



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

LAURA SALO

DIFFUUSIOVARAUTUMISEEN PERUSTUVAN HIUKKASANTURIN
SUORITUSKYVYN MÄÄRITYS LABORATORIOSSA JA KENTÄLLÄ

Diplomityö

Tarkastajat:

Professori Pentti Saarenrinne ja

Dosentti Topi Rönkkö

Tarkastajat ja aihe hyväksytty

Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston

kokouksessa 5.10.2016

TIIVISTELMÄ

LAURA SALO: Diffuusiovarautumiseen perustuvan hiukkasanturin suorituskyvyn määrittäminen laboratoriossa ja kentällä
Tampereen teknillinen yliopisto
Diplomityö, vi + 53 sivua, 2 liitesivua
Joulukuu 2016
Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Energiatehokkuus
Tarkastajat: Professori Pentti Saarenrinne ja Dosentti Topi Rönkkö
Ohjaaja: Tekniikan tohtori Sampo Saari

Avainsanat: diffuusiovaraaja, hiukkasanturi, pienhiukkasten kokoluokittelu

Ilmassa leijuvat pienhiukkaset ovat tunnettu terveysriski. Ilmanlaadun luokitukset perustuvat mitattuun hiukkasmassaan, mutta yhä enemmän näyttöä on, että se ei yksinään riitä kuvaamaan riskiä. Hiukkasmassan mittausta korostaa suurten hiukkasten merkitystä, vaikka liikenteen ja polton aiheuttamia kaikkein pienimpiä hiukkasia on lukumäärällisesti enemmän. Tietoa esimerkiksi hiukkasten pinta-ala- ja lukumääräpitoisuuksien vaikutuksista terveyteen on vasta vähän tarjolla.

Tässä työssä tutkitaan diffuusiovarautumiseen perustuvan hiukkasanturin AQ Indoor (AQI) suorituskykyä kalibrointimittauksilla, testiaerosolilla laboratoriossa ja kenttämittauksilla Pekingissä. Lisäksi anturin toimintaa verrataan muihin sähköisiin hiukkasantureihin. AQI-anturissa käytetään uudenlaista kokoluokittelutekniikkaa, jonka avulla anturi kykenee ilmoittamaan hiukkasten massa-, lukumäärä- ja pinta-alapitoisuuden. Kalibrointin ja laboratoriomittauksen perusteella kokoluokittelu toimii parhaiten 18-500 nm hiukkasilla, eikä voi toimia lainkaan yli 760 nm hiukkasilla. Kalibrointi- ja laboratoriomittaukset osoittivat anturin kykenevän mittaamaan hyvin pieniä ja hyvin suuria hiukkaspitoisuuksia ja -kokoja. AQI-anturi suoriutui pääosin hyvin kenttämittauksissa, sillä mittausdatan avulla voitiin selvästi osoittaa esimerkiksi oven ja ikkunan avaamisen merkitys sisäilman hiukkaspitoisuudelle ja tarkastella sisä- ja ulkoilman pitoisuuksien suhdetta. Lisäksi anturille ei tarvinnut tehdä minkäänlaisia huoltotoimenpiteitä kahden mittausviikon aikana. Ongelmia oli sen sijaan kokoluokittelussa, sillä anturi arvioi hiukkasten mediaanikoon moninkertaiseksi verrattuna referenssiarvoon.

Tässä työssä tehtyjen mittausten perusteella AQI soveltuu hyvin paitsi pitkäaikaiseen käyttöön esimerkiksi sisäilman laadun valvonnassa, myös laboratoriokäyttöön. Kokoluokittelutekniikkaa täytyy vielä kehittää, jotta se toimisi luotettavasti myös silloin, kun hiukkasten kokojakauma on hyvin laaja, kuten Pekingissä.

ABSTRACT

LAURA SALO: Performance Evaluation of a Diffusion Charging Based Particulate Matter Sensor

Tampere University of Technology

Master's Thesis, vi + 53 pages, 2 pages of appendices

December 2016

Master's Degree Program in Environmental and Energy Engineering

Major: Energy Efficiency

Examiners: Professor Pentti Saarenrinne and Docent Topi Rönkkö

Supervisor: Doctor of Science Sampo Saari

Key words: diffusion charger, particulate monitor, particle size measurement

Airborne particulates are known to cause health problems. Current air quality standards are based on particulate mass measurements, but evidence from recent studies show that mass measurements alone are not enough to fully understand the health risks. The problem with only measuring particulate mass is that it focuses the attention on large particles, even though combustion related fine particulate matter is generally more numerous in the urban atmosphere. Data from other types of measurements is limited, but potentially useful quantities to measure in addition to mass are particle number and surface area concentrations.

This thesis evaluates the performance of a diffusion charging based particulate matter sensor AQ Indoor (AQI) through calibration measurements, laboratory measurements with a test aerosol and field measurements in Beijing. The calibration measurements will aid the development of a novel particle sizing technique employed by the sensor. Through particle sizing, the sensor is able to calculate many different quantities, such as number concentration, lung-deposited surface area and mass. Calibration results suggest that particle sizing will work best for particle size 18-500 nm, and cannot work for particles over 760 nm. Together the calibration and test aerosol measurements indicate that the sensor is capable of measuring a wide spectrum of particle sizes and concentrations. AQI performed well in the field measurements. Due to its high time resolution, the effect of opening and closing windows and doors on air concentrations could clearly be seen. Simultaneous measurements of outdoor and indoor air showed that the majority of indoor air particles originated from outdoors. Additionally, the sensor did not require any attendance during the 2-week field test period. Problems only occurred with the sensor's particle sizing, as it significantly over-estimated the median particle size.

Based on the measurements conducted in this thesis, AQI can be used both for laboratory measurements and long-term field studies. The particle sizing technique seems promising, but needs to be improved in order to gather accurate data even when the particle size distribution is wide, as it was in Beijing.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriossa, osana Tekesin rahoittamaa GCLL-projektia (Finnish-Chinese Green ICT R&D&I Living Lab for Energy Efficient, Clean and Safe Environments), joka pyrkii muun muassa kehittämään hiukkasantureita ja lisäämään yhteistyötä Kiinan ja Suomen välillä. Projektia rahoittaneet yritykset ovat Pegasor Oy, FIAC Invest Oy, Sandbox Oy, Lifa Air Oy, Lassila & Tikanoja Oyj, Ahlstrom Oy, Finesse Finland Oy ja Kauriala Oy. Työssä tutkittavat hiukkasanturit ovat Pegasorin omaisuutta, kiitoksia heille pitkästä laina-ajasta ja hyvästä yhteistyöstä. Osa mittauksista toteutettiin Pekingissä, CRAES:lla (Chinese Research Academy of Science), jossa Professori Jian Gao ja hänen oppilaansa varmistivat mittauksen onnistumisen omalla panoksellaan.

Tietoa ja ymmärrystä on karttunut paljon tässä 9 kuukauden aikana ja ymmärrän paremmin kuin koskaan aiemmin, miten paljon en ymmärrä. Onneksi laboratoriosta löytyy ymmärrystä minullekin jaettavaksi. Erityiskiitokset kuuluvat Sampo Saarelle työn ohjaamisesta ja Topi Rönkölle, joka mahdollisti mittaukset Pekingissä ja vastasi lomallakin sähköposteihin. Lisäksi lähes jokainen labran jäsen on jollain tavalla avustanut diplomityöprosessissa: pelastamalla karanneilta hopeahiukkasilta, auttamalla mittausjärjestelmien rakentamisessa, ohjaamalla hyvien lähteiden pariin kirjoitusvaiheessa ja naurattamalla juutuillaan kahvihuoneessa. Suuret kiitokset koko OQ-porukalle.

Niko auttoi haleillaan stressaavina aikoina ja hyvät ystäväni Sampsa, Anni ja Nikla pitivät huolta vapaa-ajan ohjelmasta. Äiti ja Isä, kiitoksia tuesta ja kannustuksesta—olen kasvanut lähestulkoon kunnolliseksi kansalaiseksi teidän ansiostanne.

Nyt uusiin haasteisiin.

Tampereella 22.11.2016,

Laura Salo

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Sähköiset hiukkasanturit	4
2.1	Hiukkasten sähköinen liikkuvuus	4
2.2	Hiukkasten unipolaarinen varautuminen diffuusiovaraajassa.....	5
2.3	Hiukkasten kokoluokittelu antureissa	7
2.4	Hiukkasten keuhkodespositioiva ja aktiivinen pinta-ala.....	8
2.5	Tässä työssä käytetyt hiukkasanturit.....	10
3	Mittaukset.....	13
3.1	Anturin kalibrointi.....	13
3.1.1	Mittalaitteet ja mittausjärjestelmä.....	14
3.1.2	Mittausmenettely	17
3.2	Anturivertailu testiaerosolilla.....	19
3.3	Sisäilmamittaukset Pekingissä	22
4	Tulokset ja tulosten analysointi.....	24
4.1	Kalibrointi	24
4.1.1	Kokoluokittelu	24
4.1.2	Pitoisuusvaste.....	31
4.1.3	Kalibroinnin yhteenveto	33
4.2	Anturivertailu	36
4.2.1	Antureiden vasteet ja laskentatehokkuudet.....	36
4.2.2	AQI:n tulokset verrattuna referenssiin.....	38
4.2.3	Anturivertailun yhteenveto	40
4.3	Kenttämittaukset Pekingissä	41
4.3.1	Yleisiä mittaustuloksia.....	41
4.3.2	Ulko- ja sisäilman vertailu.....	44
4.3.3	Hiukkaslähteet	45
4.3.4	Kenttämittausten yhteenveto.....	46
5	Yhteenveto	48
	Lähteet.....	50

LIITE A	Kalibroinnin tulokset
LIITE B	Anturivertailun mittapisteeet

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AQI	Pegasorin sisäilma-anturi, AQ Indoor
ASA	Aktiivinen pinta-ala (engl. Active Surface Area)
CMD	Kokojakauman mediaanihalkaisija (engl. Count Median Diameter)
CO ₂	Hiilidioksidi
CRAES	Chinese Research Academy of Environmental Sciences
CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyzer)
DOS	Dioktyylisebacaatti
FCAE	Faradayn kuppi aerosolielektrometri (engl. Faraday Cup Aerosol Electrometer)
ICRP	International Commission on Radiological Protection
LDSA	Keuhkodespositio pinta-ala (engl. Lung Deposited Surface Area)
NO _x	Typen oksidit (NO, NO ₂)
O ₃	Otsoni
PM _x	Pienhiukkasmassa joka koostuu pienemmistä kuin x µm halkaisijaltaan olevista hiukkasista (engl. Particulate Matter)
POC	Hiukkaskatalysaattori (engl. Particle Oxidation Catalyst)
PTD	Huokoinen putki -laimennin (engl. Porous-tube Diluter)
SCAR	Kerranvarattujen hiukkasten tuottoon käytetty laitteisto (engl. Single Charged Aerosol Reference)
SMPS	Liikkuvuusokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
SO ₂	Rikkidioksidi
SO ₃	Rikkitrioksidi
VOC	Haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Volatile Organic Compound)
<i>A</i>	Pinta-ala (µm ²)
<i>a</i>	Laitekohtainen vakiokerroin
<i>B</i>	Laitekohtainen vakiokerroin
<i>b</i>	Laitekohtainen vakiokerroin
<i>C_c</i>	Cunninghamin liukukorjauskerroin
<i>DF_{AL}</i>	Keuhkodespositio osuus hiukkasista
<i>d_{avg}</i>	Halkaisijan lukumääräkeskiarvo (m)
<i>d_p</i>	Hiukkasen halkaisija (nm tai µm)

d'	Muutos hiukkashalkaisijassa (m)
E	Sähkökentän voimakkuus (N/C)
e	Alkeisvaraus 1.602×10^{-19} (C)
F_D	Vastusvoima (N)
F_E	Sähkökentän aiheuttama voima (N)
I	Virta (A)
m	Massa (kg)
n	Alkeisvarausten lukumäärä
N	Hiukkaspitoisuus ($\#/cm^3$)
N_{ref}	Referenssin hiukkaspitoisuus ($\#/cm^3$)
Pn	Läpäisyllä kerrottu keskimääräinen alkeisvarausten lukumäärä
q	Varaus (C)
s_i	Luokittelijan sisähalkaisija (m)
s_o	Luokittelijan ulkohalkaisija (m)
Q	Tilavuusvirta (m^3/s)
Q_{trap}	Tilavuusvirtaus trapissa (m^3/s)
$Ut_{50\%}$	Trap-jännite joka poistaa puolet hiukkasista (V)
V	Nopeus (m/s)
V_{TE}	Hiukkasen terminaalinopeus sähkökentässä (m/s)
Z	Hiukkasen sähköinen liikkuvuus ($cm^2/(V \cdot s)$)
Z_0	Pienin kerättyjen hiukkasten sähköinen liikkuvuus ($m^2/(V \cdot s)$)
η	Viskositeetti (Pa·s)
λ	Vapaa matka (m)
π	Ympyrän kaaren pituuden suhde halkaisijaan 3.142
$\frac{\Delta X}{\Delta \log d_p}$	X :n pitoisuus hiukkaskokovälillä $\log d_{p,2} - \log d_{p,1}$

1 JOHDANTO

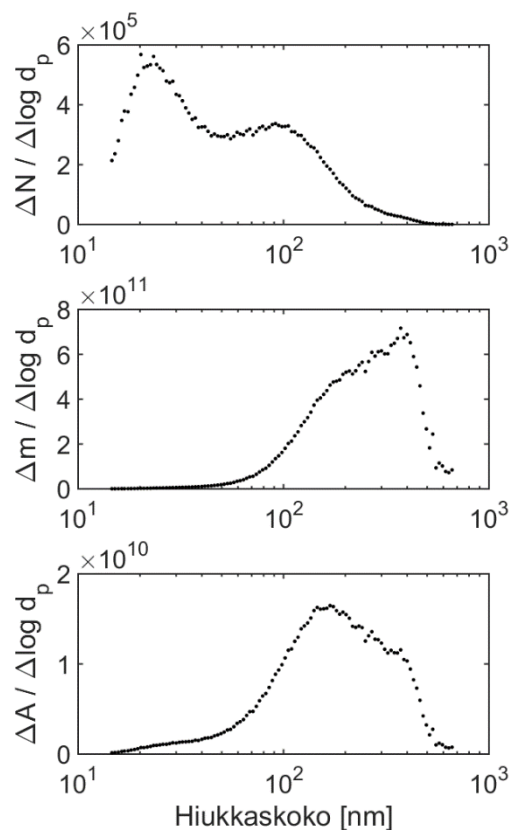
Meitä kaikkia ympäröivä ilma kantaa mukanaan pieniä hiukkasia, jotka voivat olla kiinteitä tai nestemäisiä. Tällaista hiukkasten ja niitä ympäröivän kaasun systeemiä kutsutaan aerosoliksi. Hiukkasia syntyy ilmaan sekä luonnollisista että ihmisperäisistä lähteistä, kuten teollisuudesta, liikenteestä ja puunpoltosta (Hinds 1999, s. 1). Esimerkiksi Kiinassa lämmöntuotto kivihiihellä ja ruoanlaitto ovat merkittävimmät hiukkaslähteet, kun taas Yhdysvalloissa ja Euroopassa suurimmat lähteet ovat liikenne ja maanviljely (Lelieveld et al. 2015). Ilman hiukkasilla on tärkeä rooli esimerkiksi pilvien muodostumisessa, mutta suuret hiukkaspitoisuudet hengitysilmassa ovat terveydelle haitallisia. Vuonna 2012 joulukaistussa kattavassa tutkimuksessa ilman pienhiukkaset olivat maailmanlaajuisesti kuudenneksi suurin kuolemien ja sairauksien aiheuttaja (Lim et al. 2012, liitteet s. 44). Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksen vuonna 2010 julkaiseman raportin (Ahtoniemi et al. 2010) mukaan puun pienpoltto ja liikenne aiheuttavat Suomessa noin 1000 ylimääräistä kuolemaa vuodessa, joista liikenteen osuus on 800.

Sisäilman ilmanlaadun tutkimisen tarpeellisuus pohjautuu tietoon siitä, että kaupungeissa ihmiset viettävät jopa 80–90 % ajastaan sisällä (Blondeau et al. 2005, s. 2; Klepeis et al. 2001, s. 239). Sisäilman laatuun vaikuttavat paitsi sisällä olevat lähteet, kuten ihmiset, kaasuliedet, tupakointi ja rakennusmateriaalit, myös ulkoa tulevat saasteet. Erityisesti kaupungeissa ja suurten teiden lähistöillä ulkoilmalla on suuri merkitys asuntojen sisäilmanlaatuun. Useimmissa tutkimuksissa pyritään määrittämään ulkoilman hiukkasten vaikutus terveyteen, mutta on todennäköistä, että enemmistö altistumisista ulkoilmasta lähtöisin oleville hiukkasille tapahtuu todellisuudessa sisätiloissa, johtuen juuri sisällä vietetystä ajasta (Jones 1999). Sisäilmaan tulee väistämättä hiukkasia myös talojen sisällä olevista lähteistä. Tuan et al. (2016) tutkivat normaalista elämisestä aiheutuvia lähteitä. Ruoanlaitto paistamisella, suitsukkeiden poltto ja tupakointi aiheuttivat hiukkaspitoisuuden moninkertaistumisen, kuten myös siivoaminen imuroimalla ja pesuaineen käyttö. Sisäilman hiukkaspitoisuus riippuu useista tekijöistä: ilmanvaihdosta ja ilmanvaihdossa mahdollisesti käytetyistä suodattimista, depositiosta eli hiukkasten kiinnittymisestä pintoihin, hiukkaspitoisuuksista ulkona, hiukkaslähteistä sisällä ja huoneen tilavuudesta (Nazaroff 2004).

Riskianalysoinnissa hiukkasten lukumäärä-, massa-, ja pinta-alapitoisuus, sekä kemiallinen koostumus ovat tärkeitä aerosolin ominaisuuksia (Zereini & Wiseman 2011, s.1). Ilman pienhiukkasten massan $PM_{2.5}$ (halkaisijaltaan alle 2.5 μm hiukkasten massa) on osoi-

tettu korreloivan terveyshaittojen kanssa ja se on perustana nykyisille ilmanlaatustandardeille (Watson & Chow 2011, s. 591). Hiljattain myös hiukkasten lukumäärä- ja pinta-alapitoisuuksia on alettu pitämään merkittävänä, sillä esimerkiksi liikenteen aiheuttamissa päästöissä pienimmät hiukkaset ovat lukumäärältään suurin ryhmä, vaikka niiden osuus massasta on vähäinen (Sundvor et al. 2012). Pienet hiukkaset pääsevät suuria helpommin keuhkoihin ja keuhkorakkuloihin. Jos otetaan massallisesti sama määrä pieniä ja suuria hiukkasia, niin pienet hiukkaset myös omaavat enemmän pinta-alaa, johon haitalliset yhdisteet voivat tarttua (Valavanidis et al. 2008).

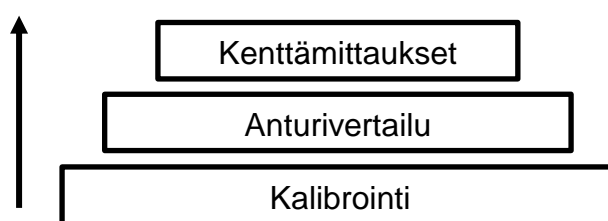
Kuvassa 1 on esitetty esimerkki hiukkasten kokojakaumista kaupunki-ilmassa. Mittausdata on tässä työssä tehdyistä mittauksista Pekingissä. Ylimpänä on lukumääräjakauma, josta voidaan erottaa kaksi moodia (20 nm ja 100 nm), eli huippukohtaa. Seuraavassa lukumääräjakauma on muunnettu massajakaumaksi ja nähdään, että suurten hiukkasten osuus korostuu selvästi, vaikka niitä on lukumäärällisesti vähemmän. Lopuksi on esitetty pinta-alajakauma. Lukumääräjakaumassa esiintyvä pienempi moodi muodostuu palamisesta aiheutuvista hiukkasista ja syntyneistä kaasuisista, jotka tiivistyvät jäähtyessään ilmakehässä hiukkasiksi (Hinds 1999, s. 308, 311). Tätä prosessia kutsutaan nukleaatioksi. Nukleaatiohiukkaset kasvavat hiljalleen suuremmiksi, muodostaen akkumulaatiomoodin (Hinds 1999, s. 308). Vielä suurempia, yli 1000 nm aerosolihiukkasia syntyy mekaanisesta hankauksesta, esimerkiksi auton renkaiden ja tien kulumisesta.



Kuva 1: Pekingissä ulkoilmasta mitatut hiukkasten normalisoidut lukumäärä-, massa- ja pinta-alapitoisuudet hiukkaskoon funktiona.

Sähköiset hiukkasanturit ovat helposti kuljetettavia, toisinaan jopa taskuun mahtuvia, ja suhteessa edullisia aerosolimittalaitteita. Niiden käyttökohteita ovat esimerkiksi sisäilman laadun valvonta, henkilökohtaisen altistumisen mittaaminen ja anturiverkostot, joilla kartoitetaan tilannetta laajalla alueella. Tulevaisuudessa antureita voidaan käyttää myös automaattisten ilmanvaihtojärjestelmien ohjaamiseen. Antureiden toimintaperiaate on yksinkertainen: sisään tulevat hiukkaset varataan ja niiden kuljettama virta mitataan. Virran avulla voidaan laskea hiukkaspitoisuutta kuvaavia suureita, kuten hiukkasten lukumäärä ja pinta-ala.

Tämä työ käsittää erilaisia mittauksia Pegasorin AQ Indoor –anturilla (lyhyemmin AQI). AQI mittaa pääasiassa hiukkasten pinta-alaa, mutta myös massaa ja lukumäärää. Mittauksilla pyritään selvittämään anturin toimintakyky niin laboratoriossa kuin kentällä, sekä tuottamaan tietoa anturin kehitystä varten. Työ voidaan jakaa kolmeen suurempaan kokonaisuuteen: kalibrointi, vertaus muihin sisäilma-antureihin ja kenttämittaukset työpäikällä Pekingissä. Työ tehdään osana GCLL-projektia (Finnish-Chinese GreenICT R&D&I Living Lab for Energy Efficient, Clean and Safe Environments), jonka tavoitteina on muun muassa lisätä yhteistyötä Kiinan ja Suomen välillä ja tutkia hiukkasantureiden toimintaa. Työn teoriaosuus käsittelee sähköisiä hiukkasantureita ja niihin liittyviä käsitteitä. Kalibroinnin avulla selvitetään anturin toimintaa, vertailun tarkoituksena on selvittää toimintavarmuutta verrattuna vastaaviin mittalaitteisiin ja kenttämittauksissa varmistetaan toiminta realistisissa olosuhteissa, jossa hiukkaspitoisuudet, lämpötilat ja paineet vaihtelevat. Mittauksia tarkastellaan järjestyksessä kalibroinnista vertailuun ja kenttämittauksiin. Tarkoituksena on hyödyntää aiempaa tietoa aina seuraavan tason ymmärtämisessä (kuva 2).



Kuva 2: Työn rakenne on valittu niin, että mittausten tuloksia voidaan hyödyntää seuraavien, yleisempien mittausten tulkinnassa.

