hinds 1999)

Aerosolin hiukkas- ja kaasufaasin välillä on tasapaino, kun kaasufaasissa olevan yhdisteen osapaine on yhtä suuri kuin sen kyllästymishöyrynpaine. Tällöin yhdisteen tiivistyminen hiukkasten pinnalle on yhtä nopeaa kuin sen haihtuminen hiukkasen

pinnalta, jolloin massasiirtymää kaasufaasista hiukkasfaasiin ei tapahdu. Kyllästymishöyrinpaine on nesteen tai kiinteän aineen ominaisuus, joka riippuu lämpötilasta. Osapaine taas riippuu yhdisteen pitoisuudesta ja on korkeintaan yhtä suuri kuin aerosolin kokonaispaine. Jos yhdisteen osapaine on korkeampi kuin sen kyllästymishöyrinpaine, yhdistettä tiivistyy hiukkasten päälle niin kauan, että osapaine laskee yhtä suureksi kuin kyllästymishöyrinpaine. Vastaavasti jos osapaine on pienempi kuin kyllästymishöyrinpaine, yhdistettä haihtuu hiukkasten pinnalta, kunnes paineet ovat yhtä suuret tai kunnes yhdistettä ei ole enää hiukkasfaasissa. (Hinds 1982) Kaikki orgaaniset kaasut eivät kuitenkaan noudata tätä teoriaa, vaan massasiirtymä kaasufaasista hiukkasfaasiin voi tapahtua silloinkin, kun osapaine on pienempi kuin kyllästymishöyrinpaine. Tähän palataan aliluvussa 2.4.1. Osapaineen ja kyllästymishöyrinpaineen sijaan voidaan puhua myös kaasun pitoisuudesta ja kyllästymispitoisuudesta.

Depositio on aerosolin hiukaspitoisuutta pienentävä ilmiö. Kuivadepositiossa hiukkaset poistuvat aerosolista tarttumalla pinnoille lähinnä diffuusion, interseption, impaktion ja painovoiman aiheuttaman sedimentaation eli putoamisen takia. Kun hiukkanen on saapunut pinnalle jonkin edellä mainitun mekanismin avulla, se voi deponoitua eli poistua aerosolista takertumalla pintaan. (Seinfeld ja Pandis 2006; Hinds 1999; Noll et al. 2001) Märkädepositiossa hiukkanen kiinnittyy lumihiuhtaleeseen tai sade-, pilvi- tai sumupisaraan ja kulkeutuu tämän mukana maahan.

Sedimentaatiossa hiukkaset putoavat painovoiman vaikutuksesta alaspäin ja osuvat lopulta jollekin pinnalle ja takertuvat siihen. Sedimentaatio on ilmakehässä pääasiallinen deposition aiheuttaja hiukkasilla, joiden halkaisija on suurempi kuin 20  $\mu\text{m}$ . (Seinfeld ja Pandis 2006) Putoamisnopeuteen vaikuttavat hiukkasen tiheys ja halkaisija. Mitä suurempi hiukkasen massa on, sitä suurempi on myös putoamisnopeus.

Pallomaisen hiukkasen, jonka tiheys on  $\rho_p$  ja halkaisija  $d_p$ , putoamisnopeus saavuttaa terminaalinopeuden  $V_{TS}$ :

$$V_{TS} = \frac{\rho_p d_p^2 g C_C}{18\mu}, \quad (2.1)$$

missä  $g$  on painovoiman aiheuttama putoamiskiihtyvyyys,  $\mu$  aerosolin väliaineen viskositeetti ja  $C_C$  Cunninghamin korjauskerroin. Käytännössä putoava hiukkanen kiihtyy tähän vauhtiin hyvin nopeasti, alle millisekunnin kymmenesosassa, kun hiukkasen halkaisija on alle 1  $\mu\text{m}$  ja suuremmillakin hiukkasilla alle sadassa millisekunnissa. Cunninghamin korjauskerroin lasketaan lausekkeella

$$C_C = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left( 2,514 + 0,800 \exp \left( \frac{-0,55d_p}{\lambda} \right) \right), \quad (2.2)$$

missä  $\lambda$  on väliaineen keskimääräinen vapaa matka. (Hinds 1999)

Brownin diffuusio on pääasiallinen liikkumistapa hiukkasille, joiden halkaisija on pienempi kuin  $0.1 \mu\text{m}$  (Hinds 1999). Diffuusio johtuu kaasun molekyylien törmäilystä hiukkaseen. Brownin liikkeen aiheuttamat siirtymät ovat hyvin pieniä ja tapahtuvat satunnaiseen suuntaan, mutta jos hiukkasen lähellä on jokin este, kuten maan pinta, hiukkanen voi Brownin liikkeen takia törmätä esteeseen ja deponoitua siihen. (Seinfeld ja Pandis 2006)

Kaikki edellä mainitut depositioilmiöt tapahtuvat ilmakehässä. Kuitenkin myös silloin, kun mitataan aerosolia, osa hiukkasista deponoituu näytteenottoletkujen sisäpintaan. Depositiomekanismit ovat samoja kuin ilmakehässä lukuun ottamatta märkädepositiota. Vaakasuorassa putkessa laminaarisesti virtaavan aerosolin läpäisytehokkuus noudattaa lauseketta 2.3, kun pelkkä sedimentaatio otetaan huomioon. Läpäisytehokkuus on yksi silloin, kun häviöitä ei ole ollenkaan ja nolla silloin, kun kaikki hiukkaset deponoituvat.

$$\eta_{grav} = 1 - \frac{2}{\pi} \left( 2\epsilon \sqrt{1 - \epsilon^{\frac{2}{3}}} - \epsilon^{\frac{1}{3}} \sqrt{1 - \epsilon^{\frac{2}{3}}} + \arcsin \left( \epsilon^{\frac{1}{3}} \right) \right). \quad (2.3)$$

Lausekkeen 2.3 muuttuja  $\epsilon$  lasketaan lausekkeella

$$\epsilon = \frac{3LV_{TS}}{4D_iU} \quad (2.4)$$

missä  $L$  on putken pituus,  $d$  putken sisähalkaisija,  $V_{TS}$  hiukkasen terminaaliputoamisnopeus ja  $U$  virtausnopeus. (Brockmann 2011)

Läpäisytehokkuus suorassa putkessa laminaarisesti virtaavalle aerosolille noudattaa lausekkeitä 2.5 ja 2.6, kun pelkät diffuusiohäviöt otetaan huomioon.

$$\eta_{diff} = 1 - 2,56\xi^{2/3} + 1,2\xi + 0,177\xi^{4/3}, \quad (2.5)$$

kun  $\xi < 0,02$  ja

$$\eta_{diff} = 0,819 \exp(-3,657\xi) + 0,097 \exp(-22,3\xi) + 0,032 \exp(-57\xi), \quad (2.6)$$

kun  $\xi > 0,02$ . Muuttuja  $\xi$  lasketaan lausekkeella

$$\xi = \frac{\pi DL}{Q}, \quad (2.7)$$

missä  $D$  on hiukkasen diffuusiokerroin,  $L$  putken pituus ja  $Q$  putken läpi kulkeva tilavuusvirta. (Brockmann 2011) Diffuusiokerroin lasketaan lausekkeella

$$D = \frac{k_B T C_C}{3\pi\mu d_p}, \quad (2.8)$$

missä  $k_B$  on Boltzmannin vakio,  $T$  lämpötila,  $\mu$  kaasun viskositeetti ja  $d_p$  hiukkasen halkaisija. (Brockmann 2011)

Nukleaatio on prosessi, jossa höyryn molekyyleistä muodostuu hiukkasia. Hiukkasen muodostumiseen nukleaatiolla tarvitaan höyryn ylikyllästystila ja lisäksi käytännössä jokin ydin, johon höyry voi kondensoitua. Ydin voi olla jokin hiukkanen tai se voi muodostua höyryn omista molekyyleistä, jotka ryhtymättä hetkellisesti ja muodostavat kriittisen koon ylittävän kondensaatioytimen. Kriittisen koon ylittävä molekyyliyritys on stabiili. (Hinds 1999) Joissakin tapauksissa nukleaatioon ei tarvita varsinaista höyryn ylikyllästystilaa. Riittää, että ilmassa on vähintään kahdesta eri aineesta muodostunutta höyryä ja että höyryn eri komponentit ovat ylikyllästystilassa niistä muodostuvaan hiukkaseen nähden. Rikkihapponukleaatio on esimerkki tällaisesta nukleaatiosta: pienikin määrä rikkihappohöyryä kosteassa ilmassa aiheuttaa rikkihappo-vesi-hiukkasten muodostumisen. (Seinfeld ja Pandis 1998)

## 2.2 Hapettimet

Ilmakehä on hapettava ympäristö. Auringon valo aiheuttaa ilmakehässä valokemiallisia reaktioita, jotka vaikuttavat kemiallisten yhdisteiden määrään. Prekursorikaasuja hapettavat otsoni ja tietyt vapaat radikaalit, joiden pitoisuudet ilmakehässä

ovat riippuvaisia valokemiallisista prosesseista. Nämä hapettimet reagoivat helposti muiden kaasujen kanssa, ja osa reaktiotuotteista muodostaa sekundääristä aerosolia. (Kroll ja Seinfeld 2008) Hapettimet siis osallistuvat hiukkasmassan syntyyn vaikuttaviin reaktioihin, ja siksi hapettimien reaktioiden ja pitoisuuksien tuntemus on aerosolitutkimuksessa tärkeää.

Tärkeimmät hapettimet ilmakehässä ovat otsoni ( $O_3$ ), hydroksyyli-radikaali ( $OH$ ) ja nitraattiradikaali ( $NO_3$ ). (Seinfeld ja Pandis 1998; Ng et al. 2008; Kroll ja Seinfeld 2008). Hydroksyyli-radikaali on merkittävin vapaa radikaali päivisin ja nitraattiradikaali öisin. Otsoni itsessään on tärkeä hapetin, mutta sen pitoisuus vaikuttaa myös voimakkaasti hydroksyyli-radikaalien määrään. (Seinfeld ja Pandis 1998)

### 2.2.1 Otsoni

Otsonia syntyy stratosfäärissä reaktioiden 2.9 ja 2.10 mukaisesti, joissa happimolekyylä ensin hajoaa valokemiallisesti kahdeksi happiatomiksi, kun valon aallonpituus on pienempi kuin 242 nm. Happiatomi taas reagoi happimolekyylin kanssa tuottaen otsonia.



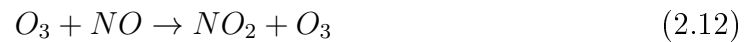
Reaktiossa 2.10  $M$  on typpimolekyylä, happimolekyylä tai jokin muu molekyylä, joka absorboi reaktiossa syntyvän ylimääräisen energian. (Seinfeld ja Pandis 1998) Reaktion 2.9, kuten muidenkin valokemiallisten reaktioiden, reaktionopeus riippuu sekä valon aallonpituudesta että sen intensiteetistä ja lähtöaineen pitoisuudesta. Reaktionopeuden riippuvuus intensiteetistä ja aallonpituudesta on yksilöllinen eri reaktioille ja lähtöaineille, koska eri lähtöaineilla on erilainen absorptiotehokkuus. (Seinfeld ja Pandis 1998)

Reaktio 2.9 ei toteudu troposfäärissä, koska troposfääriin saapuvan valon aallonpituus ei ole riittävän pieni. Kuitenkin osa reaktion 2.9 seurauksena stratosfäärissä syntyneestä otsonista siirtyy troposfääriin, mutta stratosfääristä peräisin olevan

otsonin osuus troposfäärin otsonista on pieni. Otsonia syntyy troposfäärissä typpi-dioksidin fotolyysissä, jossa muodostuu ensin typpimonoksidia ja happea reaktion 2.11 mukaisesti, minkä jälkeen happiatomi reagoi happimolekyylin kanssa reaktion 2.10 mukaisesti muodostaen otsonia. (Seinfeld ja Pandis 1998)



Reaktiossa 2.10 syntynyt otsoni voi reagoida reaktiossa 2.11 syntyneen typpioksidin kanssa:



Edellä kuvatussa typpidioksidin fotolyysissä siis sekä syntyy että kuluu otsonia. On olemassa tietty otsonipitoisuus, jolloin otsonin syntyminen ja tuhoutuminen ovat tasapainossa. Tämä tasapainopitoisuus riippuu typpimonoksidin ja typpidioksidin määristä. Typen oksideja syntyy ihmisperäisissä päästölähteissä sekä metaanin ja hiilimonoksidin hapetusreaktioissa. Otsonia myös siirtyy troposfääriin stratosfääristä ja sitä poistuu troposfääristä kuivadeposition kautta, mutta yllä kuvatut kemialliset reaktiot 2.11, 2.10 ja 2.12 ovat kuitenkin tärkeimmät troposfäärin otsonipitoisuuden määrittäjät. Reaktiot 2.11 ja 2.10 ovat osa metaanin ja hiilimonoksidin hapetusketjua, joten tiivistettynä otsonin tuottoa ohjaa metaanin ja hiilimonoksidin hapettuminen sekä urbaaneissa ympäristöissä ihmisperäiset päästöt. Otsonin poistumaa määrittävät kemialliset reaktiot kuten reaktiot 2.12 ja 2.13. Otsonipitoisuus urbaaneissa ympäristöissä on 100-400 ppb ja syrjäisemmissä paikoissa 50-120 ppb. (Seinfeld ja Pandis 1998)

### 2.2.2 Hydroksyyli-radikaali

Hydroksyyli-radikaali on Seinfeldin ja Pandisin (1998) mukaan troposfäärin merkittävintä vapaa radikaali. Auringonvalon UV-säteily, jonka aallonpituus on pienempi kuin 320 nm, hajottaa otsonin happimolekyyliksi ja virittyneeksi happiatomiksi reaktion 2.13 mukaisesti. Tätä reaktiota kutsutaan otsonin fotolyysiksi.



Virittynyt happiatomi reagoi edelleen ilmassa olevan vesihöyryn kanssa tuottaen kaksi hydroksyyliiradikaalia reaktion 2.14 mukaisesti. Kaikki virittyneet happiatomit eivät kuitenkaan tuota hydroksyyliiradikaaleja, vaan virittynyt happiatomi voi myös palautua perustilalle ja reagoida sen jälkeen reaktion 2.10 mukaisesti regeneroiden otsonia. Esimerkiksi 20 °C lämpötilassa ja 50 % suhteellisessa kosteudessa yhtä otsonin fotolyysissä tuotettua virittynyttä happiatomia kohden syntyy 0,2 hydroksyyliiradikaalia. (Seinfeld ja Pandis 1998)



Hydroksyyliiradikaali ei reagoi ilmakehän pääkomponenttien kanssa, mutta on erittäin reaktiivinen useiden hivenkaasujen kanssa. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi metaani, hiilimonoksidi ja typpioksidi sekä monet orgaaniset prekursorikaasut. Osa reaktioista muodostaa syklisen prosessin, jossa reaktiotuotteet regeneroivat hydroksyyliiradikaaleja. Yksinkertaistetusti hydroksyyliiradikaalin pitoisuutta määrittää sen syntyminen otsonin fotolyysistä ja tuhoutuminen reaktiossa typpidioksidin kanssa (reaktio 2.20). (Seinfeld ja Pandis 1998)

Hydroksyyliiradikaalipitoisuus on päivisin noin 0,04-0,4 ppt, mutta öisin vähemmän kuin 0,008 ppt, joten hydroksyyliiradikaali on merkittävä hapetin vain päivisin. Ero pitoisuuksissa johtuu siitä, että reaktiota 2.13 ei tapahdu valon puutteen takia öisin, jolloin hydroksyyliiradikaaleja ei voi syntyä reaktion 2.14 kautta. (Seinfeld ja Pandis 1998)

### 2.2.3 Nitraattiradikaali

Nitraattiradikaaleja syntyy typpidioksidin reagoidessa otsonin kanssa (reaktio 2.15) sekä dityypipentoksidin ( $N_2O_5$ ), typpidioksidin ja nitraattiradikaalin välisessä tasapainoreaktiossa 2.16.

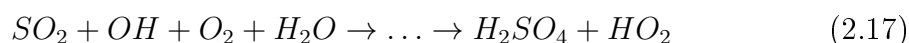


Nitraattiradikaaleja poistuu reaktiossa typpimonoksidin kanssa ja auringonvalossa myös fotolyysin takia, jolloin nitraattiradikaali hajoaa joko typpimonoksidiksi ja happimolekyyliksi tai typpidioksidiksi ja happiatomiksi. Nämä reaktiot ovat niin nopeita, että päivänvalossa nitraattiradikaalipitoisuus on hyvin pieni, tyypillisissä olosuhteissa noin 0,6 ppt. Öisin typpimonoksidipitoisuudet laskevat lähelle nollaa, koska reaktiota 2.11 ei tapahdu. Koska auringonvaloa ei ole, myöskään nitraattiradikaalin fotolyysiä ei tapahdu, joten nitraattiradikaalien poistuma on pienempi kuin päivällä. Siksi nitraattiradikaali on merkittävä hapetin yöaikaan, jolloin sen pitoisuus voi olla jopa 100 ppt. (Seinfeld ja Pandis 1998)

## 2.3 Sekundäärinen epäorgaaninen aerosoli

Sekundäärisellä epäorgaanisella aerosolilla tarkoitetaan sitä hiukkasmassaa, joka syntyy epäorgaanisten prekursorikaasujen hapettumisen seurauksena. Tärkeimmät epäorgaaniset prekursorit ovat rikkidioksidi ( $SO_2$ ) ja typen oksidit ( $NO_x$ ), joiden hapettuminen tuottaa rikkihappoa ( $H_2SO_4$ ) ja typpihappoa ( $HNO_3$ ). Rikkidioksidia emittoituu ilmakehään ihmisperäisistä lähteistä ja tulivuorenpurkauksista (Seinfeld ja Pandis 1998; Van Dingenen ja Raes 1991). Ammoniakki ( $NH_3$ ) ei ole varsinaisesti prekursori, koska se ei hapetu, mutta sillä on tärkeä rooli sekundäärisen epäorgaanisen aerosolin muodostumisessa. (Renner ja Wolke 2010)

Hydroksyyli-radikaali hapettaa rikkidioksidin rikkihapoksi reaktiolla 2.17 (Renner ja Wolke 2010).



Rikkihappo reagoi ammoniakkin kanssa nopeasti reaktioilla 2.18 ja 2.19, jos sitä on saatavilla. Reaktioista muodostuneet ammoniumsulfaatti ( $NH_4HSO_4$ ) ja ammoniumbisulfaatti ( $(NH_4)_2SO_4$ ) tiivistyvät hiukkasten pinnalle ja ovat siten sekundääristä epäorgaanista aerosolia. (Renner ja Wolke 2010)



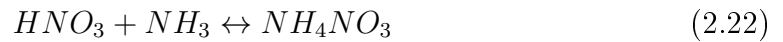


Rikkihappo muodostaa sekundääristä epäorgaanista aerosolia myös ilman ammoniakkia nukleoitumalla tai tiivistymällä olemassa olevien hiukkasten päälle. (Kulmala et al. 1998; Sipilä et al. 2010; Renner ja Wolke 2010; Van Dingenen ja Raes 1991)

Jos kaikki ammoniakki ei reagoi rikkihapon kanssa, se voi muodostaa sekundääristä epäorgaanista aerosolia reaktiossa typpihapon kanssa. Typpihappoa syntyy päivällä hydroksyyliiradikaalin ja typpidioksidin välisessä hapetusreaktiossa 2.20 ja yöllä dityppipentoksidin reagoidessa hiukkasfaasissa olevan veden kanssa reaktion 2.21 mukaisesti. Dityppipentoksidi on peräisin typpidioksidin ja nitraattiradikaalin välisestä hapetusreaktiosta 2.16. (Renner ja Wolke 2010; Seinfeld ja Pandis 1998)



Typpihappo ja ammoniakki muodostavat ammoniumnitraattia ( $NH_4NO_3$ ), joka tiivistyy hiukkasfaasiin. Kyseessä on tasapainoreaktio 2.22, jossa hiukkasfaasissa olevan ammoniumnitraatin määrä riippuu lämpötilasta ja ilmankosteudesta. (Renner ja Wolke 2010)



Epäorgaanisia prekursoreita on vähän ja niiden hapetusreaktiot tunnetaan hyvin. Siksi sekundäärisen epäorgaanisen aerosolin muodostuminen on melko yksinkertainen ja hyvin tunnettu ilmiö, ja muodostumista simuloivat mallit pystyvät ennustamaan onnistuneesti mitattuja epäorgaanisen aerosolin määriä (esim. Renner ja Wolke 2010; Schaap et al. 2011). Sen sijaan sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen on paljon monimutkaisempaa, koska prekursoreja ja mahdollisia hapetusreaktioita on paljon.

## 2.4 Sekundäärinen orgaaninen aerosoli

Sekundäärisellä orgaanisella aerosolilla (SOA) tarkoitetaan sitä hiukkasmassaa, joka syntyy orgaanisten prekursorikaasujen hapettumisen seurauksena. Maapallon keski-leveysasteilla sijaitsevilla manneralueilla 20-50 massaprosenttia alle 2.5  $\mu\text{m}$  kokoisista hiukkasista on orgaanista, ja trooppisilla metsäalueilla orgaanisen aerosolin massaosuus voi olla jopa 90 %. (Kanakidou et al. 2005) Ilmakehän orgaanisesta hiukkasmassasta SOA muodostaa merkittävän osan, yhden approksimaation mukaan noin 60 %, mutta tarkkaa osuutta ei tiedetä (Kanakidou et al. 2005). Suuren massaosuuden takia sekundäärisellä orgaanisella aerosolilla on suuri merkitys kaikissa niissä ilmiöissä, joita ilmakehän aerosolit, erityisesti orgaaniset aerosolit, aiheuttavat. Sekundäärisesti syntynyt orgaaninen massa voi esimerkiksi kasvattaa nukleaatiolla syntyneitä hiukkasia sellaisiin kokoihin, että hiukkaset toimivat pilviytiminä (Pierce et al. 2011). Lisäksi useimmilla orgaanisilla aerosoleilla on ilmakehää viilentävä vaikutus. (Kanakidou et al. 2005) SOAn suuren osuuden takia on selvää, ettei pelkkien primääripäästöjen mittaaminen riitä, kun arvioidaan esimerkiksi päästölähteen vaikutusta ilmakehän kokonaisaerosolimäärään tai ilmastoon, vaan on otettava huomioon myös sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen. Esimerkiksi dieselmoottorien pakokaasupäästöistä syntyvä SOA voi olla lähes yhtä suuri kuin primääri aerosolimassa ja ja bensiinimoottorien tapauksessa jopa 9-500 kertaa suurempi kuin primääri aerosolimassa (Weitkamp et al. 2007; Nordin et al. 2013; Platt et al. 2013). Sekundääristä orgaanista aerosolia ei kuitenkaan voi mitata suoraan päästölähteestä, koska se muodostuu vasta myöhemmin ilmakehässä.

Jotta sekundäärisen aerosolin muodostuminen eli massasiirtymä kaasufaasista hiukkasfaasiin voi toteutua, kaasun kyllästymishöyrinpaineen täytyy pienentyä, kuten aliluvussa 2.1 todettiin (Seinfeld ja Pandis 1998). Kun kyllästymishöyrinpaine on riittävän matala, kaasu voi tiivistyä olemassa olevien hiukkasten pinnalle tai muodostaa uusia hiukkasia nukleoitumalla. Kyllästymishöyrinpaine madaltuu esimerkiksi kaasun jäähtyessä. Tällainen tilanne syntyy esimerkiksi silloin, kun auton pakokaasu siirtyy pakoputkesta ulkoilmaan, jolloin se laimenee ja jäähtyy. Sekundäärisellä orgaanisella aerosolilla ei kuitenkaan yleensä tarkoiteta lämpötilan tai pitoisuuden muutoksen aiheuttamaa kaasu-hiukkassiiirtymää, vaan ainoastaan sellaista hiukkasmassan syntymekanismia, jossa ilmakehässä hapettuneen prekursorikaasun hapetus-*tuotteella* on alempi kyllästymishöyrinpaine kuin prekursorilla, ja tämä hapetus*tuote* tiivistyy ainakin osittain hiukkasfaasiin. (Kanakidou et al. 2005). Päivisin tärkein hapetin on hydroksyyli*radikaali*, mutta myös otsoni hapettaa joitakin orgaanisia yh-

disteitä. Öisin hydroksyyliiradikaalipitoisuus laskee. Tällöin merkittävin hapetin on nitraattiradikaali.

Sekundäärisen orgaanisen aerosolin prekursorikaasuja ovat helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet eli VOCit (engl. volatile organic compounds), jotka eivät ilmakehän olosuhteissa tiivisty hiukkasfaasiin. Kaikki VOCit eivät kuitenkaan toimi prekursorina: esimerkiksi metaani sekä sellaiset alkeenit ja alkaanit, joissa on vähemmän kuin seitsemän hiiliatomia, eivät tuota SOAa. (Seinfeld ja Pandis 1998)

Luonnollisia prekursoreja ovat kasvillisuuden emittoimat VOCit. Suurin osa kasvillisuuden emittoimasta VOC-massasta on isopreeniä, kun metaania ei lasketa mukaan. Isopreenin osuus sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostamisessa on kuitenkin epäselvää: pitkään ajateltiin, että isopreenin hapettuminen ei tuota sekundääristä orgaanista aerosolia, mutta vuodesta 2003 lähtien on julkaistu tutkimuksia, joissa on havaittu päinvastaista, joskin suhteellinen tuotto on melko pientä muihin prekursoreihin verrattuna. Isopreenin suuren määrän takia pienikin suhteellinen tuotto voi olla merkittävää. (Kanakidou et al. 2005; Kroll et al. 2006; Claeys et al. 2004) Kasvillisuuden emittoimista VOCEista 10 - 50 % on monoterpeeniä, kuten  $\alpha$ - tai  $\beta$ -pineeniä. Monoterpeenien hapettumista on tutkittu paljon, ja niiden sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostamispotentiaali on suuri. (Kanakidou et al. 2005)

Myös ihmisen toiminnasta, esimerkiksi liikenteestä, teollisuudesta ja liuottimien käytöstä emittoituu prekursorina toimivia VOCEja, kuten tolueenia, ksyleeniä, trimeytylibentseeniä ja muita aromaattisia yhdisteitä. (Kanakidou et al. 2005; Odum 1997) Kanakidou et al. (2005) mukaan ihmisperäisistä prekursoreista muodostunut sekundäärinen orgaaninen aerosoli on globaalisti noin 10 % SOAn kokonaismäärästä, mutta voi olla paikallisesti paljon enemmän. Kuitenkin esimerkiksi Volkamer et al. (2006) arvioivat, että jopa kolmasosa SOAsta voi olla muodostunut ihmisperäisistä prekursoreista.

SOAn kokonaismäärää ilmakehässä on yritetty päätellä mittaamalla eri prekursorikaasujen saantoa. Saanto kertoo, miten suuri osuus reagoineesta prekursorista muuttuu hiukkasmassaksi. Saanto lasketaan lausekkeella

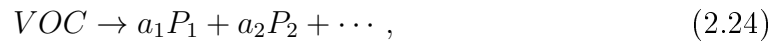
$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta VOC}, \quad (2.23)$$

missä  $\Delta VOC$  on reagoineen prekursorin massa ja  $\Delta M_0$  on prekursorista muodos-

tunut hiukkasmassa. Esimerkiksi Odum et al. (1996) mittasivat monoterpeeneihin kuuluvan  $\alpha$ -pineenin saannoksi 1,25-12,5 % olosuhteista riippuen.

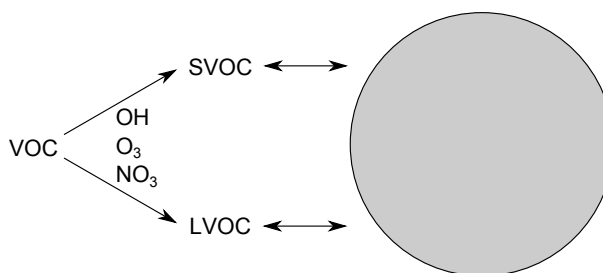
### 2.4.1 Muodostuminen

Sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen hapettumisen yhteydessä on monimutkainen ilmiö, koska ilmakehässä esiintyy 10 000-100 000 erilaista orgaanista yhdistettä, jotka käyttäytyvät eri tavoin hapetuksessa (Hallquist et al. 2009). Hapetuksella ei tarkoiteta tässä ainoastaan yhtä hapetusreaktiota, vaan prekursorin hapetuksesta seuraavaa monihaaraista ja monipolvista reaktioketjua. Monimutkaista prekursorin hapetusketjua voidaan yksinkertaistetusti kuvata geneerisellä reaktiolla



jossa  $VOC$  on jokin prekursori, joka reagoi jonkin hapettimen ( $OH$ ,  $O_3$  tai  $NO_3$ ) kanssa muodostaen tuotteita  $P_i$  siten, että  $a_i$  on tuotteen  $i$  molaarinen saanto. (Seinfeld ja Pandis 1998) Tuotteen  $P_i$  kyllästymishöyrinpaine voi olla joko matalampi tai korkeampi kuin lähtötuotteen (Kroll ja Seinfeld 2008) ja jos se on riittävän matala, osa tuotteesta voi tiivistyä hiukkasfaasiin ja siten muodostaa sekundääristä orgaanista aerosolia. Jos hapetustuote  $P_i$  on kaasufaasissa ja se on reaktiivinen, se voi edelleen hapettua reaktion 2.24 mukaisesti (Griffin et al. 1999). Lisäksi reaktiotuotteet voivat reagoida hapetuksessa syntyneiden muiden radikaalien ja muiden ilmakehässä olevien yhdisteiden kanssa. Ensimmäinen reaktioaskel eli prekursorin hapettuminen siis laukaisee reaktioketjun, joka johtaa usein matalan kyllästymishöyrinpaineen yhdisteiden syntymiseen ja siten myös sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumiseen.

Sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumiseen liittyvät yhdisteet jaotellaan usein niiden haihtuvuuden perusteella. Aikaisemmin on esitelty helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet eli VOCit, joita suurin osa prekursorikaasuista on. Lisäksi käytetään muun muassa lyhenteitä SVOC (engl. semivolatile organic compound) ja LVOC (engl. low-volatile organic compound), joilla tarkoitetaan kohtalaisen haihtuvia ja vähän haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Yksinkertaistettuna SOAn muodostumista voi kuvata kuvan 2.1 mukaisella kaaviolla, jossa VOCien hapetus tuottaa SVOCEja ja LVOCEja, jotka osittain tiivistyvät hiukkasfaasiin. (Donahue et al. 2009)



**Kuva 2.1** Sekundäärisen aerosolin muodostuminen VOCien hapettuessa.

Yhdisteen kyllästymishöyrinpaine määräytyy pääosin molekyylin polariteetin ja koon perusteella. Siksi hapetusreaktion vaikutus lähtöaineen kyllästymishöyrinpaineen muutokseen reaktiossa 2.24 riippuu siitä, lisääkö reaktio lähtöaineeseen polaarisia ryhmiä vai hajottaako se lähtöaineen osiin rikkomalla hiili-hiili-sidoksia. Polaaristen ryhmien lisäys eli funktionalisaatio madaltaa kyllästymishöyrinpainetta, kun taas hiili-hiili-sidosten hajoaminen eli fragmentaatio pienentää yhdisteen kokoa ja kasvattaa kyllästymishöyrinpainetta. (Kroll ja Seinfeld 2008)

Sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen edellyttää massasiirtymää kaasufaasista hiukkasfaasiin. Vaikka on selvää, että yhdisteen matala kyllästymishöyrinpaine edesauttaa tiivistymistä hiukkasfaasiin, mekanismi on pitkään ollut tuntematon. Vasta Pankowin (1994) kehittämä teoria selitti tyydyttävästi prekursorin hapetustuotteiden osittumisen kaasu- ja hiukkasfaasin välillä. Odum et al. (1996) osoittivat, että Pankowin teoria voi selittää prekursorien saantomittaukset, joiden tulokset vaikuttivat ensin ristiriitaisilta.