2 SÄHKÖISET HIUKKASANTURIT

Hiukkasmittauksia voidaan toteuttaa joko keräämällä aerosolihiukkasia ja tutkimalla näytettä jälkikäteen tai reaaliaikaisella mittauksella. Reaaliaikaisen mittauksen etuna on, että hiukkaset eivät ehdi muuntua, tulokset saadaan lyhyellä viiveellä ja myös aikariippuvuudesta voidaan saada tietoa. Kerätystä näytteestä taas saadaan yksityiskohtaisempaa tietoa ja kerääminen on reaaliaikaista mittaamista edullisempaa (Kulkarni et al. 2011, s. 5; Kulkarni & Baron 2011, s. 57). AQI (Pegasor) ja muut tässä työssä esitellyt hiukkasanturit, DiSCmini (Testo) ja Partector (Nanos) ovat reaaliaikaisia mittalaitteita ja mittaavat hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuutta tai muita ominaisuuksia epäsuorasti hiukkasten kuljettaman virran avulla. Hiukkasantureita on myös optisia, mutta ne eivät kykene mittaamaan yhtä pieniä hiukkasia (Kulkarni & Baron 2011, s. 59). Ilmassa hiukkaset ovat varautuneet Boltzmann-jakauman mukaisesti (Dolezalek 2016), eli osa on neutraaleja ja osa negatiivisesti tai positiivisesti varattuja. Mittausta varten hiukkaset täytyy varata samanmerkkisiksi. Yleisin hiukkasantureissa käytetty varaajatyyppe on unipolaarinen diffuusiovaraaja (Dhaniyala et al. 2011, s. 394)

2.1 Hiukkasten sähköinen liikkuvuus

Aerosolin käyttäytymiseen vaikuttavat useat tekijät, mutta hiukkaskoko d_p on merkittävintä (Hinds 1999, s. 8). Hiukkaset (PM, engl. particulate matter) jaetaan halkaisijan mukaan alle 10 mikrometrin (PM_{10}) hiukkasiin ja pienhiukkasiin ($PM_{2.5}$, engl. fine particulate matter). Hyvin pieniä, alle 100 nanometrinen hiukkasia ($PM_{0.1}$, engl. ultra fine particulate matter) kutsutaan ultrapieniksi hiukkasiksi. Hiukkaskoolla on suuri merkitys hiukkasen kulkeutumiseen ilmassa, aikaan joka niillä kuluu maahan putoamiseen ja pääsyyn ihmisten hengitysteihin. Ultrapienet varatut hiukkaset liikkuvat nopeasti sähkökentässä, minkä takia niitä on helpompi luokitella sähköisesti kuin painovoiman tai liikemäärän avulla (Flagan 2011, s. 341).

Hiukkaseen kohdistuva voima F_E sähkökentässä määritellään

$$F_E = qE \quad (1)$$

jossa E on sähkökentän voimakkuus ja q on hiukkasen varaus. Liikkuessaan nopeudella V hiukkanen kokee vastusvoiman F_D , johon vaikuttavat ympäröivän kaasun viskositeetti η ja hiukkasen halkaisija d_p .

$$F_D = \frac{3\pi\eta V d_p}{C_c} \quad (2)$$

Liukukorjauskerroin C_c tarvitaan pienille, erityisesti alle 1 μm hiukkasille. Alla olevaa empiiristä yhtälöä voidaan käyttää yli 10 nm hiukkasille (Hinds 1999).

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left[2.34 + 1.05 \exp \left(-\frac{0.39d_p}{\lambda} \right) \right] \quad (3)$$

Kaasumolekyylien vapaa matka λ kuvaa sitä, miten pitkän matkan molekyyli keskimäärin kulkee törmäämättä toiseen molekyyliin. Hiukkanen saavuttaa sähkökentässä terminaalinopeuden V_{TE} , kun siihen kohdistuvat voimat ovat tasapainossa.

$$F_E = F_D$$

$$\frac{3\pi\eta V_{TE} d_p}{C_c} = qE$$

$$\Leftrightarrow V_{TE} = \frac{qE C_c}{3\pi\eta d_p} \quad (4)$$

Sähköinen liikkuvuus Z on terminaalinopeuden ja sähkökentän voimakkuuden suhde ja kuvastaa sitä, miten helposti hiukkanen liikkuu sähkökentässä.

$$Z = \frac{V_{TE}}{E} \quad (5)$$

Yhdistämällä yhtälöt (4) ja (5) saadaan sähköisen liikkuvuuden kaava muotoon

$$Z = \frac{qC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (6)$$

josta nähdään, että sähkökentän suuruutta ei tarvitse tuntea, jotta liikkuvuus voidaan määrittää. Hiukkasen varaus voidaan kirjoittaa myös

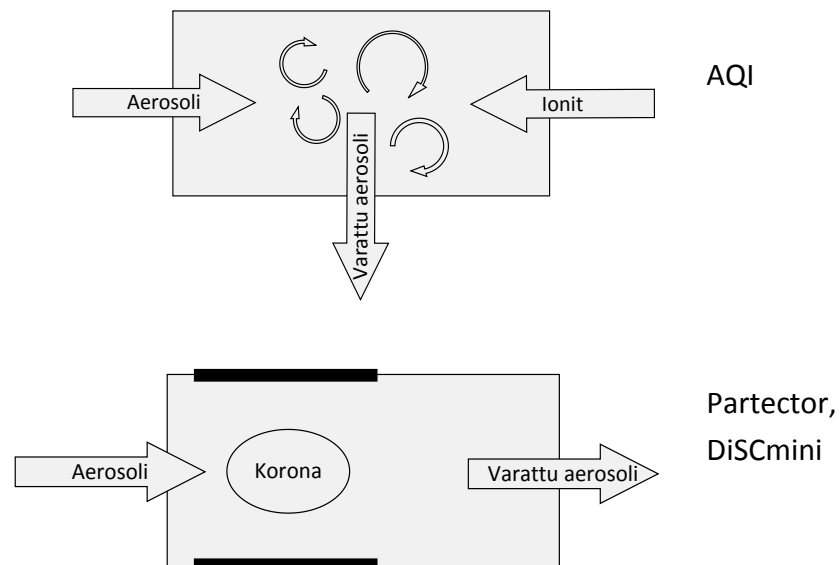
$$q = ne \quad (7)$$

jossa e on alkeisvaraus ($1,6022 \times 10^{-19}$ C) ja n on varausten lukumäärä. Sähköinen liikkuvuus kasvaa, kun hiukkasen varausta kasvatetaan ja pienenee kun hiukkasen kokoa kasvatetaan.

2.2 Hiukkasten unipolaarinen varautuminen diffuusiovaraajassa

Brownin liikkeellä tarkoitetaan hiukkasen sattumanvaraista liikettä, jonka aiheuttaa kaasumolekyylien törmäily hiukkaseen. Diffuusio on hiukkasten nettoliikettä suuremmasta pitoisuudesta pienempään, missä yksittäisen hiukkasen liikkeen taustalla on Brownin liike (Hinds 1999, s. 156). Diffuusiovaraajassa tuotetaan koronapurkauksella ioneja, jotka tarttuvat aerosolihiukkasten pintoihin diffuusion avulla. Ylimääräiset ionit poistetaan näytteestä heikon sähkökentän avulla, joka ei kuitenkaan poista hiukkasia (Dhaniyala et al. 2011, s. 399). Lähes kaikissa varaajissa käytetään positiivisia ioneja, sillä negatiivinen korona tuottaa enemmän otsonia (Dhaniyala et al. 2011, s. 398).

Kuvassa 3 on esitetty kaksi diffuusiovaraajan tyyppiä. Ensimmäisessä koronavaraajan ohi kulkee vain puhdasta ilmaa ja ionit ja aerosoli sekoitetaan myöhemmin. Toisessa aerosolivirtaus on koronaneulan ohi, jolloin neula täytyy aika-ajoin puhdistaa. Ensimmäisessä varaajatyypissä haittapuolena on useamman virtauksen säätäminen, joka monimutkaistaa laitetta. AQI käyttää ensimmäistä varaajatyyppeä, Partector ja DiSCmini toista. Hiukkasten varautuminen riippuu ionien määrästä ja ajasta jonka aerosoli viettää varaajassa. Varaajan johdonmukaisen toiminnan kannalta on tärkeää, että tilavuusvirtaus pysyy vakiona ja ionien määrä on riittävän suuri, jotta se ei rajoita varautumista. Varautumiseen vaikuttavat myös lämpötila ja paine, sillä lämpötilan kasvaessa ionien liike nopeutuu ja paineen kasvaessa liikkuvuus pienenee. Näiden vaikutus on kuitenkin pieni lähellä normaaliolosuhteita. Myös aerosolihiukkasten itsensä ominaisuudet, kuten morfologia ja sähköiset ominaisuudet, vaikuttavat varautumiseen. Pienen suhteellisen permittiivisyyden omaava hiukkanen varautuu 10-30 % huonommin kuin johtava hiukkanen 1-1000 nm kokoalueella. Permittiivisyyden vaikutus on suurempi pienillä hiukkasilla. Hiukkasilla voi olla myös ennestään jokin varaus. Jos varaus on samanmerkkinen kuin varaajan ionit, lopputuloksena on suurempi varaus kuin alun perin neutraalilla hiukkasella. Hiukkanen, jonka varaus on vastakkaismerkkinen verrattuna varaajan ioneihin, saavuttaa lähestulkoon saman varauksen kuin alun perin neutraali hiukkanen. (Dhaniyala et al. 2011, s. 395-398)



Kuva 3: Diffuusiovaraajatyyppejä: ylemmässä aerosolinäyte ja ionit tuodaan samaan tilaan jossa ne sekoittuvat, alemmassa aerosolivirtaus on koronavaraajan ohi, jolloin ei tarvita erikseen sekoituskammiota, mutta aerosoli täytyy suojata sähkökentältä maadoitetulla kuorella. Kuvat lähde (Dhaniyala et al. 2011, s. 397) mukailten.

Varautumiseen vaikuttavista useista tekijöistä huolimatta kokeellisesti havaittu varaus riippuu hiukkaskoosta yhtälön

$$q = ad_p^x \quad (8)$$

mukaisesti, jossa x on useimmiten väliltä 1,1-1,7 ja tässä työssä esiteltävien varaajien tapauksessa tyypillisesti 1,1-1,2 (Dhaniyala et al. 2011, s. 397). Tässä työssä ei tutkita varaajan toimintaa itsenäisenä osana, vaan määritetään laitteen toimintaa kuvaava suure Pn : kaikkien hiukkasten keskimääräinen varausten lukumäärä n kerrottuna läpäisytodennäköisyydellä P (Virtanen et al. 2001). Joissakin yhteyksissä Pn määritellään vain varatulle hiukkasosuudelle, jolloin n on varattujen hiukkasten keskimääräinen varaus, eli vähintään yksi, ja P tarkoittaa varattujen hiukkasten osuutta (Virtanen et al. 2001). Näistä saadaan kuitenkin sama tulo kuin tässä käytetyllä määritelmällä, ainoastaan komponenttien P ja n osuus muuttuu.

Pn riippuu hiukkaskoosta ja kertoo kuinka monta alkeisvarausta laitteeseen syötetty hiukkanen saa keskimäärin. Suureessa huomioidaan, että osa hiukkasista häviää näytteestä tarttumalla anturin pintoihin ja lisäksi osa ei tule varatuksi varaajassa. Tuloa Pn käsitellään ikään kuin se olisi yksi suure, koska vasteesta ei voida erottaa näiden osuuksia toisistaan ilman lisämittauksia. Poikkeuksen tekevät hiukkaset, joiden Pn -arvo on alle yhden, sillä on selvää ettei varattu hiukkanen voi olla vain osittaisella alkeisvarauksella varattu. Näissä tapauksissa $n:n$ arvo voidaan olettaa yhdeksi ja ero mitattuun Pn :ään johtuu läpäisytodennäköisyydestä. Pn voidaan laskea mitatusta sähkövirrasta I , kun hiukkaspiteisyys N_{ref} ja tilavuusvirta Q tunnetaan.

$$Pn = \frac{I}{N_{ref}eQ} \quad (9)$$

Pn -arvon yksiköksi muodostuu alkeisvarauksia hiukasta kohti. Pn -arvo riippuu hiukkaskoosta samaan tapaan kuin varaus (yhtälö (8)), jolloin voidaan muodostaa laitekohtainen Pn -yhtälö sovittamalla kertoimet a ja x mitattuihin arvoihin.

2.3 Hiukkasten kokoluokittelu antureissa

Kokoluokittelulla tarkoitetaan hiukkasten erottelua toisistaan koon mukaan. AQI-anturissa on uudenlainen erottelumenetelmä, jossa hyödynnetään trap-jännitettä (englanninkielinen sana *trap* tarkoittaa ansaa tai pyydystä) poistamaan aerosolinäytteestä hiukkasia koosta riippuva osuus (Saukko et al. 2016). Anturille täytyy ensin selvittää, millä jännitteellä kustakin hiukkaskoosta kerätään puolet $Ut_{50\%}(d_p)$. Tämän jälkeen voidaan kehittää algoritmi, joka vertaa eri trap-jännitteillä mitattua vastetta, kunnes löytää $Ut_{50\%}$ -jännitteen. Kun jännite on tiedossa, päästään käsiksi hiukkaskokoon. Tarvittavaan trap-jännitteeseen vaikuttaa hiukkasen sähköinen liikkuvuus, joka taas riippuu yhtälön (6) mukaan varauksen suhteesta hiukkaskokoon. Varauksen on todettu noudattavan suunnilleen käyrää ad_p^1 (Dhaniyala et al. 2011, s. 397), jolloin hiukkaskokoon vaikutus supistuu lähes kokonaan pois muuten kuin liukukorjauskertoimen välityksellä (yhtälö (6)). Liukukorjaus taas on hyvin suuri pienille hiukkasille, mutta lähes 1, kun päästään 1 μm hiukkasiin ja sitä suurempiin. Tämä johtaa sähköisen liikkuvuuden tasoittumiseen suurilla hiukkasilla.

DiSCminissä kokoluokittelu on toteutettu mittaamalla hiukkasia kahdesta eri kohdasta. Varatut hiukkaset kulkevat ensin elektrometriin yhteydessä olevien metallilevyjen välistä, joihin osa hiukkasista tarttuu diffuusion ansiosta. Läpitulleet hiukkaset kerätään suodattimelle, josta myös mitataan virtaa. Hiukkaskoko saadaan laskettua, kun verrataan virtojen suhdetta. Mitä pienempiä hiukkasia, sitä enemmän ne liikkuvat diffuusion takia ja todennäköisemmin deponoituvat ensimmäisessä vaiheessa. (Fierz et al. 2011)

Kokoluokittelun avulla päästään käsiksi myös lukumääräpitoisuuteen N , sillä kun hiukkasen koko tunnetaan, voidaan laitteen Pn -käyrästä laskea hiukkasten keskimääräinen varaus, jolloin jakamalla virta tilavuusvirralla ja varauksella saadaan hiukkaspitoisuus (yhtälö (10)). Lukumääräpitoisuudesta voidaan edelleen laskea massapitoisuus tai muita haluttuja suureita. Kokoluokittelu mahdollistaa siten useiden muiden suureiden laskennan.

$$N = \frac{I}{PneQ} \quad (10)$$

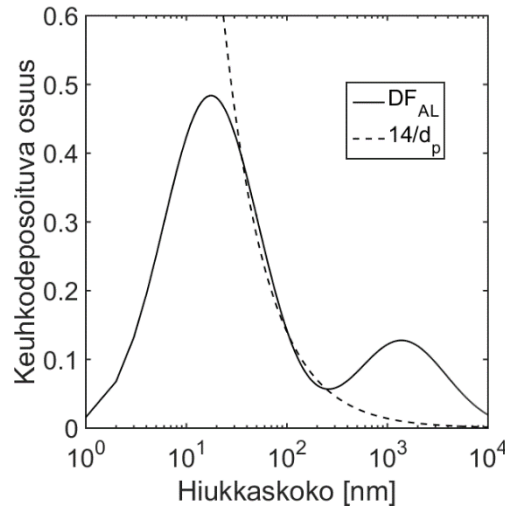
Näissä antureiden käyttämissä kokoluokittelumenetelmissä hiukkasten kokojakauma oletetaan yksimoodiseksi, kun taas kaupungeissa hiukkasten kokojakauma on usein kaksimoodinen. (Zereini & Wiseman 2011, s. 428). Kumpikaan näistä kokoluokittelumenetelmistä ei kykene huomioimaan jakauman kaksimoodisuutta (Fierz et al. 2011).

2.4 Hiukkasten keuhkocodepositoiva ja aktiivinen pinta-ala

Lukumääräpitoisuuden yhteyttä terveysvaikutuksiin ei ole pystytty aukottomasti osoittamaan, eikä mekanismeja joilla hiukkaset vaikuttavat terveyteen vielä tunneta (Fissan et al. 2006). Hengitettäessä hiukkaspitoista ilmaa osa hiukkasista jää keuhkoihin—esimerkiksi diffuusion tai suuremmilla hiukkasilla painovoiman takia (Hinds 1999, s. 237). Tästä johtuen on alettu tutkia keuhkocodepositivaa pinta-alaa (engl. lung-deposited surface area, LDSA). Oletuksena on, että vaikuttaakseen terveyteen, hiukkasen on päädyttävä ihmisen sisälle ja vuorovaikutus hiukkasen ja kudoksen välillä tapahtuu pinnan kautta. Lisäksi hiukkaset toimivat kondensaatioalustana kaasuille, jotka voivat olla terveydelle haitallisia. Jotkin anturit, kuten esimerkiksi AQI, mittaavat aktiivista pinta-alaa (engl. active surface area, ASA). ASA liittyy siihen, miten paljon kaasufaasissa olevaa ainetta voi kondensoitua hiukkasen pintaan. Diffuusiovarautumiseen perustuvat laitteet sopivat hyvin pinta-alamittauksiin, koska myös hiukkasiin kiinnityvien ionien määrä riippuu pinta-alasta.

Tässä työssä keuhkocodepositivalla tarkoitetaan ainoastaan keuhkorakkuloihin (engl. alveoli) jääviä hiukkasia, eikä esimerkiksi nenään, suuhun tai keuhkoputkeen, mihin viittaa alaindeksi AL . Anturit DiSCmini ja Partector käyttävät myös tätä määritelmää (Fierz et al. 2011; Fierz et al. 2014). Hiukkasten depositiotodennäköisyys DF_{AL} riippuu hiukkasen

halkaisijasta, mutta siihen vaikuttavat myös yksilölliset tekijät, kuten ilman tilavuusvirta keuhkoihin ja keuhkojen geometria (Hinds 1999, s. 237). Ensimmäisenä diffuusiovarautumiseen perustuvan LDSA-mittalaitteen kehittivät Fissan et al. (2006). Kaava (11) perustuu ICRP:n (International Commission on Radiological Protection) (1994) kokeelliseen dataan ja se tuottaa kuvan 4 mukaisen käyrän. Käyrällä on minimikohta 200-300 nm tienoilla—tätä pienemmät hiukkaset deponoituvat lähinnä diffuusiolla ja suuremmat painovoiman ansiosta.



Kuva 4: Depoitoituva osuus hiukkasista halkaisijan funktiona. Katkoviivalla merkitty käyrä $14/d_p$ on kapealla kokoalueella toimiva yksinkertaistus.

$$DF_{AL} = \frac{0.0155}{d_p} \left[\exp\left(-0.416(\ln d_p + 2.84)^2\right) + 19.11 \exp\left(-0.482(\ln d_p - 1.362)^2\right) \right] \quad (11)$$

$$LDSA = \sum N_i \cdot \pi d_{p,i}^2 \cdot DF_{AL}(d_{p,i}) \quad (12)$$

Silloin kun hiukkaskoko ja lukumääräpitoisuus tunnetaan, voidaan LDSA-pitoisuus (12) laskea kertomalla kokonaispinta-ala kaavan (11) osoittamalla kertoimella. Osa sähköisistä antureista, kuten Partector, ei kuitenkaan mittaa hiukkaskokoa, vaan LDSA saadaan suoraan varauksesta. Menetelmä perustuu havaintoon, että kokoalueella 20-200 nm depositiodennäköisyys on kääntäen verrannollinen hiukkasen kokoon, kuten kuvasta 4 nähdään (Dhaniyala et al. 2011, s. 400). LDSA taas on verrannollinen hiukkasen pinta-alaan ja depositiodennäköisyyden tuloon, eli kokoriippuvuudeksi saadaan

$$LDSA \propto d_p^2 \cdot d_p^{-1} = d_p^1 \quad (13)$$

Hiukkasen varaus q diffuusiovaraajan jälkeen on lähes suoraan verrannollinen hiukkas-kokoon

$$q \propto d_p^{1,1} \quad (14)$$

Yhdistämällä yhtälöt (13) ja (14) saadaan

$$LDSA \approx Cq \quad (15)$$

Hiukkasten diffuusiovarautumiseen perustuvalla anturilla täytyy määrittää vain kerroin C , jotta varauksesta saadaan LDSA. Todellisuudessa yhtälössä (14) hiukkaskoon potenssi riippuu kuitenkin varaajasta, kuten luvussa 2.2 esitettiin, eikä yhteys LDSA:n ja varauksen välillä pidä paikkaansa kaikille varaajille. Lisäksi menetelmä rajoittaa laitteen tarkkuutta vain kokoalueen 20–200 nm välille. Näistä epävarmuuksista huolimatta menetelmää käytetään myös DiSCminissä ja LDSA:n on laskettu olevan 20% virherajoissa kokoalueella 20–240 nm (Fierz et al. 2011). Sekä Partectorilla että DiSCminillä on saatu LDSA:lle 30 % tarkkuus laajemmalla kokoalueella 10–685 nm (Todea et al. 2015).

ASA on hiukkasen pinta-alasta se osuus, joka on vuorovaikutuksessa ympäröivän ilman kanssa ja määrittää hiukkasen kondensaatiokasvun (Siegmann & Siegmann 2000). Määritelmä liittyy olennaisesti ajatukseen hiukkasesta kondensaationieluna (engl. condensation sink, CS), joka määrittää molekyylien tai ionien massavirran hiukkasen pintaan (Kuuluvainen et al. 2016). Hiukkasille, jotka ovat pienempiä kuin ilman molekyylien keskimääräinen vapaamatka (66 nanometriä normaaliolosuhteissa), aktiivinen pinta-ala on sama kuin geometrinen pinta-ala ja suuremmille hiukkasille ASA on suoraan verrannollinen hiukkaskokoon (Heitbrink et al. 2008). Yli 66 nm hiukkasille ASA voidaan laskea samaan tapaan suoraan mitatusta varauksesta kuin LDSA yhtälössä (15), kunhan kalibrointikerroin on ensin määritetty. Reaktiivisten aineiden kondensaationopeus hiukkasen pintaan riippuu ASA:sta, minkä takia sitä pidetään terveyden kannalta olennaisempuna suurena kuin geometrista pinta-alaa. Diffuusiovaraajan antama aktiivinen pinta-ala eroaa kuitenkin tästä määritelmästä, koska ionien vapaamatka varaajassa on pienempi kuin ilman molekyylien vapaamatka (Koivisto 2013, s. 14). Joissain yhteyksissä onkin käytetty termiä lähestyttävä pinta-ala (engl. accessible surface area) ensimmäisestä määritelmästä ja aktiivista pinta-alaa diffuusiovaraajan antamasta pinta-alasta (Giechaskiel et al. 2009). Diffuusiovaraajalla mitatulle aktiiviselle pinta-alalle on saatu 30 % tarkkuus verrattuna teoreettiseen ”lähestyttävän” pinta-alan arvoon kokoalueella 100–900 nm (Ku 2010), pienillä hiukkasille eroa teoreettiseen arvoon ei ole todettu merkittäväksi (Ntziachristos et al. 2004).

2.5 Tässä työssä käytetyt hiukkasanturit

Tämän työn anturivertailuosiossa on AQI:n lisäksi DiSCmini ja Partector. Antureiden toimintaperiaatteiden välillä on eroja, mutta kolme päävaihetta toteutuvat kaikissa: 1. näytteen hiukkaset varataan diffuusiovaraajassa, 2. ylimääräiset ionit poistetaan ioniloukulla, 3. näytteen varaus mitataan elektrometrillä.