Ensimmäiset sekundäärisen aerosolin syntymistä selittävät mallit oletivat, että hapettumisen yhteydessä orgaanisten yhdisteiden kyllästymishöyrinpaine laskee nolnaan tai hyvin lähelle nolaa, jolloin hapettunut yhdiste tiivistyy kokonaan hiukkasfaasiin ja pysyy siellä, vaikka olosuhteet muuttuisivat. Kuitenkaan todellisuudessa kaikkien hiukkasfaasissa olevien prekursoreista muodostuneiden orgaanisten yhdisteiden kyllästymishöyrinpaine ei ole niin matala, että tällainen käyttäytyminen olisi mahdollista. (Pankow 1994)

Pandisin (1992) esittelemä malli oletti, että yhdisteillä on tietty kyllästymispitoisuus, joka laskee hapettumisen yhteydessä. Kun kaasufaasissa olevan yhdisteen pitoisuus ylittää kyllästymispitoisuuden, osa yhdisteestä siirtyy hiukkasfaasiin siten, että kaasufaasissa olevan yhdisteen pitoisuus ei koskaan ylitä kyllästymispitoisuutta.

Jos aerosoli laimenee ja kaasufaasissa olevan yhdisteen pitoisuus laskee alle kyllästymispitoisuuden, osa hiukkasfaasissa olevasta yhdisteestä höyrystyy takaisin kaasufaasiin siten, että kaasufaasissa olevan yhdisteen pitoisuus on aina mahdollisimman suuri, mutta korkeintaan yhtä suuri kuin kyllästymispitoisuus. Tällaista tasapainoa yhdisteen kaasu- ja hiukkasfaasin välillä kutsutaan partitioitumiseksi eli osittumiseksi. Malli selittää sen, miksi tasapaino hiukkas- ja kaasufaasin välillä muuttuu olosuhteiden muuttuessa, mutta sen huomattiin kuitenkin aliarvioivan hiukkasfaasissa olevan yhdisteen määrää. (Pandis et al. 1992; Pankow 1994)

Pankow (1994) esitti, että hiukkasfaasissa olevan orgaanisen aineksen adsorptio tai absorptio voi aiheuttaa sen, että yhdistettä voi siirtyä kaasufaasista hiukkasfaasiin silloinkin, kun pitoisuus ei ylitä kyllästymispitoisuutta. Pankow johti kaasu- ja hiukkasfaasissa olevalle orgaaniselle massalle lausekkeen, jossa huomioitiin sekä absorptio että adsorptio. Hiukkasfaasiin osittuneen materian massa riippuu Pankowin teorian mukaan hiukkasfaasissa olevasta absorboivasta orgaanisesta massasta, lämpötilasta ja osittuvan yhdisteen ominaisuuksiin liittyvistä vakioista. Prekursorin SOA-saanto riippuu siis tämän mallin mukaan orgaanisesta hiukkasmassapitoisuudesta, mikä voisi selittää, miksi kokeissa on mitattu samalle prekursorille hyvin erilaisia SOA-saannon arvoja (Odum et al. 1996).

Odum et al. (1996) sovelsivat Pankowin teoriaa olettamalla, että yhden prekursorin hapettumisessa syntyy kahta eri reaktiotuotetta: erittäin matalan kyllästymishöyrinpaineen yhdistettä ja kohtalaisesti haihtuvaa yhdistettä. Kummallakin reaktiotuotteella oli oma stoikiometrinen vakio ja osituskerroin. Valitsemalla sopivat arvot näiden neljän vakion avulla voitiin selittää eri prekursorien sekundäärisen orgaanisen aerosolin saanto ja saannon riippuvuus lämpötilasta ja orgaanisen aineksen massapitoisuudessa, vaikka todellisuudessa reaktiotuotteita on paljon enemmän kuin kaksi. Reaktiotuotteiden määrän kasvattaminen mallissa ei kuitenkaan parantanut sovitetta. Mallin heikkoutena on, että valituilla sovitekertoimilla ei ole suoraa fysikaalista merkitystä, vaan ne täytyy määrittää sovittamalla.

Uusin kaasu-hiukkas-osittumista selittävä teoria VBS (engl. Volatility Basis Set) perustuu Pankowin teoriaan, mutta toisin kuin Odumin mallissa, osittuvia yhdisteitä on enemmän kuin kaksi. VBS-mallissa jaottellaan eri kaasut niiden todellisen kyllästymishöyrinpaineen tai kyllästymispitoisuuden perusteella. (Donahue et al. 2006) Prekursorien hapettuminen mallinnetaan transformaatiomatriisilla, joka jaottelee kaasut uudelleen kyllästymishöyrinpaineen suhteen: kussakin hapetusaskelees-

sa suurin osa kaasusta saa pienemmän kyllästymishöyrynpaineen, mutta pienen osan kyllästymishöyrynpaine kasvaa. Näin mallinnetaan funktionalisaatiota ja fragmentaatiota. Tasapaino hiukkas- ja kaasufaasin välillä ratkaistaan kunakin ajanhetkenä käyttäen Pankowin osittumisteoriaa. Erona Odum et al. malliin on, että tässä mallissa eri kyllästymishöyrynpaineen omaavia kaasuja on mielivaltainen määrä ja kyllästymishöyrynpaineilla on todellinen fysikaalinen merkitys.

Donahuen malli ei käsittele ainoastaan osittumista, vaan myös kaasujen kyllästymishöyrynpaineen kehittymistä hapettumisreaktioiden funktiona. Mallia on kehitetty edelleen mm. siten, että kyllästymishöyrynpaineen lisäksi yhdisteet jaotellaan happi-hiili-suhteen perusteella. Kyllästymishöyrynpaineen muutos ja fragmentoitumisen todennäköisyys hapetusreaktiossa määräytyvät näiden parametrien perusteella. (Cappa ja Wilson 2012)

## 2.4.2 Hiukkasfaasin reaktiot

Edellä on käsitelty vain kaasufaasissa olevien yhdisteiden hapettumisreaktioita, mutta todellisuudessa myös hiukkasfaasissa tapahtuu kemiallisia reaktioita joko hiukkasfaasissa olevien yhdisteiden välillä tai hiukkas- ja kaasufaasissa olevien yhdisteiden välillä. Nämä reaktiot voivat tuottaa matalan höyrynpaineen yhdisteitä ja siten vaikuttaa sekundääriseen orgaaniseen aerosolin määrään. Toisaalta reaktiot voivat aiheuttaa myös fragmentaatiota ja siten muuttaa matalan höyrynpaineen yhdisteen korkean höyrynpaineen yhdisteeksi. (Kroll ja Seinfeld 2008)

Hiukkasfaasin reaktiot voidaan jaotella hapettaviin ja ei-hapettaviin. Oligomerisatio on reaktio, jossa kaksi yhdistettä sitoutuu toisiinsa muodostaen yhdisteen, jonka moolimassa on suurempi kuin kummankaan lähtöaineen moolimassa ja siten reaktiotuotteen kyllästymishöyrynpaine on matalampi kuin lähtöaineiden kyllästymishöyrynpaineet. Matalan kyllästymishöyrynpaineen yhdiste siis syntyy oligomerisatiossa ilman, että hapetusaste muuttuu. (Kroll ja Seinfeld 2008)

Kaasufaasissa olevat hapettimet ( $OH$ ,  $O_3$  ja  $NO_3$ ) voivat hapettaa myös hiukkasfaasissa olevia orgaanisia yhdisteitä. Nämä heterogeeniset reaktiot tapahtuvat vastavalla tavalla kuin kaasufaasissa olevien orgaanisten yhdisteiden hapetusreaktiot, ja vaikutus höyrynpaineeseen riippuu siitä, aiheuttaako hapettuminen fragmentaatiota vai funktionalisaatiota. (Kroll ja Seinfeld 2008)

### 2.4.3 Mittaukset

Sekundääristä orgaanista aerosolia on mitattu paljon. Mitattujen ilmakehän hiukkasten koostumuksesta on yritetty päätellä sekundäärisen orgaanisen aerosolin määrää. Toinen merkittävä mittaustapa on laboratoriomittaukset, joissa on määritetty eri prekursorien SOA-saantoja. Ilmakehään emittoituvien prekursorien määrän ja laboratoriossa mitattujen saantojen perusteella on arvioitu ilmakehän SOAn kokonaismäärää. (Hallquist et al. 2009)

Ilmakehästä mitatusta aerosolista on tutkittu muun muassa mustan hiilen tai hiilimonoksidin ja orgaanisen hiilen suhdetta, josta voidaan päätellä sekundäärisen hiilen määrää. Toinen tapa selvittää sekundäärisen orgaanisen aerosolin määrää on verrata mitattua orgaanista hiiltä eri lähteiden emittoimaan primääriseen hiileen tiettyjen primääristen merkkiaineiden kemiallisen massatasapainon avulla. (Hallquist et al. 2009; Shrivastava et al. 2007) Myös AMS-laitteella (engl. Aerosol Mass Spectrometer) mitattujen hiukkasten tuottamasta massaspektristä voidaan päätellä SOAn osuus mitatusta aerosolista. (Hallquist et al. 2009; Zhang et al. 2007)

Toinen ilmakehän SOAn määrää arvioiva menetelmä on prekursorikaasujen SOA-saantojen mittaaminen. Mittausten tarkoituksena on selvittää joko yksittäisten prekursorien tai prekursoriseosten sekundäärisen orgaanisen aerosolin saantoja ja määrittää, mitä reaktiopolkuja pitkin prekursori tuottaa hiukkasmassaa. Mittaukset on toteutettu yleensä hapetuskammioissa, joita valaistaan joko auringon valolla tai lamppuilla, jotta kammiossa tapahtuisi samoja valokemiallisia reaktioita kuin ilmakehässä. Tällaisia kammioita kutsutaan smog-kammioiksi. Smog-kammion tilavuus vaihtelee muutamasta litrasta 270 kuutiometriin, mutta tilavuuden tulisi olla vähintään joitakin kuutiometrejä, jotta kaasujen ja hiukkasten seinähäviöt pysyisivät kohtuullisina. (Seinfeld ja Pankow 2003; Bruns et al. 2015)

Laboratoriossa mitattuja eri prekursorien saantoja käytetään ilmakehämalleissa SOAn määrän arvioimiseen: kun tiedetään päästölähteen emittoimien prekursorikaasujen määrää, voidaan mitattujen saantojen perusteella ennustaa, kuinka paljon sekundääristä orgaanista aerosolia kukin prekursori tuottaa ja mikä on sekundäärisen orgaanisen massan kokonaismäärä. (Gouw 2005; Heald et al. 2005; Zhang et al. 2014; Odum et al. 1996) On kuitenkin huomattu, että tällä tavalla arvioitu sekundäärisen orgaanisen aerosolin määrä on yleensä paljon pienempi, kuin mitä ilmakehässä on mitattu. (Ensberg et al. 2014; Zhang et al. 2014; Jimenez et al. 2009; Kroll ja Seinfeld 2008) Tämän aliarvioimisen syiksi on arvioitu, että mallinnuksessa ei ole



otettu huomioon kaikkia prekursoreja, että ilmakehässä tapahtuu ikääntymistä, jota kammioissa ei ole ehtinyt tapahtua, ja että hiukkasfaasissa tapahtuu sekundääristä orgaanista aerosolia tuottavia reaktioita, joita ei ole malleissa otettu huomioon (Ervens et al. 2011; Zhang et al. 2014). Zhang et al. (2014) pitävät merkittävänä tekijänä kammiokokeissa tapahtuvaa höyryjen kondensaatiota kammion seinäpinnoille, mikä aiheuttaa sen, että hapetuskammioissa mitattu saanto voi olla jopa neljä kertaa liian pieni. Kun aliarvioitua saantoa käytetään ilmakehämalleissa, on selvää, että myös sekundäärinen orgaaninen aerosolin määrä tulee aliarvioitua. Yksi mitatun ja mallinnetun SOA-määrän eroja selittävä asia on, että kammiokokeissa käytetään usein korkeampaa prekursoripitoisuutta kuin mitä ilmakehässä koskaan tavataan. Pitoisuus on suuri, koska pienillä pitoisuuksilla muodostuu vain vähän SOAa, jolloin sen mittaaminen on hankalaa. Lisäksi seinähäviöiden takia hapettimien pitoisuudet kammiossa ovat usein suuremmat kuin ilmakehässä: kun hapettimien pitoisuus on suuri, SOAn muodostumisen aikaskaala on lyhyempi kuin seinähäviöiden aikaskaala, jolloin mittaustulosten tulkinta on helpompaa. Erilaisten pitoisuuksien takia laboratoriossa mitattu saanto voi olla erilainen kuin mitä se olisi ilmakehää vastaavilla pitoisuuksilla, koska partitiointi hiukkas- ja kaasufaasin välillä riippuu orgaanisen aerosolin pitoisuudesta. (Kanakidou et al. 2005; Hallquist et al. 2009)

Edellä kerrottujen syiden takia SOA-määrän arviointi, joka perustuu kammiokokeissa mitattuihin saantoihin ja niihin pohjautuvaan mallinnukseen, on epävarmaa. Kang et al. (2007) ehdottavat toista lähestymistapaa, jossa kammioon syötetään päästölähteestä tulevaa aerosolia, jolloin mallintamisen tarve vähenee ja saadaan tietää kunkin päästölähteen täsmällinen sekundäärinen orgaaninen aerosolin maksimituotto. Tällaista mittausta hankaloittaa kuitenkin se, että kammiomittaukset kestävät yleensä pitkään: jos halutaan simuloida, mitä aerosolille tapahtuu ilmakehässä 12 tunnin aikana, myös kammiokokeen täytyy kestää 12 tuntia, jos hapettimien määrät ovat samalla tasolla kuin ilmakehässä. Pitkä aikaskaala aiheuttaa myös sen, että päästöissä tapahtuvien nopean aikaskaalan muutosten vaikutusta sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumiseen ei saada selville. Lisäksi eri parametrien vaikutuksen mittaaminen vie paljon aikaa, jos jokainen mittaus kestää esimerkiksi 12 tuntia. Näiden ongelmien välttämiseksi Kang et al. (2007) kehittivät läpivirtauskammion, jossa simuloidaan ilmakehän hapettumista, mutta nopeutetaan sitä niin, että muutama minuutti kammiossa vastaa useita päiviä ilmakehässä. Tällainen kammiot tuottaa potentiaalisen aerosolimassan (PAM), eli sen massan, jonka prekursorikaasujen hapettaminen voi maksimissaan tuottaa. Kammiota kutsutaan PAM-kammioksi.

### 3. AEROSOLIN HAPETUS LÄPIVIRTAUSKAMMIOSSA

Sekundäärisen aerosolin tutkimiseen on kehitetty läpivirtauskammioita, joissa hapettimien määrät ovat moninkertaisia ilmakehän ja smog-kammioiden pitoisuuksiin nähden. Suurten pitoisuuksien takia läpivirtauskammiossa saavutetaan yhtä suuri hapetinaltisuus murto-osalla siitä ajasta, joka vaaditaan suurissa smog-kammioissa. Suurissa kammioissa yksi mittaus kestää useita tunteja, kun taas läpivirtauskammioissa aerosoli on läpäissyt kammion minuuteissa. Tämä mahdollistaa eri päästölähteiden tai ilmamassojen nopeat sekundäärisen aerosolin muodostumispotentiaalin mittaukset ja nopeus taas mahdollistaa eri parametrien vaikutuksen tutkimisen. Lähestymistapa on siis erilainen kuin suurissa smog-kammioissa: sen sijaan että mitattaisiin eri prekursorien SOA-saantoa ja arvioitaisiin päästölähteiden todellista SOA-tuottoa näihin mittauksiin perustuvan mallinnuksen avulla, läpivirtauskammiolla voidaan mitata suoraan päästölähteen SOA-tuotto. Tämän lähestymistavan ja oman PAM-kammionsa esittelivät Kang et al. vuonna 2007. Läpivirtauskammioita käytetään kuitenkin myös samoihin käyttötarkoituksiin kuin smog-kammioita.

Merkittävimmät erot smog- ja läpivirtauskammioiden välillä ovat koko, hapetuksen määrä ja viipymäaika. Smog-kammioiden suuren koon takia niillä mittaaminen rajoittuu yleensä vain yhteen paikkaan, ja asennus erilaisiin mittausympäristöihin on vaikeaa. Smog-kammioissa ei saavuteta yhtä suurta kokonaishapetusastetta kuin ilmakehässä, mutta läpivirtauskammiolla tämä onnistuu. (Bruns et al. 2015) Smog-kammioon tuleva näyte sekoittuu, joten näyteilmassa tapahtuvien muutosten yhteyttä sekundäärisen aerosolimassan muutokseen ei nähdä selkeästi. Ideaalisessa läpivirtauskammiossa sekoittumista ei tapahdu, jolloin voidaan seurata reaaliaikaisesti näyteilmassa sekundäärisen aerosolimassan muodostumispotentiaalia. Läpivirtauskammioissa näyte viettää joitakin minuutteja kammiossa, kun taas smog-kammioissa näytettä otetaan kammioista useiden tuntien ajan. (Bruns et al. 2015) Tämä on merkittävä ero näiden kammioityyppien välillä: smog-kammion avulla voidaan mo-

nitoroida sekundäärisen aerosolin massaa ajan eli hapetinaltistuksen funktiona, kun taas läpivirtauskammiolla saadaan mitattua sekundäärisen aerosolimassan muodostuminen kerralla vain yhdelle hapetinaltistukselle. Jos halutaan mitata massa eri altistuksilla, täytyy läpivirtauskammion mittaasetuksia muuttaa.

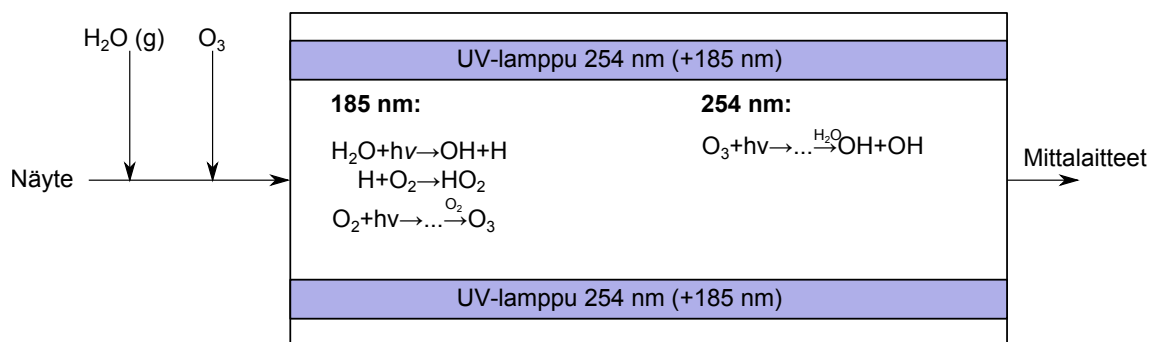
Sekundäärisen aerosolimassan määrä riippuu hapetuksen määrästä. Kang et al. (2007) määrittelevät käsitteen potentiaalinen aerosolimassa siten, että se on maksimiaerosolimassa, jonka prekursorikaasujen hapetus tuottaa. Kyseessä on siis mitattavan näytteen sekundäärisen aerosolimassan muodostumispotentiaali. Potentiaalinen aerosolimassa saavutetaan, kun hapettimien pitoisuudet ovat tarpeeksi suuret, joskin liian suuret pitoisuudet voivat aiheuttaa fragmentaatiota ja siten SOA-massan pienenemistä. Tavoitteena on pitää hapettimien pitoisuudet sellaisina, että SOA-tuoton maksimi saavutetaan kammiossa muutamassa minuutissa. Esimerkiksi PAM-kammiossa saavutettiin noin kahden minuutin viipymäajalla hydroksyyliiradikaalialtistus, joka vastaa noin kymmentä päivää ilmakehässä (Lambe et al. 2011).

Läpivirtauskammiota voidaan käyttää muuhunkin kuin potentiaalisen aerosolimassan mittaamiseen. Kammiolla voidaan tuottaa nopeasti ja kontrolloidusti sekundääristä orgaanista aerosolia tutkimustarkoituksiin. Esimerkiksi sekundäärisen orgaanisen aerosolin hygroskooppisia ominaisuuksia (Massoli et al. 2010), pilviydinaktiivisuutta (Lambe et al. 2011), hiukkasten olomuodon riippuvuutta eri tekijöistä (Saukko et al. 2012), jääpilvimuodostuksen potentiaalia (Wang et al. 2012) ja optisia ominaisuuksia (Lambe et al. 2013; Liu et al. 2015) on tutkittu läpivirtauskammiossa tuotetun SOAn avulla.

### 3.1 Läpivirtauskammioiden konstruktiot

Läpivirtauskammioiden esiasteina voidaan pitää hapetuskammiota, joissa on tutkittu hydroksyyliiradikaalien heterogeenisiä reaktioita. Hydroksyyliiradikaalit on tuotettu varsinaisen reaktiokammion ulkopuolella vedyn ja typpidioksidin tai vedyn ja hapen välisellä reaktiolla ja syötetty sen jälkeen kammioon. (Bertram et al. 2001; Esteve et al. 2004) PAM-kammion kaltaisista, sekundäärisen aerosolin muodostumisen tutkimiseen tarkoitettujen läpivirtauskammioiden toimintaperiaate on kuitenkin erilainen: hydroksyyliiradikaaleja tuotetaan jatkuvasti kammion sisällä otsonin ja veden fotolyysistä ultraviolettivalon avulla.

PAM-kammion kaltaisten läpivirtauskammioiden perusrakenne on kuvassa 3.1. Kam-



*Kuva 3.1 Lämpivirtauskammion toimintaperiaate.*

mioon syötetään hapetettavaa näytettä sekä kostutettua ilmaa. Otsoni tuotetaan joko kammiossa tai se syötetään kammioon ulkopuoliselta otsonigeneraattorilta.

Kaikki kammiot ovat sylinterin muotoisia ja ne ovat joko kvartsilasia tai ruostumattonta terästä lukuun ottamatta PAM-kammion prototyyppiä, joka oli tehty teflonkalvosta. Kammion sisällä tai sen ulkopuolella on yksi tai useampi loisteputkilamppu, joka emittoi 254 nm ultraviolettisäteilyä ja joissakin tapauksissa lisäksi 185 nm säteilyä. Jos UV-lamppu on kammion sisällä, se on eristetty kvartsilasikoteloinnilla ja usein jäädytetty paineilmalla tai typpellä. Ultraviolettisäteily aiheuttaa kammiossa reaktion 2.13 mukaisen otsonin fotolyysin, jossa otsoni hajoo happimolekyyliksi ja happiradikaaliksi. Happiradikaali reagoi edelleen vesimolekyylin kanssa, ja reaktiotuotteena syntyy hydroksyyliiradikaaleja (reaktio 2.14). Kammioon syötetty näyte altistuu siis sekä otsonille että hydroksyyliiradikaaleille, mikä vastaa ilmakehässä tapahtuvaa hapettumista.

Ulkoisessa otsonigeneraattorissa otsoni tuotetaan hajottamalla happimolekyylejä UV-lampulla. Hapen fotolyysissä syntyy kaksi happiatomia, jotka reagoivat happimolekyylien kanssa muodostaen otsonia (reaktiot 2.9 ja 2.10). Jotta reaktio toteutuu, UV-säteilyn aallonpituuden täytyy olla pienempi kuin 242 nm. Yleensä käytetään lampua, joka tuottaa 185 nm säteilyä. Kammion sisäinen otsonituotto toimii samalla periaatteella, jolloin kammiota valaisevan UV-lampun täytyy tuottaa 254 nm säteilyn lisäksi myös lyhytaaltoisempaa säteilyä. Lämpivirtauskammioissa, joissa on sisäinen otsonituotto, on yleensä UV-lamppu, joka emittoi sekä 185 nm että 254 nm säteilyä. Ulkoisella otsonigeneraattorilla varustetuissa kammioissa on ainoastaan 254 nm säteilyä emittoiva lamppu. Tämän eron takia ulkoisen ja sisäisen otsonituoton kammioiden kaasukemia poikkeavat toisistaan. Jos kammiossa on sisäinen otsonituotto, 185 nm säteily aiheuttaa myös vesimolekyylien fotolyysin, josta syntyy

sekä  $OH$ - että  $HO_2$ -radikaaleja reaktioiden 3.1 ja 3.2 mukaisesti. (Li et al. 2015)



Ulkoisella otsonigeneroinnilla varustetussa kammiossa  $HO_2$ -radikaaleja ei synny näillä reaktioilla, joten kammion  $HO_2$ -pitoisuus on pienempi kuin sisäisellä otsonigeneroinnilla toimivan kammion.

Vaikka kaikilla läpivirtauskammiolla on yhteinen toimintaperiaate, niiden ko'oissa ja yksityiskohdissa on eroja. Eri läpivirtauskammiot on lueteltu taulukossa 3.1. Jos kammioista on tehty useita versioita, taulukkoon on merkitty viimeisimmän version ominaisuudet. Kammion mitat on ilmoitettu muodossa sisähalkaisija  $\times$  pituus.

Hearnin ja Smithin (2006) esittelemä läpivirtauskammio oli ensimmäinen PAM-kammiota vastaava konstruktio, joskaan kammiota ei käytetty sekundääriseen aerosolin muodostamiseen vaan hydroksyyli-radikaalin heterogeenisten reaktioiden tutkimiseen. Suurimmat erot PAM-kammioon nähden ovat pieni koko ja hydroksyyli-radikaalien tuottaminen 254 nm laserilla loisteputkilamppujen sijaan.

Jonsson et al. esittelivät vuonna 2006 G-FROST-kammion (engl. Göteborg-Flow Reactor for Oxidation Studies at low Temperatures), joka on kooltaan samanlainen kuin PAM-kammio. (Jonsson et al. 2008) G-FROST ei toiminnaltaan vastaa kuitenkaan PAM-kammiota tai muita tässä luvussa esiteltyjä läpivirtauskammiota, koska se on tarkoitettu vain otsonolyysin tutkimiseen. Kammiossa ei ole lainkaan UV-lamppuja eikä siten myöskään hydroksyyli-radikaalien tuottoa. Erityispiirteinä kammiossa on lämpötilakontrolloitu kotelointi, jolla kammion lämpötilaa voidaan säätää välillä 238-323 K, sekä liikutettava otsonin syöttöputki, jonka avulla reaktioaika kammiossa voidaan muuttaa. Kammion päädyssä on suppilo, jolla pyritään ottamaan näyte vain laminaarisen virtauksen keskiosasta ja hitaasti kulkeva reunavirtaus ohjataan poistoon.

George et al. esittelivät vuonna 2007 TPOTin (engl. Toronto Photo-Oxidation Tube), hyvin samanlaisen läpivirtauskammion kuin Jonsson et al. (2006), mutta kammion sisällä oli hydroksyyli-radikaaleja otsonista tuottava UV-lamppu ja UV-lampun

**Taulukko 3.1** Läpivirtauskammiot

Nimi	Tilavuus	Mitat ( $D_i \times L$ )	Otsonin tuotto	Erityispiirteet	Esittelyjulkaisu
Hearn	0,25 l	2,54 cm $\times$ 100 cm	ulkoinen	OH-tuotto laserilla	Hearn ja Smith (2006)
PAM	15 l	22 cm $\times$ 46 cm	sisäinen/ ulkoinen		Kang et al. (2007)
TPOT	2,6 l	11 cm $\times$ 29 cm	ulkoinen		George et al. (2007)
G-FROST	15 l	10 cm $\times$ 191 cm	ulkoinen	Ei UV-valoja, otsonin syöttökohtaa voidaan muuttaa, lämpökontrolloitu kotelointi.	Jonsson et al. (2006)
McNeill	0,47 l	5 cm $\times$ 25 cm	ulkoinen	Näytteen syöttöpaikkaa voidaan muuttaa	McNeill et al. (2008)
MSC	2 $\times$ 0,076 l	1,96 cm $\times$ 25 cm	sisäinen/ ulkoinen	Pieni, kaksi kammiota sarjassa, lyhyt viipymäaika (3 s), lamput ulkopuolella.	Keller ja Burtscher (2012)
NIST PFC	28 l	14 cm $\times$ 183 cm	ulkoinen	Suuri, lamput ulkopuolella	Kalafut-Pettibone et al. (2013)
Ezell	989 l	45,7 cm $\times$ 610 cm	ulkoinen	Todella suuri	Ezell et al. (2010)
AFR	0,3 l	5 cm $\times$ 60 cm	ulkoinen		Slade et al. (2015)

intensiteettiä mittaava fotodiodi. Tämä on ensimmäinen kammiot, joka vastaa lähes kaikilta osin PAM-kammion konstruktiota. Kammiota ei kuitenkaan alun perin käytetty sekundaarisen aerosolin tuottoon, vaan hydroksyyli-radikaalien heterogeenisten reaktioiden tutkimiseen.

Vuonna 2007, vain kuukausi sen jälkeen, kun George et al. olivat julkaisseet oman hapetuskammionsa, Kang et al. esittelivät potentiaalisen aerosolimassan konseptin ja sen mittaamiseen tarkoitettua PAM-kammion (Kang et al. 2007). Vaikka kammion konstruktio ei eronnut merkittävästi esimerkiksi TPOT-kammiosta, tämä julkaisu oli

merkittävä, koska siinä osoitettiin, että läpivirtauskammiolla voidaan mitata sekundäärisen aerosolin muodostumista kuten suurilla smog-kammioillakin. Julkaisussa esitelty PAM-kammio tarjosi lisäksi monia etuja smog-kammioihin verrattuna: kammio oli pienikokoinen, sillä saatiin aikaan suurempi hydroksyyli-radikaalialtistus kuin smog-kammioissa ja lisäksi mittausten tekeminen oli huomattavasti nopeampaa. Tämän julkaisun jälkeen myös esimerkiksi TPOT-kammiolla on mitattu sekundäärisen aerosolin muodostumista ja useita PAM-kammion kaltaisia läpivirtauskammiota on kehitetty nimenomaan sekundäärisen aerosolin muodostumisen tutkimista varten.