Näyte tuodaan anturiin pumpun avulla. AQI:ssa ja DiSCminissä suuret hiukkaset poistetaan—AQI:ssa syklonilla ja DiSCminissä impaktorilla. Partectorissa on sisääntulon suojana metalliverkko. Näytteen hiukkaset varataan koronavaraajalla tuotettujen ionien avulla. Ionit tarttuvat hiukkasten pintoihin, eli mitä enemmän hiukkaspinta-alaa on tarjolla, sitä enemmän ioneja kuluu. Näyteaerosoli kulkee tämän jälkeen ioniloukun läpi, jossa heikolla sähkökentällä poistetaan ylimääräiset ionit. AQI:ssa trap-jännite toimii myös ioniloukkuna. Tämän jälkeen varatuista hiukkasista syntyvä virta mitataan. DiSCminissä hiukkaset kulkevat ensin diffuusiokerääjän läpi, johon osa hiukkasista jää. Loput jatkavat matkaa suodattimelle, joka kerää kaikki jäljelle jääneet hiukkaset (Fierz et al. 2011). AQI:ssa hiukkaset matkaavat kokoluokittelijan jälkeen suodattimelle. Partector eroaa DiSCministä ja AQI:sta siten, että hiukkasia ei kerätä, vaan virta mitataan varauksen muutoksesta avoimessa Faradayn kupissa, jonka läpi näyte kulkee. Muutos varauksessa saadaan aikaan pulssittaisella varaamisella (Fierz et al. 2014). Partectorilla ei voi mitata ennalta varattuja hiukkasia tämän takia. Partector ja DiSCmini mittaavat pääasiassa hiukkasten keuhkocodepositivaa pinta-alaa, kun taas AQI mittaa hiukkasten aktiivista pinta-alaa.

Taulukko 1: Tässä työssä käytettyjen hiukkasantureiden tietoja.

	Annetut suureet	Mitat	Suurten hiukkasten poisto	Muita tietoja
AQI	ASA Lukumääräpitoisuus Massapitoisuus Hiukkasten keskikoko	15×20×30 cm, 3,0 kg	Sykloni, katkaisukokoa ei ole määritetty	Anturiin liittyvän ohjelmiston PPS-Plotterin kautta saa halutessaan myös muita suureita, kuten mitatun raakavirran. Anturin kyljessä oleva sensori mittaa ympäröivästä ilmasta hiilidioksidipitoisuutta, lämpötilaa ja kosteutta.
DiSCmini	LDSA Lukumääräpitoisuus Hiukkasten keskikoko	12×8×4 cm, 0,7 kg	Impaktori poistaa yli 700 nm hiukkaset	Raakadata käsitellään erillisellä ohjelmistolla.
Partector	LDSA	7,8×13,4×2,9 cm, 0,4 kg	Metalliverkko poistaa erittäin suuret hiukkaset	Raakadata käsitellään erillisellä ohjelmistolla.

Taulukkoon 1 on kerätty yleisiä tietoja tässä työssä käytetyistä antureista. AQI on antureista suurin, mutta antaa toisaalta monipuolisemmin tietoa aerosolista. Partector on pienin ja kevyin, mutta kertoo ainoastaan LDSA:n. DiSCmini on ominaisuuksiltaan näiden välillä. AQI:n ohjelmiston (PPS-Plotter) käyttö vaatii, että anturi on mittauksen ajan kytkettynä tietokoneeseen, mikä tietysti rajoittaa liikutettavuutta. Ohjelmiston avulla mittauksesta saa yksityiskohtaisempaa tietoa, mutta anturia voidaan käyttää myös itsenäisesti. Partector ja DiSCmini ovat huomattavasti kevyempiä ja pienempiä mittalaitteita ja niitä voidaan hyödyntää henkilökohtaisen altistumisen mittaamisessa. AQI:ssa on mukana myös lämpötila-, kosteus- ja hiilidioksidianturi, mutta kyseiset suureet ilmoitetaan

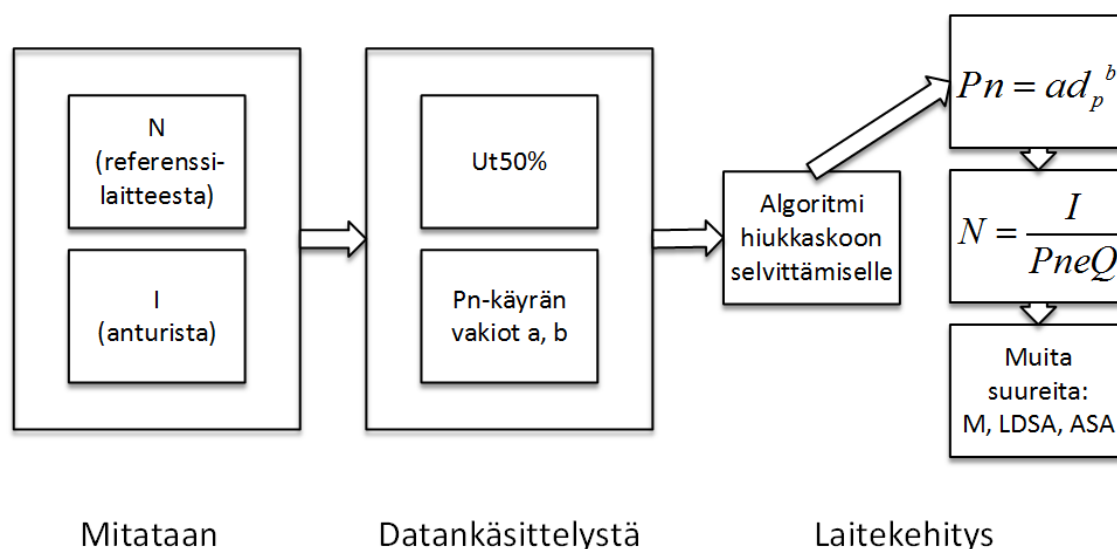
ympäröivästä ilmasta, eikä näytteestä. Esimerkiksi sisäilman mittauksissa nämä ovat kuitenkin sama asia. DiSCminille ja Partectorille tulee mukana ohjelmisto datankäsittelyyn. Kaikissa antureissa on sisäinen muisti, jolle mittaus tallentuu.

3 MITTAUKSET

Tässä työssä toteutettiin kolme erilaista mittauskokonaisuutta. Ensimmäisessä anturi kalibroitiin vertaamalla sen vastetta tunnettuun hiukkaspitoisuuteen ja kokoon. Toisessa tuotettiin erilaisia testiaerosoleja, jotka edustavat päästömittauksissa mitattavia hiukkaskokojakaumia ja pitoisuuksia. Testiaerosolin avulla anturin toimintaa verrattiin referenssilaitteeseen ja kahteen muuhun hiukkasanturiin. Lopuksi anturia käytettiin sisäilman ja ulkoilman mittauksiin Pekingissä. Mittaukset toteutettiin kevään ja kesän 2016 aikana Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan laboratorioissa ja Pekingissä CRAES:lla (Chinese Research Academy of Environmental Sciences).

3.1 Anturin kalibrointi

Mittalaitteen kalibroinnilla mittaustulos liitetään toisen mittalaitteen tulokseen dokumentaation avulla. Referenssinä toimivan laitteen täytyy myös olla kalibroitu, jolloin syntyy jäljitettävä ketju kansalliseen tai kansainväliseen standardiin (VIM 2004). Näissä mittauksissa referenssilaitteena toimi Airmoduksen A20 kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter, CPC), joka kalibrointiin samassa yhteydessä SCAR-laitteistolla (engl. Single Charged Aerosol Reference) ja Faradayn kuppi aerosolielektrometrillä (engl. Faraday Cup Aerosol Electrometer, FCAE). Elektrometri on kalibroitu Mittatekniikan keskuksella (MIKES) lokakuussa 2015. Kalibroinnissa olivat mukana kaksi Pegasorin AQ Indoor –anturia, joita merkitään vastedes AQI P1 ja AQI P2. Kalibrointi toteutettiin Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan kalibrointilaboratoriossa.



Kuva 5: Kokokalibroinnin mitattavat suureet ja datankäsittelystä saatavat tiedot laitekehitystä varten. Laittekehitys ei kuulu tämän työn sisältöön.

Kalibrointimittauksilla selvitettiin AQI-anturin vasteen riippuvuus mitattavien hiukkasten lukumääräpitoisuudesta ja koosta. Kuvassa 5 on esitetty kokovasteen kalibroinnista saatavat tiedot ja se miten niitä voidaan datankäsittelyn jälkeen hyödyntää laitekehityksessä. Nähdään, että kokokalibroinnista saatavaa Pn -arvoa tarvitaan pitoisuuden laskeamiseen anturivirrasta. Kokovaste mitataan eri trap-jännitteille, jotta laitteelle voidaan määrittää $Ut_{50\%}$, eli jännite joka tarvitaan keräämään puolet hiukkasista. Loppukäyttäjälle ei ole mielenkiintoista nähdä hiukkasten kuljettaman virran määrää, joten tulosten perusteella voidaan laskea muita suureita, kuten lukumääräpitoisuutta tai keuhkodespositivaa pinta-alaa.

3.1.1 Mittalaitteet ja mittausjärjestelmä

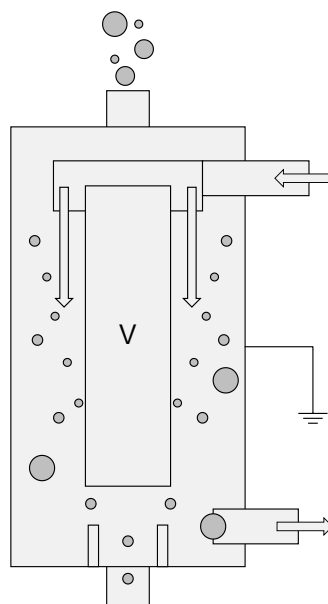
Kalibroinnissa tarvitaan useita aerosolien tuottoon sekä mittaukseen tarkoitettuja laitteita. Näissä mittauksissa käytetyt laitteet ja niiden tehtävät on esitelty taulukossa 2.

Taulukko 2: Kalibroinnissa käytetyt laitteet ja niiden tehtävät.

Laite	Tehtävä
Airmodus A20 CPC	Referenssimittalaite
SCAR	Monodispersiivisen näytteen tuotto, jossa kaikilla hiukkasilla on yksi alkeisvaraus
Vienna Long DMA	Hiukkasten kokoluokittelu
TUT Long DMA	Hiukkasten kokoluokittelu, yli 500 nm hiukkasille
Keithley 6430 elektrometri ja referenssi Faradayn kuppi	Referenssimittalaite CPC:lle
Vaisala PTU303	Paine-, lämpötila- ja kosteusmittaus

Kalibroinnissa on tärkeää tuottaa aerosolinäytettä, jonka ominaisuudet tunnetaan. SCAR on TTY:llä kehitetty laitteisto monodispersiivisen aerosolin tuottoon, jossa kaikki hiukkaset ovat kerranvarattuja (Yli-Ojanperä et al. 2010). SCAR:ssa hiukkaset varataan radioaktiivisella lähteellä bipolaarisesti, jonka jälkeen negatiivisesti varatut hiukkaset poistetaan. Jäljelle jääneet hiukkaset ovat kaikki yhdellä positiivisella alkeisvarauksella varattuja. Varatut hiukkaset kasvatetaan haluttuun kokoon höyrystämällä diooktyylisebacaattia (engl. dioctyl sebacate, DOS). Höyrystyvän DOSin määrä on verrannollinen lämpötilaan, joten lämpötilaa kasvattamalla saadaan aikaan suurempia hiukkasia. Näissä mittauksissa SCAR:in toimintaa muutettiin niin, että sillä saatiin tuotettua negatiivisesti varattuja hiukkasia. Aiemmissä tutkimuksissa on havaittu, että diffuusiovaraajien toiminta ei oleellisesti muutu, mikäli käytetään vastakkaismerkkisesti varattuja hiukkasia (Qi et al. 2009).

SCAR:lla generoidut hiukkaset muodostavat yksimoodisen kokojakauman. Kalibroinnissa hiukkasten halutaan olevan samankokoisia, eli SCAR:in tuottamasta hiukkasjakaumasta halutaan valita vain kapea osa. Sopivat hiukkaset voidaan valikoida näytteestä differentiaalisen liikkuvuusanalysointilaitteen (engl. Differential Mobility Analyzer, DMA) avulla. Kuvassa 6 on esitetty yksinkertaistetusti DMA:n toimintaperiaate. Näytevirtaus tuodaan sylinteriin ylhäältä ja se kulkee aksiaalisesti suojailmavirtauksen ympärillä. Suojailmavirtauksella on noin kymmenkertainen tilavuus verrattuna näytevirtaukseen. Keskiakseliin tuotetaan positiivinen tai negatiivinen jännite, jolloin vastakkaismerkkisesti varatut hiukkaset liikkuvat sitä kohti. Korkean sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset kulkevat nopeasti keskiakselia kohti ja törmäävät seinämään, kun taas matalan sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset jatkavat poismenevän suojavirtauksen mukana ulos laitteesta. Juuri sopivan kokoiset hiukkaset osuvat päädyssä olevaan rakoon, jolloin ne tulevat valikoiduksi näytteeseen. Jännitettä muuttamalla saadaan valittua erikokoisia hiukkasia. (Hinds 1999, s. 343)



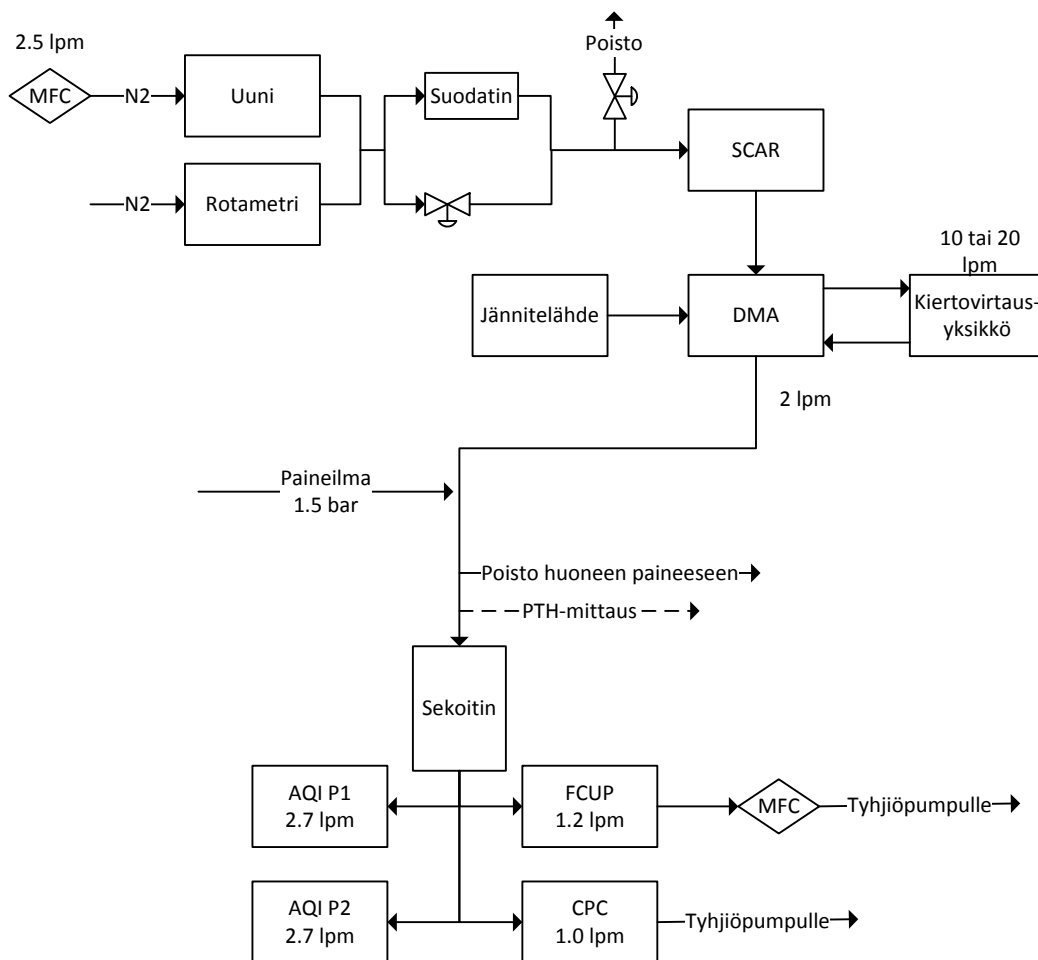
Kuva 6: Differentiaalisen liikkuvuusanalysointilaitteen toimintaperiaate. Nuolet osoittavat laminaarisen suojailmavirtauksen kulkureitin. Polydispersiivinen aerosoli tulee laitteeseen ylhäältä ja poistuu alhaalta monodispersiivisenä. Kuva mukailtu lähteestä: (Hinds 1999 s. 344).

Näissä mittauksissa käytettiin kahta DMA:ta. Kokoluokkaan 500 nm asti käytettiin Vienna Longia ja sitä suuremmille hiukkasille TUT Long DMA:ta, joka on uusi TTY:llä kehitetty suurten hiukkasten luokittelija. TUT Long DMA on kooltaan erittäin suuri, sen korkeus on 2 metriä ja rungon ulkohalkaisija 15 cm. Vienna Long on vain noin puolen metrin korkuinen.

Referenssinä toiminut kondensaatiohiukkaslaskuri perustuu optiseen hiukkasten laskentaan. Hiukkasen kulkiessa laserin ohi sensori havaitsee valon sironnan. Pieniä, alle sadan nanometrin hiukkasia, ei voida havaita optisesti, minkä takia hiukkaset täytyy ensin kasvattaa. CPC höyrystää esimerkiksi butanolia, joka kondensoituu hiukkasten ympärille,

kasvattaen niitä riittävän suuriksi optista mittaamista varten. Hiukkaset kasvavat alkupe-
räisestä koosta riippumatta lähes saman kokoisiksi (Cheng 2011, s. 382-383). Näissä mit-
tauksissa referenssinä toiminut CPC oli Airmoduksen A20. CPC kykenee manuaalin mu-
kaan laskemaan hiukkasia kokoväliltä 7 nm-2.5 μ m, pitoisuuteen satatuhatta hiukkasta
kuutiosentissä asti. CPC kalibroitiin samassa yhteydessä vertaamalla tuloksia FCAE:hin.
FCAE:hen syntyy virtaa, kun varatut hiukkaset kulkevat kuppiin ja jäävät suodattimelle.
Vertaamalla mitattua sähkövirtaa tilavuusvirtaan voidaan laskea hiukkasten lukumäärä-
pitoisuus, sillä yksi alkeisvaraus vastaa yhtä hiukkasta, kun aerosoli on tuotettu SCARilla.
Elektrometri on hyvin tarkka, mutta samalla herkkä mittalaite ja ympäristön muutokset,
kuten vaihtelut paineessa, lämpötilassa ja kosteudessa voivat haitata mittaamista (Dha-
niyala et al. 2011, s. 398). Erityisesti hyvin pieniä pitoisuuksia on vaikea erottaa elektro-
metrin nollasignaalista, minkä takia CPC toimii pääasiallisena vertailukohteena tässä mit-
tauksessa.

Mittauksissa käytetty laitekokonaisuus on esitelty kuvassa 7. Hopeahiukkaset syntyvät
uunissa, jossa hopeaa haihdutetaan 1180 celsiusasteessa. Hiukkaset ovat kooltaan noin 10
nm. Hiukkasten lukumääräpitoisuus säädetään sopivaksi uunin jälkeen rotametrin ja sil-
talaimentimen avulla. Typen lisääminen rotametrimellä kasvattaa myös painetta linjastossa,
joten paineen pienentämiseksi avataan poistoventtiiliä. Typpivirtaus kuljettaa hiukkaset
mukanaan SCAR:lle, josta saadaan halutun kokoisia kerranvarattuja hiukkasia. Koska
hiukkaset eivät kasva aivan tasaisesti, johdetaan ne vielä DMA:n läpi, jotta kokoja-
kaumasta saadaan mahdollisimman kapea. Vienna Long -DMA:ta käytettiin 500 nm
hiukkaskokoon asti ja sitä suuremmille TUT Long DMA:ta. Aerosolia laimennetaan vielä
paineilmalla, jotta näytettä riittää kaikille mittalaitteille. Valmiista näytteestä mitataan
lämpötila, kosteus ja paine Vaisalan PTU303-anturilla. Sekoittimen avulla aerosolista py-
ritään saamaan mahdollisimman homogeeninen—sen toiminta on varmistettu vertaa-
malla kahden Faradayn kupin mittaamaa signaalia rinnakkain. CPC:n virtaus pysyy lähes
vakiona kriittisen aukon avulla. AQI-antureissa on omat pumput, jotka pumppaavat nor-
maalipaineessa 2.7 l/min. Paine pyritään pitämään linjastossa lähellä huoneilmanpainetta
huoneenpaineeseen olevan poiston avulla.



Kuva 7: Kalibroinnissa käytetty laitteisto.

3.1.2 Mittausmenettely

Useimmissa mittapisteissä käytettiin negatiivisesti kerran varattuja hiukkasia. Tämä siksi, että samoja mittauksia käytettiin CPC:n kalibrointiin, jossa referenssilaitteena toimi FCAE. Aiemmassa mittauksessa diffuusiovaraavalla anturilla ei havaittu merkittävää eroa vasteessa negatiivisten ja neutraalien hiukkasten välillä (Qi et al. 2009), joten oli perusteltua olettaa vaikutus pieneksi myös nyt. Osa mittapisteistä mitattiin kuitenkin myös neutraaleilla hiukkasilla, jotta oletus voitiin tarkistaa. Neutralointia varten asetettiin DMA:n jälkeen neutraloija sekä sähkösuodatin poistamaan varatut hiukkaset.

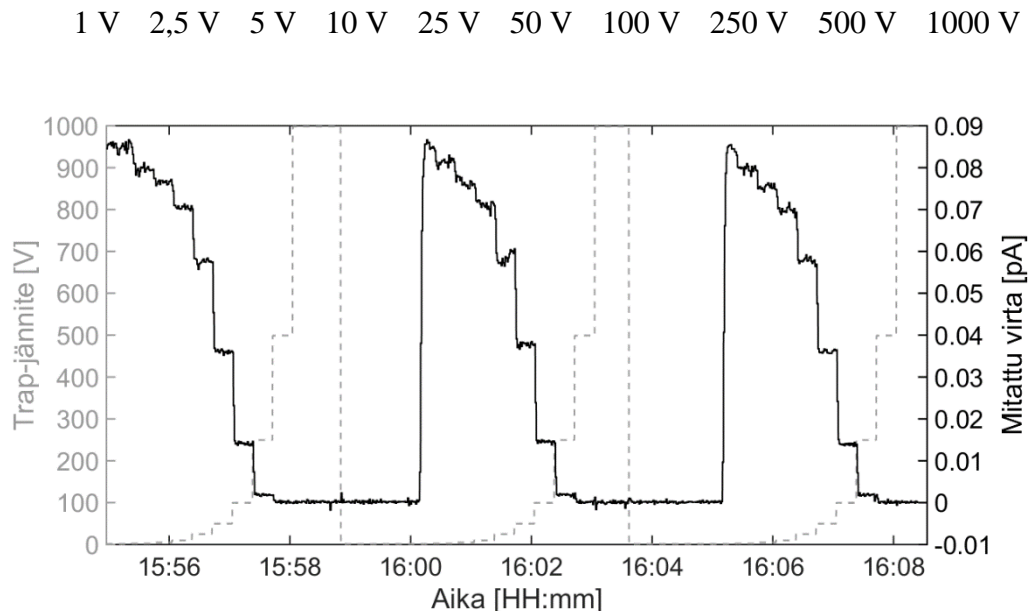
Trap-jännitteen kokokalibroinnissa hiukkaspitoisuus pyrittiin pitämään vakiona koko mittaussarjan ajan. Alun perin tarkoituksena oli asettaa pitoisuus jokaisessa mittauksessa $10\,000 \text{ \#/cm}^3$, mutta hiukkastuoton kanssa oli ongelmia, eikä pitoisuutta saatu riittävän suureksi jokaisessa pisteessä. Tuloksissa eri pitoisuudet on huomioitu laskemalla arvot hiukkasta kohden. CPC:n toiminta pysyi kuitenkin hyvällä tasolla kaikissa käytetyissä hiukkaspitoisuuksissa. Hiukkaskoko säädettiin muuttamalla SCAR:in lämpötilaa ja DMA:n jännitettä. Taulukossa 3 on käytetyt hiukkaskoot, hiukkasten kasvatuksessa käytetyt lämpötilat SCAR:ssa ja DMA:n jännite, jolla hiukkaset on lajiteltu. Hiukkasten koko

ennen kasvatusta on 10 nanometrin luokkaa, joten niille ei ole esitetty kasvatuslämpötilaa. Trap-jännitteet löytyvät taulukosta 4. Tarvittava lämpötila riippuu halutun hiukkaskoon lisäksi DOS:in määrästä, joten taulukon lämpötilat ovat vain suuntaa-antavia. Oikea lajitelujännite on katsottu DMA-kiekosta (Saukko 2014) Vienna Long DMA:n osalta ja TUT Long DMA kalibroitiin Vienna Longia vasten. Jokaista mitattua hiukkaskokoa kohden otettiin kolme mittaussarjaa, joissa jokaista trap-jännitettä syötettiin 20 sekunnin ajan, järjestyksessä pienimmästä suurimpaan. Kuvassa 8 on esimerkkinä mittaus 100 nanometrin hiukkasilla. Mittaukset tehtiin samanaikaisesti molemmille antureille. Trap-jännitettä muutettiin käsin anturin kalibrointivalikosta.