PAM-kammion konstruktio on lähes identtinen TPOT-kammioon nähden. Ainoa merkittävä ero on otsonin tuottamisessa. TPOT-kammiossa otsoni tuotetaan erillisellä generaattorilla ja syötetään kammioon, kun taas PAM-kammiossa otsoni tuotetaan kammion sisällä UV-lamppujen avulla. PAM-kammion UV-lamppu emittoi pääasiassa 185 nm ja 254 nm säteilyä. (Kang et al. 2007; George et al. 2007) 185 nm UV-valo tuottaa vedestä  $OH$ - ja  $HO_2$ -radikaaleja ja hapestaa otsonia. 254 nm UV-valo tuottaa otsonista ja vesihöyrystä lisää hydroksyyli-radikaaleja. TPOT-kammiossa ja suurimmassa osassa myöhempiä läpivirtauskammiota UV-lamppu emittoi ainoastaan 254 nm säteilyä, eikä lamppu siten tuota otsonia kammion sisällä. Myös PAM-kammioon on mahdollista syöttää otsonia ulkoisella otsonigeneraattorilla. Esimerkiksi Chen et al. (2013) käyttivät PAM-kammiota ulkoisella otsonilähteellä. Jatkossa tässä työssä läpivirtauskammiot jaotellaan toimintaperiaatteensa perusteella kahteen kategoriaan: PAM-tyyppisiin kammioihin ja TPOT-tyyppisiin kammioihin. PAM-tyyppisessä kammiossa ei ole ulkoista otsonigeneraattoria, vaan otsoni tuotetaan kammion sisällä. Tällaisessa kammiossa UV-lamput emittoivat sekä 185 nm että 254 nm säteilyä. TPOT-tyyppisessä kammiossa on ainoastaan 254 nm säteilyä ja otsoni sekoitetaan näytteeseen ennen kuin näyte syötetään kammioon.

McNeill et al. (2008) esittelemä läpivirtauskammio on toimintaperiaatteeltaan identtinen TPOT-kammion kanssa: otsoni tuotetaan erillisellä generaattorilla ja syötetään reaktiokammioon. Otsonin määrää säädetään muuttamalla generaattorin kautta kulkevan ilman happipitoisuutta. Kammion sisällä oleva UV-lamppu emittoi 254 nm säteilyä. McNeill et al. kammio eroaa TPOT- ja PAM-kammioista siinä, että kammion tilavuus ja siten myös viipymäaika ovat paljon pienempiä. McNeill et al. kammion erityispiirteenä on näytteen tai otsonin syöttöpisteen muuttamismahdollisuus. 25 cm pitkässä kammiossa on tuloilmalle aukkoja 8 cm välein, joten näytteen reaktioaikaa voi muuttaa muuttamalla joko näytteen tai otsonin tuloaukkoa. (Sareen et al. 2013)

Smith et al. (2009) tutkivat hydroksyyli-radikaalien heterogeenisiä reaktioita läpivirtauskammioilta, jonka toimintaperiaate on sama kuin TPOT-kammioilla. Tämä kammio on pienempi kuin TPOT-kammio ja UV-lamput sijaitsevat kammion ulkopuolella toisin kuin TPOT-kammiossa. Kammion otsonipitoisuutta säädetään muuttamalla otsonigeneraattorin läpi kulkevan ilman happipitoisuutta.

Ezell et al. (2010) läpivirtauskammio kehitettiin sekundäärisen aerosolin muodostumisen ja muiden ilmakehässä tapahtuvien aerosoliprosessien tutkimista varten. Tavoitteena oli kehittää läpivirtauskammio, jossa yhdistyvät suurten smog-kammioiden ja pienten läpivirtauskammioiden parhaat ominaisuudet. Kammio onkin yhdistelmä näistä kahdesta erilaisesta kammio tyypistä: konstruktiio on samanlainen kuin PAM- ja TPOT-kammioissa, mutta tilavuus on noin 70-kertainen ja viipymäaika noin 40-kertainen PAM-kammioon verrattuna. Tämä läpivirtauskammio eroaa PAM- ja TPOT-kammioista myös siinä, että näytettä voidaan mitata usealta eri etäisyydeltä näytteen syöttökohtaan nähden, mikä mahdollistaa eri ikäisen aerosolin mittaamisen.

Keller ja Burtscher (2012) mittasivat puun poltosta syntyvän kaasun sekundäärisen aerosolin muodostumista MSC-kammioillaan (engl. Micro-Smog Chamber) (Bruns et al. 2015). MSC-kammio toimii samalla periaatteella kuin PAM-kammio, mutta sen tilavuus on vain 0,5 % PAM-kammion tilavuudesta ja viipymäaika noin sadasaosa PAM-kammion viipymäajasta. Lisäksi MSC-kammiossa on erikoisuutena kaksi peräkkäin kytkettyä reaktiokammioita: ensimmäinen, jossa näyte altistetaan UVC-valolle (185 nm ja 254 nm) sekä toinen, jossa näyte altistetaan UVA-valolle. Näiden kammioiden jälkeen on vielä yksi samankokoinen kammio, jossa näyte jäähtyy, mikä mahdollistaa nukleaation ja kondensaation. Ensimmäisen kammion 185 nm säteily tuottaa otsonia kuten PAM-kammiossa, mutta kammioon voidaan myös syöttää otsonia erilliseltä otsonigeneraattorilta. Hapettumisen voimakkuutta voidaan säätää sammuttamalla osa ensimmäisen kammion viidestä UV-lampusta. MSC-kammio eroaa useimmista edellä esitellyistä läpivirtauskammioista siinä, että UV-lamput ovat hapetuskammion ulkopuolella.

Kalafut-Pettibone et al. (2013) kehittivät NIST PFC -kammion (National Institute of Standards and Technology photoreactive flow cell) tutkiakseen 254 nm säteilyn aiheuttamaa valokemialla. NIST PFC -kammio on rakenteeltaan samanlainen kuin TPOT-kammio, mutta UV-lamput sijaitsevat kammion ulkopuolella. (Klems et al. 2015)



Slade et al. (2015) tutkivat hapetuksen vaikutusta biomassan polttamisesta syntyvän aerosolin pilviydinaktiivisuuteen. Aerosoli hapetettiin TPOT-kammion kaltaisessa AFR-kammiossa (engl. Aerosol Flow Reactor). Kammiossa on erikoisuutena lämpötilakontrolloitu kotelointi, joka pitää kammion sisäisen lämpötilan vakiona.

### 3.2 Aerosolin valokemiallisen iän määrittäminen

Ilmakehässä oleva aerosoli altistuu hapettimille, joista tärkeimpiä ovat hydroksyyli-iradikaali, otsoni ja nitraattiradikaali. Yleensä hapetusaltistus määritetään sen perusteella, miten paljon näyte on altistunut OH-radikaaleille. Jotta läpivirtauskammion hapetusta voidaan verrata ilmakehässä tai suurissa kammioissa tapahtuvaan hapetukseen, täytyy tietää läpivirtauskammiossa tapahtunut OH-altistus. OH-altistuksella tarkoitetaan kammion keskimääräisen OH-radikaalipitoisuuden ja aerosolin kammiossa viettämän ajan tuloa, eli

$$\text{OH-altistus} = [OH]t, \quad (3.3)$$

missä  $[OH]$  on kammiossa oleva keskimääräinen hydroksyyliiradikaalipitoisuus ja  $t$  aerosolin kammiossa viettämä aika. OH-altistuksen perusteella voidaan laskea myös aerosolin valokemiallinen ikä. Valokemiallinen ikä on se aika ilmakehässä, jolla aerosoli altistuu hapettimille yhtä paljon kuin kammiossa. Jos hydroksyyliiradikaalipitoisuus on  $9 \times 10^8 \frac{\text{molek.}}{\text{cm}^3}$  ja keskimääräinen viipymäaika kammiossa on 60 sekuntia, niin OH-altistus on  $5,4 \times 10^{10} \frac{\text{molek.} \times \text{s}}{\text{cm}^3}$ . Keskimääräinen hydroksyyliiradikaalipitoisuus ilmakehässä on noin  $1,5 \times 10^6 \frac{\text{molek.}}{\text{cm}^3}$  (Mao et al. 2009), joten kammiossa tapahtunut hapetus vastaa 36 000 sekunnin eli 10 tunnin aikana tapahtunutta hapetusta ilmakehässä. Kammiossa hapetetun aerosolin valokemiallinen ikä on siis 10 tuntia. Jatkossa tässä työssä valokemiallinen ikä lasketaan kaavalla

$$\text{Valokemiallinen ikä} = \frac{\text{OH-altistus}}{1,5 \times 10^6 \frac{\text{molek.}}{\text{cm}^3}}. \quad (3.4)$$

Ilmakehään päätyneet hiukkaset deponoituvat pois joidenkin päivien tai viikkojen aikana (Seinfeld ja Pandis 1998). Kroll ja Seinfeld (2008) mukaan troposfäärin hiukkasten elinaika on 4-7 päivää. Läpivirtauskammiossa saavutetun valokemiallisen iän pitäisi olla samaa luokkaa tai vähintään niin suuri, että hapetuksella saavutetaan

SOA-tuoton maksimi eli potentiaalinen aerosolimassa. Eri mittauksissa on havaittu SOA-tuoton maksimi 2 - 5,4 vuorokauden valokemiallisella ikäytyksellä (Lambe et al. 2011; Ortega et al. 2013; Tkacik et al. 2014).

Kammion hydroksyyli-radikaalipitoisuutta voidaan kasvattaa nostamalla otsonipitoisuutta, vesimolekyylien pitoisuutta tai UV-valojen intensiteettiä. Hydroksyyli-radikaalipitoisuus on taas sitä pienempi, mitä enemmän kammioon syötettävissä näytteessä on yhdisteitä, jotka reagoivat hydroksyyli-radikaalien kanssa. Näin ollen OH-altistusta voidaan säätää kammioon syötettävän otsonin määrällä, UV-valojen määrällä ja niiden jännitteellä ja näytteen kostutuksella. Näytettä laimentamalla voidaan vähentää kammiossa olevien OH-reaktiivisten yhdisteiden määrää, jolloin OH-altistus kasvaa. Koska OH-altistus riippuu ajasta, jonka aerosoli viettää kammiossa, altistusta voidaan säätää myös viipymäajalla eli muuttamalla kammion läpi kulkevaa tilavuusvirtaa.

Hydroksyyli-radikaalipitoisuuden mittaaminen on hankalaa radikaalien voimakkaan reaktiivisuuden takia. Joitakin OH-radikaalimittareita on kehitetty, mutta ne ovat monimutkaisia ja vaativat suuren näytteen tilavuusvirran (Faloona et al. 2004; Barmet et al. 2012). Sen sijaan, että mitattaisiin OH-radikaalipitoisuus ja kammion viipymäaika, altistus on helpompi määrittää jonkin OH-reaktiivisen merkkiaineen avulla. Kun tiedetään merkkiaineen ja OH-radikaalin välinen reaktiovakio sekä merkkiaineen pitoisuus ennen kammiota ja kammion jälkeen, voidaan laskea kammiossa tapahtunut OH-altistus.

Olkoon merkkiaine  $X$  ja reaktiovakio merkkiaineen ja hydroksyyli-radikaalin välillä  $k$ . Merkkiaineen pitoisuus on  $[X]$  ja hydroksyyli-radikaalipitoisuus  $[OH]$ . Tällöin

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= -k[OH][X] \\ -\frac{1}{[X]}d[X] &= k[OH]dt \\ -\int_{[X]_0}^{[X]_f} \frac{1}{[X]}d[X] &= \int_0^t k[OH]dt \end{aligned} \quad (3.5)$$

Hydroksyyli-radikaalipitoisuus kammiossa ei ole vakio, mutta aikariippuvaisen hydroksyyli-radikaalipitoisuuden sijaan voidaan käyttää keskimääräistä pitoisuutta, joka on vakio. Tällöin yhtälöstä 3.5 voidaan ratkaista OH-altistus.

$$-\int_{[X]_0}^{[X]_f} \frac{1}{[X]} d[X] = k[OH] \int_0^t dt$$

$$-\ln [X]_f + \ln [X]_0 = k[OH]t$$

$$[OH]t = \frac{1}{k} \ln \frac{[X]_0}{[X]_f} \quad (3.6)$$

Lausekkeessa 3.6  $[X]_0$  on merkkiaineen pitoisuus ennen kammiota ja  $[X]_f$  merkkiaineen pitoisuus kammion jälkeen.

OH-altistuksen määrittämiseen käytettävän merkkiaineen tulisi täyttää seuraavat vaatimukset:

1. Merkkiaine reagoi pääasiassa vain hydroksyyliiradikaalin kanssa.
2. Reaktiovakio on tarpeeksi pieni, jotta merkkiaine ei poista kaikkia hydroksyyliiradikaaleja, mutta tarpeeksi suuri, jotta merkkiaineen pitoisuuden muutos voidaan havaita.
3. Merkkiaineen pitoisuuden mittaaminen on mahdollista riittävällä tarkkuudella.
4. Näytteeseen lisättävä merkkiaine ei saa vaikuttaa hiukkasmassan muodostukseen tai kammion hapetuskemiaan.
5. Merkkiainetta ei muodostu näytteessä olevien muiden yhdisteiden hapettumisen yhteydessä.

Rikkidioksidia on usein käytetty OH-altistuksen merkkiaineena sekä läpivirtauskammioiden että suurempien kammioiden kanssa. Rikkidioksidin reaktiot muiden yhdisteiden kuin hydroksyyliiradikaalin kanssa ovat todella hitaita, joten ensimmäinen ehto toteutuu. Rikkidioksidin ja hydroksyyliiradikaalin välinen reaktiovakio huoneenlämmössä on  $9,8 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^3}{\text{molek.} \times \text{s}}$  (Sander et al. 2006). Jos kammioon syötettävässä näytteessä on 100 ppb rikkidioksidia ja kammion OH-altistus on  $3,9 \times 10^{11} \frac{\text{molek.} \times \text{s}}{\text{cm}^3}$ , mikä vastaa noin kolmen päivän valokemiallista ikää, rikkidioksidipitoisuus kammion

jälkeen on lausekkeella 3.6 laskettuna noin 68 ppb. Rikkidioksidipitoisuutta mittaavia laitteita on kaupallisesti saatavilla ja niiden tarkkuus riittää havaitsemaan muutoksen 100 ppb:stä 68 ppb:hen. Näin ollen myös ehdot 2 ja 3 täyttyvät. Rikkidioksidia on luonnostaan esimerkiksi dieselmoottorien pakokaasussa, jolloin pakokaasua mittaessa rikkidioksidia ei välttämättä tarvitse erikseen lisätä OH-altistuksen määrittämistä varten. Kuitenkin erilaiset jälkikäsitellyt ja näytteen laimennus madaltavat rikkidioksidipitoisuutta niin paljon, että pitoisuus ei ole välttämättä riittävän suuri altistuksen määrittämiseen. (Karjalainen et al. 2014) Rikkidioksidin hapettuminen vaikuttaa hiukkasmuodostukseen ja sekundääriseen epäorgaaniseen aerosolimassan syntymiseen, kuten aliluvussa 2.3 todettiin. Siksi rikkidioksidin lisääminen näytteeseen ennen kammiota muuttaa myös kammion ulos tulevan näytteen massapitoisuutta, joten ehto 4 ei täyty. Lisäksi rikkidioksidin hapettuminen tuottaa  $HO_2$ -radikaaleja, kuten reaktiosta 2.17 nähdään, mikä vaikuttaa kammion hapetuskemian. Ehto 5 täyttyy, koska rikkidioksidia muodostuu lähinnä rikkimonoksidin reagoimalla eri yhdisteiden kanssa (Manion et al. 2015), mutta missään olosuhteissa kammioon ei syötetä rikkimonoksidia.

Rikkidioksidi täyttää useimmat merkkiaineelle asetetut ehdot, joten se soveltuu merkkiaineeksi ainakin silloin, kun näyte sisältää valmiiksi rikkidioksidia. Rikkidioksidipitoisuuden kammiossa tulisi silloin olla riittävän suuri, jotta pitoisuuden muutos voidaan havaita. Kun pitoisuus on 100 ppb tai suurempi, tyypillisillä läpivirtauskammioiden OH-altistuksilla pitoisuuden muutos erottuu selkeästi mittalaitteen kohinasta.

Useimmat merkkiaineet eivät täytä ehtoa 4 tai 5. Silloin kammiota täytyy käyttää ilman merkkiainetta ja OH-altistus mitata erikseen merkkiaineella ilman varsinaista näytettä. Tällöin oletetaan, että altistus noudattaa samaa riippuvuutta silloinkin, kun kammioon syötetään näytettä. Tämä oletus ei kuitenkaan pidä paikkaansa silloin, kun näytteessä on paljon yhdisteitä, jotka reagoivat hydroksyyli-radikaalin kanssa, kuten sekundääriseen orgaaniseen aerosolin prekursorikaasuja, tai yhdisteitä, jotka vaikuttavat hapetuskemian, kuten typen oksideja. Mitä enemmän OH-reaktiivisia yhdisteitä näytteessä on, sitä pienempi todellinen OH-altistus on. Ilman näytettä määritettyä OH-altistusta voidaan siis pitää vain todellisen OH-altistuksen ylärajana. Esimerkiksi Ortega et al. (2013) havaitsivat PAM-kammiolla tekemässään koeksessä, että todellinen OH-altistus oli keskimäärin 3,7 kertaa pienempi kuin ilman näytettä mitattu OH-altistus. Näytteenä oli biomassan polttamisesta syntyneitä kaasua, joka sisältää paljon OH-reaktiivisia yhdisteitä. Tkacik et al. (2014) käyttivät

PAM-kammiota moottoritietunnelissa olevan ilman valokemialliseen ikäyttämiseen. Tunneli-ilman  $NO_x$ -pitoisuudet olivat korkeat, ja mittausten mukaan esimerkiksi 600 ppb:n NO-pitoisuus pienensi OH-altistusta UV-valon intentsiteetistä riippuen 2-80 % verrattuna niihin mittauksiin, joissa NO-pitoisuus oli nolla.

Taulukkoon 3.2 on lueteltu yhdisteitä, joita on käytetty OH-altistuksen merkkiaineina. Taulukosta puuttuvat metaani ja metyylikloroformi, joita on käytetty ilmakehän OH-pitoisuuksien selvittämiseen. Nämä aineet reagoivat niin hitaasti hydroksyyli-radikaalin kanssa, että ne eivät sovellu läpivirtauskammion OH-altistuksen määrittämiseen. Taulukossa oleva OH-altistusskaala on se altistusalue, jolla merkkiaine on käyttökelpoinen. Käyttökelpoisuus on määritelty samoin kuin Li et al. (2015): merkkiaine soveltuu OH-altistuksen määrittämiseen, jos vähintään 10 % ja enintään 90 % merkkiaineesta reagoi altistuksen aikana. Altistusskaala on laskettu kaavalla 3.6.

Useimmat taulukossa 3.2 olevat yhdisteet eivät tällä hetkellä sovellu Tampereen teknillisen yliopiston aerosolilaboratoriossa tehtäviin mittauksiin, koska sopivaa mitta-laitteistoa ei ole käytössä. Laboratoriossa on  $SO_2$ -analysointilaitteisto, hiilimonoksidianalysointilaitteisto sekä FID-analysointilaitteisto, jolla voidaan mitata sekä metaani- että kokonaihiilivedyt pitoisuus. Rikkidioksidin käyttö on yleinen ja toimiva menetelmä OH-altistuksen määrittämiseen, mutta koska rikkidioksidi tuottaa hapettuessaan hiukkasmassaa ja vaikuttaa hiukkasmuodostukseen, sitä ei voida sekoittaa näytteeseen silloin, kun mitataan näytteen sekundääriseen aerosolimassan muodostumista. Metaani taas reagoi hydroksyyli-radikaalin kanssa niin hitaasti, että metaanipitoisuuden muutos on todennäköisesti liian pieni, jotta siitä voitaisiin luotettavasti päätellä OH-altistus. Hiilimonoksidin reaktio OH:n kanssa taas ei välittömästi tuota hiukkasmassaa, mutta reaktiossa syntyy  $HO_2$ -radikaaleja, mikä voi vaikuttaa kammiossa tapahtuvaan hapetuskemiaan (Seinfeld ja Pandis 1998). Hiilimonoksidi voi olla kuitenkin käyttökelpoinen merkkiaine ajoneuvopäästöjä mitattaessa, koska sitä on pakokaasussa valmiiksi läsnä. Jotkin hiilivedyt kuten formaldehydi tuottavat hapettuessaan hiilimonoksidia, mikä häiritsee hiilimonoksidin käyttöä merkkiaineena (Seinfeld ja Pandis 1998). Jos pakokaasun formaldehydipitoisuus on pieni hiilimonoksidipitoisuuteen verrattuna, tämä vaikutus ei kuitenkaan ole merkittävä.

### 3.3 Tavoiteominaisuudet ja ongelmat

Potentiaalisen sekundääriseen aerosolimassan mittaamiseen tarkoitetun läpivirtauskammion päätavoite on simuloida ilmakehän prosesseja nopeutetusti. Lisäksi Kang

Taulukko 3.2 OH-altistuksen merkkiaineet

Yhdiste	OH-altistus- skaala (vrk)	Mittalaite	Reaktio- vakio ( $\frac{cm^3}{molek \cdot s}$ )	Huomioita	Julkaisut
rikkidioksidi	0,8-15,4	SO <sub>2</sub> - analyysaat- tori	$9,5 \times 10^{-13}$	Tuottaa HO <sub>2</sub> -radikaaleja ja hiuk- kasmassaa.	Lambe et al. (2011), Chen et al. (2013) ja Li et al. (2015)
metyylietyyli-ketoni	0,7-15,4	PTR-MS	$5,7 \times 10^{-11}$		Wong (2011)
sykloheksaani	0,1-2,3	FTIR	$7 \times 10^{-12}$		Le Person et al. (2008)
heksaani	0,2-3,1	GC-FID	$5,2 \times 10^{-12}$		Kroll et al. (2012) ja Smith et al. (2009)
heksanaali	0,03-0,6	CIMS	$2,9 \times 10^{-11}$		Hearn ja Smith (2006)
mesityleeni	0,3-1,5	GC-FID	$5,7 \times 10^{-11}$	Tuottaa hiukkasmassaa	Fenske et al. (2000), Rickard et al. (1999) ja Malkin et al. (2010)
m-ksyleeni	0,04-0,8	GC-FID	$2,2 \times 10^{-11}$	Tuottaa hiukkasmassaa	Fenske et al. (2000)
di-n-butylietteri	0,03-0,6	GC-FID	$2,9 \times 10^{-11}$		Fenske et al. (2000)
1,3-dioksolaani	0,1-1,5	FTIR	$1,1 \times 10^{-11}$		Le Person et al. (2008)
bentseeni	0,7-15	PTR-MS	$1,2 \times 10^{-12}$	Tuottaa hiukkasmassaa.	Ortega et al. (2013) ja Gouw (2005)
tolueeni	0,2-3,1	PTR-MS	$5,6 \times 10^{-12}$	Tuottaa hiukkasmassaa.	Ortega et al. (2013) ja Gouw (2005)
butanol-d9	0,2-5,4	PTR-MS	$3,4 \times 10^{-12}$		Barnet et al. (2012)
( <sup>2</sup> H)muurahaishappo	1,5-38,5	CIMS	$4,6 \times 10^{-13}$	Muurahaishappoa, jonka 2 vetyato- mia on korvattu deuteriumatomeil- la.	Chhabra et al. (2015)
hiilimonoksidi	3,9-77	CO- analyysaat- tori	$2,1 \times 10^{-13}$	Tuottaa HO <sub>2</sub> -radikaaleja. Metaa- nin ja formaldehydin hapettuminen tuottaa CO:ta.	Li et al. (2015)

et al. (2007) listaavat seuraavat tavoitteet:

1. Jatkuva läpivirtaus tarpeeksi suurella viipymäajalla
2. Tarpeeksi suuri virtaus, jotta mittalaitteille riittää näytettä
3. Kammion läpi menevä virtaus, joka eristää hiukkasnäytteen seinämistä
4. Mahdollisuus muuttaa UV-säteilyn määrää ja suhteellisen kosteuden, prekursorikaasujen ja hapettimien määrää.

Lisäksi ideaalisen läpivirtauskammion tulisi täyttää seuraavat tavoitteet:

5. Pienet seinämähäviöt sekä kaasulle että hiukkasille
6. OH-altistuksen kontrollointi ja suuri OH-altistuksen skaala
7. Laminaarinen virtausprofiili

Edellisessä kappaleessa esiteltyt läpivirtauskammiot eivät täytä kaikkia asetettuja tavoitteita. Tavoitteiden 5, 6 ja 7 toteutumista tarkastellaan PAM-kammion ja TPOT-kammion osalta, koska kyseisistä kammioista on saatavilla eniten tietoa. Lisäksi tutkitaan yleisellä tasolla läpivirtauskammioiden kykyä simuloida ilmakehän prosesseja.

Läpivirtauskammion avulla pyritään simuloimaan ilmakehässä tapahtuvaa hapetusta, vaikka olosuhteet kammiossa ovat täysin erilaiset kuin ilmakehässä: UV-säteilyn intensiteetti on paljon suurempi, hapetusaika on paljon pienempi ja hapettimien pitoisuudet ovat tuhatkertaisia ilmakehään nähden. Hapettimien suurten pitoisuuksien takia kammiossa tapahtuva nopea hapetus ei välttämättä vastaa ilmakehässä tapahtuvaa hapetusta. Suurilla hapetinpitoisuuksilla prekursorikaasut voivat hapetua enemmän ennen hiukkasfaasiin tiivistymistä tai nukleoitumista kuin pienillä hapetinpitoisuuksilla (Lambe et al. 2011). Ilmakehän pitempi hapetusaika voi suosia hiukkasfaasissa tapahtuvia oligomeerien muodostumista, mutta läpivirtauskammion aikaskaalalla muodostumista ei ehdi tapahtua yhtä paljon (Lambe et al. 2011). Etenkin PAM-kammiossa olevat suuret  $HO_2$ -radikaalipitoisuudet voivat aiheuttaa sen,

että orgaanisten yhdisteiden hapettumisessa syntyvät peroksyyliradikaalit reagoivat ainoastaan  $HO_2$ -radikaalien kanssa eivätkä toistensa kanssa kuten ilmakehässä (Kang et al. 2011).

Suurten hapetinpitoisuuksien lisäksi läpivirtauskammioiden olosuhteet eroavat ilmakehän olosuhteista UV-säteilyn takia. Läpivirtauskammiossa UV-säteilyn intensiteetti on paljon suurempi kuin ilmakehässä ja sen aallonpituus on pienempi kuin troposfäärissä. TPOT-tyyppisessä kammiossa aallonpituus on 254 nm ja PAM-tyyppisessä kammiossa on lisäksi 185 nm säteilyä, kun troposfääriin tulevan säteilyn minimaallonpituus on 290 nm (Seinfeld ja Pandis 1998). UV-säteily voi aiheuttaa ainakin joidenkin orgaanisten yhdisteiden fotolyysin, mikä yleensä johtaa höyrynpaineen kasvuun (Kroll ja Seinfeld 2008; Hodzic et al. 2015; Ortega et al. 2013). Lisäksi 254 nm säteily aiheuttaa joillakin orgaanisilla yhdisteillä ilmiöitä, joita ei tapahdu troposfäärissä (Kalafut-Pettibone et al. 2013).

Ilmakehän ja läpivirtauskammion olosuhteiden eroista huolimatta läpivirtauskammiot voivat soveltua ilmakehän hapetusprosessien nopeaan simulointiin. Esimerkiksi PAM-kammiossa otsonin ja hydroksyyliiradikaalien pitoisuuksien suhde on samaa luokkaa kuin ilmakehässä, vaikka pitoisuudet ovat tuhatkertaisia (Kang et al. 2007). Läpivirtauskammion kyvystä simuloida ilmakehää kertoo Kang et al. (2011) julkaisu, jossa verrattiin PAM-kammiossa hapetetun orgaanisen aerosolin ominaisuuksia suurissa kammioissa hapetetun ja ilmakehässä hapettuneen orgaanisen aerosolin ominaisuuksiin. Sekundäärisen orgaanisen aerosolin prekursorikaasuina olivat  $\alpha$ -pineeni, m-ksyleeni ja p-ksyleeni. Joistakin eroista huolimatta tuloksista voidaan päätellä, että PAM-kammiossa tapahtuva nopea hapetus vastaa ilmakehässä tapahtuvaa hidasta hapettumista ainakin kyseisillä prekursorikaasuilla.

Läpivirtauskammioiden, kuten suurempienkin kammioiden, yksi ongelma on seinämien vaikutus. Hiukkaset ja alhaisen höyrynpaineen omaavat kaasut voivat päätyä kammion seinille. Läpivirtauskammion tavoitteena on mahdollisimman pienet seinähäviöt. Seinähäviöiden suuruuteen vaikuttaa kammion geometrian ohella pinta-ala-tilavuus-suhde. Mitä suurempi tämä suhde on, sitä suuremmat ovat seinähäviöt. Läpivirtauskammioissa pinta-ala-tilavuus-suhde on suurempi kuin suurissa smogkammioissa. (Bruns et al. 2015)

Sylinterin muotoisessa läpivirtauskammiossa pinta-ala-tilavuus-suhde voidaan laskea lausekkeella



$$\frac{A}{V} = \frac{2}{L} + \frac{4}{D_i}, \quad (3.7)$$

jossa  $A$  on sylinterin sisäpuolen pinta-ala,  $V$  on sylinterin tilavuus,  $L$  sylinterin pituus ja  $D_i$  sylinterin sisähalkaisija. Lausekkeen ensimmäinen termi johtuu kammion päätyjen pinta-alasta ja toinen termi vaipan pinta-alasta. Lausekkeessa oletetaan, että sylinterin sisällä ei ole mitään pintoja. Siksi lauseke ei pidä paikkaansa niille läpivirtauskammioille, joissa UV-lamput ovat kammion sisällä. Yleensä läpivirtauskammioiden pituus on paljon suurempi kuin säde, jolloin ensimmäinen termi on paljon pienempi kuin toinen termi. Silloin lauseke saadaan muotoon

$$\frac{A}{V} \approx \frac{4}{D_i}. \quad (3.8)$$

Lausekkeen perusteella pinta-ala-tilavuus-suhde on sitä pienempi, mitä suurempi kammion halkaisija on. Halkaisijan kasvattaminen voi kuitenkin lisätä kammion sisäistä turbulenssia ja kuollutta tilavuutta, mikä aiheuttaa viipymäaikajakauman levenemistä (Lambe et al. 2011).