Taulukko 3: Trapin kokokalibroinnin hiukkaskoot ja asetukset joilla hiukkaset tuotettiin. Kahteen suurimpaan hiukkaskokoon käytettiin TUT Long luokittelijaa, muihin Vienna Longia.

Hiukkaskoko [nm]	DMA:n jännite [V]	Kasvatuslämpötila [°C]
10	13	-
25	76	87
50	290	97
100	1000	112
250	4350	124
500	11000	150
960	3000 (TUT Long)	180
2500	8500 (TUT Long)	230

Taulukko 4: Trap-jännitteet pienimmästä suurimpaan.



Kuva 8: Esimerkki kokokalibroinnin mittauksesta 100 nanometrin hiukkasilla. Trap-jännitettä säädettiin ja virtaus mitattiin.

Pitoisuusvasteen mittauksissa käytettiin neljää eri hiukkaspitoisuutta. Alun perin tarkoituksena oli mitata pitoisuutta $100\,000\ \text{\#/cm}^3$ asti, mutta kuten kokokalibroinnissa, hiukkasten tuottoa ei saatu riittävän suureksi. Ongelman syy ei ehtinyt ratketa mittausten aikana. Mitatut pitoisuudet olivat 500, 1000, 7500 ja $10\,000\ \text{\#/cm}^3$. Hiukkaskokona oli kaikissa pisteissä 100 nm. Laimennus tapahtui suurpiirteisesti säätämällä rotametristä laimentavan typen tilavuusvirtaa, samalla aukaisten poistoventtiiliä ennen SCAR:ia. Pitoisuuden hienosäätö tapahtui siltalaimentimella. Rotametrimellä säädettäessä huomattiin, että laimennustypen pieni lisäys nosti runsaasti pitoisuutta, vaikka vaikutuksen pitäisi olla päinvastainen. Syynä täytyi olla lisätyn typpivirran aiheuttama paineen nousu.

Mittausten aikana vaikeuksia tuotti riittävään lukumääräpitoisuuden aikaansaamisen lisäksi antureiden tilavuusvirtaus, joka oli herkkä paineenvaihtelulle linjastossa. Tilavuusvirtauksia seurattiin aktiivisesti ja pidettiin välillä 2,65-2,75 l/min. Pääsääntöisesti mitaukset onnistuivat hyvin, mutta 50 nanometrin kohdalla trap-jännitteiden säädöissä tapahtui virhe ja tulokset on laskettu vain kahden onnistuneen mittaussarjan perusteella. Myös linjaston lämpötilasta, paineesta ja kosteudesta pidettiin kirjaa, mutta olosuhteet pysyivät lähes vakioina, eikä niiden oleteta vaikuttaneen mittauksiin. CPC:n, Faradayn kupin ja poiston tilavuusvirrat mitattiin tilavuusvirtausmittarilla (Gilibrator) päivittäin ennen mittauksia ja mittausten jälkeen.

3.2 Anturivertailu testiaerosolilla

Anturivertailu toteutettiin mittaamalla yksimoodista, mutta polydispersiivistä aerosolia, joka kokojakaumaltaan voisi olla esimerkiksi dieselmoottorin pakokaasua (Karjalainen 2014). Testiaerosoli tuotettiin Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan välilaboratoriossa. Kokeessa verrattiin keskenään kolmea diffuusiovarautumiseen perustuvaa hiukkasanturia: DiSCminiä, Partectoria ja AQI-anturia. Laitteilla mitattiin eri mediaanikoon ja kokonaispitoisuuden omaavia hiukkaskokojakaumia. DiSCmini ja Partector mitaavat aktiivisen pinta-alan sijaan keuhkodesoituvaa pinta-alan. AQI P1 valittiin näihin mittauksiin, koska se toimii AQI P2:ta paremmin kalibrointimittauksissa. Referenssilaitteena käytettiin skannaavaa liikkuvuuskokoluokittelijaa (engl. Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS). SMPS mittaa hiukkasten lukumääräpitoisuuden hiukkaskokoa kohden, saaduista tuloksista voidaan laskea myös muita suureita. SMPS koostuu DMA:sta ja CPC:stä, yhdistäen hiukkasten kokoluokittelun ja lukumäärälaskennan. Taulukossa 5 on esitelty tarkemmin antureiden ja referenssilaitteen mitaamat suureet ja toiminta-alueet.

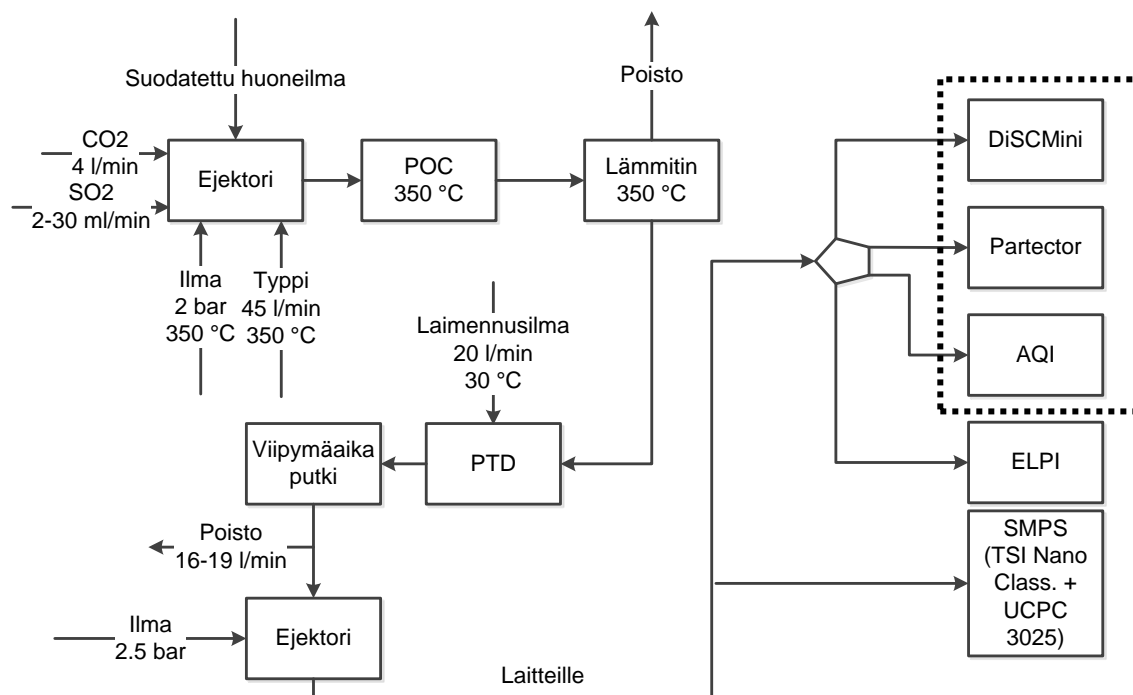
Taulukko 5: Anturivalmistajien ilmoittamat laiteominaisuudet, sekä referenssilaitteen ominaisuudet. Antureiden yleisiä tietoja on myös taulukossa 1.

	Annetut suureet	Kokoalue [nm]	Pitoisuusalue	Muita tietoja
AQI	ASA, lukumääräpitoisuus, massapitoisuus	10-2500	0.01-200 mg/m ³ tai 500-10e6 #/cm ³	Myös muita suureita saatavilla, kun käyttää anturin lisävarusteena ohjelmaa PPS-Plotter.
DiSCmini	Lukumääräpitoisuus, keskikoko, LDSA	20-700	2e3-1e6 #/cm ³	Pitoisuusalue annettu 20 nm hiukkasille
Partector	LDSA	10-10e3	0-20e3 µm ² /cm ³	Tarkkuus on hyvä vain rajatulla kokoalueella 20-400 nm. Pitoisuusalue vastaa 20 nm hiukkasilla n. 4e6 #/cm ³
SMPS (TSI Nano Class. ja UCPC 3025)	Kokojakauma, lukumääräpitoisuus	2-65	0-1e5 #/cm ³	Pitoisuus on CPC-valmistajan ilmoittama laskentalue ja kokoalue on SMPS:n asetuksista riippuva.

Näissä mittauksissa käytettyä testilaitteistoa käytetään normaalisti simuloimaan liikenteen päästöjä. Näissä mittauksissa ei kuitenkaan tuotettu nokea, vaan kokojakaumat saatiin aikaiseksi katalysoimalla eri määriä rikkidioksidia, joka ilmalla laimennettaessa muodostaa nukleaation kautta hiukkasia. Nukleaatiolla tarkoitetaan tilannetta, jossa kaasumolekyylit törmäilevät toisiinsa, satunnaisesti tarttuen tai irrotten toisistaan. Sopivien olosuhteiden vallitessa molekyylejä tarttuu toisiinsa riittävästi, jotta ne muodostavat mitattavia (> 2 nm) nukleaatiohiukkasia (McMurry et al. 2011, s. 683). Rikkidioksidin määrä vaikuttaa sekä hiukkasten kokojakauman mediaanikokoon, että hiukkaspitoisuuteen. Testilaitteisto on kuvattu yksinkertaistetusti kuvassa 9. Kaasut syötetään ejektorin läpi katalyysaattorille (engl. Particle Oxidation Catalyst, POC), jossa rikkidioksidi hapettuu rikkitrioksidiksi (SO₃). SO₃ muodostaa rikkihappoa sekoittuessaan veden kanssa. Lämmittimen tarkoituksena on vakioida näytettä ja estää nukleaatio ennen laimennusta. Laimennus on toteutettu huokoinen-putki laimentimella (engl. Porous-Tube Diluter, PTD) ja sekoittumista ulkoilman kanssa simuloidaan viipymäaikaputkella. Rikkihapon nukleaatio tapahtuu tässä vaiheessa. Lopuksi näytettä laimennetaan vielä ejektorilla, jotta pitoisuutta ja lämpötilaa saataisiin laskettua mittalaitteiden vaatimalle tasolle. Laimennussuhde PTD:ssä oli 9 ja kokonaisuudessaan noin 200. Kaikille mittalaitteille näyte tuli samassa laimennussuhteessa.

Taulukko 6: Eri mittapisteissä syötetyn rikkidioksidikaasun määrä.

Mittapiste	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
SO ₂ [mL/min]	5	8	12	17	23	30	38	47



Kuva 9: Anturivertailussa käytetty mittausjärjestelmä. Vertailussa mukana olleet mittalaitteet on ympyröity katkoviivalla.

Tilavuusvirtauksia ja lämpötiloja pidettiin vakioarvoissa, ainoastaan rikkidioksidin virtausta muutettiin mittauspisteestä toiseen. Mitatut pisteet ovat taulukossa 6. Yhtä pistettä mitattiin noin kymmenen minuuttia, jotta saatiin vähintään kolme kokonaista lukumääräpitoisuuden kokojakaumaa SMPS:llä. Antureiden toimintaan ei juuri vaikutettu, ainoastaan tilavuusvirtaukset tarkistettiin. Partector ja DiSCmini ilmoittivat virheistä osassa mittapisteistä. Partectorilla oli liian pieni sisäänvirtaus ensimmäisessä kahdessa pisteessä. Muissa pisteissä esiintyi virheilmoitus ”high electrometer zero offset”, eli elektrometrin keskiarvosignaali poikkesi nollassa. Virhe voi johtua joko korkeasta kosteudesta tai lämpötilasta, mutta ei ole erityisen haitallinen mittauksen tarkkuuden kannalta (Fierz et al. 2014). Paineilmasta mitattu kosteus oli noin 2 %, joten luultavasti virheen aiheutti liian korkea lämpötila. Partectorin itsensä ilmoittama lämpötila oli 26-27 °C, mutta manuaalissa ei ole ilmoitettu rajoja lämpötilalle. DiSCmini antoi samanlaisen elektrometrin virheen kahdessa viimeisessä mittapisteessä. AQI-anturin virtausta seurattiin aktiivisesti mittauksen aikana, jotta se ei putoaisi alle 2.5 l/min. Useaan otteeseen alhaista virtausta kohennettiin nostamalla painetta linjastossa, joten virhetilannetta ei päässyt syntymään. SMPS:ssä käytettiin diffuusiohäviökorjausta. Letkun pituus SMPS:lle oli hieman lyhyempi kuin antureille, mutta antureille letkujen pituudet olivat keskenään samat, joten kaikki saivat samanlaiset näytteet.

3.3 Sisäilmamittaukset Pekingissä

Anturin kenttätestin kohteeksi valittiin Pekingissä sijaitseva Chinese Research Academy of Environmental Sciences (CRAES). Työpaikan ilman hiukkaspitoisuutta mitattiin AQI-antureilla toukokuussa 2016 yhteensä kaksitoista päivää, alkaen torstaina 18.5. Mittauksia tehtiin kahdessa eri työskentelytilassa: toimistossa ja laboratoriossa (kuva 10), jota käytettiin myös toimistotilana. Toimistossa mitattiin vain kuusi päivää, laboratoriossa koko mittausten ajan. Toimistossa mittaukseen ei vaikutettu millään tapaa, kun taas laboratoriossa pyrittiin käyttämään anturia hiukkaslähteiden kartoittamiseen. Antureiden tulosten analysoinnissa hyödynnettiin CRAES:lta ulkoilmamittauksista saatua dataa: hiukkasen kokojakauma, lukumääräpitoisuus, PM_{2.5} hiukkasmassa ja hiilidioksidin ja otsonin pitoisuus. Taulukossa 7 on esitetty toteutunut mittausaikataulu.

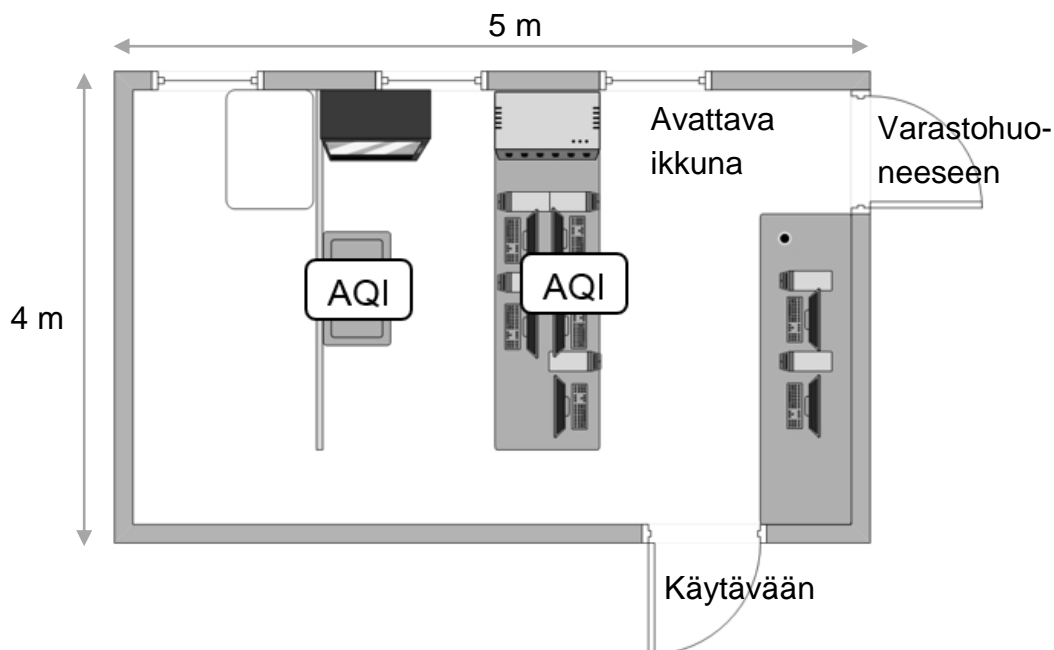


Kuva 10: AQI P1 mittaamassa toimistossa, työpisteitä jakavien sermien päältä ja AQI P2 laboratorion keskeltä.

Taulukko 7: Sensoreiden sijainnit mittausten aikana ja eri mittauskohteet.

Pvm	Klo	AQI P1	AQI P2	Mittauskohde
18.5	13:00	Toimisto	Laboratorio (hyllyssä)	
20.5	8:35	Toimisto	Laboratorio (hyllyssä)	Ikkunan avaaminen
24.5	12:30	Laboratorio (hyllyssä)	Laboratorio (hyllyssä)	
	13:00	Ulkona	Laboratorio (hyllyssä)	I/O-vertailu
	15:00	Laboratorio (hyllyssä)	Laboratorio (hyllyssä)	
25.5	9:15	Laboratorio (hyllyssä)	Laboratorio (keskellä huonetta, Tygon-letkulla näyte)	Lähteitä, oven avaaminen
	15:50	Laboratorio (hyllyssä)	Laboratorio (hyllyssä)	Antureiden välinen vertailu
27.5	8:40	Laboratorio (hyllyssä)	Laboratorion sivuhuone	
30.5	8:40	Laboratorio (hyllyssä)	Ulkona	I/O-vertailu
	17:20	Mittaus loppu	Mittaus loppu	

Toimisto sijaitsi rakennuksen 3. kerroksessa ja siellä työskenteli päivittäin noin kuusi ihmistä. Ilmanvaihto oli pääsääntöisesti ilmastoinnin avulla. Anturin sijainti oli huoneen keskellä, työpisteitä jakavien sermien päällä puolentoista metrin korkeudella. Laboratorio oli 1. kerroksessa ja siellä työskenteli 3-8 ihmistä. Ilmanvaihto oli lähinnä ikkunan kautta, kuumimpina aikoina ilmastoinnilla. Antureiden mittauspaikat ja laboratorion pohjapiirros on esitetty kuvassa 11. Mitat on arvioitu jälkikäteen kuvien perusteella.



Kuva 11: Laboratorion pohjapiirros ja antureiden mittausspaikat. Vasemmanpuoleinen anturi on hyllyssä ja oikeanpuolinmainen keskellä huonetta, tietokoneen päällä.

Mittauksissa ei tehty mitään säätöjä antureille, vaan niiden annettiin mitata jatkuvasti normaali-moodissa. Antureita ei kytketty tietokoneisiin, joten mitatut suureet on rajoitettu niihin, joita anturi tallentaa normaalikäytössä. Pääasiallinen analysoitava suure on aktiivinen pinta-ala. Mittaukset tallentuivat antureiden sisäiseen muistiin, josta tiedot siirrettiin aika-ajoin muistitikuille. Oven ja ikkunan avaamisen vaikutusta tutkittiin avaamalla ja sulkemalla ikkunaa/ovea tasaisin väliajoin. Oven avauksen vaikutusta mitattaessa molemmat anturit olivat laboratoriossa, jolloin saatiin mitattua vaikutusta eri etäisyyksillä ovesta. Oven ja ikkunan tilasta pyrittiin aluksi pitämään kirjaa, mutta se osoittautui hankalaksi ilman kameraseurantaa. Lähdemittaukset toteutettiin pitämällä toista anturia koko ajan hyllyssä referenssinä, ja liittämällä toiseen anturiin letku, jonka kautta näytettä otettiin erilaisista mahdollisista lähteistä. Käytetty letku oli Tygonia ja 150 cm pitkä. Lähdettä mittaavaa anturia jouduttiin myös siirtämään, koska letkun pituus ei riittänyt. Ulko- ja sisäilman vertailussa toinen AQI P1 oli laboratoriossa hyllyllä ja AQI P2 heti laboratorion ulkopuolella samalla korkeudella.

4 TULOKSET JA TULOSTEN ANALYSOINTI

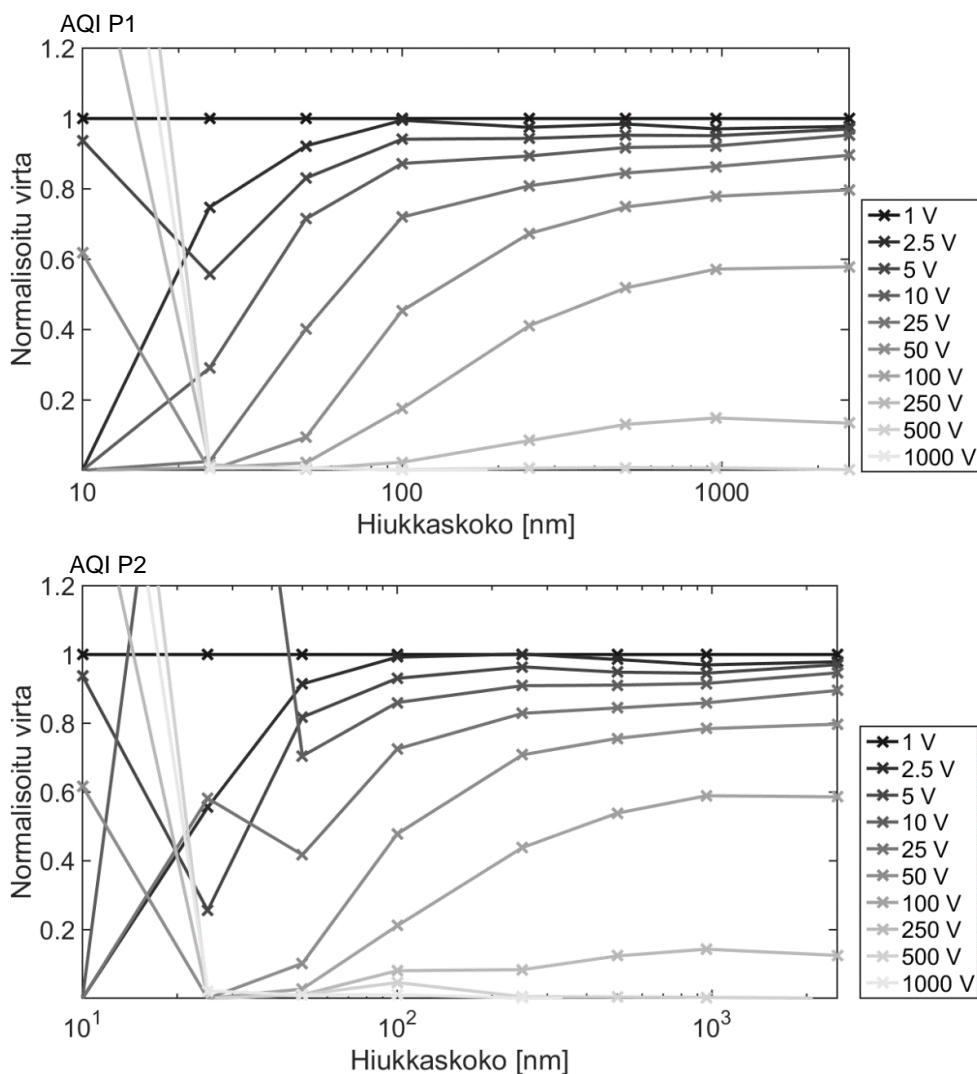
Tulokset esitetään järjestyksessä kalibrointi, anturivertailu ja kenttämittaukset. Kalibrointi- ja kenttämittausten tulokset osoittavat mittausten onnistuneen hyvin. Anturivertailussa mitatut pitoisuudet ja hiukkaskoot olivat verrokkiantureiden toiminta-alueiden kannalta väärellä alueella, joten mittauksista saatava tieto on rajoitettua. Analysoinnissa onkin keskitytty vertaamaan AQI:n tuloksia referenssilaitteeseen.