Aliluvussa 3.1 esitellyistä kammioista TPOT- ja PAM-kammioille on tehty karakterisointi, jossa on selvitetty kammioiden hiukcashäviöt ja viipymäaikajakaumat. Häviöt olivat todella suuria: 50 nm hiukkasille PAM-kammion häviöt olivat 60 % ja TPOT-kammion häviöt 80 %. 200-300 nm hiukkasille häviöt olivat molemmissa kammioissa 20-10 %. Pienempien kuin 50 nm kokoisten hiukkasten häviöitä ei mitattu. (Lambe et al. 2011) Näin suuret häviöt vääristävät merkittävästi kammiossa tuotetun aerosolimassan mittausta. TPOT-kammion uudemman version hiukcashäviöt ovat paljon pienemmät: 50 nm kokoisille hiukkasille 10 %. Suuremmilla hiukkasilla ei ollut käytännössä yhtään häviöitä, ja pienempien kuin 50 nm hiukkasten häviöitä ei mitattu. (Wong 2011) Ehto 5 ei siis täyty PAM-kammioille, mutta TPOT-kammion uusin versio toteuttaa ehdon ainakin hiukkasten osalta.

Aliluvussa 3.2 todettiin, että muodostuneen sekundäärisen aerosolin määrä riippuu OH-altistuksesta. Siksi läpivirtauskammion OH-altistusta tulisi voida säätää, ja maksimialtistuksen tulisi vastata vähintään noin viikon hapettumista ilmakehässä. PAM-tyyppisessä kammiossa OH-altistusta voidaan säätää näytteen vesipitoisuudella ja viipymäajalla sekä UV-lamppujen määrällä ja jännitteellä (Kang et al. 2007; Kang et al. 2011; Lambe et al. 2011; Ortega et al. 2013). TPOT-tyyppisessä kam-

miossa OH-altistusta voidaan lisäksi säätää kammioon syötettävän näytteen otsonipitoisuudella (Wong 2011). TPOT-kammiossa saavutetaan 2-11 ja PAM-kammiossa 1-19 vuorokauden valokemiallista ikää vastaava OH-altistus (Wong 2011; Kang et al. 2011). Näillä läpivirtauskammiolla ehto 6 täyttyy, koska OH-altistus saadaan riittävän suureksi ja se on säädettävissä.

Aerosolin virtausprofiili läpivirtauskammiossa vaikuttaa siihen, miten kauan kaasut ja hiukkaset viettävät aikaa kammion sisällä ja siten myös siihen, miten paljon aerosoli altistuu hapettumiselle. Yksinkertaisimmassa tapauksessa kaikki kammioon syötetty aerosoli virtaisi vakionopeudella riippumatta etäisyydestä putken keskipisteestä. Tällöin aerosolilla olisi yksikäsitteinen viipymä- ja altistusaika. Tällainen ideaalivirtaus on kuitenkin mahdoton toteuttaa; putkessa kulkeva virtaus on aina joko laminaarinen tai turbulenttinen. Laminaarisessa virtauksessa putken keskellä kulkeva aerosoli liikkuu nopeimmin ja putken reunoilla kulkeva hitaimmin. Nopeusprofiilin täsmällinen muoto voidaan laskea ja se riippuu kokonaistilavuusvirrasta ja putken sisähalkaisijasta. Turbulenttinen virtaus on pyörteilevä ja epäsäännöllinen, jolloin putken läpi kulkevan aerosolin viipymäajat vaihtelevat paljon. Toisaalta riittävän nopeasti virtaavan turbulenttisen virtauksen profiili on lähellä ideaalivirtausta, mutta läpivirtauskammioiden pienen koon takia näytteen viipymäaika kammiossa olisi liian pieni. Laminaarisen virtauksen etuna turbulenttiseen nähden on viipymäaikahajonnan pienuuden lisäksi se, että virtaus on hyvin määritelty. Tällöin kammion läpi kulkevan aerosolin dynaamisia prosesseja ja kemiallisia reaktioita on helpompi mallintaa. Läpivirtauskammion tavoiteominaisuutena on siten laminaarinen virtaus.

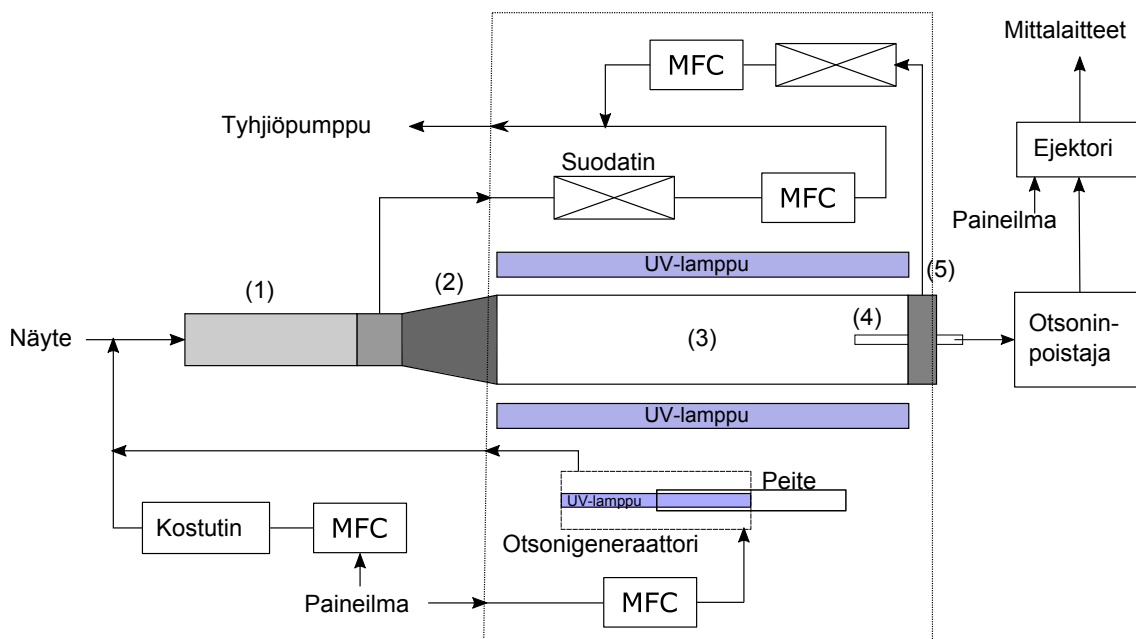
TPOT- ja PAM-kammion virtaukset eivät ole laminaarisia. Viipymäaikajakaumamittausten perusteella osa kammioon saapuvasta aerosolista läpäisee kammion hyvin nopeasti ja osa jää kammioon pitemmäksi ajaksi. Kammioista ulos tulevalla aerosolilla ei siis ole hyvin määriteltyä yksikäsitteistä OH-altistusta, vaan osalla aerosolista altistus on hyvin pieni ja osalla hyvin suuri. Lisäksi kaasujen viipymäaika poikkeaa merkittävästi hiukkasten viipymäajasta molemmissa kammioiden, mikä tarkoittaa, että kaasut altistuvat erilaiselle hapetukselle kuin hiukkaset. (Lambe et al. 2011) TPOT-kammion uudemmassa versiossa viipymäaikajakaumat ovat vielä leveämpiä kuin ensimmäisessä versiossa (Wong 2011). Ehto 7 ei siis täyty TPOT- ja PAM-kammiolla. Muiden aliluvussa 3.1 esiteltyjen läpivirtauskammioiden viipymäaikajakaumia ei ole saatavilla, joten niiden laminaarisuudesta ei tiedetä.

## 4. TTY:N LÄPIVIRTAUSKAMMION KARAKTERISOINTI

Tampereen teknillisen yliopiston aerosolilaboratoriossa rakennettiin läpivirtauskammio TSAR (TUT Secondary Aerosol Reactor) kesällä 2014. Kammio on TPOT-tyyppinen, eli otsoni tuotetaan reaktorin ulkopuolella ja sekoitetaan näytteeseen ennen kammiota. Tavoitteena oli, että virtaus kammion läpi olisi laminaarinen ja siksi TSARin mittasuhteet ovat erilaiset kuin esimerkiksi PAM-kammiossa tai TPOT-kammiossa. Lisäksi UV-lamput on sijoitettu reaktorin ulkopuolelle, jotta ne eivät aiheuttaisi turbulentsuutta virtaukseen ja kasvattaisi pinta-ala-tilavuussuhdetta. Tässä luvussa esitellään TSARin rakenne ja tutkitaan, miten hyvin TSAR täyttää laminaarisuuden tavoitteen ja muut edellisessä luvussa määritellyt läpivirtauskammion tavoiteominaisuudet. TSARin pääkäyttötarkoitus on ajoneuvopäästöjen sekundäärinen aerosolin muodostumispotentiaalin tutkiminen, joten kappaleessa luodaan katsaus myös TSARin käyttökelpoisuudesta tällaisissa mittauksissa.

TSARin rakenne on kuvan 4.1 mukainen. Näyte syötetään ensin viipymäaikaputkeen (1), jonka tarkoituksena on tasaannuttaa näyteilman virtausprofiili siten, että virtaus olisi laminaarinen tullessaan hapetuskammioon. Viipymäaikaputken pituus on 50 cm ja sisähalkaisija 5 cm. Viipymäaikaputken jälkeen on laajennusosa (2), joka liittyy viipymäaikaputken ja hapetuskammion toisiinsa. Viipymäaikaputken ja laajennusosan välissä on näytteenottopiste. Yleensä tähän näytteenottopisteeseen kytketään alipainelinja ja massavirtasäädin, jolla voidaan kontrolloida viipymäaikaputken tilavuusvirtaa. Varsinainen hapetuskammio (3) on 52 cm pitkä ja sisähalkaisijaltaan 9 cm oleva kvartsilasiputki. Hapetuskammion pinta-ala-tilavuus-suhde on  $0,44 \frac{1}{cm}$ , kun PAM-kammiossa se on  $0,23 \frac{1}{cm}$ .

Hapetuskammion vastakkaisilla puolilla on lamput, jotka tuottavat 254 nm UV-säteilyä. Lamput ovat 3 cm etäisyydellä lasiputken ulkopinnasta, ja niiden takana on heijastava pinta. Kammioista otetaan näyte sondilla (4), jota voidaan siirtää portaattomasti kammion pituussuunnassa. Lisäksi kammion päädyssä on massavirta-



**Kuva 4.1** TSAR-läpivirtauskammion rakenne.

säätimellä toimiva imevä poistoputki (5), jonka avulla voidaan säätää kammion läpi kulkevaa tilavuusvirtaa. Hapetuskammio, UV-lamput, otsonigeneraattori ja massavirtasäätimet ovat samassa kotelossa, jonka pituus on 60 cm, leveys 40 cm ja korkeus 20 cm. Kotelointi on havainnollistettu kuvaan 4.1 katkoviivalla.

Otsoni tuotetaan kuvassa 4.1 näkyvällä otsonigeneraattorilla ja sekoitetaan näyteilmaan ennen viipymäkaputkea. Otsonigeneraattori sisältää lampun, joka emittoi aallonpituudeltaan 185 nm säteilyä. Kun happea sisältävä paineilma kulkee otsonigeneraattorin kautta, tapahtuu hapen fotolyysi (reaktio 2.9), jonka jälkeen happiatomi reagoi happimolekyylin kanssa tuottaen otsonia (reaktio 2.10). Otsonin tuottoa voidaan säätää UV-säteilyä läpäisemättömällä lasiputkella, jolla voidaan peittää osa otsonigeneraattorin lampusta ja siten vähentää generaattoriin tulevaa fotonivuota. Otsonigeneraattorin läpi kulkevan ilman määrää säädetään massavirtasäätimellä.

Kammioon täytyy syöttää myös kosteaa ilmaa, jos näyteilman kosteus ei ole riittävän suuri. Vettä tarvitaan reaktion 2.14 toteutumiseen, jossa virittyneen happiatomin ja veden välinen reaktio tuottaa hydroksyyli-radikaaleja. Kosteaa ilmaa tuotetaan esimerkiksi johtamalla ilmaa lämmitetyn vesiastian kautta tai vesimolekyylejä läpäisevän kalvon avulla. Kostutettu ilma sekoitetaan näytteeseen ennen viipymäkaputkea.

TSARin jälkeen kuvassa 4.1 näkyy otsoninpoistaja. Otsoninpoistajaa käytetään, koska näytteen otsonipitoisuus voi olla niin suuri kammioista tullessaan, että hiukkasmittalaitteet saattavat vahingoittua sen takia. Kammiota on kuitenkin käytetty myös ilman otsoninpoistajaa. Otsoninpoistaja on keskeltä ontto sylinteri, jonka onttoa osaa ympäröi aktiivihilivaippa. Aktiivihilirakeet absorboivat näyteilmassa olevaa otsonia ja muita kaasumaisia komponentteja.

Kaaviokuvassa on otsoninpoistajan jälkeen ejektorilaimennin, joka laimentaa kammiosta tulevan näytteen (Dekati 2015). Lisäksi ejektorilla voidaan säätää TSARin läpi kulkevan näytteen tilavuusvirta halutuksi. Ejektori myös moninkertaistaa tilavuusvirran siten, että mittalaitteet saavat riittävästi näytettä. Kammion läpi tuleva näyte, yleensä 5 lpm, ei riitä laimentamatta kaikille mittalaitteille.

## 4.1 Mittalaitteet

TSARin ominaisuuksien karakterisoinnissa on käytetty erilaisia aerosolin hiukkasten ja kaasujen mittalaitteita. Tässä luvussa esitellään ne mittalaitteet, joita on käytetty tämän työn mittauksissa.

CPC:tä (engl. Condensation Particle Counter) käytettiin aerosolin hiukkaspitoisuuden mittaamiseen. Pieniä, alle 0,1  $\mu\text{m}$  hiukkasia ei voi mitata optisilla menetelmillä. CPC:n mittausalue ulottuu kuitenkin parhaimmillaan 2,5 nm kokosiin hiukkasiin. Tämä mittausherkyys saavutetaan kasvattamalla CPC:hen tulevat hiukkaset 2-15  $\mu\text{m}$  kokoisiksi, jonka jälkeen niiden lukumääräpitoisuus mitataan optisesti. Hiukkasten kasvattaminen CPC:ssä perustuu jonkin höyryn, esimerkiksi butanolin ylikyllästystilaan. Ylikyllästynyt höyry tiivistyy hiukkasiin ja siten kasvattaa niiden kokoa. Tässä työssä käytetyissä CPC:issä butanolin ylikyllästystila saavutetaan jäädyttämällä aerosolia, johon on sekoitettu butanolihöyryä. (Cheng 2011)

Hiukkahäviömittauksissa käytettiin DMA:ta (engl. Differential Mobility Analyzer) tietyn kokoisten hiukkasten valikointiin. Lisäksi DMA:ta käytettiin CPC:n kanssa hiukkasten kokojakauman mittaamiseen. DMA:n avulla voidaan valikoida aerosolista yhden kokoisia hiukkasia: esimerkiksi kokojakaumasta, jossa pienimmät hiukkaset ovat 10 nm kokoisia ja suurimmat 100 nm kokoisia, voidaan DMA:n avulla poistaa kaikki muut kuin 50 nm hiukkaset. DMA:n toiminta perustuu hiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen. DMA:han tulevat hiukkaset varataan, ja varatut hiukkaset viedään sylinteriin, jossa on sähkökenttä. Sylinterin päädyssä on näytteen ulostuloaukko, jo-

hon vain tietyn kokoiset hiukkaset päätyvät, koska erikokoiset kerran varatut hiukkaset liikkuvat sähkökentässä eri tavalla. DMA:sta tulevien hiukkasten koko valitaan säätämällä sähkökentän jännite sopivaksi. (Flagan 2011)

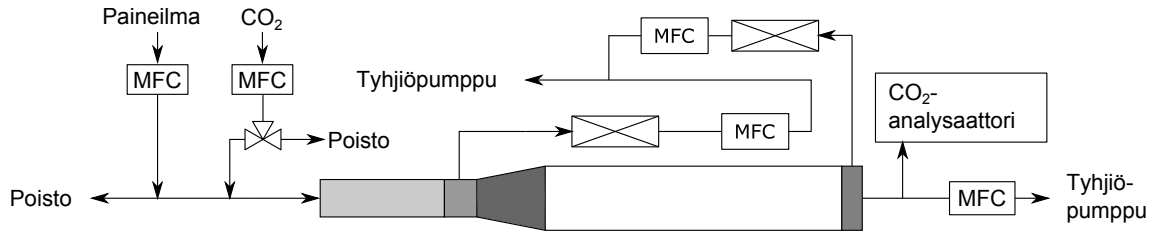
DMA:n ja CPC:n yhdistelmää kutsutaan SMPS:ksi (engl. Scanning Mobility Particle Sizer), ja sillä voidaan mitata aerosolin hiukkaskokojakauma. Aerosoli johdetaan ensin DMA:han. DMA:n ulostulosta tulee vain yhden kokoisia hiukkasia, joiden koko riippuu DMA:n jännitteestä. DMA:n ulostulo on kytketty CPC:n näytteenottoon, joten CPC laskee kyseisten hiukkasten lukumääräpitoisuuden. SMPS-mittausjärjestelyssä DMA:n jännitettä muutetaan jatkuvasti ja näin saadaan mitattua aerosolin hiukkaskokojakauma. (Flagan 2011)

Myös TSI:n EEPS (engl. Engine Exhaust Particle Sizer) mittaa aerosolin kokojakaumaa. Erikokoiset hiukkaset erotellaan toisistaan samalla periaatteella kuin DMA:ssa. Hiukkaset varataan, jonka jälkeen ne johdetaan kahden sylinterin väliseen tilaan, jossa on sähkökenttä. Sähkökentässä erikokoisilla hiukkasilla on erilainen lentorata, joten ne päätyvät eri kohtiin ulomman sylinterin sisäpinnalle. Tällä pinnalla on elektrometrejä, joiden signaali mitataan. Signaalien perusteella voidaan laskea, mikä on kuhunkin kokoluokkaan kuuluvien hiukkasten lukumääräpitoisuus. (Dhaniyala et al. 2011)

Hiilidioksidi mitattiin Sick Maihakin SIDOR  $CO_2$ -analysointorilla, jonka toiminta perustuu hiilidioksidimolekyylien infrapunavalon absorptioon. Laite emittoi infrapunavaloa näyttekammioon ja kammion toisella puolella valon intensiteetti mitataan. Intensiteetin perusteella voidaan päätellä hiilidioksidimolekyylien pitoisuus.

Rikkidioksidia mitattiin Environnement S.A:n AF22M  $SO_2$ -analysointorilla. Analysointorissa näyteilma johdetaan optiseen kammioon, jota valaistetaan ultraviolettivalolla. Rikkidioksidimolekyylit absorboivat tätä säteilyä ja virittyvät, jonka jälkeen ne palaavat perustilalle. Tämän fluoresenssi-ilmiön yhteydessä molekyylit emittoivat tietyn aallonpituuden UV-säteilyä, jonka intensiteetti mitataan ja jonka perusteella lasketaan rikkidioksidipitoisuus.

Myös otsoni mitattiin optisesti. Mittalaitteena oli 2B Technologies Model 205 -otsonianalysointori. Analysointorissa on kaksi identtisesti toimivaa optista kammiota, joihin syötetään vuorotellen kahden sekunnin välein otsonitonta tai otsonipitoista näytettä. Optisessa kammiossa on lamppu, joka emittoi 254 nm ultraviolettisäteilyä. Valon intensiteetti mitataan kammion toisessa päädyssä. Otsoni absorboi tämän aal-



*Kuva 4.2 Viipymääikamittausten mittaussjärjestely.*

lonpituuden säteilyä, joten intensiteetin muutoksen perusteella voidaan määrittää otsonipitoisuus.

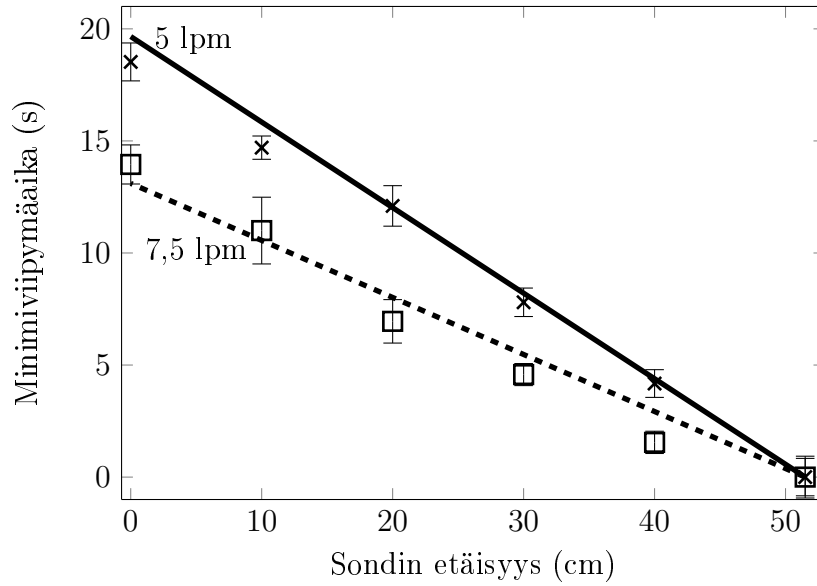
## 4.2 Virtaus

TSARin virtausta on analysoitu tutkimalla viipymääikajakaumia ja aerosolin minimiviipymääikaa hapetuskammiossa. Laminaarisen virtauksen viipymääikajakauma voidaan laskea, joten mitattuja jakaumia verrataan laskennalliseen laminaariseen ja vertailun perusteella päätellään, onko kammion virtaus laminaarinen.

Mittaussjärjestely oli kuvan 4.2 mukainen. Kammioon syötettiin paineilmaa ja kymmenen sekunnin pituisia hiilidioksidipulsseja, jotka muodostettiin kääntämällä kuvassa 4.2 näkyvää kolmitiehanaa. Virtaus viipymääikaputkessa oli suuri, 50 lpm, jotta pulssista saataisiin mahdollisimman terävä. Hapetuskammion läpi kulkevaa kokonaisvirtausta säädettiin välillä 5-7,5 lpm ja myös hapetuskammion poistoimua sekä sondin näytteenottoa muuteltiin. Kun poistoimu oli käytössä, sen tilavuusvirta oli noin 30 % kokonaistilavuusvirrasta.

Hapetuskammion minimiviipymääika saadaan, kun vähennetään hapetuskammion lopussa mitatun pulssin minimiviipymääjasta hapetuskammion alussa mitattu minimiviipymääika. Minimiviipymääjalla tarkoitetaan sitä aikaa, jonka nopeimmin virtaava tilavuusalkio viettää tietyssä tilassa. Käytännössä tämä suure saadaan, kun mitataan aika hiilidioksidipulssin aloituksesta siihen hetkeen, jolloin havaitaan ensimmäisen kerran hiilidioksidipitoisuuden nousevan. Teoreettinen putkessa laminaarisesti virtaavan aineen minimiviipymääika on

$$\tau_{min} = \frac{\tau}{2}, \quad (4.1)$$



**Kuva 4.3** Hapetuskammion minimiviipymääajat kahdella eri tilavuusvirralla.

missä  $\tau$  on keskimääräinen viipymääika, ja se lasketaan lausekkeella

$$\tau = \frac{\pi R_i^2 L}{Q}, \quad (4.2)$$

missä  $R_i$  on putken sisäsäde,  $L$  putken pituus ja  $Q$  tilavuusvirta. (Fogler 2005)

Minimiviipymääika mitattiin kahdella eri tilavuusvirralla ja usealla eri sondin asennolla siten, että hapetuskammion poistoimu oli käytössä. Tulokset on piirretty kuvaan 4.3. Jokaisella sondin asennolla on tehty neljä mittausta, ja näiden mittausten keskihajonnat on myös piirretty kuvaan 4.3. Viipymääika on nolla silloin, kun sondi on hapetuskammion alussa (kohta (2) kuvassa 4.4).

Kuvassa 4.3 yhtenäinen viiva on minimiviipymääajan teoreettinen arvo, joka on laskettu lausekkeella 4.1. Koko hapetuskammion minimiviipymääika on noin 18,5 sekuntia, kun tilavuusvirta on 5 lpm. Laminaarisen virtauksen keskimääräinen viipymääika on lausekkeen 4.1 mukaan kaksinkertainen minimiviipymääikaan nähden, joten keskimääräinen viipymääika hapetuskammiossa on 37 sekuntia, jos virtaus on laminaarinen. Kun tilavuusvirta on 7,5 lpm, vastaavat arvot ovat 14 ja 28 sekuntia. Mitatut arvot täsmäivät melko hyvin teoreettisten arvojen kanssa, mikä osoittaa, että virtaus voi olla laminaarinen. Pelkkä minimiviipymääika ei kuitenkaan riitä



laminaarisuuden todistamiseen, vaan kammioon syötettyä pulssia täytyy tutkia tarkemmin viipymäaikajakauman avulla.

Kammion viipymäaikajakaumalla tarkoitetaan kammioista tulevan näytteen merkkiaineen pitoisuutta ajan funktiona. Pitoisuus on normalisoitu siten, että viipymäaikajakauman pinta-ala on 1. Jakaumasta voidaan päätellä, onko kammion virtausprofiili laminaarinen tai noudattaako se jotakin muuta teoreettista virtausmallia. Lisäksi viipymäaikajakaumasta voidaan laskea esimerkiksi merkkiaineen keskimääräinen viipymäaika kammiossa. Viipymäaikajakauma mitataan joko merkkiainepulsista, jolloin kammioon syötetään mahdollisimman terävä ja mahdollisimman lyhyt pulssi merkkiainetta, tai kumulatiivisesti, jolloin kammioon syötetään vakio-pitoisuus merkkiainetta. (Fogler 2005)

Viipymäaikajakaumafunktio  $E(t)$  kertoo, miten kauan aikaa merkkiaine viettää kammiossa. Laskun  $E(t)dt$  tulos on se osuus merkkiaineesta, joka on viettänyt kammiossa ajan välillä  $t$  ja  $t + dt$ .  $E(t)$  lasketaan lausekkeella

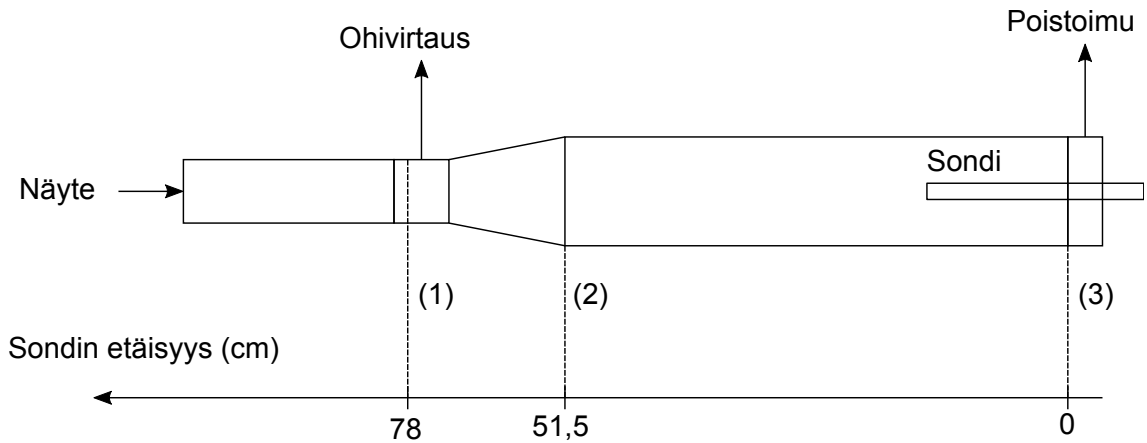
$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t)dt}, \quad (4.3)$$

missä  $C(t)$  on kammioista tulevan merkkiaineen pitoisuus hetkellä  $t$ . Kumulatiivinen viipymäaikajakaumafunktio  $F(t)$  on  $E(t)$ :n määrätty integraali nolasta  $t$ :hen ja se kertoo, kuinka suuri osuus kammioon syötetystä näytteestä on tullut ulos kammioista hetkeen  $t$  mennessä. TSARin hapetuskammiossa laminaarisen virtauksen teoreettinen viipymäaikajakauma äärettömän lyhyelle pulssille noudattaa lauseketta

$$E(t) = \begin{cases} 0 & , \text{ kun } t < \frac{\tau}{2} \\ \frac{\tau^2}{2t^3} & , \text{ kun } t \geq \frac{\tau}{2} \end{cases}, \quad (4.4)$$

jossa  $\tau$  lasketaan lausekkeella 4.2. (Fogler 2005)

TSARin viipymäaikajakauman mittauksessa käytettiin merkkiaineena hiilidioksidia, ja pulssien pituus oli 10 sekuntia. Pulssit mitattiin hiilidioksidianalysointorilla kuvan 4.4 osoittamista paikoista: ennen hapetuskammiota (1), hapetuskammion alussa (2) ja hapetuskammion lopussa (3) siirtämällä sondi kuhunkin paikkaan. Kaikissa tapauksissa viipymäaikajakauma mitattiin vähintään kolmesta pulssista ja mittaus-



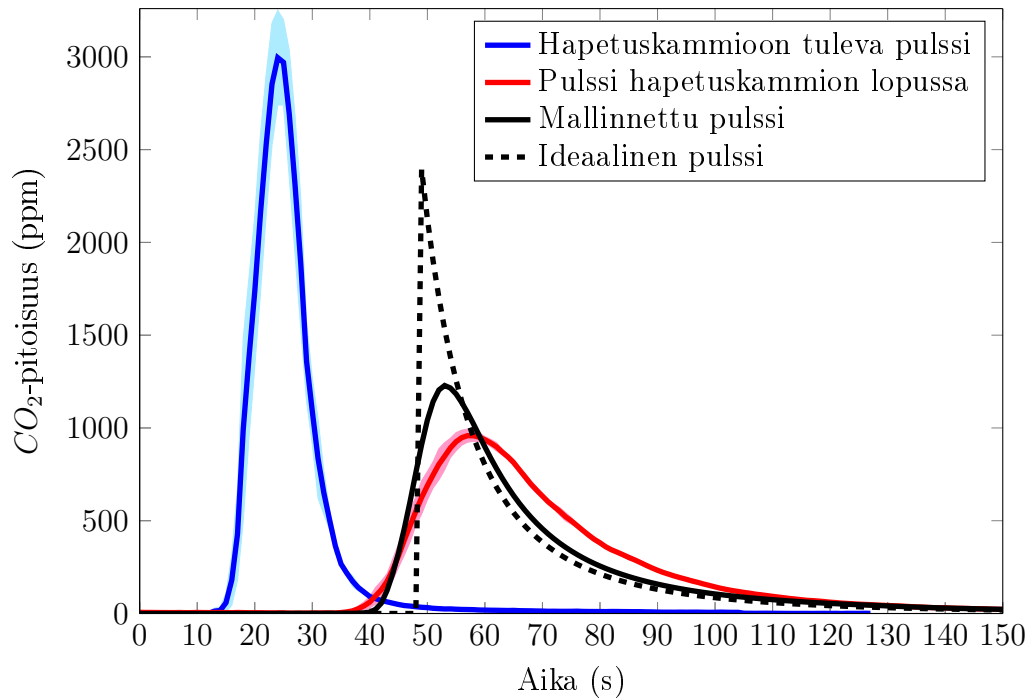
*Kuva 4.4 Viipymäaikamittausten näytteenottokohdat.*

ten keskihajonta on merkitty kaikkiin tämän kappaleen kuviin kuvaajan ympärillä olevalla vaalealla värillä.