4.1 Kalibrointi

Mittaukset onnistuivat pääsääntöisesti hyvin, mutta pienten hiukkasten kokokalibroinnissa hajonta oli suuri. 10 nanometrin hiukkasista ei saatu hyödyllisiä tuloksia, sillä varaaja ei kyennyt varaamaan niitä riittävästi, jotta mittaukset olisi voitu erottaa nollamittauksesta. Toiseksi pienin koko oli 25 nanometrin hiukkaset, joissa hajonta oli edelleen suurta: 14 % AQI P1:lle ja 49 % AQI P2:lle. Tulosten analysoinnissa keskitytään AQI P1:n antamiin tuloksiin, koska sen toiminta oli varmempaa. Pitoisuusvasteen tulokset olivat keskenään linjassa AQI P1 anturin osalta, mutta laskentatehokkuus oli vain noin 70 % verrattuna CPC:llä mitattuihin pitoisuuksiin. Tulokset esitetään ensin kokovasteelle ja sitten pitoisuusvasteelle, koska kokovasteesta laskettua P_n -arvoa käytetään pitoisuustulosten laskentaan. Kokokalibrointiin liittyvistä kuvaajista on osasta jätetty 10 nanometrin tulokset pois, koska hajonta mittapisteiden välillä oli suuri.

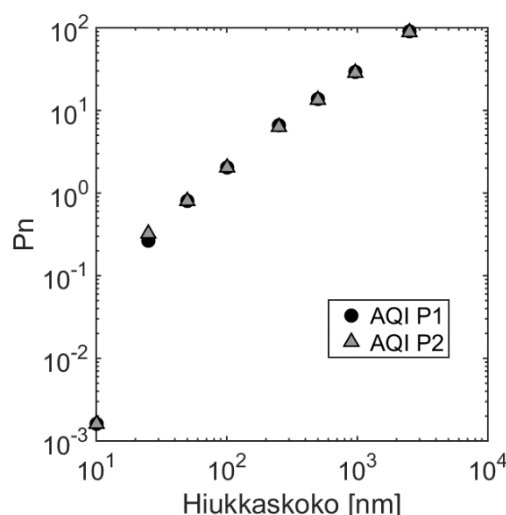
4.1.1 Kokoluokittelu

Kuvassa 12 on AQI-antureiden mittaama normalisoitu sähkövirta hiukkaskoon funktiona eri jännitteillä. Tulokset korjattiin CPC:n avulla samaan pitoisuuteen ja käyrät on normalisoitu jakamalla virralla, joka saatiin 1 V jännitteessä. Kuvaajista nähdään, että AQI P1:n tapauksessa ensimmäiset onnistuneet mittaukset ovat 25 nm koossa ja AQI P2:lla 50 nm:ssä. Trap-jännitteistä kaksi suurinta ovat kaikissa hiukkasko'oissa käytännössä nollassa, eli yhtään hiukkasia ei päässyt trapin läpi. Havaitaan myös, että käyrät tasoittuvat suurempiin hiukkasiin mentäessä, eli mitattu virta ei riipu enää voimakkaasti hiukkaskoosta.



Kuva 12: AQI:lla eri trap-jännitteillä mitatun vasteen riippuvuus hiukkaskokoosta. Virta on normalisoitu ja kamalla 1 V trap-jännitteellä. Jännitteillä 500 V ja 1000 V virta on nollassa.

Kokokalibroinnin tuloksista saatiin laskettua Pn , eli alkeisvarausten lukumäärä hiukkasta kohti. Trap-jännitteen ollessa 1 V oletettiin, että hiukkasia ei poistu trappiin, vaan kaikki hiukkaset tulevat mitatuiksi. Tästä sähkövirrasta laskettiin kaavan (9) mukaisesti Pn . Pn kuitenkin riippuu varaajan toiminnan lisäksi laitteen sisäisistä häviöistä. Jos oletetaan, että varaaja varaa kaikki 100 nm hiukkaset täsmälleen kahdella varauksella, mutta hiukkasista puolet häviää anturin seinämille tai varaajaan ennen elektrometriä, saataisiin Pn -arvoksi 1, vaikka todellisuudessa mitattujen hiukkasten varausten keskiarvo on 2. Tulokset molemmille antureille on esitetty kuvassa 13 ja lukuarvot taulukossa 8. Keskihajonnan osuus laski suurempiin hiukkaskokoihin mentäessä. Suurimmilla (960 ja 2500 nm) hiukkasilla keskihajonta oli 2 % luokkaa, 50-500 nm:illä alle 5%, mutta pienimmissä ko'issa huomattavan suuret: P1-anturille 10 nm ja 25 nm tulosten keskihajonta oli 474 % ja 14 %, vastaavasti P2-anturille 475 % ja 59 %. Antureiden välillä ei ollut merkittävää eroa 50 nm:stä ylöspäin.



Kuva 13: P_n hiukkaskoonfunktiona antureille AQI P1 (ympyrät) ja AQI P2 (kolmiot).

Taulukko 8: Hiukkaskoosta riippuva P_n antureille AQI P1 ja AQI P2.

Hiukkaskoko [nm]	AQI P1 P_n [e/hiukkanen]	AQI P2 P_n [e/hiukkanen]
10	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
25	0,26	0,32
50	0,81	0,81
100	2,04	2,04
250	6,53	6,26
500	13,6	13,5
960	29,0	28,8
2500	90,2	89,3

Taulukko 9: Neutraaleiden hiukkasten P_n verrattuna varattuihin.

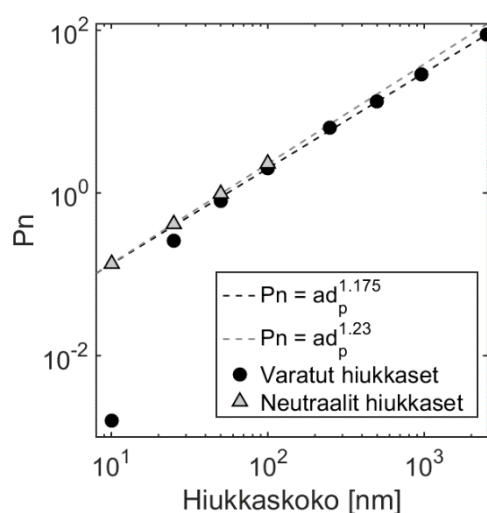
Hiukkaskoko [nm]	Varatut hiukkaset	Neutraalit hiukkaset
	P_n [e/hiukkanen]	P_n [e/hiukkanen]
10	$1,6 \times 10^{-3}$	0,139
25	0,26	0,422
50	0,81	0,996
100	2,04	2,331

P1-anturilla mitattiin myös neutraaleja hiukkasia 100 nanometriin asti. Kuvassa 14 ja taulukossa 9 on esitelty alun perin neutraalien hiukkasten tulokset rinnakkain negatiivisesti kerranvarattujen kanssa. Matlabin avulla tuloksista on laskettu sovitteet muodossa $P_n = ad_p^b$, joita voi hyödyntää P_n :n laskemiseen niille hiukkasko'oilte joita mittauksissa ei käytetty. Sovitteet on annettu erikseen varatuille ja neutraaleille, sekä yhdistelmäsovite,

jossa on käytetty neutraalien hiukkasten lisäksi neljää suurinta kokoa varattujen hiukkasten tuloksista. Hiukkaskoot ovat nanometreissä. Neutraaleilla hiukkasilla Pn :n keskihajonta oli 10 nm hiukkasille 1,6 % ja yli 10 nm hiukkasille noin 0,3 %.

*Taulukko 10: Sovitteet Pn :lle eri kokoalueilla ja varauksilla. Kolmas yhtälö on sovitettu siten, että neljälle pienimmälle hiukkaskoolle on valittu neutraalien hiukkasten mittapisteet ja suuremmille negatiivisesti ker-
ran varatut.*

Kokoalue	Varaus	Yhtälö (d_p nanometreissä)	
$25 < d_p < 2500$	$q = -1$	$Pn = 0,0090 \times d_p^{1,175}$	(16.a)
$10 < d_p < 100$	$q = 0$	$Pn = 0,0081 \times d_p^{1,23}$	(16.b)
$10 < d_p < 2500$	$q(d_p \leq 100) = 0$ $q(d_p \geq 250) = -1$	$Pn = 0,0093 \times d_p^{1,173}$	(16.c)



Kuva 14: Pn hiukkaskoon funktiona alun perin neutraaleille (kolmiot) ja varatuille (ympyrät) hiukkasille.

Pn -sovitteet (taulukko 10) on annettu samassa muodossa $Pn = ad_p^b$ kuin julkaisussa Rostedt et al. (2014), jossa mitattiin Pegasorin PPS-sensorin vastetta. Julkaisussa saatiin b :n arvoksi 1,05, eli varausten suhde isojen ja pienten hiukkasten välillä oli pienempi kuin näissä mittauksissa. Toisaalta Rostedt et al. käyttivät hiukkaskokoja 20-920 nm—valitsemalla näistä mittauksista vain samoissa rajoissa olevat hiukkaskoot tulee b :n arvoksi 1,091. Sovitteista viimeinen (16.c) on todennäköisesti lähimpänä todellisuutta, sillä pienille hiukkasille on järkevämpää käyttää neutraaleilla hiukkasilla mitattuja arvoja ja suurilla hiukkasilla voidaan olettaa varauksen merkitys häviävän pieneksi.

Mittauksissa hajonta toistojen välillä oli huomattava. Lyhyiden mittausjaksojen (20 sekuntia kutakin trap-jännitettä) takia anturin mittaama sähkövirta ei aina ehtinyt tasoittumaan. Tulosten hajontaa saisi helposti pienennettyä pidentämällä mittausjaksoja, kuten voidaan nähdä neutraalien hiukkasten tuloksista, joissa mittausaika oli 1,5-2 minuuttia.

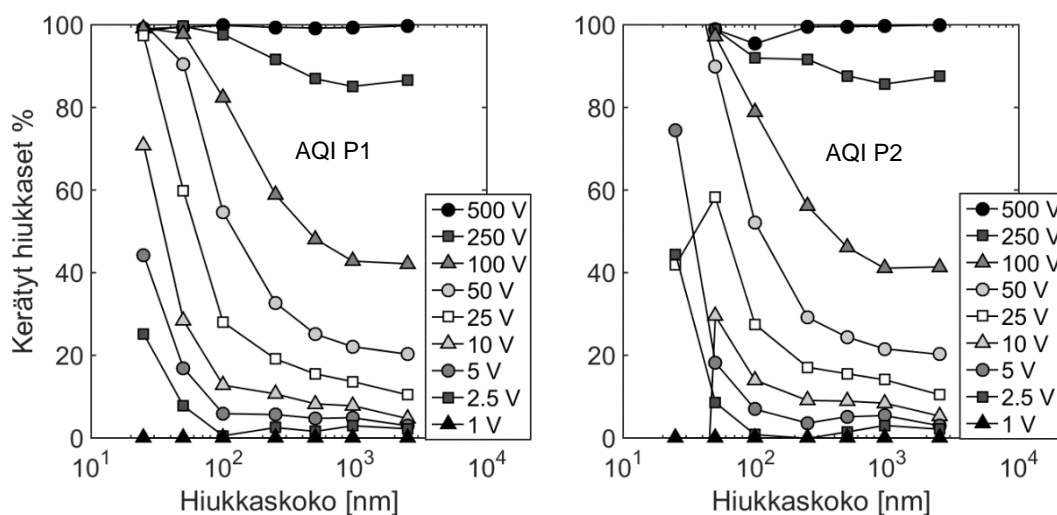
Nykyisellään näin pitkät mittaukset olisivat melko työläitä, mutta ohjelmoimalla laitteen automaattinen trap-jännitteen muutos esimerkiksi kahden minuutin välein, halutulla jännite-syklillä, voisi kalibrointimittauksia tehdä vaivatta myös pidemmällä aikajaksolla.

Anturista saatu Pn vastaa kaikkien hiukkasten varauskeskiarvoa, mutta sähköinen liikkuvuus on järkevä laskea ainoastaan sille osuudelle, joka on varattu. Varatun osuuden keskimääräinen varaus n' saadaan, kun muutetaan yhtälö (16.c) muotoon

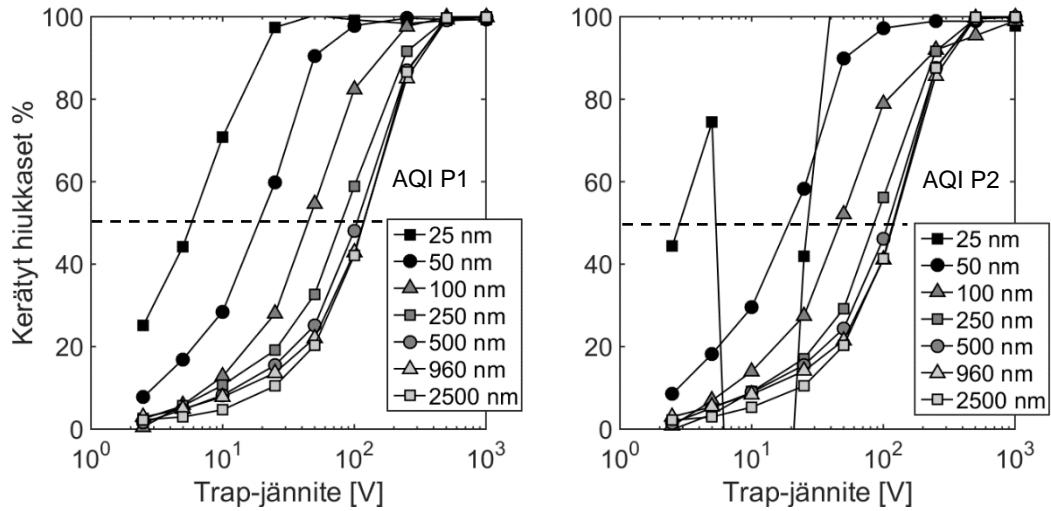
$$n' = \begin{cases} 0,0093 \times d_p^{1,173}, & d_p > 54 \text{ nm} \\ 1, & d_p \leq 54 \text{ nm} \end{cases} \quad (17)$$

Yhtälö muodostetaan olettamalla, että hiukkaskoot joille Pn on alle yhden (näissä mittauksissa 54 nm) ovat kerranvarattuja ja yli 54 nm hiukkasilla ei ole häviöitä, jolloin $n' = Pn$. Tästä aiheutuu epäjatkuvuuspiste 54 nm kohdalle.

Taulukon 10 Pn -käyrät laskettiin 1 V trap-jännitteen tuloksista. Vastaavasti voidaan laskea Pn -arvot myös muille jännitteille, mutta niiden tapauksessa on hämäävää kutsua suuretta hiukkasten alkeisvarausten lukumääräksi, sillä hiukkasista lasketaan tarkoituksella vain kerätty osa. Sen sijaan tulokset on esitetty muiden jännitteiden osalta osuutena hiukkasista, jotka trap-jännite kerää (kuvat 15 ja 16). Taustalla on edelleen oletus, että 1 V trap-jännite ei poista yhtään hiukkasia, ainoastaan koronan tuottamat ylimääräiset ionit. Kuvaajasta 16 voidaan arvioida jännite joka poistaa puolet kaikista hiukkasista, $Ut_{50\%}$ piirtämällä vaakasuora viiva 50 % kohdalle, jolloin haluttu jännite $Ut_{50\%}$ on käyrän ja vaakasuoran viivan leikkauskohta kullekin hiukkaskoolle. Menetelmä ei ole eksakti, sillä todellisuudessa mitattujen pisteiden välit eivät ole suorja viivoja. Tarkkuutta pyrittiin parantamaan luomalla käyrille ensin sovitteet, joista laskettiin arvo kohdassa 50 %.



Kuva 15: Kerättyjen hiukkasten osuus hiukkaskoon funktiona eri trap-jännitteille.



Kuva 16: Kerättyjen hiukkasten osuus trap-jännitteen funktiona eri hiukkasko'illa.

$Ut_{50\%}$ -arvot on esitetty kuvassa 17 ja taulukossa 11. Arvojen etsimistä varten muodostettiin kuvan 16 (lukuarvot liitteen A taulukossa) tuloksille sovitteet ja etsittiin niiden leikkauskohdat 50 % kohdalla olevan suoran kanssa. Sovitteet saatiin Matlab-funktion `pchip` avulla, joka laskee pisteiden välille paloittain määritellyn sileän soviteen. Tulosten avulla voidaan kehittää algoritmi (Saukko et al. 2016), joka laskee näyteaerosolista keskimääräistä hiukkaskokoa. Tulokset on annettu ainoastaan anturille P1.

$Ut_{50\%}$ -jännitteelle voidaan johtaa myös teoreettinen kaava. Hiukkaset, joiden minimiliikkuvuus on Z_0 , tulevat kaikki kerätyiksi jollakin jännitteellä U . Z_0 saadaan kaavasta

$$Z_0 = \frac{Q_{trap} \ln\left(\frac{s_o}{s_i}\right)}{2\pi U l} \quad (18)$$

jossa Q_{trap} on tilavuusvirtaus luokittelijan, eli tässä trapin läpi, s_o ja s_i ovat trapin ulko- ja sisähalkaisija ja l pituus (Rostedt et al. 2014). Kertomalla molemmat puolet jännitteellä ja jakamalla liikkuvuudella, saadaan kaava jännitteelle, joka poistaa kokonaan jonkin liikkuvuuden Z omaavat hiukkaset. Samanlainen suhde on olemassa jännitteelle, joka poistaa puolet jonkin liikkuvuuden hiukkasista, eli haluttu $Ut_{50\%}$. Trapin geometria ja virtaus ovat vakioita, jolloin voidaan kirjoittaa

$$Ut_{50\%} = \frac{B}{Z} \quad (19)$$

jossa vakiot on yhdistetty yhteen kertoimeen A . Liikkuvuuden tiedetään riippuvan hiukkaskoosta kaavan (6) mukaisesti, jolloin jännitteen riippuvuudeksi hiukkaskoosta saadaan

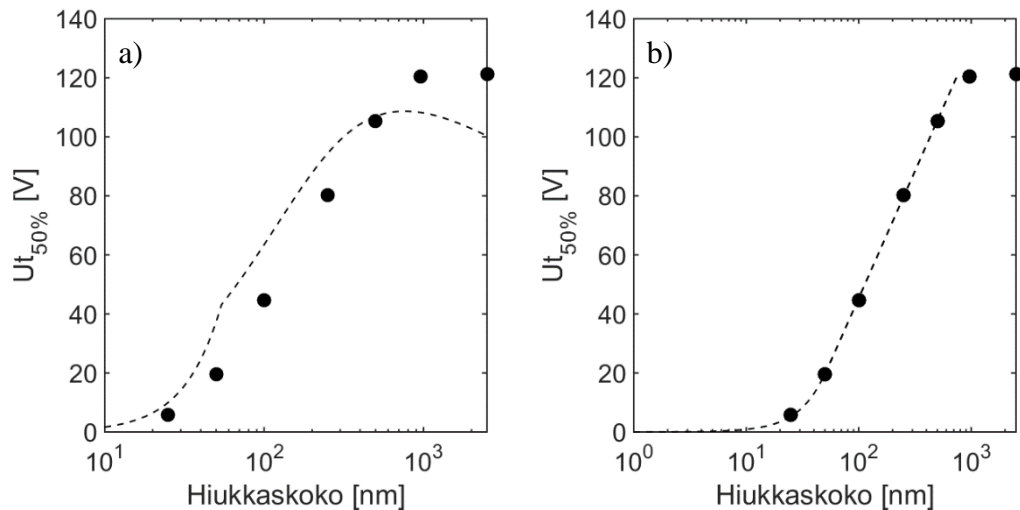
$$Ut_{50\%} = \frac{B d_p}{n'(d_p) Cc(d_p)} \quad (20)$$

Kuvassa 17.a on esitetty mitatut tulokset jännitteelle $Ut_{50\%}$ ja kaavaa (21) käyttäen tehdyille soviteille, jossa B on valittu sopivaksi, eikä perustu trapin oikeisiin mittoihin. Teoreettinen kaava on muodoltaan samankaltainen, mutta täsmää huonosti mitattujen arvojen

kanssa. Mikäli DMA on toiminut oikein, virheen täytyy johtua mitatusta Pn :stä. Kahteen suurimpaan mitattuun hiukkaskokoon ei voida mitenkään päästä tällä kaavalla, koska kaavassa käytetty n' on todellisuudessa suurempi kuin tässä käytetty arvo, mikä johtaa vieläkin pienempiin arvoihin sovitteessa. Niissä käytettiin vähemmän tutkittua, uutta TUT Long -DMA:ta, joten mahdollista DMA:sta aiheutunutta virhettä on vaikea arvioida. Kuvassa 17.b on paloittain määritelty sovite

$$Ut_{50\%} = \begin{cases} \frac{2,0307d_p}{n'(d_p)Cc(d_p)} & 10 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm} \\ -126,8 + 37,38\ln(d_p) & 50 \text{ nm} \leq d_p < 760 \text{ nm} \end{cases} \quad (21)$$

jossa teoreettinen kaava saadaan sopimaan 50 nm asti, mutta sitä suuremmilla käytetään logaritmista sovitea. Sovitteen ylärajaksi on valittu myöhemmin esitettävä (kuva 18) liikkuvuuden minimi, 760 nm, jossa jännitteeksi voidaan lukea 121.15.



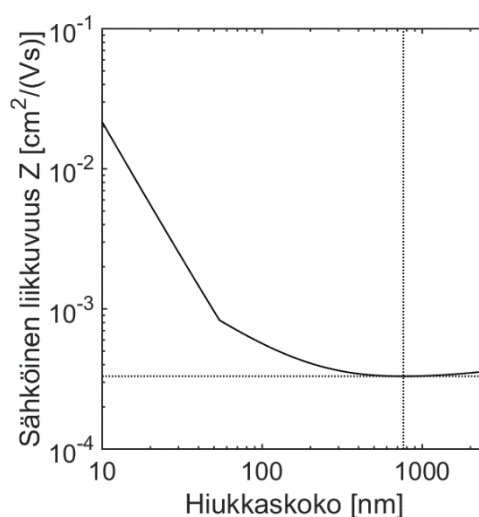
Kuva 17: Jännite $Ut_{50\%}$ hiukkaskoonfunktiona. Ympyrät ovat mitattuja tuloksia ja katkoviivat sovitteita. Kuvassa a) on esitetty fysikaalinen sovite ja kuvassa b) paloittain määritelty sovite kokoalueelle 10-760 nm. Tulokset laskettu AQI P1:lle.

Taulukko 11: Kuvan 17 tulokset trap-jännitteelle $Ut_{50\%}$, hiukkaskoosta riippuen.

Hiukkaskoko [nm]	$Ut_{50\%}$ [V]
25	5,9
50	19,7
100	44,7
250	80,1
500	105,3
960	120,4
2500	121,2

$Ut_{50\%}$ -arvo noudattaa välillä 50-500 nm logaritmista funktiota, joka on myös esitetty kuvassa 17. Kahdelle suurimmalle hiukkaskoolle saatiin lähestulkoon sama tulos, noin 120 V. Kerätty osuus lasketaan sähkövirtojen suhteesta, joten sillä ei ole merkitystä näiden

tulosten kannalta, kuinka suuren osan hiukkasista sykloni poistaa. Tuloksia sovellettaessa täytyy huomioida kokojakauman leveyden vaikutus, sillä nämä jännitteet pätevät vain monodispersiiviselle jakaumalle. AQI:n vasteessa hiukkasen halkaisija on painotettu 1.173:lla (yhtälön 16.c potenssi), jolloin leveällä kokojakaumalla saatu tulos johtaa monodispersiivisen analyysin myötä suurempaan hiukkaskokoon, kuin mitä jakauman todellinen keskikoko on. Jotta oikea koko voidaan arvioida tuloksesta, täytyy jakauman geometrisen keskihajonta tuntea.