Pulssien pituuden takia vertailu teoreettisen laminaarisen virtauksen viipymäaika-jakauman (lauseke 4.4) kanssa ei onnistu, koska teoreettisessa jakaumassa oletetaan äärettömän lyhyt pulssin pituus. Vertailun helpottamiseksi tehtiin malli, joka muodostaa teoreettisen viipymäaika-jakauman kammioon tulevan pulssin perusteella. Mallissa oletetaan, että kammioon tullessaan kaikilla tilavuuselementeillä on yhtä suuri nopeus ja että kammion sisällä virtaus on laminaarinen. Jokainen kammioon saapuva tilavuuselementti toteuttaa lausekkeen 4.4. Viipymäaika-jakauman mallinnuksessa on käytetty keskimääräistä halkaisijaa välillä (1) ja (3). Keskimääräinen halkaisija on sellaisen sylinterin halkaisija, jonka tilavuus on yhtä suuri kuin kammion tilavuus välillä (1) ja (3). Malli toteutettiin MATLABilla.

Viipymäaika-jakauma siis mitataan ja mallinnetaan koko kammiolle, johon sisältyy hapetuskammion lisäksi myös kuvassa 4.4 näkyvä laajennusosa kohtien (1) ja (2) välillä, kun taas minimiviipymäaika mitattiin pelkälle hapetuskammiolle. Hapetuskammion viipymäaika on mielenkiintoisin, koska hapetus tapahtuu siellä. Viipymäaika-jakauman mittaaminen pelkälle hapetuskammiolle ei kuitenkaan onnistu, koska hapetuskammion alkuun ei saada tarpeeksi terävää pulssia virtauksen hitauden vuoksi.

Kuvaan 4.5 on piirretty mitattu hiilidioksidipitoisuus ennen kammiota kohdassa (1) sekä kammion lopussa kohdassa (3) silloin, kun poistoimu on ollut käytössä ja UV-valot pois päältä. Kuvan aika-akselin nollakohta on se hetki, jolloin pulssin syöt-

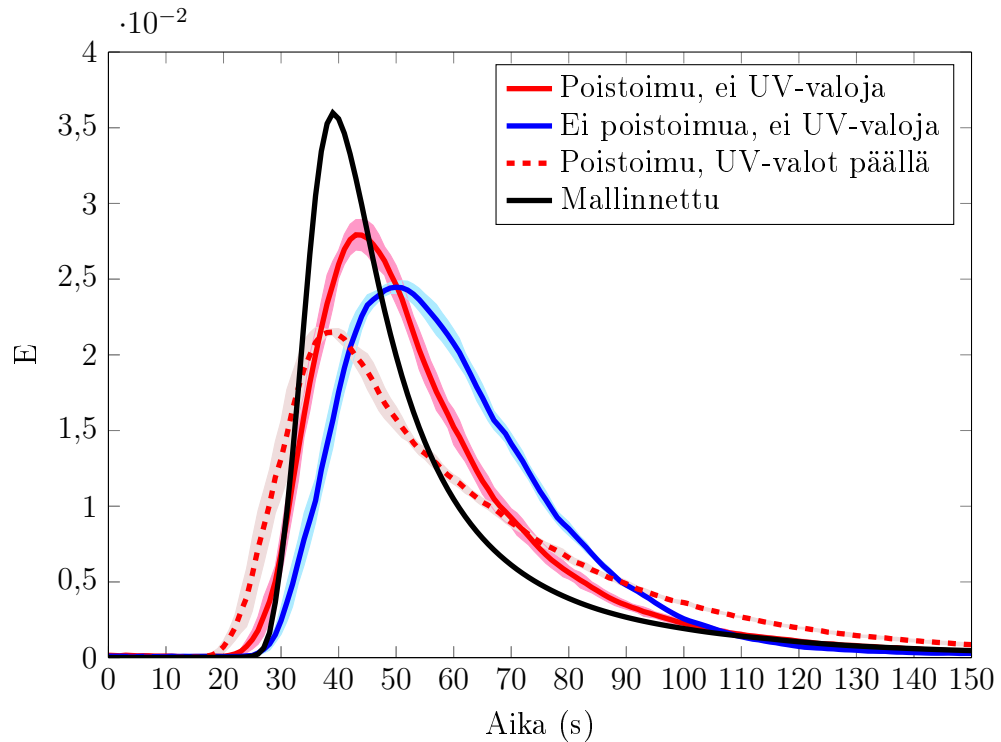


**Kuva 4.5** TSA:een syötetty  $CO_2$ -pulssi viipymäaikaputkessa ja hapetuskammion lopussa.

täminen kammioon on aloitettu. Mitatusta pitoisuudesta on vähennetty hiilidioksidin taustapitoisuus (noin 390 ppm). Kuvaan 4.5 on myös piirretty, minkälainen mittaustuloksen pitäisi olla kammion lopussa, jos virtaus olisi täysin laminaarinen. Malli laskee pitoisuuden kammioon tulevan, kohdassa (1) mitatun pulssin perusteella. Mallinnetun pitoisuuden lisäksi kuvassa on lausekkeella 4.4 laskettu ideaalisen pulssin pitoisuuskäyrä, jonka laminaarinen virtaus aiheuttaisi, jos kammioon tuleva pulssi olisi äärimmäisen lyhyt. Kuvan 4.5 mittausten perusteella on piirretty eri tilanteiden viipymäaikajakaumat kuvaan 4.6. Kuvassa 4.6 aika-akselin nollakohta on se hetki, jolloin pulssi saapuu kohtaan (1).

Kuvan 4.5 perusteella ideaalisen pulssin aiheuttama pitoisuuskäyrä eroaa merkittävästi todellisen pulssin aiheuttamasta mallinnetusta pitoisuudesta. Siksi jatkossa mitattuja viipymäaikajakaumia ei verrata ideaaliseen pulssiin, vaan hapetuskammioon tulevan pulssin perusteella mallinnettuun viipymäaikajakaumaan.

Kuvasta 4.6 nähdään, että kun käytetään hapetuskammion poistoimua ja kun UV-valot eivät ole päällä, mitattu viipymäaikajakauma vastaa parhaiten mallinnettua viipymäaikajakaumaa, mutta mitattu pulssi on kuitenkin hieman leveämpi kuin mallinnettu. Pulssin leveneminen voi johtua siitä, että ennen hapetuskammiota oleva

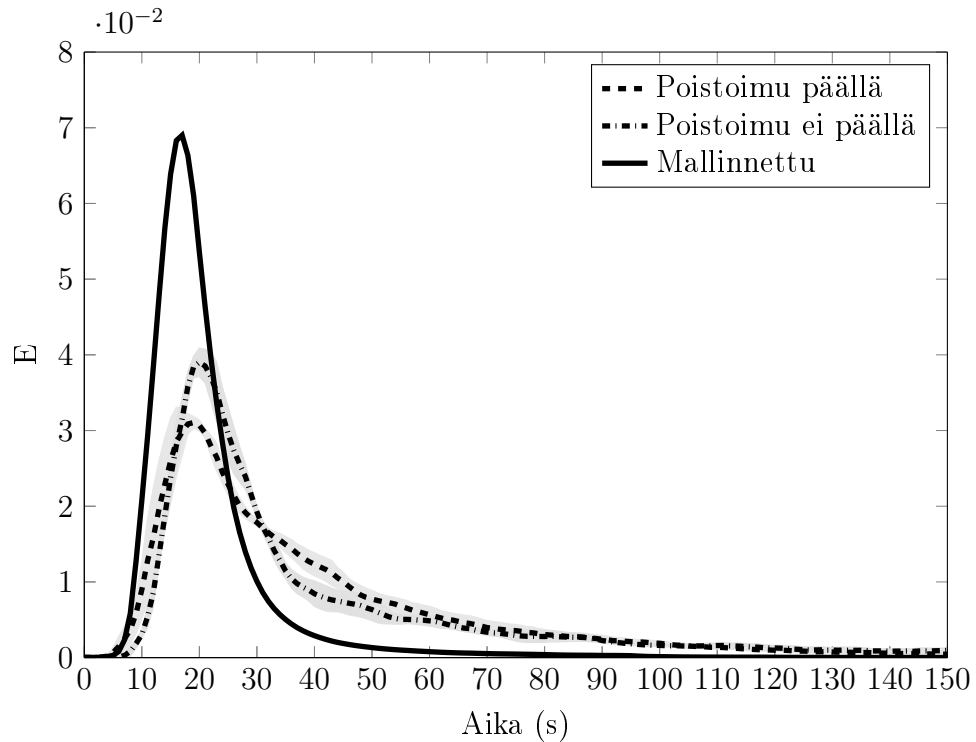


**Kuva 4.6** UV-valojen ja poistoimun vaikutus TSA:in viipymäaikajakaumaan.

laajennusosa aiheuttaa jonkin verran pyörteilyä, mikä vaikuttaa hapetusammion lopussa mitattuun pitoisuuteen, vaikka virtaus hapetusammiossa olisikin laminaarinen. Lisäksi näytteen kulkeminen sondissa ja letkuissa mittalaitteelle voi aiheuttaa ylimääräistä pulssin levenemistä. Myös  $CO_2$ -analysointivälineen vaste vaikuttaa pulssin terävyyteen. Voidaan siis olettaa, että virtaus hapetusammiossa on hyvin lähellä ideaalista laminaarista virtausta, kun UV-valot eivät ole päällä ja kun poistoimu on käytössä.

Jos poistoimua hapetusammion päädyssä ei ole, viipymäaikajakauman muoto muuttuu: pitoisuus ei nouse niin nopeasti kuin pitäisi ja toisaalta pitoisuus laskee hitaammin kuin teoreettisessa laminaarisessa virtauksessa. Tämä johtunee siitä, että sondin ja ammion päädyn väliin jää kuollutta tilavuutta, johon osa näytteestä voi jäädä pyörteilemään. Lopputuloksena keskimääräinen viipymäaika on pidempi kuin siinä tapauksessa, että poistoimua käytetään.

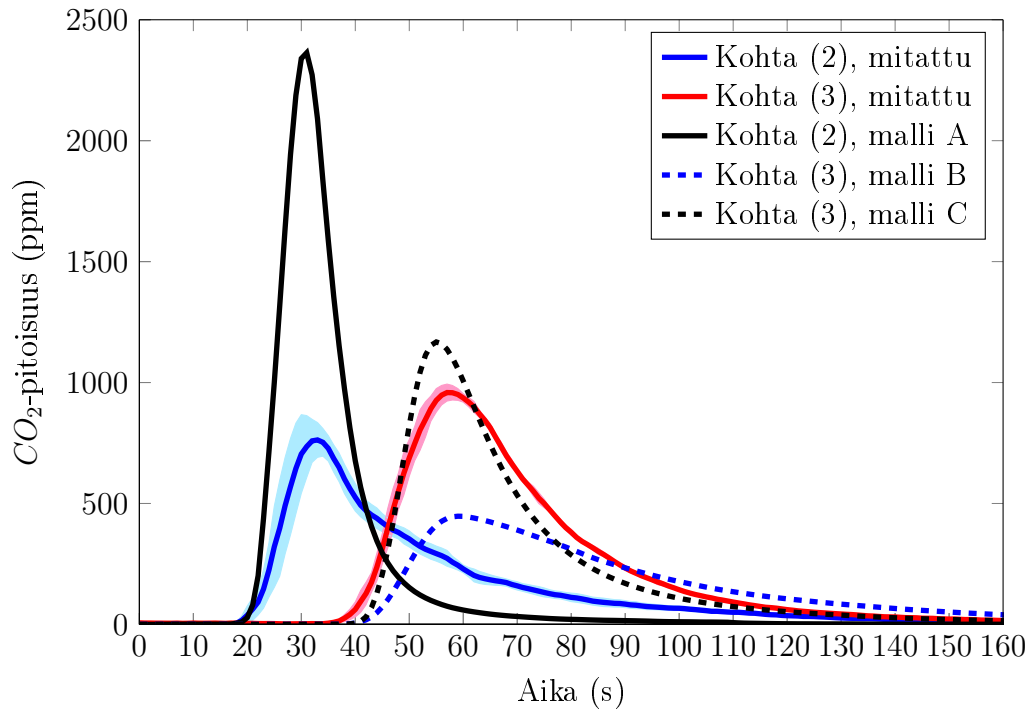
Kun UV-valot laitetaan päälle, lasiputken ulkopinnan lämpötila nousee 40 minuutissa 4 - 7,5 astetta ja 80 minuutissa yhteensä 5 - 9 astetta mittaustaikasta riippuen. Kun lämpötila on saavuttanut lopullisen arvonsa, viipymäaikajakauma levenee huo-



*Kuva 4.7 Viipymäaikajakaumat hapetuskammion alussa.*

mattavasti, eikä sen muoto vastaa enää mallinnettua niin hyvin kuin ilman UV-valoja (kuva 4.6). Tämä voi johtua siitä, että lämpötilaerot hapetuskammion eri osien välillä ja kammioon tulevan kaasun sekä hapetuskammion lasiseinämien välillä aiheuttavat konvektiota, jolloin virtaus ei ole enää laminaarinen. Joka tapauksessa UV-valojen tuottama lämpö vaikuttaa virtaukseen siten, että minimiviipymäaika pienenee, mutta keskimääräinen viipymäaika saattaa jopa kasvaa, koska pulssi levenee myös loppupäästä. Viipymäajoissa on siis paljon enemmän hajontaa kuin silloin, kun UV-valot ovat pois päältä. Tässä mittauksessa hapetuskammion poistoimu oli päällä, joten lämpötilan nousu on ainoa tekijä, joka selittää eron siihen jakaumaan, joka mitattiin UV-valojen ollessa pois päältä.

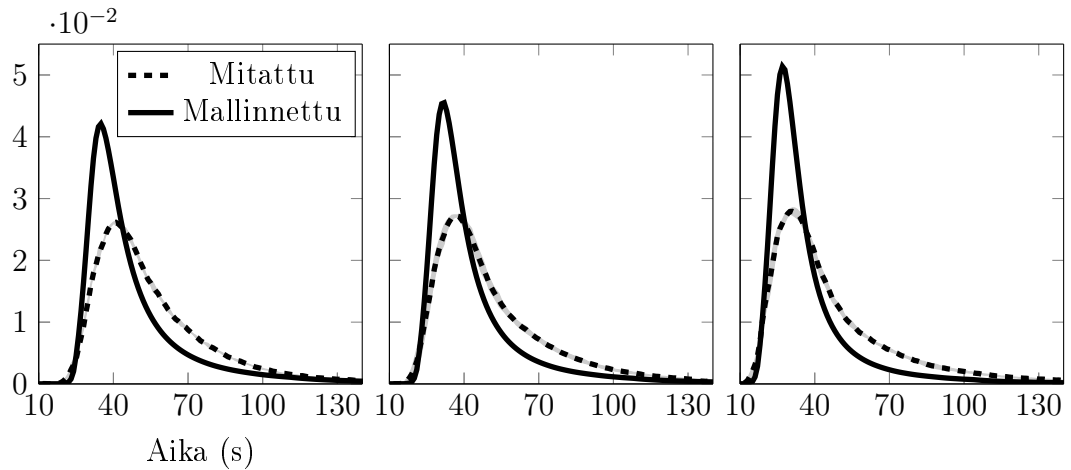
Viipymäaikajakauma mitattiin myös hapetuskammion alussa, heti laajennusosan jälkeen. Jakaumat näkyvät kuvassa 4.7, ja niistä havaitaan, että pulssi käyttäytyy eri tavalla kuin mallinnettu. Pitoisuus nousee nopeasti, mutta lasku on todella hidasta. Havainto kertoo siitä, että hiilidioksidia jää pyörteilemään joko sondin ja kammion loppuosan väliin tai kohtien (1) ja (2) väliin. Jälkimmäisessä kohdassa voikin syntyä pyörteitä, kun kokonaistilavuusvirta pienenee arvosta 50 lpm arvoon 5 lpm.



**Kuva 4.8** Mitatut ja mallinnetut CO<sub>2</sub>-pulssit viipymäaikaputkessa ja hapetuskammion alussa.

Vaikuttaa kuitenkin siltä, että näytteenottosondi aiheuttaa osan turbulenssista: jos viipymäaika jakauma olisi todellisuudessa kuvan 4.7 kaltainen kohdassa (2), ei olisi todennäköistä, että jakauma kohdassa (3) vastaa niin hyvin mallinnettua jakaumaa kuvassa 4.6. Tämä nähdään kuvasta 4.8, jossa on verrattu mitattuja ja mallinnettuja pulsseja.

Kuvan 4.8 malli B (sininen katkoviiva) on muodostettu hapetuskammion alussa mitatun pulssin perusteella (sininen yhtenäinen viiva). Mallinnettu pitoisuus käyttäytyy täysin eri tavalla kuin mitattu pitoisuus hapetuskammion lopussa (punainen viiva): mallinnettu pulssi on matalampi ja pitoisuus laskee hitaammin. Mallinnustuloksen erilaisuus voi johtua vain siitä, että malliin B syötetty pulssi hapetuskammion alussa ei vastaa todellisuutta. Siksi on todennäköistä, että näytteenottosondi hapetuskammion alkupäässä muuttaa virtausta niin, että se vaikuttaa myös mitaustulokseen. Tätä tulkintaa tukee malli C (musta katkoviiva), jossa on oletettu, että pulssi hapetuskammion alussa on sellainen, kuin sen laminaarisessa virtauksessa tulisi olla (malli A, musta yhtenäinen viiva). Mallin A pulssi on mallinnettu kohdassa (3) mitatun pulssin perusteella (pulssi näkyy kuvassa 4.5). Malli C vastaa melko hyvin mitattua pulssia, joten on todennäköistä, että silloin kun sondi on hape-



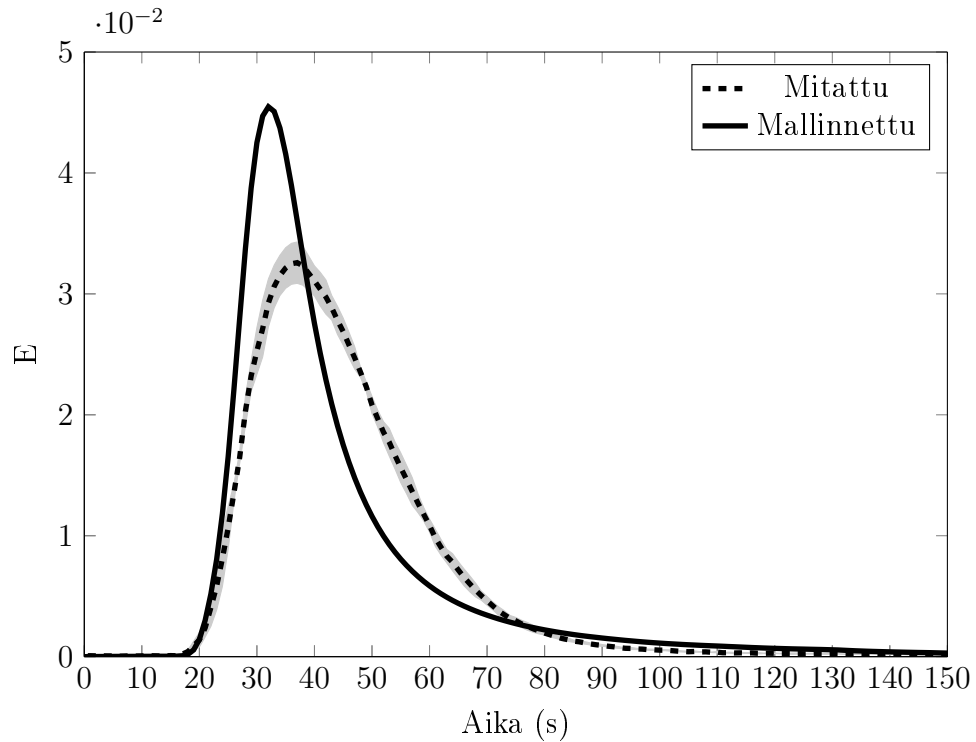
**Kuva 4.9** Viipymäaikajakaumat sondin eri etäisyyksillä. Vasemmanpuoleisessa kuvassa sondin etäisyys on 10 cm, kesimmäisessä 20 cm ja oikeanpuoleisessa 30 cm nollasennosta.

tuskammion lopussa, virtaus on laminaarinen myös hapetuskammion alussa. Sondin siirtäminen hapetuskammion alkuun häiritsee virtausta siten, että se ei olekaan enää laminaarinen, kuten kuvista 4.7 ja 4.8 nähdään.

Koska sondi hapetuskammion alussa tuottaa epämääräisen viipymäaikajakauman, on aiheellista tutkia, tapahtuuko sama ilmiö esimerkiksi silloin, kun sondi on hapetuskammion puolivälissä. Jos näin tapahtuu, viipymäaikaa ei kannata säätää sondin avulla, vaan esimerkiksi tilavuusvirtaa muuttamalla. Kuvaan 4.9 on piirretty mitatut ja mallinnetut viipymäaikajakaumat kolmella eri sondin asennolla. Näissä mittauksissa hapetuskammion poistoimu oli käytössä.

Kuvista nähdään, että millään näistä sondin asennoista mitattu pulssi ei vastaa mallinnettua pulssia yhtä hyvin kuin silloin, kun sondi on hapetuskammion loppupäässä. Erot mallinnetun ja mitatun pulssin välillä eivät toisaalta ole yhtä suuria kuin silloin, kun sondi on hapetuskammion alkupäässä. Voidaan siis todeta, että sondin ollessa 30, 20 tai 10 cm etäisyydellä virtaus ei ole täysin laminaarinen, mutta sondia siirtämällä voidaan kuitenkin säätää viipymäaikaa jonkin verran, jos laminaarisuuden heikkeneminen eli viipymäaikojen hajonnan kasvaminen ei haittaa.

Kun tilavuusvirta kasvatetaan arvosta 5 lpm arvoon 7,5 lpm, viipymäaikajakauma kohdassa (3) on kuvan 4.10 mukainen. Erot mallinnetun ja mitatun pitoisuuden välillä ovat samankaltaiset kuin silloin, kun tilavuusvirta on 5 lpm kuvassa 4.6. Voidaan siis olettaa, että virtaus on laminaarinen myös tilavuusvirralla 7,5 lpm.

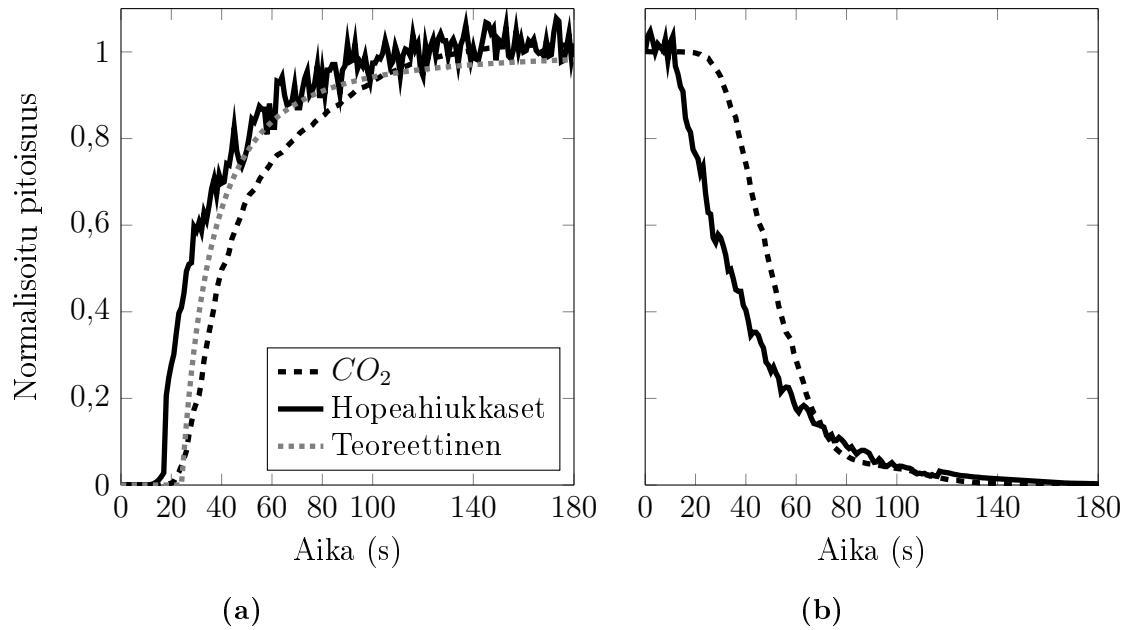


**Kuva 4.10** Viipymäaikajakauma tilavuusvirralla 7,5 lpm.

Tilavuusvirran kasvattaminen on siten parempi keino lyhentää viipymäaikaa kuin sondin siirtäminen. Tässä mittauksessa hapetuskammion poistoimu oli käytössä ja UV-valot pois päältä.

Hiukkasten viipymäaika läpivirtauskammiossa voi olla erilainen kuin kaasuilla (Lambe et al. 2011; Wong 2011). TSARin viipymäaikajakaumaa hiukkasille ei ole mitattu samanlaisilla pulsseilla kuin hiilidioksidin viipymäaikajakauma. Hiilidioksidin ja hiukkasten viipymäaikaa voidaan kuitenkin vertailla kumulatiivisen viipymäaikajakauman avulla ja tutkimalla, miten hiukkasten tai hiilidioksidin pitoisuus laskee, kun niiden syöttö kammioon lopetetaan. Kuvassa 4.11a on hiilidioksidin ja 15 nm hopeahiukkasten kumulatiivinen viipymäaikajakauma ja teoreettinen laminaarisen virtauksen kumulatiivinen viipymäaikajakauma. Ajanhetkellä 0 kammioon on alettu syöttää vakiopitoisuus hiilidioksidia tai hopeahiukkasia. Kuvassa 4.11b on hiilidioksidin ja 13 nm hopeahiukkasten normalisoidun pitoisuuden lasku sen jälkeen, kun näytteen syöttö kammioon on lopetettu. Molemmissa mittauksissa hapetuskammion poistoimu oli pois käytöstä. Hopeahiukkasmittauksissa sondi oli 5 cm etäisyydellä kuvan 6 kohdasta (3), kun taas hiilidioksidimittauksissa sondi oli kohdassa (3). Hopeahiukkaset mitattiin CPC:llä.





**Kuva 4.11** Kuvassa (a) kumulatiivinen viipymäaikajakauma ja kuvassa (b) pitoisuuden lasku.

Kuvasta 4.11a nähdään, että hiilidioksidin ja hopeahiukkasten kumulatiiviset viipymäaikajakaumat ovat hyvin samankaltaisia, joskin hopeahiukkasten jakauma vastaa paremmin teoreettista viipymäaikajakaumaa. Hiukkasten parempi vastaavuus teorian kanssa voi johtua siitä, että CPC:n vaste on nopeampi kuin hiilidioksidianalysointivälineen vaste. Hopeahiukkasten viipymäaika on myös pienempi kuin hiilidioksidin, mutta tämä johtuu siitä, että hopeahiukkasten tapauksessa sondi oli eri asennossa. Kuvassa 4.11b molempien merkkiaineiden pitoisuus laskee lähes yhtä nopeasti, kun näytteen syöttö lopetetaan, mutta hopeahiukkasilla pitoisuuden lasku alkaa aikaisemmin kuin hiilidioksidilla sondin eri asennon takia. Näiden mittausten perusteella hiukkasten ja kaasujen viipymäaikajakaumat ovat TSARissa samanlaisia. On kuitenkin mahdollista, että eri kaasuilla ja erikokoisilla hiukkasilla viipymäaikajakaumat ovat erilaisia.

Tässä kappaleessa rajoitutaan tarkastelemaan viipymäaikajakaumia vain kvalitatiivisesti, vaikka jakaumista voidaan laskea myös kvantitatiivisia arvoja, kuten keskimääräistä viipymäaika, viipymäajan keskihajontaa ja sitä, kuinka pitkän ajan tietty osuus näytteestä viettää kammiossa. Laskennalliset arvot vastaavat parhaiten todellisia arvoja, kun kammioon syötetty pulssi on mahdollisimman lyhyt. Kappaleen alussa mitatun minimiviipymäajan perusteella TSARin hapetuskamion keskimääräinen viipymäaika on noin 37 sekuntia, jos tilavuusvirta on 5 lpm ja virtaus

on täysin laminaarinen. Tällöin mittauksissa käytetty 10 sekunnin pulssi on noin 27 % keskimääräisestä viipymääjasta. Pulssin ajallinen pituus on näin ollen niin suuri, että kvantitatiivinen tarkastelu ei ole järkevää.

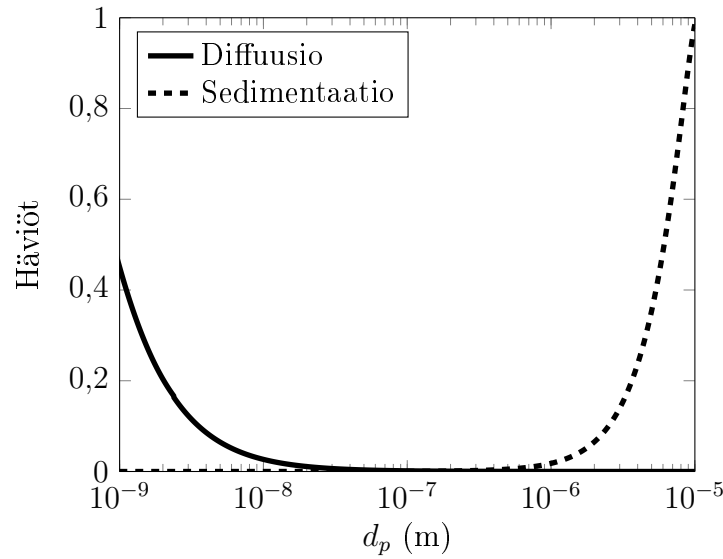
Kvalitatiivisen tarkastelun perusteella virtaus TSARin hapetuskammiossa on laminaarinen tai hyvin lähellä laminaarista, kun UV-valot eivät ole päällä, kun sondin näytteenotto on hapetuskammion loppupäädyssä ja kun hapetuskammion poistoimu on käytössä. Kvantitatiivista tarkastelua varten kokeet täytyy toistaa lyhyemmillä pulsseilla. UV-valojen aiheuttamaa viipymäaikajakauman levenemistä voisi pienentää kammion jäähdytys esimerkiksi hapetuskammion lähelle asennettavilla tuulettimilla. TSARin hapetuskammion keskimääräisenä viipymäaikana voidaan minimiviipymäaikamittausten ja laminaarisuuden perusteella käyttää arvoa 37 sekuntia, kun virtaus on 5 lpm, ja 28 sekuntia, kun virtaus on 7,5 lpm.