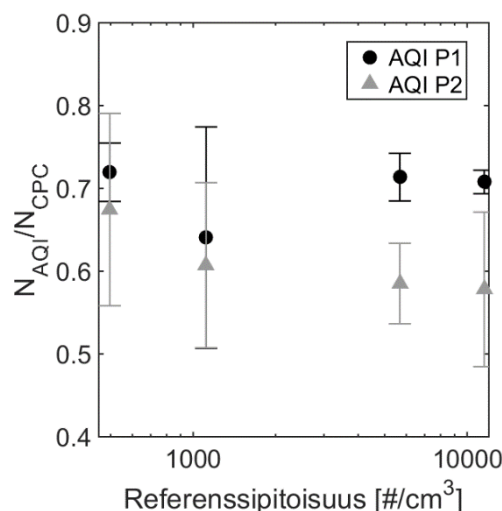
Kuva 18: Sähköinen liikkuvuus hiukkaskoon funktiona anturissa. Laskennassa käytetty ilman aineominaisuuksien arvoja normaaliolosuhteissa.

Levin et al. (2015) ovat tutkineet EEPS:in (engl. Engine Exhaust Particle Sizer) koko-
luokittelijaa, jossa hiukkaset ovat myös diffuusiovaraajalla varattuja, Heidän mittauksi-
saan huomattiin sama vasteen tasoittuminen ja sen arvioitiin johtuvan liukukorjauskerto-
imen (kaava (3)) pienentymisestä suuremmilla hiukkasilla, aiheuttaen liikkuvuuden mini-
minin noin 570 nm hiukkaskokoon. Kuvan 18 perusteella AQI:n minimi osuu 500 nm ja
960 nm välille, eli tulokset ovat linjassa aiemman tutkimuksen kanssa. Sähköinen liikku-
vuus voidaan myös laskea kaavan (6) mukaisesti käyttäen ilman aineominaisuuksia nor-
maaliolosuhteissa (liite A) ja n :lle kaavasta (21) saatavaa arvoa, jolloin saadaan kuvan 18
käyrä. Minimiksi tulee noin 760 nm. Todellinen liikkuvuus riippuu olosuhteista anturissa
ja hiukkasen todellisesta varauksesta. Jos taas käytetään esimerkkiä 100 nm hiukkasista
jotka saavat aina täsmälleen 2 alkeisvarausta, mutta häviöt ovat 50 %, saataisiin liikku-
vuudeksi $2,75 \times 10^{-4}$ cm/Vs kun todellinen liikkuvuus on $5,50 \times 10^{-4}$ cm/Vs, eli kaksin-
kertainen. Häviöt riippuvat hiukkaskoosta.

4.1.2 Pitoisuusvaste

Pitoisuusvasteella tarkoitetaan sitä, miten hyvin anturin vaste reagoi hiukkaspitoisuuden
muutoksiin. Pienellä pitoisuudella rajoittava tekijä on elektrometrin kohina, jolloin vas-
tetta on vaikea erottaa. Suurilla pitoisuuksilla elektrometri tai varaaja voivat taas saturoi-
tua, jolloin vaste tasoittuu, vaikka hiukkaspitoisuutta kasvatettaisiin. Anturin vasteesta eli

virrasta laskettiin pitoisuus kaavan (10) avulla, siten että Pn -arvona käytettiin kokovasteen kalibroinnissa saatua tulosta, $Pn(100) = 2,04$ molemmilla antureilla. Pitoisuudet jaetaan CPC:n mittaamalla pitoisuuksilla, jolloin saadaan laskentatehokkuus. Kuvaajassa 19 on esitetty anturin laskentatehokkuus eri hiukkaspitoisuuksissa ja vaihtelu mittausten välillä kahden keskihajonnan etäisyytenä.

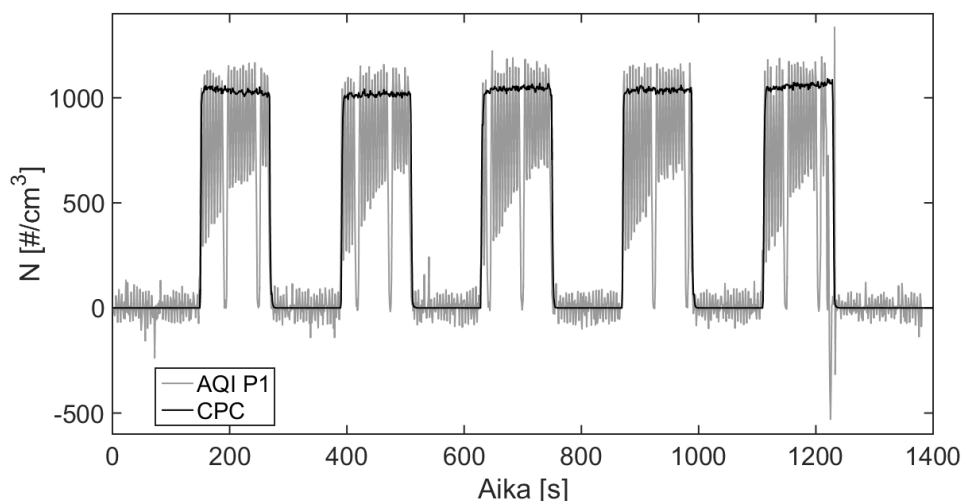


Kuva 19: Laskentatehokkuus 100 nanometrin hiukkasille pitoisuuden funktiona AQI P1:lle (ympyrät) ja AQI P2:lle (kolmiot). Virherajat osoittavat kahden keskihajonnan etäisyyden.

Taulukko 12: Tulokset pitoisuuden laskentatehokkuudelle.

Referenssipitoisuus	Laskentatehokkuus	Laskentatehokkuus
	AQI P1	AQI P2
497	0,7195 \pm 2,5 %	0,6744 \pm 8,6 %
1115	0,6405 \pm 10,4 %	0,6071 \pm 8,2 %
5679	0,7136 \pm 2,0 %	0,5851 \pm 4,2 %
11548	0,7078 \pm 1,0 %	0,5780 \pm 8,1 %

Pitoisuusvasteen mittauksista saadut arvot ovat 70 %-luokassa verrattuna referenssipitoisuuksiin kaikissa pisteissä anturilla AQI P1. AQI P2:n laskentatehokkuus oli huonompi ja keskihajonta suurempi kuin P1:llä. P1:llä hajonta pieneni suurempiin pitoisuuksiin mentäessä, mutta P2:lla ei. Syynä molempien antureiden matalalle laskentatehokkuudelle on pitoisuusmittauksissa käytetty laitteen normaali-moodi, jolloin anturi muuntaa jatkuvasti trap-jännitettä. Datankäsittelyssä virta valikoitiin vain kohdista, joissa jännite on arvossa 1 V ja hiukkasia ei pitäisi poistua, mutta jännitteen nopean vaihtelun (n. 2 sekuntia jokaista jännitettä) takia virta muuttui jatkuvasti hankaloittaen datankäsittelyä. Kuvasta 20 nähdään, että mitatut pitoisuushuiput menevät hieman yli CPC:n antaman pitoisuuden, jolloin niitäkään ei voida suoraan käyttää.



Kuva 20: CPC:n (musta käyrä) hiukkaspitoisuus ja AQI P1:n (harmaa käyrä) virrasta laskettu hiukkaspitoisuus ajan funktiona.

Mittaukset olisi pitänyt toteuttaa kokonaisuudessaan testi-moodissa, mutta laitteen ohjelmistossa olevan ohjelmointivirheen takia testi-moodi aiheutti virheilmoituksen jonkin ajan jälkeen, mikäli trap-jännitettä pidettiin 1:ssä voltissa. Ongelma ei esiintynyt aiemmissa kalibrointimittauksissa, koska niissä jännitettä vaihdettiin riittävän nopeasti. Ohjelmistopäivityksen myötä mittaukset voitaisiin toteuttaa uudestaan. Toisaalta on hyvä tehdä myös havainto, että pitoisuutta on vaikea tulkita normaalimoodin vasteesta. Antureiden itse laskemat pitoisuudet olivat alle 20 % referenssiarvoista, mutta ne eivät selvästikään ehtineet tasoittua mittauksen aikana. Pitoisuuden laskenta-algoritmin testaaminen vaatisi huomattavasti pidempää mittausta. Mitatuissa pitoisuuksissa hyvänä asiana voidaan pitää sitä, ettei laskentatehokkuus heikentynyt pienempiin pitoisuuksiin mentäessä.

4.1.3 Kalibroinnin yhteenveto

Kalibroinnissa käytetyt hiukkaskoot ja pitoisuudet olivat selkeästi laitteen toiminnallisuuden rajojen sisäpuolella. Laajempien skaalojen avulla voitaisiin rajata alue, jossa laite kykenee toimimaan. Terveysvaikutusten näkökulmasta tärkeää on tuntea pienten, keuhkoihin ja keuhkorakkuloihin menevien hiukkasten lukumäärä tai pinta-ala. Pitoisuuskalibroinnin aluetta olisi sen sijaan ollut järkevä laajentaa (suurempiin pitoisuuksiin), sillä jo Helsingin kokoisissa kaupungeissa hiukkaspitoisuus $10\,000\ \text{\#/cm}^3$ ylittyy helposti (Aalto et al. 2005). Koronavaraajan tuottamien ionien määrä voi olla korkeiden pitoisuuksien mittaamista rajoittava tekijä.

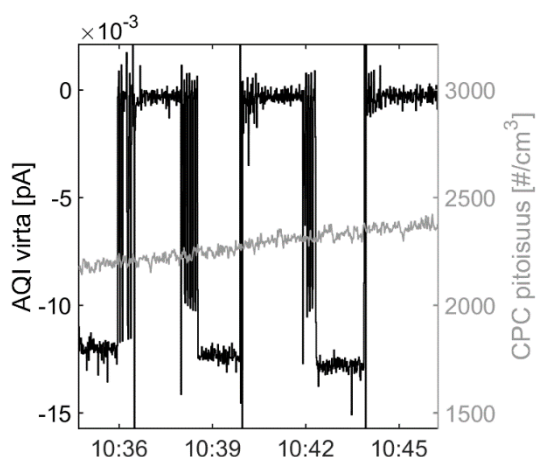
Tulosten selvästi odottamattomin piirre oli negatiivisen varauksen vaikutus anturin toimintaan. Ero alun perin neutraalien ja negatiivisesti varattujen hiukkasten varaustehokkuudessa oli merkittävä 10-50 nanometrinen hiukkasilla. Koska kalibrointi toteutettiin nyt pääasiassa varatuilla hiukkasilla, tulokset kertovat vain rajatusti sen toiminnasta sisäilmassa. Ilmakehän hiukkasten varausjakaumasta on otos taulukossa 13. Nähdään, että esimerkiksi 10 nanometrinen hiukkasista 10 % on kerranvarattu, mutta 1000 nanometrinen

hiukkasista varattuja on jo enemmistö. Varauksista hieman suurempi osa on negatiivisia kuin positiivisia, johtuen negatiivisten ionien korkeammasta liikkuvuudesta. Anturin toiminnan kannalta varauksen merkitys korostuu pienissä hiukkasissa, jotka ovat kuitenkin normaaliolosuhteissa enimmäkseen neutraaleja. Pienillä hiukkasilla vaste sisäilmassa on siis todennäköisesti suurempi, kuin mitä nyt tehdyt mittaukset antavat olettaa. Huolellinen kalibrointi vaatisi mittauksia neutraaleilla hiukkasilla, mutta myös negatiivisesti ja positiivisesti varatuilla hiukkasilla.

Taulukko 13: Ilmakehän hiukkasten varausjakauma. Arvot otettu lähteestä: (Dolezalek 2016).

Varausten lukumäärä	d_p [nm]		
	10	100	1000
0	90 %	42 %	14 %
1	10 %	48 %	25 %
2	0 %	10 %	21 %
> 2	0 %	0 %	40 %

Laitteen kehitystä auttaisi, mikäli varaajan toimintaa selvitettäisiin tarkemmin. Kokokalibroinnista laskettu Pn ei suoraan kerro varaajan toiminnasta, sillä hiukkasia saattaa hävitä ennen varaajaa, esimerkiksi tarttumalla eri pintoihin. Alustavassa häviöiden suuruutta ja varaajan tehokkuutta selvittävässä mittauksessa mitattiin vastetta vuoron perään varaajalla ja ilman varaajaa (kuva 21). Mittaus tapahtui negatiivisesti kerranvaratuilla 10 nanometrin hiukkasilla. Huomattiin, että vaste ilman varaajaa vastasi n. 70 % CPC:n mittaamasta pitoisuudesta. Tämä tarkoittaa, että 30 % hiukkasista kadotetaan sähköisiin häviöihin tai diffuusiohäviöihin, eli hiukkaset tarttuvat anturin pintoihin ennen varaajaa tai varaajassa, jolloin ne eivät tule mitatuiksi. Osa hiukkasista voi myös jäädä neutraaleiksi. Suuremmilla hiukkasilla häviöt olisivat todennäköisesti pienemmät, sillä diffuusio ei vaikuta niiden liikkeeseen yhtä paljon, eivätkä ne siksi osu seinämiin yhtä herkästi. Varaajan ollessa päällä hiukkaset lähinnä neutralisoituvat, eli sen tehokkuus ei riitä mittaamaan negatiivisesti kerranvarattuja 10 nm hiukkasia.



Kuva 21: AQI:lla mitattu virta varaajalla ja ilman varaajaa (mustalla), hiukkaspitoisuuden pysyessä jokseenkin vakiona (harmaalla). Hiukkaset ovat negatiivisesti varattuja, joten elektrometri mittaa negatiivista virtaa, kun varaaja on pois päältä.

Myös syklonin toimintaa olisi syytä tutkia tarkemmin, jotta sen poistamien hiukkasten määrä kussakin hiukkaskoossa voitaisiin arvioida. Hiukkasten häviöitä sykloniin tutkittiin mittaamalla vuoron perään syklonin läpi ja ilman syklonia, 25 nm hiukkasilla. Ero ei ollut merkittävä, eli diffuusiohäviöt syklonissa olivat pienet. Syklonin suurten hiukkasten katkaisuraja olisi hyvä määrittää myöhemmissä mittauksissa. Tulosten perusteella kaikki kalibroinnissa käytetyt hiukkaskoot tulevat syklonista läpi, sillä hiukkasten häviäminen näkyisi tasoittuvana Pn -käyränä suurempiin hiukkasiin mentäessä.

Antureiden huomattiin olevan herkkiä painenvaihtelulle. Paine-eron vaikutus tilavuusvirtaan tulisi karakterisoida tarkemmin, mikäli antureita halutaan käyttää laboratoriomittauksissa. Sisä- tai ulkoilman mittauksissa paine-ero-ongelmaa ei tietenkään ole.

Näiden tulosten käsittelyssä hiukkasten kokojakauma oletettiin äärettömän kapeaksi, eli hiukkaset oletettiin kaikki samankokoisiksi. Todellisuudessa DMA:n jälkeenkin hiukkaset muodostavat jakauman. Tästä oletuksesta syntyy pieni virhe Pn -arvoon. Jos DMA:n jälkeen hiukkasten keskikoko on d_{avg} , niin lähellä tätä kokoa etäisyyksillä $d_{avg} + d'$ ja $d_{avg} - d'$ on suunnilleen yhtä monta hiukkasta. Varausta mitattaessa keskikokoa suuremmat hiukkaset ovat kuitenkin yliedustettuja, sillä varaus kasvaa suhteessa hiukkaskoon potenssiin. Tuloksena saadaan, että laskettu varaus on suurempi kuin keskimääräisen hiukkasen varaus. Samalla tavalla anturille laskettu Pn on painotettu keskikokoa suurempiin hiukkasiin, ja jos anturille syötettäisiin täsmälleen 100 nm hiukkasia, tulisi Pn -arvoksi hieman pienempi luku kuin tässä saatu 2,04.

4.2 Anturivertailu

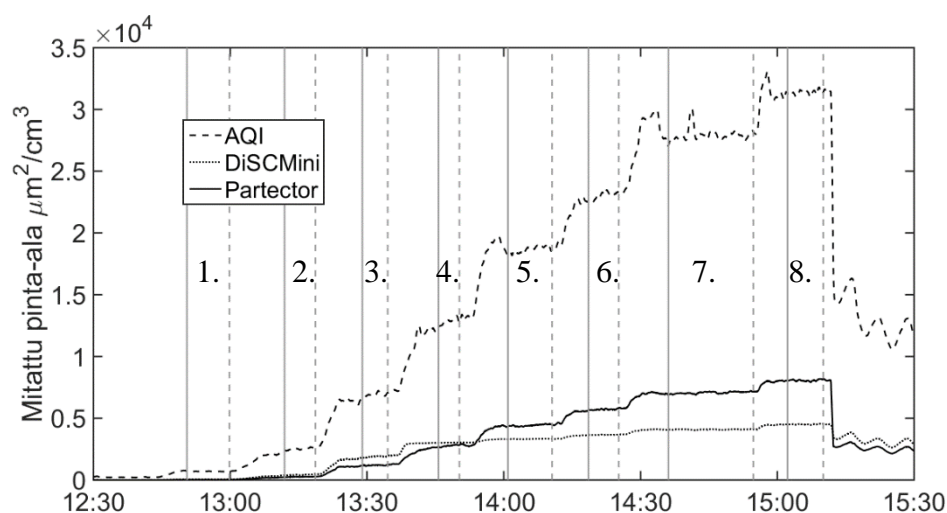
Anturivertailussa oli mukana kolme anturia, AQI:n lisäksi Partector ja DiSCmini. Antureiden vasteita verrattiin kahdeksassa eri mittapistessä, joiden hiukkaspitoisuudet ja mediaanikoot ovat taulukossa 14 ja kokojakaumat liitteessä B. Tulosten tulkintaa hankaloittaa mittalaitteiden eri toiminta-alueet ja ulostulosuureet. Lisäksi DiSCmini ja Partector esittivät virheilmoituksia osassa mittapisteistä. DiSCminin tuloksista jätetään pois kaksi viimeistä mittapistettä elektrometrin aiheuttaman virheen takia ja Partectorilta kaksi ensimmäistä mittapistettä liian pienen tilavuusvirtauksen takia. Partector esitti virheilmoituksen myös muissa pisteissä, mutta kuten aiemmin todettiin, vika ei manuaalin mukaan aiheuta mittausvirhettä.

4.2.1 Antureiden vasteet ja laskentatehokkuudet

Kalibrointiin verrattuna pitoisuudet olivat hyvin suuria, $0,5-7 \times 10^6$ hiukkasta kuutiosenttimetrissä. Partectorin ja DiSCminin toiminta-alueista (taulukko 5) nähdään, että niitä ei ole mitoitettu näin suurille pitoisuuksille. Mitatut hiukkaset ovat myös hyvin pieniä, keskimäärin 7-22 nm, ja kaikkien antureiden tapauksessa osittain alle valmistajan ilmoittaman minimikoon. DiSCminille yksikään mittauspisteistä ei ollut annetuissa rajoissa, kun huomioidaan sekä hiukkaskoko että hiukkaspitoisuus.

Taulukko 14: Anturivertailun mittapisteiden pitoisuudet ja mediaanikoot.

	Pitoisuus [$10^6/\text{cm}^3$]	Mediaanikoko [nm]
1.	0,63	7,1
2.	1,48	8,5
3.	3,00	10,8
4.	4,37	13,4
5.	5,50	16,1
6.	6,11	18,1
7.	6,69	20,1
8.	7,12	21,7



Kuva 22: Antureiden näyttämät pinta-alat. DiSCmini ja Partector ilmoittavat LDSA:n ja AQI ASA:n. Yhdenäinen pystyviiva osoittaa kohdan, josta näytteenotto alkaa ja katkoviiva lopetushetken.

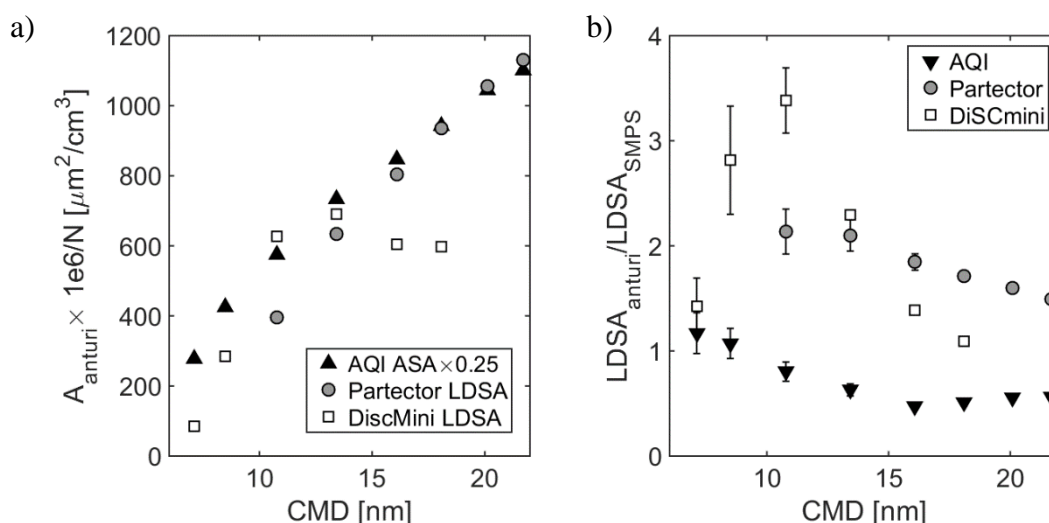
Kuvassa 22 ovat antureiden mitaamat pinta-alat ja mittapisteiden aloitus- ja lopetushetket esitettynä pystyviivoilla. AQI:lla ja Partectorilla vasteet muuttuvat portaikon lailla, kun sekä hiukkaspitoisuutta että mediaanikokoa kasvatetaan. DiSCminillä vaste on pienempi ja tasaisempi, etenkin neljännessä mittapisteestä eteenpäin. Syynä on luultavasti varaajan tai elektrometrin saturoituminen, eli ioneja ei riitä varaamaan täysin kaikkia hiukkasia näin suurilla pitoisuuksilla tai elektrometriä ei ole mitoitettu niin suurille sähkövirroille. AQI:lla vasteessa on havaittavissa piikkejä, joita ei näy muilla antureilla. Syynä on luultavasti muutokset paineessa, jotka on sitten korjattu.

AQI:n mitaaman hiukkaspinta-alan konsentraatio on suurempi kuin DiSCminin ja Partectorin, koska se antaa aktiivisen pinta-alan keuhkodespositiivisen pinta-alan sijaan. Teoriaosuudessa esitettyä kaavaa (12) voidaan käyttää LDSA:n laskemiseen myös SMPS:stä ja AQI:sta. SMPS mittaa kokojakauman, jolloin sille saadaan hyvin tarkasti laskettua LDSA. AQI mittaa vain mediaanihiukkaskoon ja kokonaispitoisuuden, jolloin laskettu LDSA ei teoriassa ole yhtä tarkka. SMPS on kuitenkin huomattavasti monimutkaisempi laite, joten sillä on helpompi saada aikaan mittausvirheitä. Kenttämittauksissa hyvin kalibroitu hiukkasanturi on usein parempi vaihtoehto kuin SMPS.

Kuvassa 23.a on mittapisteistä otetut pinta-alapitoisuuksien keskiarvot hiukkaskoon funktiona. Tulokset on esitetty korjattuina samaan pitoisuuteen (10^6 hiukkasta kuutiiosentissä). AQI:n keskiarvot on lisäksi jaettu neljällä, jotta tulokset olisivat paremmin verrattavissa. AQI ja Partector antavat samankaltaiset tulokset, mutta DiSCminillä vaste tasoittuu neljännessä mittapisteessä, kuten nähtiin myös edellisestä kuvaajasta. DiSCminin vaste näyttää järkevältä kuitenkin parissa ensimmäisessä pisteessä, joten niitä on taulukossa 15 verrattu AQI:n tuloksiin. DiSCmini arvioi sekä pitoisuuden, että hiukkasten mediaanikoon (CMD, engl. count median diameter) paremmin kuin AQI kahdessa ensimmäisessä pisteessä. AQI:n virrasta hiukkaskoon ja pitoisuuden avulla laskettu LDSA taas on lähempänä referenssiä, mutta tämä lienee lähinnä sattumaa. Hiukkaskoko on alle

antureille annetun minimikoon molemmissa pisteissä ja toisessa pitoisuus taas on yli annetun maksimipitoisuuden DiSCminille.