### 4.3 Hiukkashäviöt

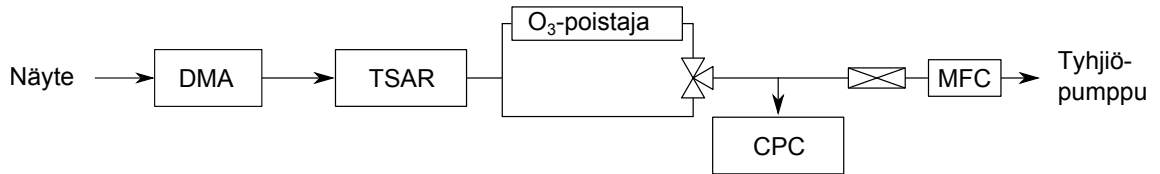
TSARissa voi tapahtua hiukkashäviöitä, kun hiukkaset deponoituvat kammion seinämille. Hiukkaset voivat joutua kosketuksiin seinämien kanssa joko diffundoitumalla, sedimentoitumalla tai elektrostaattisten voimien vaikutuksesta (Hinds 1982). TSARin hapetuskammion kokoisen putken teoreettiset häviöt, jotka johtuvat diffuusiosta ja sedimentaatiosta, on piirretty kuvaan 4.12. Häviöt on laskettu kaavoilla 2.5, 2.6 ja 2.3, joissa oletetaan, että virtaus on laminaarinen. Laskennassa on käytetty tilavuusvirran arvona 5 lpm ja lämpötilana 25 °C.

Teoreettisen tarkastelun perusteella sedimentaatiosta johtuvat häviöt ovat merkittäviä vasta silloin, kun hiukkasten koko on useita mikrometrejä. Yli 2.5 µm hiukkaset ovat lähinnä mekaanisista prosesseista aiheutuvaa pölyä, jonka tutkiminen sekundäärisen aerosolin muodostumisen kannalta ei ole mielenkiintoista (Seinfeld ja Pandis 1998). Siksi tässä työssä tutkitaan vain diffuusion aiheuttamaa depositiota testihiukkasilla, joiden koko on välillä 5 -100 nm. Alkuperäisessä PAM-kammiossa ja TPOT-kammiossa hiukkashäviöt olivat tällä kokoalueella suuria, kuten aliluvussa 3.3 todettiin.

TSARin hiukkashäviöt mitattiin kuvan 4.13 mukaisella mittausjärjestelyllä. Hiukkashäviöt määritettiin mittaamalla CPC:llä ensin tietyn kokoisten, DMA:lla valittujen, hiukkasten pitoisuus hapetuskammion alkupäässä, jonka jälkeen mittaussondi siirrettiin hapetuskammion loppupäähän. Pitoisuuksien ero kammion alku- ja lop-



**Kuva 4.12** Laskennalliset diffuusiosta ja sedimentaatiosta johtuvat hiukcashäviöt TSA-Rissa.



**Kuva 4.13** Hiukcashäviömittausten mittaussjärjestely.

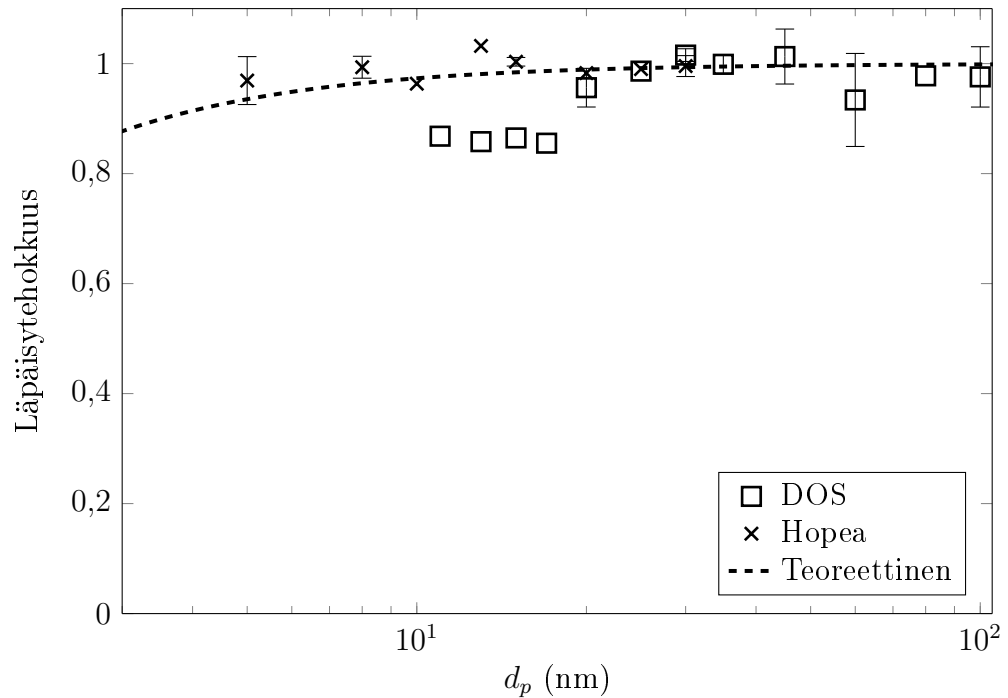
pupäässä kertoo, miten paljon hiukkasia on deponoitunut kammion seinämille. Mittauksissa hapetuskammion poistoimua ei käytetty ja tilavuusvirta kammion läpi oli 5 lpm.

Läpäisytehokkuus laskettiin lausekkeella

$$\eta = \frac{C_{\text{jälkeen}} - C_{\text{tausta}}}{C_{\text{ennen}} - C_{\text{tausta}}}, \quad (4.5)$$

missä  $C_{\text{ennen}}$  on hiukaspitoisuus hapetuskammion alkupäässä,  $C_{\text{jälkeen}}$  hiukaspitoisuus hapetuskammion loppupäässä ja  $C_{\text{tausta}}$  on taustapitoisuus, eli hiukaspitoisuus silloin, kun kammioon ei syötetty testihiukkasia.

Testihiukkasina käytettiin sekä nestemäisiä DOS-hiukkasia (dioktyylisebacaatti), jotka tuotettiin pirskottimella, että kiinteitä hopeahiukkasia, jotka valmistettiin putki-



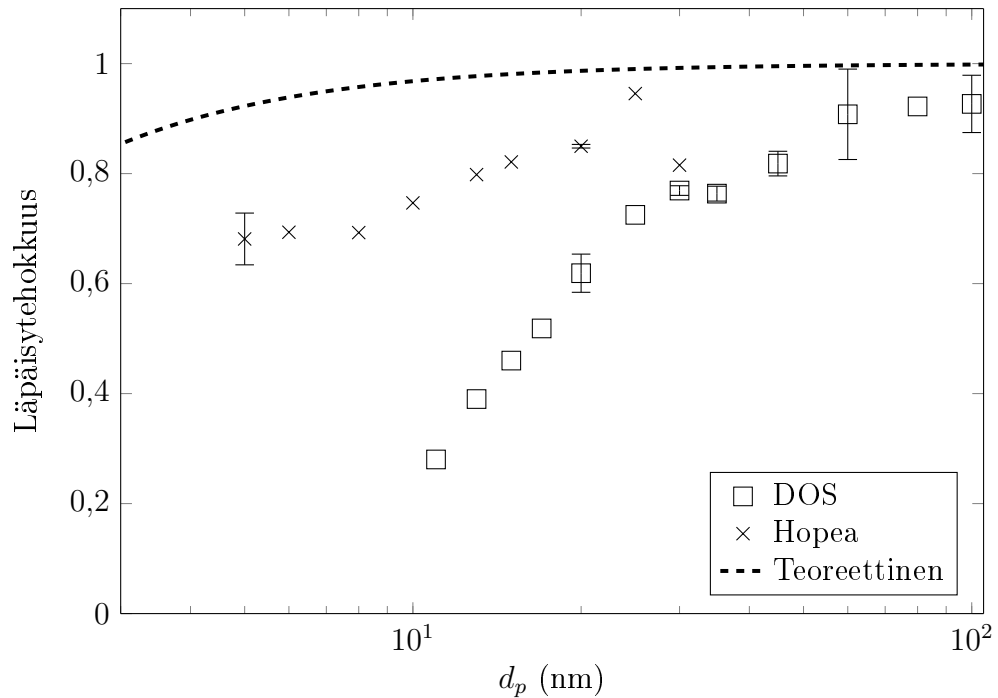
**Kuva 4.14** DOS- ja hopeahiukkasten mitattu läpäisytehokkuus sekä teoreettinen läpäisytehokkuus hapetuskammiossa.

uunissa. DOS-hiukkasia käytettiin kokoalueella 11-100 nm ja hopeahiukkasia kokoalueella 5-30 nm.

Myös otsoninpoistajan hiikkashäviöt mitattiin. Otsoninpoistajan hiikkashäviöt määritettiin mittaamalla tietyn kokoisten hiukkasten pitoisuus ennen otsoninpoistajaa ja otsoninpoistajan jälkeen, kun näyte oli kulkenut poistajan läpi.

Hiukkasten teoreettinen ja mitattu läpäisytehokkuus TSARissa hiukkasen halkaisijan funktiona on piirretty kuvaan 4.14. Teoreettinen läpäisytehokkuus on laskettu lausekkeilla 2.5 ja 2.6. Laskuissa oletetaan, että häviöt tapahtuvat ainoastaan diffuusion vaikutuksesta. Jos samalla hiukkaskoolla on tehty useampi mittaus, mittausten keskiarvo ja keskihajonta on piirretty kuvaan.

Kuvasta 4.14 huomataan, että teoreettiset häviöt alkavat olla merkittäviä vasta, kun hiukkaskoko on alle 5 nm. Tätä suuremmat hiukkaset läpäisevät lausekkeen mukaan kammion lähes häviöttä. Mittaustulokset varsinkin hopeahiukkasille vastaavat teoreettisia häviöitä. DOS-hiukkasten häviöt sen sijaan ovat suuremmat kuin teoreettiset häviöt, kun hiukkaskoko on pienempi kuin 25 nm. Yksi syy hiikkashäviöiden eroihin voi olla DOS-hiukkasten haihtuminen. Esimerkiksi 15 nm kokoiset



**Kuva 4.15** DOS- ja hopeahiukkasten mitattu läpäisytehokkuus sekä teoreettinen läpäisytehokkuus otsoninpoistajassa.

DOS-hiukkaset haihtuvat teoreettisen tarkastelun perusteella olemattomiin noin 38 sekunnissa (Yli-Ojanperä 2012). Hapetuskammiion keskimääräinen viipymäaika on 37 sekuntia ja lisäksi viipymäaikaputki ennen hapetuskammiota kasvattaa viipymäaikaa. On siis mahdollista, että osa DOS-hiukkasista on haihtunut pois ennen kuin ne tulevat mittalaitteelle, mikä selittäisi hopea- ja DOS-hiukkasten häviöiden eron pienillä hiukkasilla.

Kuvassa 4.15 on otsoninpoistajan teoreettinen ja mitattu läpäisytehokkuus. Kuvasta nähdään, että kummallakaan hiukkasmateriaalilla häviöt eivät noudata täysin teoriaa. Hopeahiukkasten häviöt poikkeavat teoreettisesta, kun hiukkaskoko on pienempi kuin 25 nm. 30 nm kokoisten hopeahiukkasten häviöt poikkeavat trendistä, ja kyseessä on todennäköisesti mittausvirhe. DOS-hiukkasten häviöt pysyvät vakiona, kun hiukkaskoko on 60 nm tai enemmän, mutta tälläkään kokoalueella mitatut häviöt eivät vastaa täysin teoreettista, joskin läpäisytehokkuus on lähes yksi. DOS- ja hopeahiukkasten läpäisytehokkuuden erot voivat edelleen johtua DOS-hiukkasten haihtumisesta, koska otsoninpoistajan kautta kulkevilla hiukkasilla on suurempi viipymäaika.

Otsoninpoistajan hiukkahäviöt poikkeavat selkeästi teoreettisista häviöistä. Tämä

voi johtua siitä, että sen seinämät eivät ole täysin sileät. Epätasaiset seinämät voivat aiheuttaa pyörteilyä ja tehdä virtauksesta turbulenttisen, jolloin teoreettinen läpäisytehokkuus ei vastaa todellista tilannetta.

Hopeahiukkasten läpäisytehokkuusmittausten perusteella TSARin hapetuskammion läpäisytehokkuus kannattaa laskea lausekkeilla 2.5 ja 2.6. Otsoninpoistajan läpäisytehokkuuden arvona voidaan käyttää samoilla lausekkeilla laskettua arvoa, kun hiukkaskoko on suurempi kuin 25 nm. Välillä 5-25 nm kannattaa käyttää mittaustuloksiin sovitettua suoraa.

## 4.4 Otsonigeneraattori

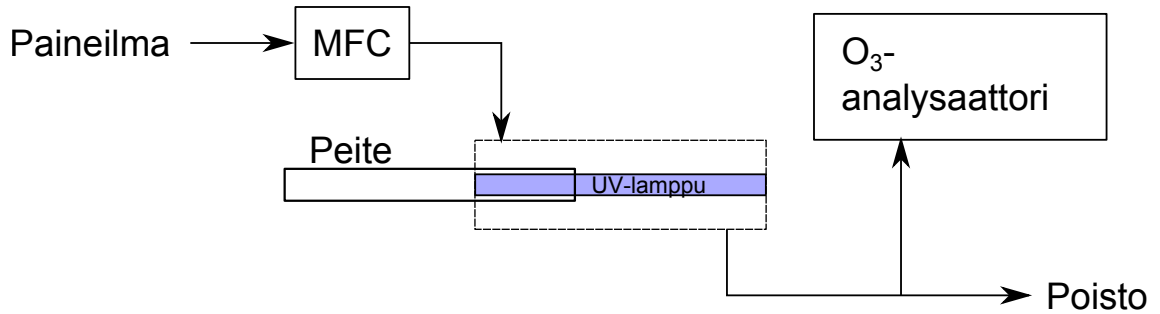
TSARissa käytetty otsonigeneraattori koostuu UV-lampusta, koteloinnista ja UV-valoa läpäisemättömästä lasiputkesta. Generaattorin sisällä oleva UV-lamppu tuottaa valoa, jonka aallonpituus on 185 nm. Kun generaattorin läpi virtaa ilmaa, UV-valo hajottaa ilmassa olevia happimolekyylejä happiatomeiksi reaktion 2.9 mukaisesti ja happiatomi reagoi edelleen happimolekyylin kanssa tuottaen otsonia (reaktio 2.10). UV-valon säteilyvuota ja siten generaattorin tuottoa voidaan säätää UV-valoa läpäisemättömän lasiputken avulla.

Generaattorista ulos tulevan ilman otsonipitoisuus määräytyy tilavuusvirran, säteilyvuon ja läpivirtaavan kaasun lämpötilan perusteella. Mitä pienempi tilavuusvirta on, sitä suurempi otsonipitoisuus saavutetaan. Tämä johtuu siitä, että tilavuusvirran pienentyessä yhä suurempi osuus hapestä ehtii reagoida reaktioiden 2.9 ja 2.10 mukaisesti. Säteilyvuon kasvattaminen taas nopeuttaa reaktiota 2.9 ja kasvattaa siten ulostulevan ilman otsonipitoisuutta. Lämpötilan nostaminen nopeuttaa molempia reaktioita ja kasvattaa näin ollen ulostulevan ilman otsonipitoisuutta.

Otsonigeneraattorin tuottoa mitattiin kuvan 4.16 mukaisella mittausjärjestelyllä, jossa mitattiin generaattorilta tulevan ilman otsonipitoisuutta ja otsonigeneraattorin ulkopinnan lämpötilaa. Säädettäviä parametreja olivat tilavuusvirta sekä UV-lampun peitto.

### 4.4.1 Lämpötilariippuvuus

Otsonigeneraattorin UV-lamppu tuottaa 185 nm säteilyn lisäksi myös lämpöä. Siksi generaattorin lämpötila nousee ja hakeutuu tasapainolämpötilaan, kun se laitetaan



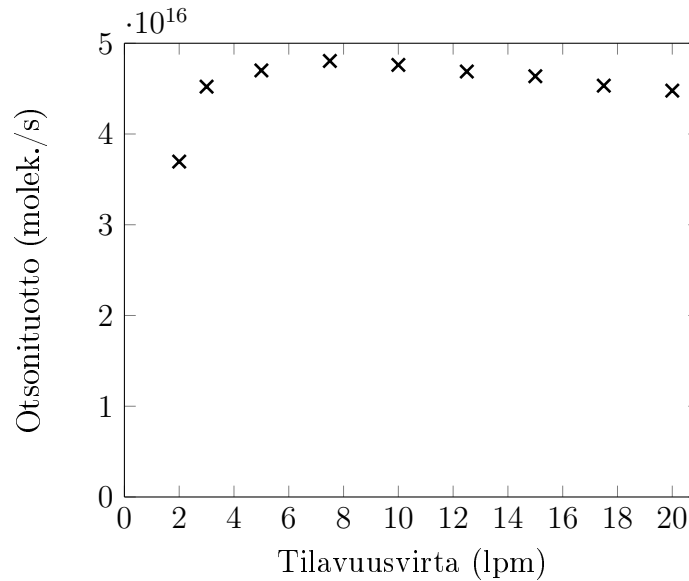
*Kuva 4.16 Otsontuottomittausten mittausjärjestely.*

päälle. Jos halutaan, että otsongeneraattorista ulos tulevan ilman otsonipitoisuus on vakaa, generaattoria täytyy pitää päällä niin kauan, että se saavuttaa tasapainolämpötilan.

Lämpötilariippuvuuden selvittämiseksi tutkittiin tapausta, jossa tilavuusvirta otsongeneraattorin läpi oli 3 lpm ja UV-lamppu oli täysin peittämätön. Tässä tapauksessa generaattorista ulos tulevan ilman otsonipitoisuus saavuttaa 90 % stabiilista pitoisuudesta 8 minuutin ja 33 sekunnin jälkeen. Tällöin generaattorin ulkopinnan lämpötila on saavuttanut 80 % tasapainolämpötilasta. Voimakkain otsonipitoisuuden nousu alkaa noin 2 minuuttia ja päättyy noin 3,5 minuuttia generaattorin päälle laittamisen jälkeen. Tämän jälkeen pitoisuus on saavuttanut 70 % stabiilista pitoisuudesta.

Otsonipitoisuuden hidas vakiintuminen voisi johtua myös analysaattorin pitkästä vasteajasta. Analysaattorin vasteaikaa tutkittiin sammuttamalla otsongeneraattori hetkeksi sen jälkeen, kun stabiili pitoisuus oli saavutettu. Mittauksissa havaittiin, että otsonipitoisuus laskee lähes välittömästi lähelle nollaa, kun lamppu sammuu, ja nousee nopeasti takaisin stabiiliin arvoon, kun lamppu laitetaan takaisin päälle. Koe osoittaa, että otsonianalysaattorin vasteaika on lyhyt ja että stabiili otsonipitoisuus saavutetaan nopeasti, kun generaattorin lämpötila on valmiiksi lähellä tasapainolämpötilaa.

Otsongeneraattorin tuotto siis riippuu voimakkaasti lämpötilasta ja huoneenlämpöisen generaattorin otsonituoton vakiintuminen kestää noin kymmenen minuuttia. Siksi on suositeltavaa, että mittauksissa otsongeneraattori pidetään päällä silloinkin, kun otsonia ei sekoiteta näytteeseen, jos generaattorin halutaan olevan heti käyttövalmis.



*Kuva 4.17 Otsonituoton riippuvuus tilavuusvirrasta.*

#### 4.4.2 Riippuvuus tilavuusvirrasta

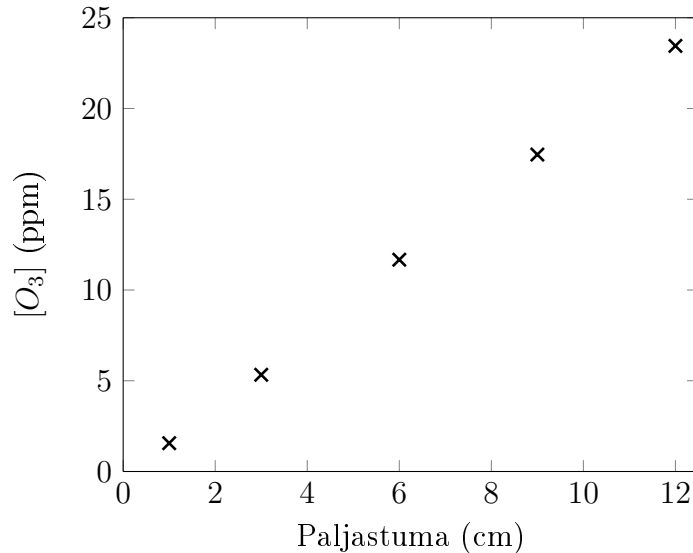
Kuvaan 4.17 on piirretty otsongeneraattorin otsonituotto tilavuusvirran funktiona. Otsonituotto on otsonipitoisuuden ja tilavuusvirran tulo, ja sen yksikkö on molekyyliä sekunnissa. Tässä mittauksessa generaattorin UV-valo oli täysin peittämätön. Kuvasta nähdään, että otsonituoton maksimi saavutetaan, kun tilavuusvirta on 7,5 lpm. Otsonituotto ei kuitenkaan riipu voimakkaasti tilavuusvirrasta silloin, kun tilavuusvirta on välillä 3 - 20 lpm. On siis yhdentekevää, johdetaanko generaattorin läpi ilmaa 10 lpm vai 5 lpm, johon myöhemmin sekoitetaan 5 lpm otsonitonta ilmaa: lopullinen pitoisuus on lähes yhtä suuri eli otsonipitoisuuden ja tilavuusvirran tulo on melkein vakio. Otsonipitoisuus on siis kääntäen verrannollinen generaattorin läpi kulkevaan tilavuusvirtaan.

#### 4.4.3 Riippuvuus UV-lampun paljastumasta

Kuvassa 4.18 on otsongeneraattorista tulevan ilman otsonipitoisuus UV-lampun paljastuman funktiona. Generaattorin läpi kulkeva tilavuusvirta on 5 lpm. Paljastuma 12 cm tarkoittaa, että UV-lamppu on täysin peittämätön, ja kun paljastuma on 0 cm, UV-lamppu on täysin peitetty.

Kuvasta nähdään, että otsonipitoisuus on suoraan verrannollinen UV-lampun paljastumaan. Sama verrannollisuus pätee myös muilla mitatuilla tilavuusvirroilla.





*Kuva 4.18 Otsonipitoisuuden riippuvuus UV-lampun paljastumasta.*

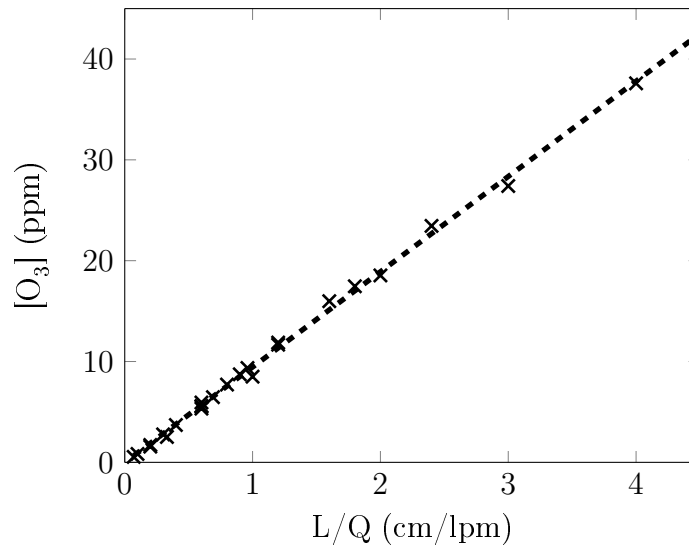
#### 4.4.4 Otsonigeneraattorin tuottolauseke

Edellä olevissa mittauksissa havaittiin, että otsonipitoisuus on kääntäen verrannollinen otsonigeneraattorin läpi kulkevaan tilavuusvirtaan ja suoraan verrannollinen UV-lampun paljastumaan. Generaattorista ulos tulevan ilman otsonipitoisuuden pitäisi siis olla suoraan verrannollinen paljastuman ja tilavuusvirran suhteeseen. Kuvaan 4.19 on piirretty mitattu otsonipitoisuus UV-lampun paljastuman ja tilavuusvirran suhteen funktiona. Mittauspisteet, joissa tilavuusvirta on pienempi kuin 3 lpm, on jätetty huomiotta.

Kuvasta nähdään, että mittaukset toteuttavat oletuksen lineaarisesta riippuvuudesta. Kuvaan on piirretty myös sovitesuora pienimmän neliösumman menetelmällä. Sovitesuoran y-akselin leikkauspisteeksi on määrätty x-akselin nollakohta. Tällä menetelmällä sovitettu suora toteuttaa yhtälön 4.6.

$$[O_3] = 9,45 \frac{\text{lpm} \times \text{ppm}}{\text{cm}} \times \frac{L}{Q}, \quad (4.6)$$

missä  $L$  on UV-lampun paljastuma senttimetreinä ja  $Q$  on tilavuusvirta yksikössä lpm. Lauseke pätee, kun tilavuusvirta on suurempi tai yhtäsuuri kuin 3 lpm. Tämän mittauksen jälkeen TSARin otsonigeneraattorin lamppu on vaihdettu, ja tämän lampun otsonituottoa kuvaa paremmin lauseke



**Kuva 4.19** Otsonigeneraattorin tuotto UV-lampun paljastuman ja tilavuusvirran suhteen funktiona. Katkoviiva on mittauspisteisiin sovitettu suora, joka toteuttaa yhtälön 4.6.

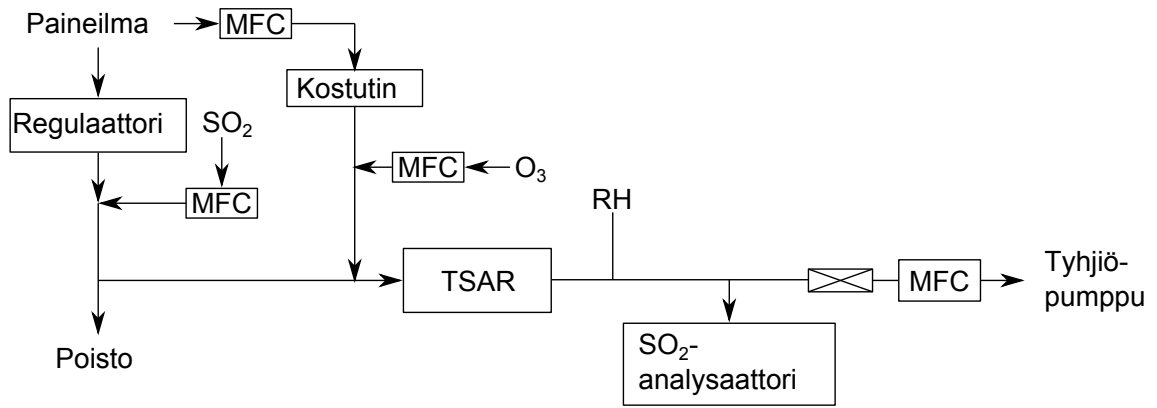
$$[O_3] = 11,92 \frac{\text{lpm} \times \text{ppm}}{\text{cm}} \times \frac{L}{Q}. \quad (4.7)$$

Otsonituotto voi muuttua lampun ikääntyessä, joten generaattorin karakterisointi täytyy tehdä aika ajoin, jos tuottolauseketta halutaan käyttää.

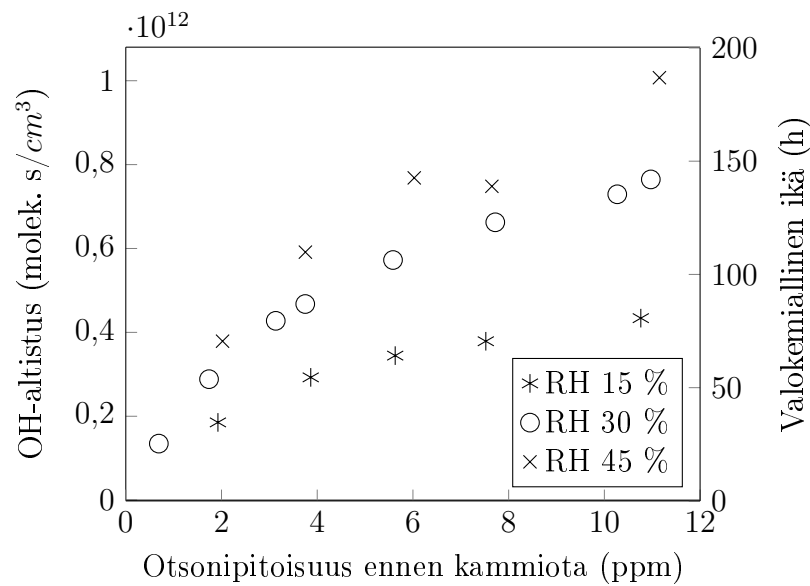
## 4.5 OH-altistus

TSARin hydroksyyli-radikaalialtistus määritettiin mittaamalla, kuinka suuri osuus kammioon syötetystä rikkidioksidista hapettuu. Mittaus tehtiin kuvan 4.20 mukaisesti.

Kammioon syötettiin rikkidioksidia sisältävää näyteilmaa, kostutettua ilmaa ja otsonia. Näyteilman osuus hapetuskammioon menevästä kokonaistilavuusvirrasta oli neljäsosa. Rikkidioksidipitoisuus, otsonipitoisuus ja suhteellinen kosteus mitattiin, minkä jälkeen kammion UV-valot laitettiin päälle, jotta kammioon muodostuisi hydroksyyli-radikaaleja. Rikkidioksidipitoisuus alkoi laskea ja tasaantui nopeasti stabiiliin arvoon. Myös otsonipitoisuuden muutos mitattiin. Kammion läpi kulkevan näytteen tilavuusvirta oli 5 lpm, ja poistoimu ei ollut käytössä. Absoluuttinen kosteus määrittää OH-radikaaleja muodostavan reaktion nopeuden, joten se on mielekkäämpi suure kuin suhteellinen kosteus. Absoluuttinen kosteus voidaan laskea, kun tiede-



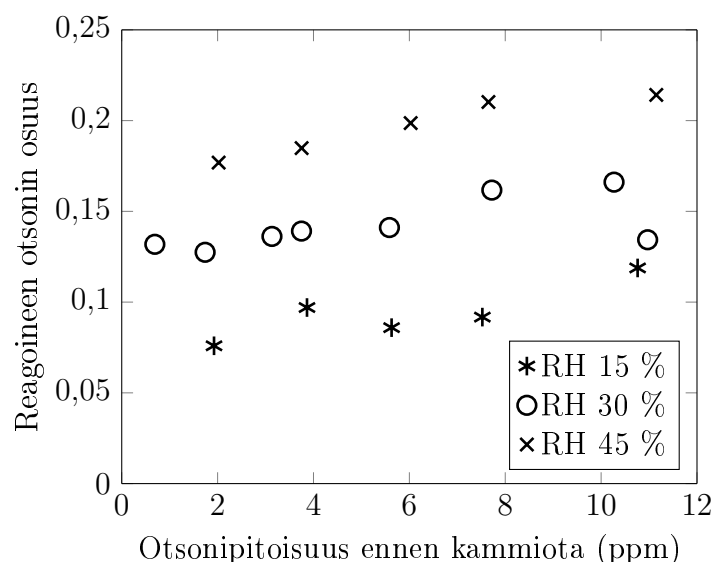
Kuva 4.20 OH-altistuksen määrittämisen mittausjärjestely.



Kuva 4.21 Valokemiallinen ikä ja OH-altistus otsonipitoisuuden funktiona.

tään suhteellinen kosteus ja lämpötila. Tässä mittauksessa lämpötila kosteusmittarin kohdalla oli noin 23,5 °C.

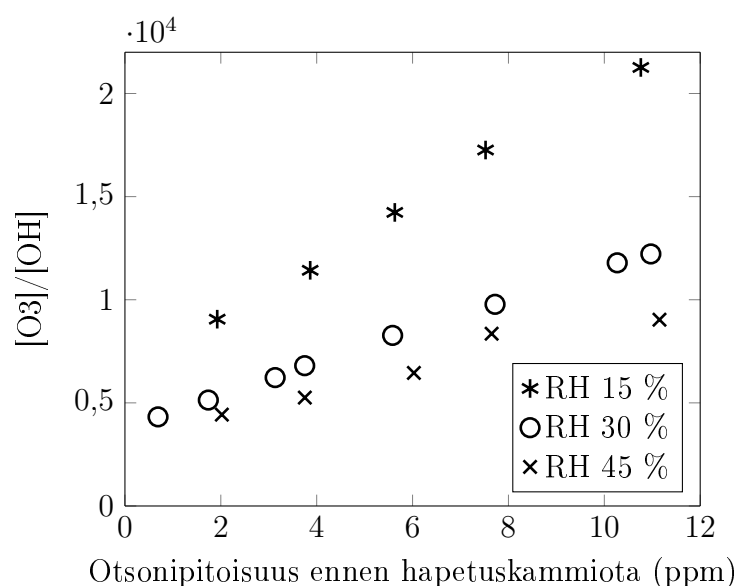
OH-altistus laskettiin kaavalla 3.6, ja tulokset on piirretty otsonipitoisuuden funktiona kuvaan 4.21. Kaavassa käytettiin reaktiovakiota  $9,62 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^3}{\text{molek.} \times \text{s}}$ . Laboratoriossa mitattu OH-altistus on kuitenkin vain yläraja todelliselle OH-altistukselle, koska hapetettavan näytteen OH-reaktiiviset yhdisteet pienentävät OH-altistusta, kuten aliluvussa 3.2 todettiin. Kuvaan 4.21 ei ole piirretty  $\text{SO}_2$ -pitoisuuden muutoksista johtuvaa keskihajontaa, koska se on jokaisessa mittauspisteessä pienempi tai saman kokoinen kuin piirrosmerkin koko.



**Kuva 4.22** Reagoineen otsonin osuus kammioon syötetystä otsonista.

Kuvasta 4.21 huomataan, että OH-altistus riippuu sekä kosteudesta että otsonipitoisuudesta. Tämä on odotettu tulos, koska sekä otsoni että vesi ovat lähtöaineita hydroksyyli-radikaaleja muodostavissa kemiallisissa reaktioissa. Suurimmillaan OH-altistus on, kun kammioon syötettävän näytteen otsonipitoisuus on noin 11 ppm ja suhteellinen kosteus 45 %. Tällöin OH-altistus vastaa noin 7,5 vuorokauden hapettumista ilmakehässä. Varsinkin suurilla otsonipitoisuuksilla altistus riippuu voimakkaasti näytteen kosteudesta: 11 ppm:n otsonipitoisuudella altistus lähes kaksinkertaistuu, kun suhteellinen kosteus nousee 15 prosentista 30 prosenttiin ja 45 % suhteellisella kosteudella altistus on 30 prosenttia suurempi kuin silloin, kun suhteellinen kosteus on 30 %. Kuvasta 4.21 havaitaan myös, että ero OH-altistuksessa 30 ja 45 prosentin suhteellisella kosteudella ei ole niin suuri kuin 15 ja 30 prosentin välillä.

Hapetuskammiossa reagoineen otsonin osuus on piirretty kuvaan 4.22 kammioon syötetyn näytteen otsonipitoisuuden funktiona. Reagoineen otsonin osuus riippuu näytteen kosteuspitoisuudesta, mutta vain vähän otsonipitoisuudesta. Kun suhteellinen kosteus on 15 %, noin 9 % otsonista reagoi, kun taas 45 % suhteellisella kosteudella noin 20 % otsonista reagoi. Havainto kertoo siitä, että reaktion 2.14 toteutuminen riippuu vesimolekyylien pitoisuudesta, kuten pitääkin. Reaktion 2.14 riippuvuus kosteudesta selittää myös sen, miksi OH-altistus on suurempi silloin, kun vesimolekyylien pitoisuus on suurempi.



**Kuva 4.23** Otsonin ja OH-radikaalien pitoisuuksien suhde otsonipitoisuuden funktiona.

Hapetuskammiossa oleva keskimääräinen hydroksyyli-radikaalipitoisuus voidaan laskea lausekkeella 3.3, kun tiedetään kammion viipymäaika ja OH-altistus. Jos oletetaan aliluvun 4.2 mittausten perusteella, että viipymäaika on 37 sekuntia, niin kammion OH-pitoisuus on mittauksissa välillä 130-1000 ppt, mikä on 400-3000-kertainen ilmakehän keskimääräiseen pitoisuuteen (0,35 ppt) verrattuna. Keskimääräinen otsonipitoisuus kammiossa on ilman UV-valoja mitatun ja UV-valot päällä mitatun pitoisuuksien keskiarvo. Otsonipitoisuus vaihteli välillä 0,65-9,8 ppm, mikä on 9-130-kertainen ilmakehän keskimääräiseen pitoisuuteen (75 ppb) verrattuna. Otsoni- ja OH-pitoisuuden suhde kammiossa on piirretty kuvaan 4.23.

Kuvasta 4.23 nähdään, että otsoni- ja OH-pitoisuuden suhde riippuu sekä otsonipitoisuudesta että näytteen kosteudesta. Kun suhteellinen kosteus on vakio, otsoni-OH-suhde on suoraan verrannollinen näytteen otsonipitoisuuteen. Suhteellisen kosteuden kasvattaminen pienentää suhdetta. Pienimmillään suhde on noin  $4 \times 10^3$  ja suurimmillaan  $2 \times 10^4$ . Ilmakehässä näiden hapettimien suhde on  $1 \times 10^5$ - $3 \times 10^5$  (Kang et al. 2007), joten TSARissa otsonin osuus hapettimista on liian pieni. Otsonin osuutta voitaisiin nostaa tehokkaammalla otsonigeneraattorilla.

OH-altistuksen mittausten perusteella TSARin suurin mahdollinen OH-altistus 45 % suhteellisella kosteudella on  $9,7 \times 10^{11} \frac{\text{molek.} \times \text{s}}{\text{cm}^3}$ , kun näyteilman osuus kokonaistilavuusvirrasta on neljäsosa. Tämä vastaa noin 7,5 vuorokauden hapettumista ilmakehässä. OH-altistusta voidaan kontrolloida helposti muuttamalla otsonigeneraat-

torin tuottoa. Tehokkaammalla otsonigeneraattorilla saavutettaisiin yhtä suuri OH-altistus pienemmällä näyteilman laimennuksella. Lisäksi hapetuskammion otsonin ja hydroksyyli-radikaalien suhde saataisiin lähemmäs ilmakehässä olevaa suhdetta.

## 4.6 Rikkihappohiukkasten tuotto

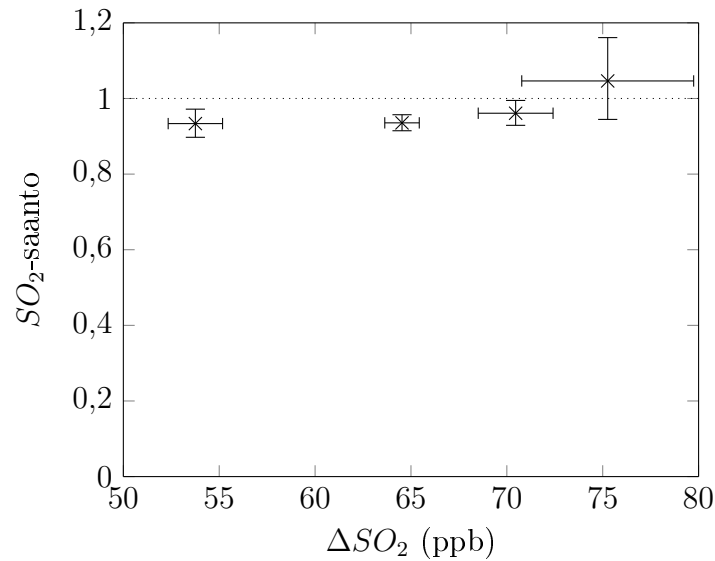
TSARin käyttökelpoisuutta sekundäärisen epäorgaanisen aerosolin tuottamisessa mitattiin OH-altistustutkimusten yhteydessä. OH-altistuskokeissa käytetty rikkidioksidi tuottaa hapettuessaan hiukkasmassaa aliluvussa 2.3 kuvatulla tavalla, joten saman ilmiön pitäisi tapahtua myös TSARin hapetuskammiossa. Mittaus toteutettiin lähes samalla mittausjärjestelyllä kuin aliluvussa 4.5. TSARin jälkeen näytelinjassossa oli ejektorilaimennin, jonka jälkeen laimennettua näytettä mittasivat SMPS ja otsonianalyysaattori. Rikkidioksidianalyysaattorin näytteenotto oli ennen ejektoria. Mittausten aikana suhteellinen kosteus TSARissa oli 14 - 20 %. Laimennuksen takia SMPS:n mittaaman näytteen suhteellinen kosteus oli kuitenkin pienempi, arviolta noin 6 %.

TSARissa muodostunut massa laskettiin SMPS:n mittaaman lukumääräjakauman kokonaistilavuuden perusteella. Muodostuneissa rikkihappohiukkasissa on sekä rikkihappoa että vettä, mikä täytyy ottaa huomioon, kun lasketaan pelkän rikkihapon massa. Rikkihapon massapitoisuus laskettiin samalla tavalla kuin Wong (2011), eli lausekkeella

$$m = W_{H_2SO_4} V_{hiukkaset} \rho_{H_2SO_4, H_2O}, \quad (4.8)$$

missä  $W_{H_2SO_4}$  on rikkihapon massaosuus vesi-rikkihappoliuoksessa,  $V_{hiukkaset}$  on hiukkasten kokonaistilavuuspitoisuus ja  $\rho_{H_2SO_4, H_2O}$  on vesi-rikkihappoliuoksen tiheys. Tiheys ja massaosuus riippuvat suhteellisesta kosteudesta, ja arvot on haettu lähteestä Seinfeld ja Pandis (1998). Laskennassa käytettiin suhteellisen kosteuden arvona 6 %. Mitatusta tilavuuspitoisuudesta on vähennetty hapetuskammion taustapitoisuuden aiheuttama tilavuuspitoisuus, joka oli alle 1 % kokonaistilavuuspitoisuudesta. Taustapitoisuudella tarkoitetaan niitä hiukkasia, jotka syntyvät hapetuskammiossa silloin, kun kammioon syötetään pelkkää otsonia ja paineilmaa UV-valojen ollessa päällä.

Teoreettinen rikkidioksidin hapettumisesta syntynyt massapitoisuus saadaan, kun



**Kuva 4.24** Rikkihappohiukkasten saanto rikkidioksidipitoisuuden muutoksen funktiona.

mitataan hapettumisessa tapahtunut rikkidioksidipitoisuuden muutos. Yhdestä moolista rikkidioksidia pitäisi syntyä yksi mooli rikkihappoa, ja rikkihapon moolimassan avulla saadaan laskettua, miten paljon massaa pitäisi muodostua.

Kuvaan 4.24 on piirretty rikkihapposaanto rikkidioksidipitoisuuden muutoksen funktiona. Saannolla tarkoitetaan mitatun massapitoisuuden ja teoreettisen massapitoisuuden suhdetta. Suhteen tulisi olla lähes yksi, ja tätä pienempi suhde tarkoittaa, että osa muodostuneesta rikkihaposta deponoituu hapetuskammion seinämiin. (Wong 2011) Kuvaan 4.24 on lisäksi piirretty rikkidioksidimittauksen keskihajonnat x-akselin suuntaisesti, ja y-akselin suuntaiset virherajat, jotka johtuvat rikkidioksidimittauksen ja SMPS-mittauksen keskihajonnoista.

TSAR tuottaa rikkihappomittausten perusteella sekundääristä epäorgaanista hiukasmassaa rikkidioksidista, ja massa on lähes yhtä suuri kuin teoreettinen massa. Teoreettisen massan laskemiseen liittyy kuitenkin epävarmuutta, koska SMPS:n mitaamaan näytteen suhteellista kosteutta ei mitattu, eikä ole varmaa, ehtiikö rikkihappovesiliuos saavuttaa tasapainoasemaa laimennuksessa tapahtuvan suhteellisen kosteuden muutoksen jälkeen. Joka tapauksessa mittaus osoittaa, että rikkidioksidi hapettuu rikkihapoksi TSARissa kuten pitääkin ja että rikkihapon seinämähäviöt TSARissa ovat pieniä. Mitattu rikkihapposaanto on samaa luokkaa kuin TPOT-kammion toisessa versiossa (Wong 2011).

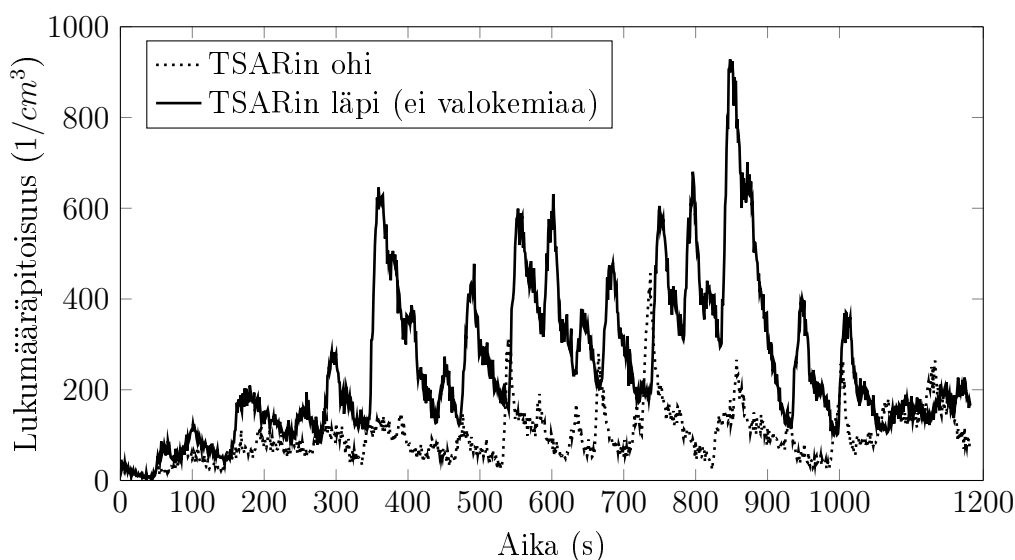
## 4.7 TSARin käyttö pakokaasumittauksissa

Sekä diesel- että bensiinikäyttöisten ajoneuvojen pakokaasupäästöt sisältävät prekursorikaasuja, jotka voivat muodostaa SOAa (Robinson et al. 2007; Weitkamp et al. 2007; Nordin et al. 2013; Platt et al. 2013). TSARin kehittämisessä on pyritty siihen, että kammion avulla voidaan mitata erilaisten moottorien pakokaasun sekundäärisen aerosolin muodostumispotentialiaa. Kammion lyhyen viipymäajan ja laminaarisen virtauksen takia vasteaika on melko nopea, eikä kammiossa tapahdu sekoittumista. Siksi TSARin avulla voidaan tutkia ajoneuvopäästöjen sekundäärisen aerosolin muodostumista myös muuttuvissa ajo-olosuhteissa. Tällaista mittauksia ei aiemmin ole tehty läpivirtauskammion avulla. Keller ja Burtscher (2012) ovat tosin mitanneet sekundäärisen aerosolimassan muodostumista MSC-kammion nopealla aikaresoluutiolla, mutta tällöin päästölähteenä oli puunpoltto eikä auton moottori. Tkacik et al. (2014) taas mittasivat pakokaasupäästöjen sekundäärisen aerosolimassan muodostumispotentialiaa PAM-kammion avulla, mutta kyseessä ei ollut nopean vasteajan mittaus yksittäisestä autosta, vaan kokeessa mitattiin moottoritunnelissa olevaa ilmaa ja sen potentialista sekundääristä aerosolimassaa. Pakokaasun mittaaminen suoraan auton pakoputkesta poikkeaa paljon niistä mittauksista, joita läpivirtauskammion avulla on aiemmin tehty, joten seuraavaksi tarkastellaan tällaisen mittauksen erityispiirteitä.

Pakokaasu pitää aina laimentaa ennen sen syöttämistä TSARiin, koska pakokaasun korkeat hiilimonoksidipitoisuudet ja mahdolliset muut OH-reaktiiviset yhdisteet pienentävät OH-altistuksen muuten merkityksettömän pieneksi. Lisäksi moottorien pakokaasupäästöt sisältävät suuria määriä typpimonoksidia, joka reagoi nopeasti otsonin kanssa muodostaen typpidioksidia reaktion 2.12 mukaisesti. Jos näytteen NO-pitoisuus on yhtä suuri kuin otsonipitoisuus, käytännössä kaikki otsoni reagoi jo TSARin viipymäaikaputkessa ennen hapetuskammioon saapumista. Tällöin kammiossa ei ole otsonia eikä siellä synny OH-radikaaleja otsonin fotolyysin kautta. Näytettä laimentamalla ja otsonintuottoa säätämällä täytyy päästä sellaiseen tasapainoon, jossa kaikki typpimonoksidi reagoi otsonin kanssa ja silti otsonia riittää vielä OH-radikaalituotantoon.

Pakokaasupäästöjen sekundäärisen aerosolin muodostumispotentialiaalin mittaaminen TSARilla muuttuvissa ajo-olosuhteissa ei ole täysin yksiselitteistä. Eri ajotilanteissa pakokaasun OH-reaktiivisten yhdisteiden pitoisuudet voivat muuttua, jolloin myös kammion OH-altistus muuttuu. Samoin NO-pitoisuus voi olla erilainen eri ajotilanteissa, mikä vaikuttaa otsonipitoisuuteen ja siten myös OH-altistukseen. Siksi eri





**Kuva 4.25** NEDC-syklin lukumääräpitoisuus kahdella eri mittausjärjestelyllä.

ajotilanteissa mitattu erilainen sekundäärisen aerosolin muodostumispotentiaali voi johtua ainakin osittain erilaisesta OH-altistuksesta. Muuttuvissa ajo-olosuhteissa pitäisi jatkuvasti mitata OH-altistuksen merkkiaineen, esimerkiksi hiilimonoksidin, pitoisuus ennen kammiota ja kammion jälkeen, jotta OH-altistus voidaan määrittää jokaiselle ajotilanteelle. Myös pelkän otsonin mittaaminen kammion jälkeen kannattaa, koska kun hapetuskammion otsonipitoisuus ja suhteellinen kosteus tiedetään, voidaan aliluvun 4.5 mittausten perusteella määrittää OH-altistuksen yläraja.

Bensiinikäyttöisen auton päästöjen sekundäärisen aerosolin muodostumisen potentiaalia on mitattu TSARilla. EURO 5 -luokan autossa oli suoraruiskutustekniikalla toimiva moottori. Autolla ajettiin NEDC-sykliä dynamometrillä, ja pakokaasupäästöt mitattiin kolmella eri tavalla: ensin TSARin ohi, sitten TSARin läpi ilman otsonia ja UV-valoja ja lopuksi TSARin läpi otsonisyötöllä ja hapetuskammion UV-valot päällä. Kahta ensimmäistä mittausta vertailemalla nähdään, miten paljon kammio aiheuttaa viivettä ja näytteen sekoittumista. Viimeisen mittauksen perusteella voidaan päätellä, pystyykö TSAR tuottamaan sekundääristä hiukkasmassaa ajoneuvopäästöistä. Lisäksi nähdään, onko sekundäärisen hiukkasmassan muodostumispotentiaali erilainen eri ajotilanteissa.

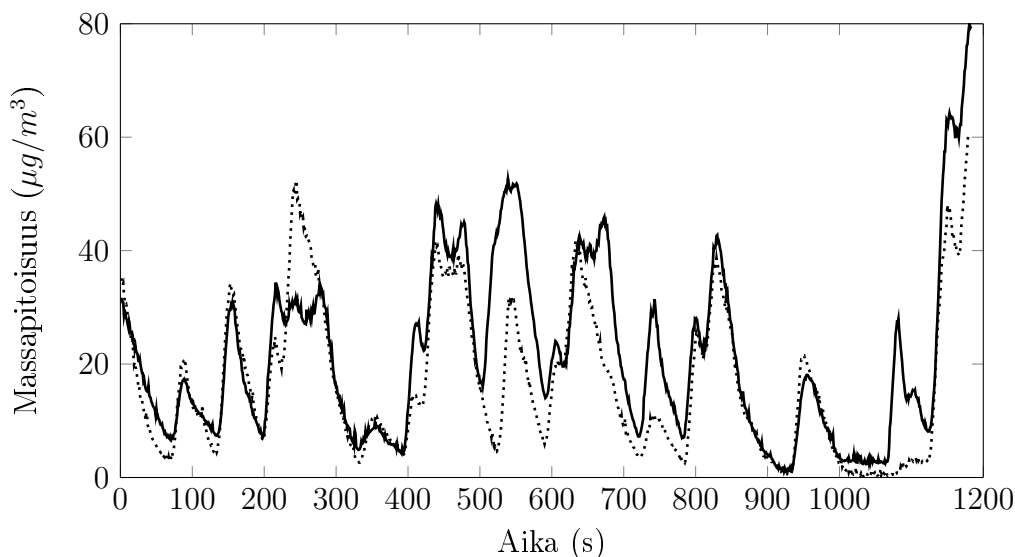
Kuvaan 4.25 on piirretty CPC:llä mitattu hiukkaspitoisuus NEDC-syklissä kahdella eri mittausjärjestelyllä, joista toisessa näyte on kulkenut TSARin ohi ja toisessa TSARin läpi siten, että UV-valot ja otsonisyöttö ovat olleet pois päältä. Kuvan

pitoisuuden arvot ovat CPC:n mittaamia lukumääräpitoisuuksia laimennusten jälkeen, joten ne eivät vastaa pakokaasupäästön todellisia pitoisuuksia.

Kuvasta 4.25 havaitaan, että TSARin kautta mitattu pitoisuus noudattaa samoja trendejä kuin TSARin ohi mitattu pitoisuus, mutta pitoisuus on korkeampi TSARin kautta mitatussa näytteessä. Ero pitoisuudessa voi johtua siitä, että TSARin ohi tehty mittaus on toteutettu siten, että sondi on siirretty ottamaan näytettä juuri hapetuskammion alkupäästä. Aliluvussa 4.2 kuitenkin havaittiin, että tällainen mitaustapa ei ole hyvä, koska se aiheuttaa epämääräisen viipymäaikajakauman, mikä voi vaikuttaa myös hiukkaspitoisuuksiin. Toinen syy hiukkaspitoisuuksien eroihin voi olla se, että mittaukset on tehty kahdella eri ajokerralla. Vaikka molemmilla ajokerroilla on ajettu sama NEDC-sykli, eri ajokerroilla mitatut päästöt voivat erota toisistaan. TSARin kautta mitatun näytteen hiukkaspitoisuuspiikit erottuvat kuitenkin selkeästi toisistaan ja vastaavat piikit löytyvät myös TSARin ohi mitatusta näytteestä. Nämä havainnot ja kappaleen 4.2 tulokset kertovat siitä, että merkittävää sekoittumista kammiossa ei tapahdu ja vaste on melko nopea. Molemmat ominaisuudet ovat tärkeitä, kun mitataan päästöjä muuttuvissa ajo-olosuhteissa.

Kun pakokaasupäästöt johdettiin TSARin läpi siten, että UV-valot ja otsoninsyöttö olivat päällä, sekundääristä hiukkasmassaa muodostui huomattavasti. Kuvassa 4.26 on EEPsillä mitattu hiukkasmassapitoisuus ajan funktiona kahdessa eri ajosuoritteessa. Toisessa näyte johdetaan TSARiin sellaisenaan ja toisessa mittauksessa näytelinjastoon on asennettu nanohiukkassuodatin ennen TSARia. Suodattimen pitäisi vaikuttaa lähinnä vain lukumääräpitoisuuteen, eikä niinkään massaan, joten nämä kaksi ajosuoritetta ovat massan suhteen vertailukelpoisia. Kuvan 4.26 massapitoisuus on laimennetun näytteen massapitoisuus, josta on vähennetty hapetuskammion taustapitoisuudesta aiheutuva massa. Pelkkää primäärimassaa ei ole piirretty kuvaan, koska sen määrä on mitätön kokonaisuusmassapitoisuuteen verrattuna, noin 0-2  $\mu\text{g}$  kuvan 4.26 skaalalla. Massapitoisuus on laskettu EEPsin mittaaman tilavuuspitoisuuden perusteella olettamalla, että hiukkasten tiheys on  $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

Kuvasta 4.26 nähdään, että TSARista ulos tulevan näytteen hiukkasmassa ajan funktiona on molemmissa ajosuoritteissa lähes yhtä suuri, joten vaihtelu massan suuruudessa ei ole sattumanvaraista, vaan johtuu ajo-olosuhteiden muutoksista. Tämän mittauksen perusteella ei voi kuitenkaan päätellä, johtuvatko muutokset hiukkasmassapitoisuudessa OH-altistuksen muutoksesta ajosuoritteen aikana vai pakokaasussa olevien prekursorikaasujen pitoisuuksien muutoksesta ajosuoritteen aika-

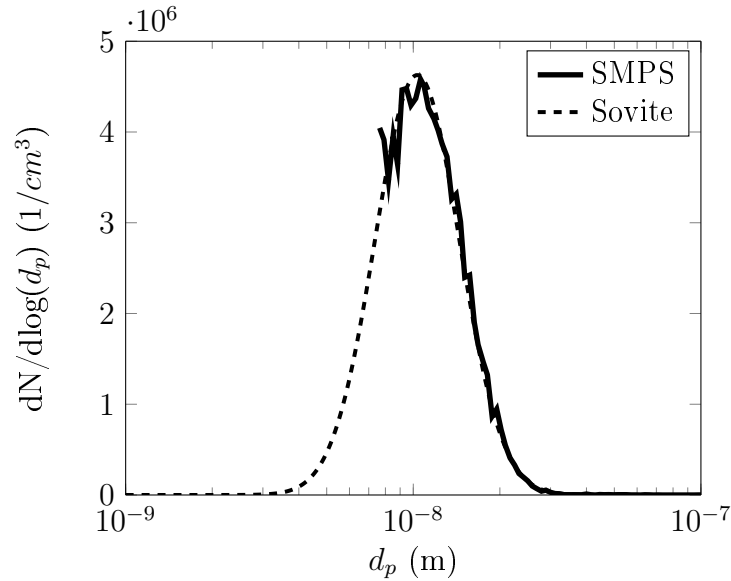


**Kuva 4.26** NEDC-syklin massapitoisuus kahdessa ajosuoritteessa, kun näyte on hapetettu TSARissa.

na. OH-altistus muuttuu ajon aikana, kun NO-pitoisuus muuttuu, mutta myös esimerkiksi mahdollisina prekursoreina toimivien hiilivetyjen pitoisuudet muuttuvat NEDC-syklin aikana (Platt et al. 2013).

TSARissa tuotetun sekundäärisen aerosolin kokonaismassapitoisuus NEDC-syklissä on noin 26-35 kertaa suurempi kuin primääriaerosolin kokonaismassapitoisuus. Platt et al. (2013) ovat myös tutkineet EURO 5 -luokan auton bensiinimoottorin päästöjen sekundäärisen aerosolin muodostumispotentiaalia. Tutkimuksessa ajettiin autolla NEDC-sykli, jonka aikana auton pakokaasut johdettiin laimennettuna  $12\text{ m}^3$  smog-kammioon. Aerosolia hapetettiin noin neljän tunnin ajan, jolloin OH-altistus lopussa vastasi noin kahdeksan tunnin hapetusta ilmakehän olosuhteissa. Kokeessa havaittiin, että sekundäärisen aerosolin massa oli 9-15 kertaa suurempi kuin primääriaerosolin massa. Smog-kammiossa ja TSARissa määritetty sekundäärisen aerosolin muodostumispotentiaali on siis samaa luokkaa, mutta TSARissa sekundäärisen aerosolimassan suhde primääriseen on suurempi. Ero voi johtua esimerkiksi OH-altistuksen eroista tai siitä, että mittauksissa on käytetty eri autoja.

Yhteenvedona voidaan todeta, että TSAR soveltuu sekundäärisen aerosolimassan muodostumispotentiaalin mittaamiseen muuttuvissa ajo-olosuhteissa, koska ajotilanteen muutokset selkeästi vaikuttavat sekundäärisen aerosolimassan määrään ja koska koko ajosuoritteen sekundäärisen massapitoisuuden suhde primääriseen on



**Kuva 4.27** TSARin taustahiukkasten lukumääräjakauma.

lähellä smog-kammiolla mitattua suhdetta. TSARin käyttökelpoisuutta pakokaasumittauksissa voidaan kuitenkin parantaa. Useissa pakokaasumittauksissa on havaittu, että TSARin otsonigeneraattorin tuotto ei ole riittävän suuri, koska pakokaasun korkeat typpimonoksidipitoisuudet poistavat suuren osan otsonista. Siksi TSARiin tarvitaan tehokkaampi otsonigeneraattori pakokaasumittauksia varten.

## 4.8 Ongelmat ja kehitys

Tämän luvun mittausten perusteella TSAR täyttää melko hyvin sille asetetut tavoitteet. Virtaus on lähes laminaarinen, hiukkahäviöt ovat pieniä, ja OH-altistusta voidaan säätää välillä  $0-9,7 \times 10^{11} \frac{\text{molek} \times \text{s}}{\text{cm}^3}$ , kun OH-reaktiivisten yhdisteiden pitoisuus näytteessä on pieni. TSARissa on kuitenkin joitakin ongelmia ja kehityskohteita.

Suurin ongelma TSARin käytössä on taustapitoisuus. Kun hapetuskammiota syötetään kostutettua paineilmaa ja otsonia UV-valojen ollessa päällä, kammiosta muodostuu suuri määrä hiukkasia. Esimerkiksi ennen aliluvun 4.6 rikkihappohiukkasten muodostumiskokeita mitattiin kuvassa 4.27 näkyvä taustahiukkaskajakauma. Jakautuma on SMPS:n kokoalueen alarajalla, joten kuvaan on piirretty myös sovite, josta voidaan laskea hiukkasten kokonaismäärä. Sovitejakauman lukumäärämediaanihalkaisija on 10 nm ja kokonaislukumääräpitoisuus  $1,7 \times 10^6 \frac{1}{\text{cm}^3}$ . Taustahiukkasten tuottama massapitoisuus on mitatussa jakaumassa  $1,7 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ , ja aiemmissa mittauksis-

sa se on ollut suurempikin. Taustapitoisuus aiheuttaa ongelmia tulosten tulkinnassa, etenkin jos taustapitoisuuden suhteellinen osuus näyteilmasta muodostuneesta sekundäärisestä massasta on suuri.