Kuvassa 23.b on esitetty kaikille antureille LDSA:n laskentatehokkuus, joka on AQI:lle ja SMPS:lle laskettu kaavojen (11) ja (12) mukaisesti. Kaikilla antureilla hajonta pienenee hiukkaskoon kasvaessa, mikä osaltaan vahvistaa annettua alarajaa hiukkaskoolle. Suuremmilla hiukkasilla Partector yliarvioi LDSA:n suurin piirtein saman verran kuin AQI aliarvioi sen. LDSA:n yliarviointi pienillä hiukkasilla on tunnettu ominaisuus Partectorissa ja DiSCminissä (Todea et al. 2015).



Kuva 23: a) Antureiden mittaamat pinta-alat suhteessa SMPS:n antamaan hiukkaskokoon. AQI:n pinta-ala on kerrottu 0,25:llä, jotta se olisi samassa suuruusluokassa muiden antureiden kanssa. Tulokset on korjattu pitoisuuteen $1 \times 10^6 \#/\text{cm}^3$, koska kaikissa pisteissä oli eri pitoisuus. b) Antureiden laskentatehokkuus, eli LDSA jaettuna SMPS:n tuloksista lasketulla LDSA:lla. Virherajat ovat kaksi kertaa keskihajonnan verran.

Taulukko 15: Tulosten vertailu AQI:n ja DiSCminin välillä ensimmäisessä mittapisteessä.

	Mittapiste 1			Mittapiste 2		
	LDSA [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]	CMD [nm]	N [$\#/\text{cm}^3$]	LDSA [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]	CMD [nm]	N [$\#/\text{cm}^3$]
SMPS	37,8	7,1	$6,26 \times 10^5$	149	8,5	$1,48 \times 10^6$
AQI	44,2	13,7	$1,58 \times 10^5$	160	13,7	$5,76 \times 10^5$
DiSCmini	53,7	2,25	$2,35 \times 10^5$	420	5,0	$1,82 \times 10^6$

4.2.2 AQI:n tulokset verrattuna referenssiin

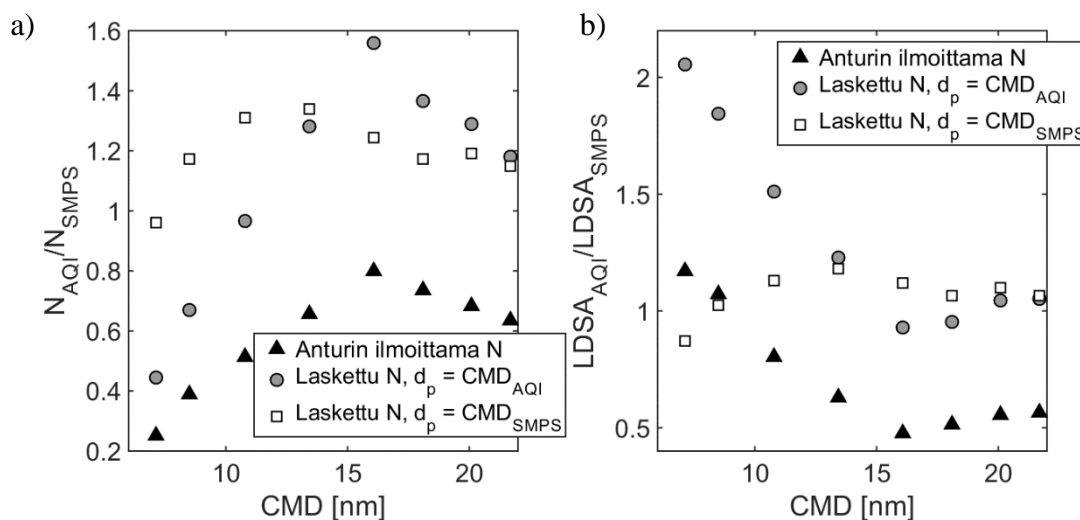
AQI:n LDSA:ta ei ole kalibroitu, kuten ei myöskään sen antamaa pitoisuutta tai CMD:tä. AQI:sta laskettavan LDSA:n tarkkuutta voidaan parantaa laskemalla hiukkaspitoisuus virrasta kaavan (10) mukaisesti, jolloin Pn saadaan kalibroinnin yhteydessä lasketusta sovitteesta (16.c), johon tosin tarvitaan hiukkaskoko CMD. AQI:n antaman CMD:n tarkkuutta ei tunneta, joten edelleen voidaan parantaa laskettua LDSA:ta käyttämällä SMPS:n CMD-arvoa. AQI:n LDSA:n laskennan eri vaihtoehdot ovat tiivistettyinä:

1. Pitoisuus anturin antama, hiukkaskoko anturin antama
2. Pitoisuus lasketaan anturivirrasta, hiukkaskoko anturin antama
3. Pitoisuus lasketaan anturivirrasta, hiukkaskoko SMPS:n antama

Mikäli kalibroinnin tulokset pätevät, tulisi viimeisellä tavalla lasketun LDSA:n olla lähimpänä todellista arvoa. Anturin arvioimaa hiukkaskokoa on verrattu SMPS:stä saatuun taulukossa 16. Ensimmäiset 5 kokoa ovat AQI:n mukaan lähes samoja—kokoluokittelua ei ehkä ole ohjelmoitu näin pienille hiukkasille. Kaksi viimeistä ovat kuitenkin jo hyvin lähellä referenssiarvoa.

Taulukko 16: AQI:n mitaamat mediaanikoot verrattuna SMPS:ään.

CMD SMPS [nm]	CMD AQI [nm]	Virhe [%]
7,1	13,7	+93,0
8,45	13,7	+61,1
10,78	14,0	+29,5
13,4	13,9	-3,9
16,1	13,3	-17,5
18,1	15,9	-12,3
20,1	18,8	-6,6
21,7	21,2	-2,4



Kuva 24: a) AQI-anturin lukumääräpitoisuuden ja b) LDSA:n laskentatehokkuus hiukkaskoon funktiona. Lasketuissa pitoisuuksissa hyödynnetään kalibroinnin tuloksia P_n :lle. Ympyrällä merkityissä tuloksissa pitoisuus laskettiin AQI:n antamalla hiukkaskoolla ja neliöllä merkityissä vastaavasti SMPS:n antamalla hiukkaskoolla.

Kuvassa 24 on esitetty lukumääräpitoisuuden ja LDSA:n laskentatehokkuuden arvoja AQI:lle. Kuvassa a) ensimmäinen sarja on suoraan anturin ilmoittama hiukkaspitoisuus, seuraavissa N on laskettu virrasta kaavan (10) mukaisesti, hyödyntäen kalibroinnin tuloksena saatua P_n -käyrää (16.c). Hiukkaskokona on ensimmäisessä lasketussa käyrässä käytetty AQI:n antamaa hiukkaskokoa ja toisessa SMPS:n. Hiukkaskoon laskennassa ei

voitu käyttää kalibroinnin yhteydessä laskettuja $Ut_{50\%}$ -arvoja, koska anturi ei suoraan ilmoita tätä arvoa. Sen saamiseksi olisi täytynyt mitatessa manuaalisesti vaihtaa jännitettä ja etsiä kyseinen arvo vertaamalla mitattua virtaa aina 1 V:in virtaan. Anturin ilmoittama lukumääräpitoisuus on kaikissa pisteissä pienempi kuin referenssipitoisuus, saavuttaen parhaan laskentatehokkuuden, kun hiukkaskoko on noin 16 nm. Kun pitoisuus lasketaan kalibroinnin Pn -käyrän avulla saadaan samanmuotoinen, mutta laajemmalle alueelle leviävä käyrä, jossa ensimmäiset hiukkaspitoisuudet aliarvioidaan ja viimeiset yliarvioidaan. Paras laskentatehokkuus saadaan käyttämällä SMPS:n arvoja hiukkaskoolle. Keskimääräinen ero oikeaan hiukkaspitoisuuteen oli anturin antamalle pitoisuudelle 42 %, anturin mediaanikokoja käyttäen 32 % ja SMPS:n mediaaniarvoilla 20 %. Kuvassa b) pitoisuuksista on edelleen laskettu LDSA. Kauttaaltaan paras laskentatehokkuus saadaan edelleen SMPS:n arvoja keskikoolle hyödyntäen. Tulosten tulkinnassa täytyy muistaa, että hiukkaskoon lisäksi myös hiukkaspitoisuus muuttui koko ajan, eli laskentatehokkuuden kokoriippuvuutta ei voida päätellä.

4.2.3 Anturivertailun yhteenveto

Kvalitatiiviset tulokset on koottu taulukkoon 17. Mittaukset olisivat onnistuneet paremmin, mikäli antureille olisi asetettu lisälaimennus, jolloin pitoisuudet olisivat olleet pienemmät ja lämpötilat alhaisemmat. Kokonaislaimennus oli valmiiksi suuri (n. 200), joten ongelmaa ei osattu ajatella mitattaessa. Kokojakauma oli keskittynyt antureiden valmistajien ilmoittamien minimiarvojen rajoille. Vertailua varten olisi ollut parempi tuottaa kokojakaumia, jotka ovat ilmoitetuissa mittausrajoissa.

Taulukko 17: Kooste anturivertailun tuloksista.

AQI	Partector	DiSCmini
+ Soveltui parhaiten näihin mittauksiin laajan toiminta-alueensa ansiosta	+ Toimi hyvin, vaikka osittain pitoisuudet ylittivät toiminta-alueen	+ Antaa useita suureita
+ Useita ulostulosuureita	- Antaa ainoastaan LDSA:n	- Paria ensimmäistä pistettä lukuun ottamatta tulokset eivät olleet järkeviä (syynä toiminta-alueen ulkopuolinen pitoisuus ja hiukkaskoko)
- Tilavuusvirtauksen pitäminen vakiona oli hankalaa	+ Laitteista pienin	

Tulosten vertailua hankaloitti osaltaan myös antureiden eri ulostulosuureet. Näiden mitausten perusteella voidaan lähinnä todeta, että AQI:n toiminta-alue sopii paremmin tämänkaltaisiin mittauksiin—suuret pitoisuudet ja pienet hiukkaset eivät tuottaneet sille ongelmia. DiSCmini ja Partector ovat selvästi suunnattu lähinnä sisä- tai ulkoilman mittauksiin. Ne ovat myös kokonsa puolesta suunniteltu enemmän henkilökohtaisen altistumisen mittaamiseen, kuin laboratoriokäyttöön. Olisi mielenkiintoista toteuttaa anturivertailu samoilla laitteilla sisäilmassa. Vaikka sisäilman pitoisuudet ovat pienemmät, asettaa hiukkasten kokojakauman leveys haastetta. Erityisesti DiSCminin ja AQI:n eri kokoluokitte-lumenetelmien vertaus onnistuisi paremmin. Kalibroitimittauksissa pitoisuusvastetta mitattiin melko pienillä pitoisuuksilla, joten nämä mittaukset täydensivät hyvin puuttuvia

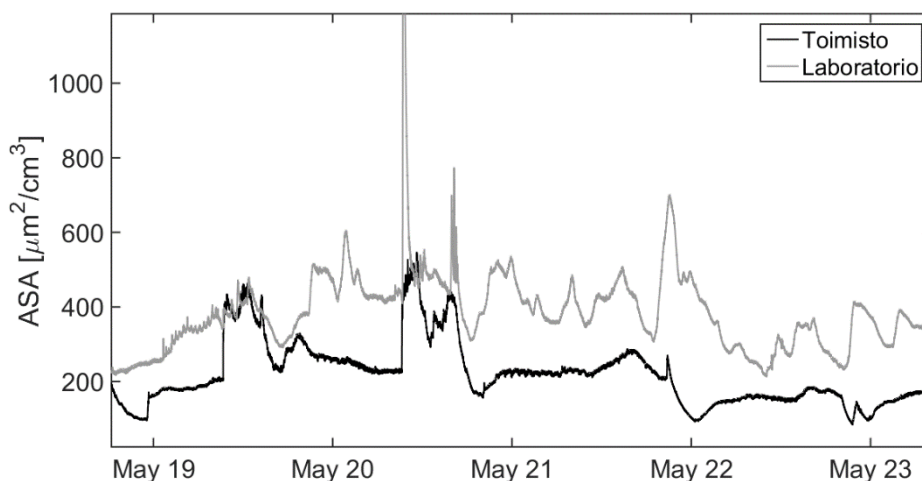
suurten pitoisuuksien mittauksia. Saturoitumista ei ollut havaittavissa AQI:lla vielä viimeisessäkään pisteessä, jossa pitoisuus oli yli 7 miljoonaa hiukkasta kuutiokeskimetrissä.

4.3 Kenttämittaukset Pekingissä

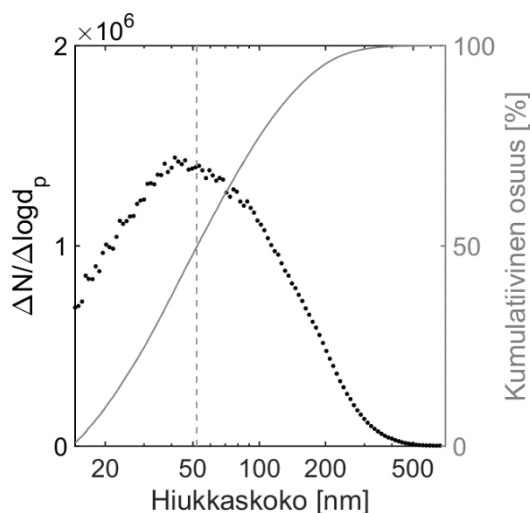
Kenttämittauksissa Pekingissä oli mukana kaksi anturia, AQI P1 ja AQI P2. Lisäksi SMPS-, PM_{2.5}-, CO₂- ja O₂-dataa saatiin paikalliselta mittausasemalta, joka sijaitsi ulkona samassa kohteessa. Pääasiallinen mitattava suure oli aktiivinen pinta-ala. Tulosten kiinnostavuutta lisää, kun tietää, että samalla laitteella TTY:n Sähkötalossa sijaitsevassa työhuoneessa mitattu hiukkasten aktiivinen pinta-alapitoisuus on noin 10-20 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

4.3.1 Yleisiä mittaustuloksia

Kuvasta 25 nähdään mitattujen aktiivisten pinta-alojen ero laboratoriossa ja toimistossa. Laboratoriossa hiukkaspitoisuudet ovat keskimäärin suuremmat kuin toimistossa. Laboratoriossa myös vaihtelu on suurempaa ja 20. toukokuuta on nähtävissä korkea piikki pitoisuudessa. Tämän mittauksen perusteella ei voida sanoa, johtuuko piikki laitteen virheestä, vai jostakin todellisesta lähteestä. Toimistossa mitattiin anturilla P1 ja laboratoriossa anturilla P2, eli huonommin kalibroinnissa toimineella anturilla. Mitään selvää tunnitaita tai vuorokausivaihtelua ei ole havaittavissa. Syy laboratorion suuremmille hiukkaspitoisuuksille on todennäköisesti ilmanvaihtomenetelmä, eli laboratoriossa pääasiassa ikkuna ja toimistossa ilmastointi.



Kuva 25: Aktiivinen pinta-ala toimistossa (mustalla) ja laboratoriossa (harmaalla) neljän vuorokauden ajalta.

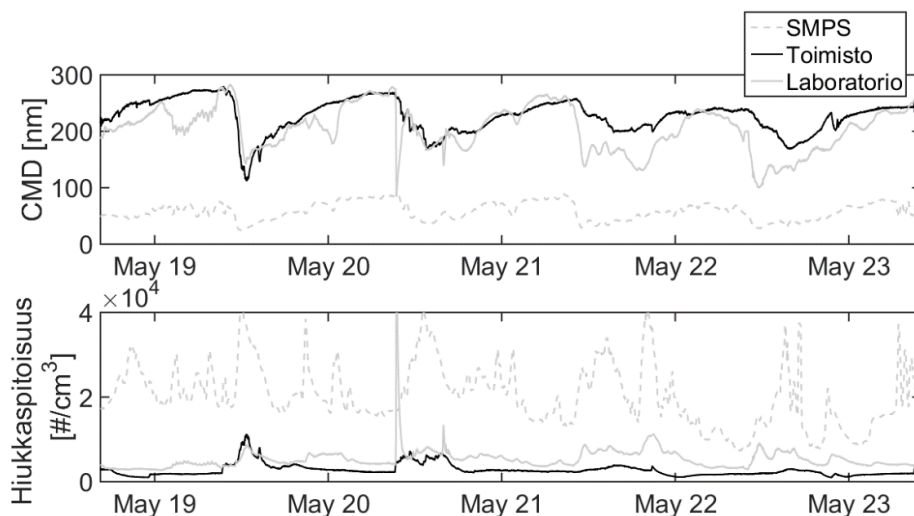


Kuva 26: Koko mittauksen ajalta otettu keskiarvo SMPS:n lukumääräpitoisuuden kokojakaumasta. Katkoviiva on lukumääräjakauman mediaanihalkaisija ja harmaalla on esitetty kumulatiivinen osuus hiukkasista.

SMPS:n mittauksista saadaan laskettua hiukkasjakauma ja hiukkasten lukumäärä. Keskimääräinen jakauma koko mittauksen ajalta on esitetty kuvassa 26. Lukumääräjakauman mediaanihalkaisijan muutos ajan suhteen on kuvassa 27. Keskimääräiseksi hiukkaspitoisuudeksi SMPS ilmoitti $20\,000\ \text{\#/cm}^3$. Antureiden laskema lukumääräjakauman mediaanihalkaisija oli noin nelinkertainen verrattuna SMPS:n lukemaan: 215 ja 187 nm, kun SMPS:n arvo oli 52 nm. Antureiden lukemista hieman suurempi hiukkasten mediaanikoko mitattiin laboratorion. SMPS:n jakauman mittaus rajoittuu 673:n nanometrin hiukkasiin, kun taas anturit mittaavat kalibroinnin perusteella ainakin 2500 nm asti, mikä voi selittää eroa mittauksissa, mutta ero vaikuttaa silti liian suurelta. On kuitenkin mahdollista, että sisällä hiukkaset olivat todellakin suurempia kuin ulkona keskimäärin, sillä sama on havaittu myös muissa tutkimuksissa (Diapouli et al. 2011; Meier et al. 2015). Tälle on kaksi selitystä: sisällä muodostuvat hiukkaset voivat olla suurempia, kuin ulkolähteistä tulevat, tai suuremmista hiukkasista isompi osuus pääsee kulkeutumaan ulkoa sisälle. Esimerkiksi Hussein et al. havaitsivat yli 100 nm hiukkasten kulkeutuvan paremmin ulkoa sisään kuin sitä pienemmät (2005) ja Long et al. mukaan huippu on välillä 20 nm-300 nm, kun ilmanvaihto on ikkunan kautta (2001).

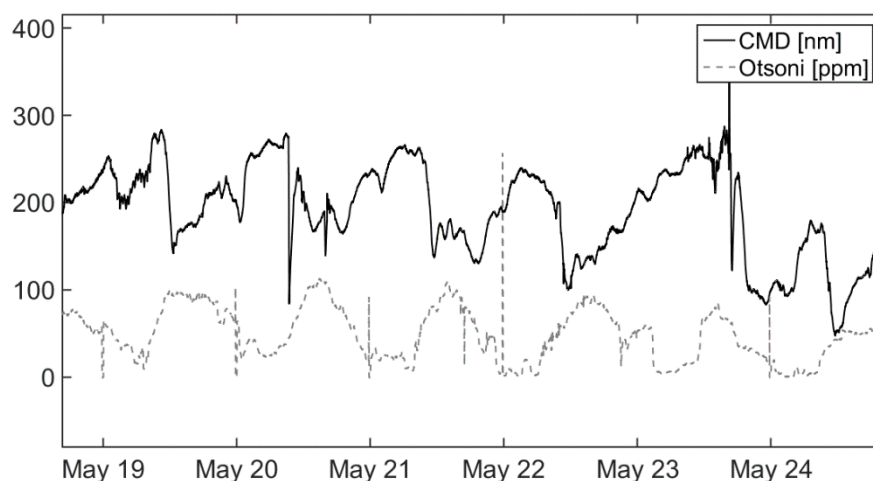
Kuvasta 27 nähdään vuorokaudenajan vaikutus hiukkasten mediaanikokoon ja pitoisuuteen. Hiukkaskoko kasvaa verrattain tasaisesti aamupäivään asti, jonka jälkeen se tippuu jyrkästi. Sama muoto nähdään sekä arkipäivinä (19. ja 20. päivä) että viikonloppuna (21. ja 22. päivä). Hetki, jolloin mediaanikoko alkaa laskea, vaihtelee aamukuudesta puoleen päivään. Käyrien muoto on sama kaikissa kolmessa mittauskohteessa, mikä viittaa siihen, että käytöstä ohjaa jokin ulkolähde. Lukumääräpitoisuuksien käyrästä nähdään, että samalla kun hiukkaskoko pienenee, kokonaispitoisuus kasvaa. Päivällä on siis jonkinlainen äkillinen pienhiukkaslähte ja illan ja yön mittaan hiukkaset kasvavat kondensaatiolla ja koagulaatiolla. Antureiden ilmoittamat pitoisuudet ovat huomattavasti pienemmät, kuin SMPS:n ilmoittama, mutta ero saattaa johtua mittausvirheestä, sillä myös anturivertai-

lussa todettiin AQI:n näyttävän pitoisuuksia, jotka ovat noin 30-80 % SMPS:n pitoisuuksista. Vaikuttaisi siltä, että anturit yliarvioivat hiukkaskokoa runsaasti, mikä johtaa siihen, että pitoisuus lasketaan liian pieneksi.



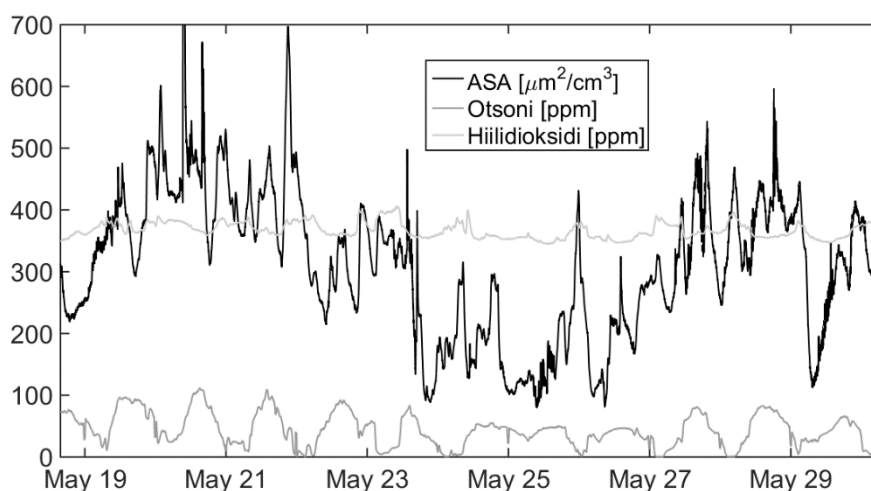
Kuva 27: Antureiden (yhtenäiset viivat) ja SMPS:n (katkoviivalla) mitaamat hiukkaskoon mediaaniarvot ja lukumääräpitoisuudet neljän vuorokauden ajalta.