Taustahiukkaset voivat muodostua paineilman kaasufaasissa olevien epäpuhtauksien, kuten hiilivetyjen, hapetuksen yhteydessä tai hapetuskammion seinämille mahdollisesti kertyneiden yhdisteiden irrotessa seinämiltä ja niiden hapettuessa. Taustahiukkasten syntymekanismeja ei ole vielä selvitetty, mutta TSARiin tulevan näytteen laimentamiseen käytettävän paineilman tulisi olla mahdollisimman puhdasta, esimerkiksi aktiivihilisuodattimella suodatettua. Jos taustahiukkaset muodostuvat hapetuskammion seinämille kertyneistä yhdisteistä, kammio tulee puhdistaa huolellisesti aina ennen mittauksia.

TSARin hapetuskammion hiukcashäviöt ovat pieniä. Ortega et al. (2013) kuitenkin raportoivat, että varattujen hiukkasten häviöt kvartsilasiseinämäisessä PAM-kammiossa ovat todella suuria. Tämän työn hiukcashäviömittauksissa hiukkaset valittiin DMA:lla, joten ne ovat kerran varattuja. Ortega et al. havainnon takia TSARin hiukcashäviöt tulee mitata myös sellaisille hiukkasille, joiden varausluku on huomattavasti suurempi.

Aliluvussa 4.2 osoitettiin, että virtaus TSARin hapetuskammiossa on lähes täysin laminaarinen, kun UV-valot ovat pois päältä. UV-valojen lämmöntuotto vaikuttaa virtaukseen siten, että viipymäaikajakauma levenee, eikä vastaa enää yhtä hyvin laminaarisen virtauksen viipymäaikajakaumaa. Tästä syystä hapetuskammion ympäristöä tulisi jäähdyttää esimerkiksi asentamalla TSARin kotelointiin tuulettimia.

Vaikka OH-altistuskokeissa saavutettiin jopa 7,5 vuorokautta ilmakehässä vastaava OH-altistus, pakokaasupäästämittauksissa tällaisiin lukemiin ei päästä. Syynä on moottorien typpimonoksidipäästöt, jotka poistavat osan näytteeseen lisätystä otsonista. Jotta myös pakokaasupäästämittauksissa saavutettaisiin korkea OH-altistus, TSARin nykyinen otsonigeneraattori tulee korvata tehokkaammalla. Tehokkaampi generaattori takaa myös sen, että OH-altistus on korkea myös silloin, kun näyte sisältää suuria määriä OH-reaktiivisia yhdisteitä. Vaikka suurella määrällä otsonia saadaankin muutettua typpimonoksidi typpidioksidiksi, myös suuret typpidioksidipitoisuudet hapetuskammiossa voivat vaikuttaa OH-altistukseen. Typen oksidien ja hapettimien välillä on useita reaktiosyklejä, joiden yhteisvaikutus hapetuskammiossa tulisi selvittää esimerkiksi mittaamalla OH-altistus useilla eri pitoisuuksilla typen oksideja (Seinfeld ja Pandis 1998).

TSARille täytyy kehittää OH-altistuksen mittausmenetelmä, koska OH-reaktiivisten yhdisteiden määrä näytteessä on usein tuntematon ja saattaa vaikuttaa voimakkaastikin OH-altistukseen. Pakokaasupäästöjä mitattaessa hiilimonoksidi toimii OH-altistuksen merkkiaineena, kunhan näytettä ei laimenneta liikaa. Muissa tilanteissa näytteeseen täytyy altistusmittausta varten lisätä merkkiainetta - joko hiilimonoksidia tai rikkidioksidia. Mittauksissa voisi aina olla mukana pieni kaasupullo, joka sisältäisi pienen pitoisuuden merkkiainetta esimerkiksi typpeen seostettuna. Kaasupullo kytketään massavirtasäätimen kautta näytelinjaan, ja OH-altistus mitataan sekoittamalla massavirtasäätimen avulla näytteeseen merkkiainetta. Kun mitataan sekundäärinen aerosolimassan muodostumista, massavirtasäädin on suljettu, mutta OH-altistus mitataan aina, kun merkittäviä muutoksia näytteessä tai mittausjärjestelyissä tapahtuu.

Luvun 4.5 OH-altistusmittauksissa havaittiin, että TSARin hapetuskammiossa otsonipitoisuuden ja hydroksyyliiradikaalipitoisuuden suhde on pienempi kuin ilmakehässä. Suhde kasvaa, jos käytetään tehokkaampaa otsonigeneraattoria, mutta tällöin myös OH-altistus kasvaa. Jos otsonipitoisuutta kasvatetaan ja OH-altistus halutaan pitää pienenä, toinen UV-lampuista pitää sammuttaa. Tällä hetkellä molemmat UV-lamput ovat kuitenkin saman kytkimen takana.

## 5. YHTEENVETO

Kirjallisuusselvityksen perusteella läpivirtauskammioiden avulla voidaan nopeutusti simuloida ilmakehän hapetusprosesseja ja niistä aiheutuvaa hiukkasmassan muodostumista. Vaikka olosuhteet läpivirtauskammioissa eroavat UV-säteilyn ja hapettimien suuren pitoisuuden takia ilmakehän olosuhteista, monet hapettuneen aerosolin ominaisuuksista vastaavat ilmakehässä hapettuneen aerosolin ominaisuuksia. Tämän takia läpivirtauskammio on käyttökelpoinen työkalu eri päästölähteiden potentiaalisen sekundäärisen hiukkasmassan tutkimiseen.

Joissakin läpivirtauskammioissa on ongelmana näytteen sekoittuminen kammion sisällä ja suuret hiukkashäviöt. Toisissa läpivirtauskammioissa näitä ominaisuuksia ei ole karakterisoitu. Tässä työssä on esitelty Tampereen teknillisen yliopiston aerosolilaboratoriossa rakennettu läpivirtauskammio TSAR, jonka tavoitteina oli laminaarinen sekoittumaton virtaus ja pienet hiukkashäviöt.

Työssä tehtyjen mittausten perusteella TSARiin syötetty näyte virtaa hapetuskammion läpi laminaarisesti, mikä helpottaa tulosten tulkintaa. Laminaarisen virtauksen takia näytteen OH-altistus TSARissa on melko yksikäsitteinen. Virtauksen laminaarisuus kuitenkin heikkenee, kun TSARin UV-lamput ovat päällä. UV-lamput lämmittävät hapetuskammion ulkopintaa, mikä aiheuttaa konvektiota kammion sisällä.

TSARin hiukkashäviöt mitattiin hopea- ja DOS-hiukkasilla. Hiukkashäviöt ovat pieniä ja noudattavat diffuusiohäviöteoriaa. Matalan kyllästymishöyrnpaineen omaavien kaasujen seinämähäviöitä TSARissa ei mitattu.

TSARin otsonipitoisuutta pystytään kontrolloimaan ja otsonipitoisuuden sekä näytteen kosteuspitoisuuden perusteella voidaan säätää näytteen OH-altistusta. OH-altistuksen perusteella voidaan määrittää näytteen valokemiallinen ikä. Valokemiallinen ikä kertoo, missä ajassa TSARissa hapetettu näyte altistuisi OH-radikaaleille ilmakehässä yhtä paljon kuin TSARissa. TSARissa saavutetaan nykyisellä otsonige-

neraattorilla maksimissaan noin viikon valokemiallinen ikä, eli TSARin avulla voidaan simuloida hapetusta, joka tapahtuu ilmakehässä viikon aikana.

TSARissa tapahtuvaa sekundäärisen hiukkasmassan muodostumista tutkittiin hapettamalla rikkidioksidiä rikkihapoksi. Muodostunut massa vastasi hyvin teoreettisesti laskettua massaa, mikä osoittaa, että hapetusprosessi TSARissa on samanlainen kuin rikkidioksidin hapetusprosessi ilmakehässä. Lisäksi tulos osoittaa, että rikkihapon seinämähäviöt TSARissa ovat pienet.

Tässä työssä tutkittiin myös auton pakokaasujen potentiaalista sekundääristä hiukkasmassaa muuttuvissa ajo-olosuhteissa. Sekundääristä hiukkasmassaa muodostui merkittävästi, ja massan määrä riippui selkeästi ajotilanteesta. TSARin laminaarinen, sekoittumaton virtaus ja nopea vasteaika mahdollistavat potentiaalisen sekundäärisen hiukkasmassan mittaamisen myös nopeasti muuttuvissa olosuhteissa. Aiemmillä läpivirtauskammioilla ei ole tutkittu sekundäärisen hiukkasmassan muodostumista näin nopeasti muuttuvissa päästölähteissä.

TSARissa on myös kehityskohteita. Hapetuskammiossa muodostuu hiukkasia myös silloin, kun kammioon ei syötetä näytettä. Tämä taustapitoisuus vaikeuttaa tulosten tulkintaa, joten hiukkasten syntymekanismi täytyy selvittää ja niiden määrä minimoida. Lisäksi TSARin virtauksen laminaarisuus heikentyy, kun UV-lamput lämmittävät hapetuskammion pintaa. Siksi kammion kotelointiin täytyy lisätä esimerkiksi tuuletin, joka jäähdyttää hapetuskammion pintaa. Erityisesti pakokaasumittauksissa näytteen sisältämät yhdisteet voivat pienentää TSARin OH-altistusta. Esimerkiksi typpimonoksidi reagoi otsonin kanssa, jolloin otsonipitoisuus kammiossa pienenee, jolloin myös OH-altistus pienenee. Tämän takia TSARin otsonintuottoa pitää kasvattaa.



## LÄHTEET

- Barmet, P., J. Dommen, P. F. DeCarlo, T. Tritscher, a. P. Praplan, S. M. Platt, a. S. H. Prévôt, N. M. Donahue ja U. Baltensperger (2012). “OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber”. *Atmospheric Measurement Techniques* 5.3, s. 647–656.
- Beelen, Rob et al. (2014). “Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project.” *Lancet* 383.9919, s. 785–95.
- Bertram, Allan K, Andrey V Ivanov, Martin Hunter, Luisa T. Molina ja Mario J Molina (2001). “The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest”. *Journal of Physical Chemistry A* 105.41, s. 9415–9421.
- Brockmann, John E. (2011). “Aerosol Transport in Sampling Lines and Inlets”. Teoksessa: *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Applications*. Toim. Pramod Kulkarni ja Paul A. Baron. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Bruns, E. a., I. El Haddad, a. Keller, F. Klein, N. K. Kumar, S. M. Pieber, J. C. Corbin, J. G. Slowik, W. H. Brune, U. Baltensperger ja a. S. H. Prévôt (2015). “Inter-comparison of laboratory smog chamber and flow reactor systems on organic aerosol yield and composition”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 8.1, s. 309–352.
- Cappa, C. D. ja K. R. Wilson (2012). “Multi-generation gas-phase oxidation, equilibrium partitioning, and the formation and evolution of secondary organic aerosol”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.20, s. 9505–9528.
- Chen, S., W. H. Brune, A. T. Lambe, P. Davidovits ja T. B. Onasch (2013). “Modeling organic aerosol from the oxidation of  $\alpha$ -pinene in a Potential Aerosol Mass (PAM) chamber”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.9, s. 5017–5031.
- Cheng, Yung-Sung (2011). “Condensation Particle Counters”. Teoksessa: *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Applications*. Toim. Pramod Kulkarni ja Paul A. Baron. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Chhabra, P. S., a. T. Lambe, M. R. Canagaratna, H. Stark, J. T. Jayne, T. B. Onasch, P. Davidovits, J. R. Kimmel ja D. R. Worsnop (2015). “Application of high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry measurements to estimate volatility distributions of  $\alpha$ -pinene and naphthalene oxidation products”. *Atmospheric Measurement Techniques* 8.1, s. 1–18.

- Claeys, Magda, Bim Graham, Gyorgy Vas, Wu Wang, Reinhilde Vermeylen, Vlada Pashynska, Jan Cafmeyer, Pascal Guyon, Meinrat O Andreae, Paulo Artaxo ja Willy Maenhaut (2004). "Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene." *Science (New York, N.Y.)* 303.5661, s. 1173–6.
- Dekati (2015). *Dekati Diluter*. URL: <http://www.dekati.com/products/Aerosol%20Sample%20Conditioning/Dekati%C2%AE%20Diluter>.
- Dhaniyala, Suresh, Martin Fierz, Jorma Keskinen ja Marko Marjamäki (2011). "Instruments Based on Electrical Detection of Aerosols". Teoksessa: *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Applications*. Toim. Pramod Kulkarni ja Paul A. Baron. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Donahue, N. M., A. L. Robinson, C O Stanier ja S N Pandis (2006). "Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics". *Environmental Science and Technology* 40.8, s. 2635–2643.
- Donahue, Neil M., Allen L. Robinson ja Spyros N. Pandis (2009). "Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol". *Atmospheric Environment* 43.1, s. 94–106.
- Ensberg, J. J., P. L. Hayes, J. L. Jimenez, J. B. Gilman, W. C. Kuster, J. a. de Gouw, J. S. Holloway, T. D. Gordon, S. Jathar, a. L. Robinson ja J. H. Seinfeld (2014). "Emission factor ratios, SOA mass yields, and the impact of vehicular emissions on SOA formation". *Atmospheric Chemistry and Physics* 14.5, s. 2383–2397.
- Ervens, B., B. J. Turpin ja R. J. Weber (2011). "Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.21, s. 11069–11102.
- Esteve, Williams, Helene Budzinski ja Eric Villenave (2004). "Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO<sub>2</sub> and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 μm calibrated graphite particles". *Atmospheric Environment* 38.35, s. 6063–6072.
- Ezell, Michael J., Stanley N. Johnson, Yong Yu, Véronique Perraud, Emily a. Bruns, M. Lizabeth Alexander, Alla Zelenyuk, Donald Dabdub ja Barbara J. Finlayson-Pitts (2010). "A New Aerosol Flow System for Photochemical and Thermal Studies of Tropospheric Aerosols". *Aerosol Science and Technology* 44.5, s. 329–338.
- Faloon, Ian C., David Tan, Robert L. Lesher, Nathan L. Hazen, Christopher L. Frame, James B. Simpas, Hartwig Harder, Monica Martinez, Piero Di Carlo, Xinrong Ren ja William H. Brune (2004). "A Laser-induced Fluorescence Instrument for

- Detecting Tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: Characteristics and Calibration”. *Journal of Atmospheric Chemistry* 47.2, s. 139–167.
- Fenske, Jill D., Keith T. Kuwata, K. N. Houk ja Suzanne E. Paulson (2000). “OH Radical Yields from the Ozone Reaction with Cycloalkenes”. *The Journal of Physical Chemistry A* 104.31, s. 7246–7254.
- Flagan, Richard C. (2011). “Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization”. Teoksessa: *Aerosol Measurement - Principles, Techniques and Applications*. Toim. Pramod Kulkarni ja Paul A. Baron. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Fogler, H. Scott (2005). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 4th. 1080 p. Prentice Hall.
- Friedlander, Sheldon K. (2000). *Smoke, Dust and Haze - Fundamentals of Aerosol Dynamics*. 2nd. Oxford University Press.
- George, I. J., A Vlasenko, J. G. Slowik, K. Broekhuizen ja J. P. D. Abbatt (2007). “Heterogeneous oxidation of saturated organic aerosols by hydroxyl radicals: uptake kinetics, condensed-phase products, and particle size change”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7.16, s. 4187–4201.
- Gouw, J. A. de (2005). “Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002”. *Journal of Geophysical Research* 110.D16, s. D16305.
- Griffin, Robert J., David R. Cocker, Richard C. Flagan ja John H. Seinfeld (1999). “Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons”. *Journal of Geophysical Research* 104.D3, s. 3555.
- Hallquist, Mattias, JC Wenger, U Baltensperger, Y Rudich, David Simpson, M Claeys, J Dommen, NM Donahue, C George, AH Goldstein et al. (2009). “The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.14, s. 5155–5236.
- Heald, Colette L., Daniel J. Jacob, Rokjin J. Park, Lynn M. Russell, Barry J. Huebert, John H. Seinfeld, Hong Liao ja Rodney J. Weber (2005). “A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models”. *Geophysical Research Letters* 32.18, n/a–n/a.
- Hearn, John D. ja Geoffrey D. Smith (2006). “A mixed-phase relative rates technique for measuring aerosol reaction kinetics”. *Geophysical Research Letters* 33.17, s. L17805.
- Hinds, William C. (1982). *Aerosol Technology - Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons.

- Hinds, William C. (1999). *Aerosol Technology - Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. 2nd. John Wiley & Sons, Inc.
- Hodzic, a., S. Madronich, P. S. Kasibhatla, G. Tyndall, B. Aumont, J. L. Jimenez, J. Lee-Taylor ja J. Orlando (2015). "Organic photolysis reactions in tropospheric aerosols: effect on secondary organic aerosol formation and lifetime". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 15.6, s. 8113–8149.
- Jimenez, J L et al. (2009). "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere". *Science* 326.5959, s. 1525–1529.
- Jonsson, Åsa M., Mattias Hallquist ja Evert Ljungström (2006). "Impact of Humidity on the Ozone Initiated Oxidation of Limonene,  $\Delta^3$ -Carene, and  $\alpha$ -Pinene". *Environmental Science & Technology* 40.1, s. 188–194.
- Jonsson, Åsa M., Mattias Hallquist ja Evert Ljungström (2008). "Influence of OH Scavenger on the Water Effect on Secondary Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of Limonene,  $\Delta^3$ -Carene, and  $\alpha$ -Pinene". *Environmental Science & Technology* 42.16, s. 5938–5944.
- Kalafut-Pettibone, Alicia J, Joseph P Klems, Donald R Burgess ja W Sean McGivern (2013). "Alkylperoxy radical photochemistry in organic aerosol formation processes." *The journal of physical chemistry. A* 117.51, s. 14141–50.
- Kanakidou, M et al. (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review". *Atmospheric Chemistry and Physics* 5.4, s. 1053–1123.
- Kang, E, M. J. Root, D. W. Toohey ja W. H. Brune (2007). "Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM)". *Atmospheric Chemistry and Physics* 7.22, s. 5727–5744.
- Kang, E., D. W. Toohey ja W. H. Brune (2011). "Dependence of SOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: experimental PAM chamber studies". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.4, s. 1837–1852.
- Karjalainen, Panu, Topi Rönkkö, Liisa Pirjola, Juha Heikkilä, Matti Happonen, Frank Arnold, Dieter Rothe, Piotr Bielaczyc ja Jorma Keskinen (2014). "Sulfur driven nucleation mode formation in diesel exhaust under transient driving conditions." *Environmental science & technology* 48.4, s. 2336–43.
- Keller, Alejandro ja Heinz Burtscher (2012). "A continuous photo-oxidation flow reactor for a defined measurement of the SOA formation potential of wood burning emissions". *Journal of Aerosol Science* 49, s. 9–20.
- Klems, Joseph P, Katrice a Lippa ja W Sean McGivern (2015). "Quantitative evidence for organic peroxy radical photochemistry at 254 nm." *The journal of physical chemistry. A* 119.2, s. 344–51.

- Kroll, Jesse H. ja John H. Seinfeld (2008). "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere". *Atmospheric Environment* 42.16, s. 3593–3624.
- Kroll, Jesse H., Nga L. Ng, Shane M. Murphy, Richard C. Flagan ja John H. Seinfeld (2006). "Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation". *Environmental Science & Technology* 40.6, s. 1869–1877.
- Kroll, Jesse H., Jared D. Smith, Douglas R. Worsnop ja Kevin R. Wilson (2012). "Characterisation of lightly oxidised organic aerosol formed from the photochemical aging of diesel exhaust particles". *Environmental Chemistry* 9.3, s. 211.
- Kulmala, Markku, Ari Laaksonen ja Liisa Pirjola (1998). "Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103.D7, s. 8301–8307.
- Lambe, a. T., a. T. Ahern, L. R. Williams, J. G. Slowik, J. P. S. Wong, J. P. D. Abbatt, W. H. Brune, N. L. Ng, J. P. Wright, D. R. Croasdale, D. R. Worsnop, P. Davidovits ja T. B. Onasch (2011). "Characterization of aerosol photooxidation flow reactors: heterogeneous oxidation, secondary organic aerosol formation and cloud condensation nuclei activity measurements". *Atmospheric Measurement Techniques* 4.3, s. 445–461.
- Lambe, Andrew T, Christopher D Cappa, Paola Massoli, Timothy B Onasch, Sara D Forestieri, Alexander T Martin, Molly J Cummings, David R Croasdale, William H Brune, Douglas R Worsnop ja Paul Davidovits (2013). "Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol." *Environmental science & technology* 47.12, s. 6349–57.
- Le Person, a., G. Eyglunent, V. Daële, A. Mellouki ja Y. Mu (2008). "The near UV absorption cross-sections and the rate coefficients for the ozonolysis of a series of styrene-like compounds". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195.1, s. 54–63.
- Li, Rui, Brett B Palm, Amber M Ortega, James Hlywiak, Weiwei Hu, Zhe Peng, Douglas a Day, Christoph Knote, William H Brune, Joost a de Gouw ja Jose L Jimenez (2015). "Modeling the Radical Chemistry in an Oxidation Flow Reactor: Radical Formation and Recycling, Sensitivities, and the OH Exposure Estimation Equation." *The journal of physical chemistry. A*.
- Liu, P. F., N. Abdelmalki, H.-M. Hung, Y. Wang, W. H. Brune ja S. T. Martin (2015). "Ultraviolet and visible complex refractive indices of secondary organic material produced by photooxidation of the aromatic compounds toluene and m-xylene". *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.3, s. 1435–1446.

- Malkin, T. L., A. Goddard, D. E. Heard ja P. W. Seakins (2010). "Measurements of OH and HO<sub>2</sub> yields from the gas phase ozonolysis of isoprene". *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.3, s. 1441–1459.
- Manion, J. A., R. E. Huie, R. D. Levin, Burgess Jr. D. R., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson ja D. H. Frizzell (2015). *NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0*. URL: <http://kinetics.nist.gov/>.
- Mao, J., X. Ren, W. H. Brune, J. R. Olson, J. H. Crawford, A. Fried, L. G. Huey, R. C. Cohen, B. Heikes, H. B. Singh, D. R. Blake, G. W. Sachse, G. S. Diskin, S. R. Hall ja R. E. Shetter (2009). "Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B". *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.1, s. 163–173.
- Massoli, P., A. T. Lambe, A. T. Ahern, L. R. Williams, M. Ehn, J. Mikkilä, M. R. Canagaratna, W. H. Brune, T. B. Onasch, J. T. Jayne, T. Petäjä, M. Kulmala, A. Laaksonen, C. E. Kolb, P. Davidovits ja D. R. Worsnop (2010). "Relationship between aerosol oxidation level and hygroscopic properties of laboratory generated secondary organic aerosol (SOA) particles". *Geophysical Research Letters* 37.24, n/a–n/a.
- McNeill, V. F., R. L. N. Yatavelli, J. A. Thornton, C. B. Stipe ja O. Landgrebe (2008). "Heterogeneous OH oxidation of palmitic acid in single component and internally mixed aerosol particles: vaporization and the role of particle phase". *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.17, s. 5465–5476.
- Ng, N. L., A. J. Kwan, J. D. Surratt, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, A. Sorooshian, H. O. T. Pye, J. D. Crouse, P. O. Wennberg, R. C. Flagan ja J. H. Seinfeld (2008). "Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO<sub>3</sub>)". *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.14, s. 4117–4140.
- Noll, K.E., M.M. Jackson ja A.K. Oskouie (2001). "Development of an atmospheric particle dry deposition model". *Aerosol Science and Technology*, s. 627–636.
- Nordin, E. Z., a. C. Eriksson, P. Roldin, P. T. Nilsson, J. E. Carlsson, M. K. Kajos, H. Hellén, C. Wittbom, J. Rissler, J. Löndahl, E. Swietlicki, B. Svenningsson, M. Bohgard, M. Kulmala, M. Hallquist ja J. H. Pagels (2013). "Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber". *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.12, s. 6101–6116.

- Odum, J. R. (1997). "The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor". *Science* 276.5309, s. 96–99.
- Odum, Jay R., Thorsten Hoffmann, Frank Bowman, Don Collins, Richard C. Flagan ja John H. Seinfeld (1996). "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields". *Environmental Science & Technology* 30.8, s. 2580–2585.
- Ortega, a. M., D. a. Day, M. J. Cubison, W. H. Brune, D. Bon, J. a. de Gouw ja J. L. Jimenez (2013). "Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3". *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.22, s. 11551–11571.
- Pandis, Spyros N., Robert A. Harley, Glen R. Cass ja John H. Seinfeld (1992). "Secondary organic aerosol formation and transport". *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26.13, s. 2269–2282.
- Pankow, James F. (1994). "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol". *Atmospheric Environment* 28.2, s. 189–193.
- Pierce, J. R., I. Riipinen, M. Kulmala, M. Ehn, T. Petäjä, H. Junninen, D. R. Worsnop ja N. M. Donahue (2011). "Quantification of the volatility of secondary organic compounds in ultrafine particles during nucleation events". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.17, s. 9019–9036.
- Platt, S. M., I. El Haddad, a. a. Zardini, M. Clairotte, C. Astorga, R. Wolf, J. G. Slowik, B. Temime-Roussel, N. Marchand, I. Ježek, L. Drinovec, G. Močnik, O. Möhler, R. Richter, P. Barmet, F. Bianchi, U. Baltensperger ja a. S. H. Prévôt (2013). "Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber". *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.18, s. 9141–9158.
- Pöschl, Ulrich (2005). "Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects." *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 44.46, s. 7520–40.
- Renner, E. ja R. Wolke (2010). "Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions". *Atmospheric Environment* 44.15, s. 1904–1912.
- Rickard, Andrew R., David Johnson, Charlotte D. McGill ja George Marston (1999). "OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes". *The Journal of Physical Chemistry A* 103.38, s. 7656–7664.
- Robinson, Allen L, Neil M Donahue, Manish K Shrivastava, Emily a Weitkamp, Amy M Sage, Andrew P Grieshop, Timothy E Lane, Jeffrey R Pierce ja Spyros N Pandis

- (2007). “Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging.” *Science (New York, N.Y.)* 315.5816, s. 1259–62.
- Sander, Stanley Paul, RR Friedl, DM Golden, MJ Kurylo, GK Moortgat, PH Wine, AR Ravishankara, CE Kolb, MJ Molina, BJ Finlayson-Pitts et al. (2006). “Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15”.
- Sareen, Neha, Samar G Moussa ja V Faye McNeill (2013). “Photochemical aging of light-absorbing secondary organic aerosol material.” *The journal of physical chemistry. A* 117.14, s. 2987–96.
- Saukko, E., A. T. Lambe, P. Massoli, T. Koop, J. P. Wright, D. R. Croasdale, D. A. Pedernera, T. B. Onasch, A. Laaksonen, P. Davidovits, D. R. Worsnop ja A. Virtanen (2012). “Humidity-dependent phase state of SOA particles from biogenic and anthropogenic precursors”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.16, s. 7517–7529.
- Schaap, M., R. P. Otjes ja E. P. Weijers (2011). “Illustrating the benefit of using hourly monitoring data on secondary inorganic aerosol and its precursors for model evaluation”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.21, s. 11041–11053.
- Seinfeld, John H. ja Spyros N. Pandis (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc.
- Seinfeld, John H. ja Spyros N. Pandis (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc.
- Seinfeld, John H ja James F Pankow (2003). “Organic atmospheric particulate material.” *Annual review of physical chemistry* 54, s. 121–40.
- Shrivastava, Manish K., R. Subramanian, Wolfgang F. Rogge ja Allen L. Robinson (2007). “Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models”. *Atmospheric Environment* 41.40, s. 9353–9369.
- Sipilä, Mikko, Torsten Berndt, Tuukka Petäjä, David Brus, Joonas Vanhanen, Frank Stratmann, Johanna Patokoski, Roy L Mauldin, Antti-Pekka Hyvärinen, Heikki Lihavainen ja Markku Kulmala (2010). “The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation.” *Science (New York, N.Y.)* 327.5970, s. 1243–6.
- Slade, J. H., R. Thalman, J. Wang ja D. a. Knopf (2015). “Chemical aging of single and multicomponent biomass burning aerosol surrogate-particles by OH: implications for cloud condensation nucleus activity”. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 15.5, s. 6771–6819.



- Smith, J. D., J. H. Kroll, C. D. Cappa, D. L. Che, C. L. Liu, M. Ahmed, S. R. Leone, D. R. Worsnop ja K. R. Wilson (2009). "The heterogeneous reaction of hydroxyl radicals with sub-micron squalane particles: a model system for understanding the oxidative aging of ambient aerosols". *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.9, s. 3209–3222.
- Tkacik, Daniel S, Andrew T Lambe, Shantanu Jathar, Xiang Li, Albert A Presto, Yunliang Zhao, Donald Blake, Simone Meinardi, John T Jayne, Philip L Croteau ja Allen L Robinson (2014). "Secondary organic aerosol formation from in-use motor vehicle emissions using a potential aerosol mass reactor." *Environmental science & technology* 48.19, s. 11235–42.
- Van Dingenen, Rita ja Frank Raes (1991). "Determination of the Condensation Accommodation Coefficient of Sulfuric Acid on Water-Sulfuric Acid Aerosol". *Aerosol Science and Technology* 15.2, s. 93–106.
- Volkamer, Rainer, Jose L. Jimenez, Federico San Martini, Katja Dzepina, Qi Zhang, Dara Salcedo, Luisa T. Molina, Douglas R. Worsnop ja Mario J. Molina (2006). "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected". *Geophysical Research Letters* 33.17, s. L17811.
- Wang, Bingbing, Andrew T. Lambe, Paola Massoli, Timothy B. Onasch, Paul Davidovits, Douglas R. Worsnop ja Daniel A. Knopf (2012). "The deposition ice nucleation and immersion freezing potential of amorphous secondary organic aerosol: Pathways for ice and mixed-phase cloud formation". *Journal of Geophysical Research* 117.D16, s. D16209.
- Weitkamp, Emily A., Amy M. Sage, Jeffrey R. Pierce, Neil M. Donahue ja Allen L. Robinson (2007). "Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber". *Environmental Science & Technology* 41.20, s. 6969–6975.
- Wong, Jenny Pui Shan (2011). "New Portable Flow Tube Technique to Investigate the Formation and Aging of Secondary Organic Aerosol". Tutkielma. University of Toronto.
- Yli-Ojanperä, Jaakko (2012). "Calibration of Aerosol Instruments in a Wide Particle Size Range". Tohtorinväitöskirja. Tampere University of Technology.
- Zhang, Q. et al. (2007). "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes". *Geophysical Research Letters* 34.13, n/a–n/a.
- Zhang, Xuan, Christopher D Cappa, Shantanu H Jathar, Renee C McVay, Joseph J Ensberg, Michael J Kleeman ja John H Seinfeld (2014). "Influence of vapor wall

loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111.16, s. 5802–7.