Otsonin pitoisuus ja hiukkaskoko näyttävät korreloivan käänteisesti kuvassa 28, eli otsonin määrän kasvaessa keskimääräinen hiukkaskoko pienenee. Otsoni muodostuu valokeemiallisena reaktiona haihtuvista orgaanisista yhdisteistä (engl. volatile organic compounds, VOC) ja typenoksideista (NO_x), mistä johtuu vaihtelu vuorokauden mukaan (Duan et al. 2008). Jun-lin et al. (2012) tutkivat VOC-lähteitä Pekingissä kesällä 2008 ja saivat tulokseksi, että 53 % aiheutuu liikenteen päästöistä. Vaikuttaisi siltä, että liikenteen päästöt ovat nytkin taustalla, kun hiukkaspitoisuus päivisin kasvaa ja mediaanikoko pienenee.



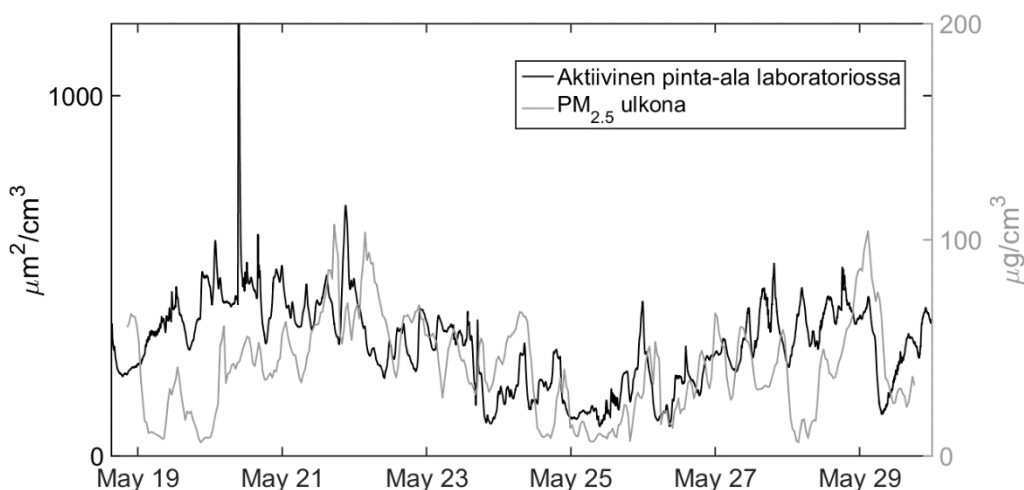
Kuva 28: Hiukkasen mediaanikoon muutos (mustalla) ja otsoni (harmaalla katkoviivalla) viiden vuorokauden ajan. CMD mitattu laboratorioissa.

Ulkoilman hiilidioksidin ja otsonin määrillä ei näy olevan selkeää kytköstä mitattuun aktiiviseen pinta-alaan (kuva 29). Hiilidioksidin vaihteluväli on pieni, muutamia kymmeniä, kun taas otsonin määrä on öisin lähes nollassa ja päivisin noin 80-100 ppm.



Kuva 29: Aikasarja mitatusta aktiivisesta pinta-alasta (musta), otsonista (harmaa) ja hiilidioksidista (vaalean harmaa). Aktiivisen pinta-alan mittaus on laboratorion.

Kuvasta 30 nähdään, että aktiivinen pinta-ala ei noudata $\text{PM}_{2.5}$ -massan vaihtelua ulkoilmassa, muuta kuin hyvin yleisellä tasolla. Suureiden ei odotetakaan liittyvän toisiinsa, sillä massa riippuu lähinnä suurten hiukkasten määrästä, kun taas pinta-alaan vaikuttaa merkittävästi pienet hiukkaset. SMPS:llä mitatut hiukkaset olivat kuitenkin hyvin pieniä, mistä todennäköisesti johtuu lievä yhteneväisyys.

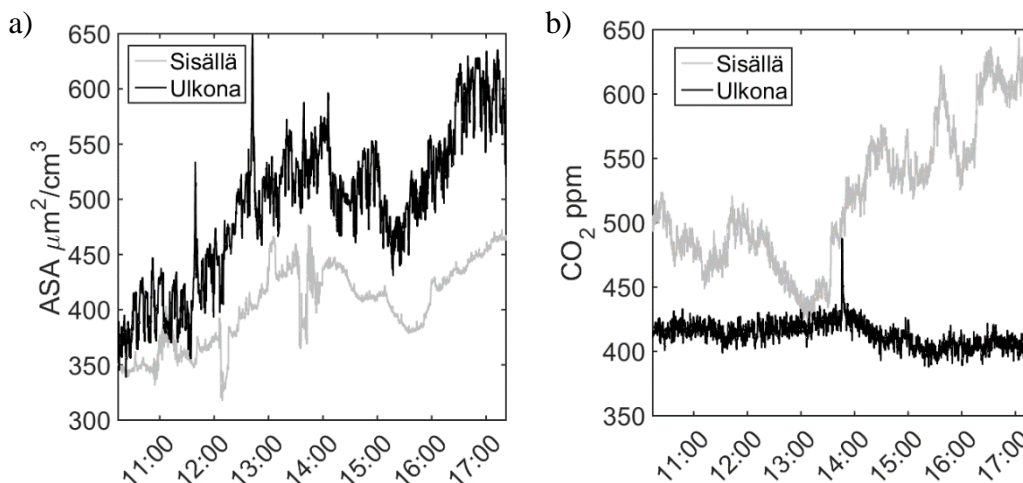


Kuva 30: Aikasarja mitatusta aktiivisesta pinta-alasta (musta) ja $\text{PM}_{2.5}$:stä (harmaa).

4.3.2 Ulko- ja sisäilman vertailu

Sisä- ja ulkoilman hiukaspitoisuuksia verrattiin mittaamalla samanaikaisesti AQI P1:llä sisältä ja AQI P2:lla ulkoa. Kuvassa 31 on esitetty a) AQI-antureilla mitatut aktiiviset pinta-alat sekä b) CO_2 -pitoisuus ulkona ja sisällä. Pinta-alojen välillä on selvästi korre-

laatio, sisäpitoisuuden ollen keskimäärin 82 % ulkona mitatusta. Sisällä pitoisuus on huomattavasti tasaisempi kuin ulkona. CO₂-pitoisuus taas on ulkona lähes vakio, hieman yli 400 ppm ja sisällä vaihtelee 400 ja 600 ppm välillä. CO₂-pitoisuus koostuu sisällä ulkolähteistä tulevasta CO₂:sta, johon lisätään ihmisistä lähtöisin oleva hiilidioksidi. CO₂-pitoisuuden mitattu minimi osuu juuri lounasajalle, jolloin laboratorio on ollut tyhjä. Mediaanihiukkaskoot olivat lähes samat, sisällä 222 nm ja ulkona 232 nm. Aktiivisen pinta-alapitoisuuden vahva korrelaatio ulko- ja sisämittauksen välillä osoittaa selvästi, että enemmistö sisäilman hiukkasista on peräisin ulkolähteistä.



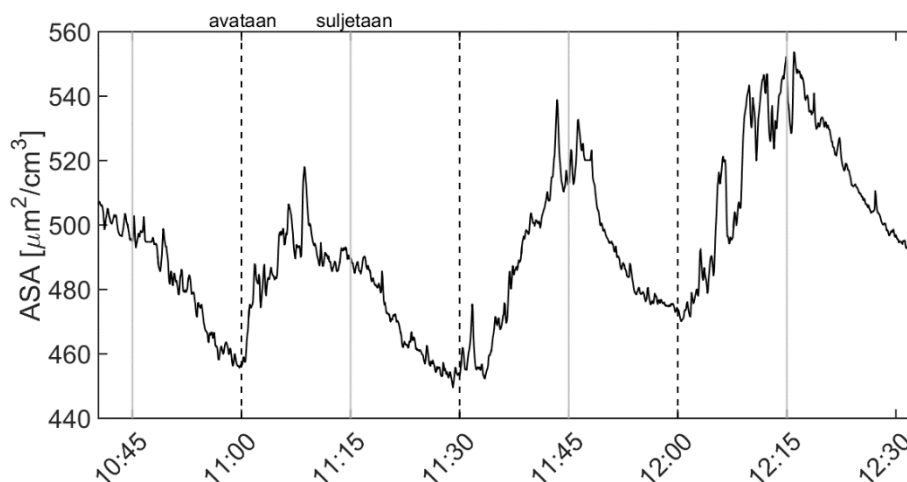
Kuva 31: Aktiivinen pinta-ala ja hiilidioksidi mitattuina AQI-antureilla yhtä aikaa sisällä (harmaalla) ja ulkona (mustalla).

Aiemmassa luvussa esitettiin, että hiukkaset saattavat olla sisällä suurempia kuin ulkona, mutta tämän vertailun perusteella kokoluokittelu ei ole järkevää. SMPS antoi huomattavasti pienemmän mediaanikoon ulkona. Mahdollinen selitys kokoluokittelun heikkoudelle on syklonin puutteellinen toiminta. Kalibroinnissa syklonin ei huomattu vaikuttavan mittauksiin lainkaan vielä 2500 nm hiukkasilla. Urbanissa ilmassa kokojakauma on usein kaksimoodinen (Kuuluvainen et al. 2016), mutta anturin kokoluokittelua ei ole suunniteltu toimimaan kaksimoodisessa (tai jopa useamman moodin) ympäristössä. Mittausvirhe voi siis johtua myös siitä, että anturi on ohjelmoitu erilaiselle kokojakaumalle.

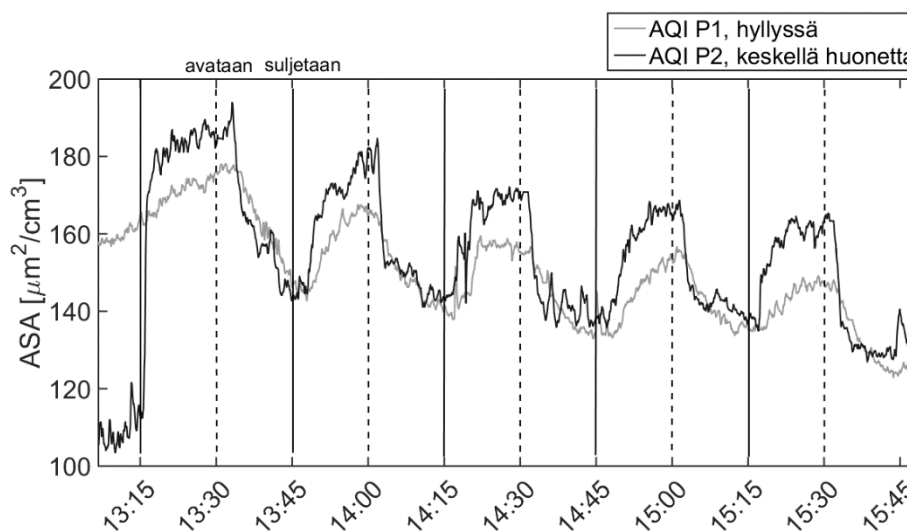
4.3.3 Hiukkaslähteet

Hiukkaslähteitä pyrittiin kartoittamaan mittaamalla vuoron perään lähteellä ja ilman lähdettä. Kuvista 32 ja 33 nähdään miten laboratorion hiukaspitoisuus muuttuu, kun ovea tai ikkunaa avataan ja suljetaan. Ikkuna toimii selvästi lähteenä, kasvattaen pitoisuutta avattaessa. Ovi käytävään toimii päinvastoin nieluna, tai puhtaan ilman lähteenä, vähentäen hiukaspitoisuutta. Kuvasta 33 nähdään myös miten vaikutus etenee huoneessa. Anturi, joka on keskellä huonetta ja lähempänä ovea näyttää muutokset terävämmin ja aiemmin kuin hyllyssä oleva anturi. On selvää, että kun ikkunan avaa, sisäilman hiukaspitoisuus alkaa kasvaa kohti ulkoilman pitoisuutta. Sen sijaan käytävän oven avaamisen vaikutusta ei olisi arvannut yhtä merkittäväksi. Hiukaspitoisuuden väheneminen, kun ovi

avataan voi selittyä esimerkiksi sillä, että pitoisuus käytävässä on pienempi. Pitoisuutta ei näissä mittauksissa mitattu käytävältä. Oven avaaminen voi myös aiheuttaa ilmavirtoja, jotka nopeuttavat hiukkasten depositiota huoneessa.



Kuva 32: Ikkunan avaamisen ja sulkemisen vaikutus mitattuun aktiiviseen pinta-alaan. Katkoviivat osoittavat ajanhetken, jolloin ikkuna on avattu ja yhtenäiset pystyviivat vastaavasti sulkemisen.



Kuva 33: Oven avaamisen vaikutus mitattuun aktiiviseen pinta-alaan. Katkoviivat osoittavat ajanhetken, jolloin ovi on avattu ja yhtenäiset pystyviivat vastaavasti sulkemisen.

4.3.4 Kenttämittausten yhteenveto

Tulosten perusteella anturin kokoluokittelu ei toiminut oikein leveällä hiukkasten kokojakaumalla. Virheellisen kokoluokittelun saattaa aiheuttaa sykloni, jos se ei poista suuria hiukkasia. Laskenta-algoritmi on myös voinut sotkeentua, jos kokojakaumassa on ollut useampi moodi. Kokoluokittelu vaikuttaa kuitenkin tulkinneen muutokset hiukkaskoossa oikein, eli SMPS:n antaman mediaanihiukkaskoon kasvaessa, myös antureiden ilmoittamat koot kasvoivat.

Antureiden mittaamista aktiivisista pinta-aloista saatiin tietoa sisäilman ja ulkoilman hiukkaspitoisuuksien suhteesta, sekä lähteistä. Esimerkiksi oven avaamisen merkitys on

tärkeä tieto, jos on kiinnostunut vähentämään hiukkaspitoisuutta. Mittauksilla saatiin tietoa myös antureiden käytettävyydestä. Verrattuna esimerkiksi SMPS:ään, niitä on helppo liikutella ja operointi onnistuu keneltä tahansa pienen demonstraation jälkeen. Antureille ei myöskään tarvinnut tehdä mitään huoltotoimenpiteitä kesken mittausten, eivätkä ne antaneet virheilmoituksia. Toisaalta mittaukset tehtiin verrattain pienten pitoisuuksien aikana. Kiinassa ilman hiukkaspitoisuus kasvaa talvisin kesään verrattuna kolminkertaiseksi, koska koteja lämmitetään kivihiilellä (Xiao et al. 2015). Kumpikaan antureista ei näissä mittauksissa vaatinut puhdistamista tai muuta huoltoa kesken mittausten, mutta antureita tulisi testata myös talvella, jos niiden halutaan olevan toimintavarmoja myös erittäin haastavissa olosuhteissa.

5 YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin Pegasorin AQ Indoor-anturin toimintaa erilaisilla mittauksilla. Anturi käyttää uudenlaista hiukkasten kokoluokittelutekniikkaa, jossa hiukkasia poistetaan näytevirtauksesta trap-jännitteen avulla. Tämän kehitystä varten kalibroinnissa mitattiin hiukkasten keskimääräisiä varauksia ja etsittiin trap-jännitteet, jotka kussakin hiukkaskoossa poistavat puolet hiukkasista. Kalibroinnissa mitattiin myös anturin vaste eri hiukkaspitoisuuksille. Anturivertailussa oli mukana AQI:n lisäksi kaksi verrokkianturia ja referenssilaitte. Anturivertailuna mittaukset olivat kuitenkin jokseenkin epäonnistuneet, koska verrokkiantureiden valmistajien ilmoittamat toiminta-alueet eivät olleet samalla alueella tuotetun testiaerosolin kanssa. Mittaukset kuitenkin auttoivat ymmärtämään AQI:n hyödyllisyydestä vastaavissa laboratoriomittauksissa, joissa pitoisuudet voivat olla hyvin suuria ja hiukkaset pieniä. Kenttämittaukset tehtiin Pekingissä, Kiinassa, kahdessa eri työskentely-ympäristössä. Kenttämittauksilla saatiin tietoa siitä, miten anturia voidaan hyödyntää hiukkaspitoisuuden pienentämiseen käytännössä. Mittauksissa myös havaittiin, ettei anturista saatu hiukkasen mediaanikoko vastannut referenssiarvoa.

Kalibroitimittauksissa ja kenttämittauksissa käytettiin kahta AQI-anturia. Molemmissa havaittiin, että P1 oli luotettavampi kuin P2, minkä takia tulosten esittelyssä keskityttiin P1:n antamiin tuloksiin. Anturivertailussa käytettiin ainoastaan AQI P1-anturia.

Anturin mittaama pitoisuusalue oli kalibroinnin ja anturivertailussa tehtyjen mittausten perusteella hyvin laaja, $500-7 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$. Kokoluokittelu toimii kalibroinnin perusteella 10 nm hiukkasista enintään noin 760 nm:iin asti, jossa saavutetaan sähköisen liikkuvuuden minimi. Kokoluokittelun tarkkuus myös heikkenee mitä lähemmäksi tätä arvoa mennään. Anturin toimintaa kuvaavalle suurelle P_n saatiin yhtälö $P_n = 0,0093 \times d_p^{1,173}$, jossa d_p on annettava nanometreissä. Negatiivisesti varattujen hiukkasten merkitys varaajan toiminnalle oli yllätys, sillä aiemmissa tutkimuksissa ero varautumisessa vastakaismerkisesti varattujen ja neutraalien hiukkasten välillä ei ole ollut merkittävä. Ero varautumisessa liittyy varaajan toimintaan, sillä nähtiin, että laitteen häviöt ennen varaajaa 10 nm hiukkasilla olivat vain ~30%. Varaajan toiminnan lisäksi myös syklonin katkaisukohta täytyisi määrittää. Järkevä katkaisukohta voisi olla 800 nm, jota suuremmilla hiukkasilla kokoluokittelu ei enää päde.

Anturin nyt antamat hiukkaspitoisuudet eivät anturivertailun mittausten perusteella olleet kovin tarkkoja. Kokoluokittelu toimi erittäin hyvin 18-20 nm hiukkasilla, mutta välttävasti sitä pienemmillä. Myös kalibroitimittauksissa anturin antamat pitoisuudet olivat vain noin 20 % referenssiarvoista, mutta niissä hiukkaspitoisuus muuttui verrattain nopeasti. Kokoluokittelun kehityksen myötä myös hiukkaspitoisuuden laskentaa saadaan parannettua. Anturin mittaaman sähkövirran avulla laskettu LDSA antoi kuitenkin 20 %

tarkkuudella samat tulokset kuin referenssinä toiminut SMPS, kun lisäksi käytettiin SMPS:tä saatua hiukkaskokoa Pn -arvon laskemiseen. Mittauksissa olivat mukana myös kaksi verrokkianturia, Partector ja DiSCmini, joista kummankaan toiminta-alue ei sopinut mittauksiin. Partector antoi tästä huolimatta järkeviä tuloksia, mutta sillä ei voida määrittää muita suureita kuin LDSA. Verrattuna kahteen muuhun anturiin, AQI soveltuu paremmin suurilla hiukkaspitoisuuksilla ja pienillä hiukkaskokoilla tehtäviin mittauksiin.

Kenttämittauksilla arvioitiin laitteen käyttöä ja toimintaa realistisessa käyttöympäristössä. Anturin käyttöä monenlaisissa ympäristöissä edesauttavat sen pieni koko, vähäinen huoltotarve ja itsenäinen toiminta—anturi voidaan jättää mittaamaan viikoiksi ilman varsinaista käyttäjää. Tarkan aikaresoluution avulla oli mahdollista määrittää hiukkaspitoisuuden vaikuttavia tekijöitä, kuten oven tai ikkunan aukaiseminen. Mittaukset kestivät nyt vain kaksi viikkoa, mutta selvästi pidemmällä mittauksilla olisi voitu tuottaa tietoa esimerkiksi kuukausittaisesta, viikoittaisesta tai jopa tunnittaisesta vaihtelusta. Kokoluokittelu ei toiminut oletetusti näissä olosuhteissa, sillä anturin antamat mediaanihalkaisijat olivat moninkertaiset verrattuna SMPS:n antamiin arvoihin. Ero ei johtunut siitä, että SMPS mittasi ulkoa ja anturit sisältä, sillä ulkoa mitattaessa anturi antoi saman tuloksen. Kokoluokittelun ongelmana saattoi olla liian suurten hiukkasten pääsy anturiin, sillä sykroni ei kalibroinnin perusteella poistanut hiukkasia vielä 2500 nm kokoluokassa. Ongelmana saattoi myös olla mitattavan kokojakauman leveys ja monimoodisuus, jos anturin kokoluokittelualgoritmi on suunniteltu tietynlaiselle kokojakaumalle.

Anturissa on selvästi vielä kehitettävää, jotta mittauksista saataisiin mahdollisimman tarkkoja. Erityisesti kokoluokittelun pitäisi toimia luotettavammin erilaisissa ympäristöissä. Laaja toiminta-alue niin pitoisuudelle kuin hiukkaskoolle mahdollistavat kuitenkin monenlaiset mittauksia. Vielä ei tiedetä, mitkä suureet ovat tärkeimpiä terveysriskin kannalta, joten mahdollisimman monipuolisen tiedon tuottaminen yhdellä mittalaitteella tulee varmasti olemaan hyödyllinen ominaisuus.

LÄHTEET

- Aalto, P., Hämeri, K., Paatero, P., Kulmala, M., Bellander, T., Berglind, N., Bouso, L., Castaño-Vinyals, G., Sunyer, J., Cattani, G., Marconi, A., Cyrus, J., Klot, S.v., Peters, A., Zetzsche, K., Lanki, T., Pekkanen, J., Nyberg, F., Sjövall, B. & Forastiere, F. (2005). Aerosol Particle Number Concentration Measurements in Five European Cities Using TSI-3022 Condensation Particle Counter over a Three-Year Period during Health Effects of Air Pollution on Susceptible Subpopulations, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 55(8), pp. 1064-1076.
- Ahtoniemi, P., Tainio, M., Tuomisto, J.T., Karvosenoja, N., Kupiainen, K., Porvari, P., Karppinen, A., Kangas, L. & Kukkonen, J. (2010). Pienhiukkasten lähipäästöjen terveysriskit: puun pienpoltto ja tieliikenne (PILTTI), Raportti 3/2010, Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL).
- Cheng, Y. (2011). Condensation Particle Counters, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 381-392.
- Dhaniyala, S., Fierz, M., Keskinen, J. & Marjamäki, M. (2011). Instruments Based on Electrical Detection of Aerosols, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 393-416.
- Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Karanasiou, A.A., Vratolis, S., Hermansen, O., Colbeck, I. & Lazaridis, M. (2011). Indoor and outdoor particle number and mass concentrations in Athens. Sources, sinks and variability of aerosol parameters, *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 11(6), pp. 632-642.
- Dolezalek, H. (2016). Atmospheric Electricity, in: Haynes, W. (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton. Available online: <http://hbcponline.com>.
- Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S. & Hao, J. (2008). Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, Vol. 88(1), pp. 25-35.
- Fierz, M., Meier, D., Steigmeier, P. & Burtscher, H. (2014). Aerosol measurement by induced currents, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 48(4), pp. 350-357.
- Fierz, M., Houle, C., Steigmeier, P. & Burtscher, H. (2011). Design, calibration, and field performance of a miniature diffusion size classifier, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 45(1), pp. 1-10.
- Fissan, H., Neumann, S., Trampe, A., Pui, D.Y.H. and Shin, W.G. (2006). Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area, in: Maynard, A., Pui, D., *Nanotechnology and Occupational Health*, pp. 53-59, Springer Netherlands.
- Flagan, R.C. (2011). Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 339-364.
- Giechaskiel, B., Alföldy, B. & Drossinos, Y. (2009). A metric for health effects studies of diesel exhaust particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 40(8), pp. 639-651.

- Heitbrink, W.A., Evans, D.E., Ku, B.K., Maynard, A.D., Slavin, T.J. & Peters, T.M. (2008). Relationships Among Particle Number, Surface Area, and Respirable Mass Concentrations in Automotive Engine Manufacturing, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, Vol. 6(1), pp. 19-31.
- Hinds, W.C. (1999). *Aerosol Technology: Properties Behavior, and Measurement of airborne Particles*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 483 pages.
- Hussein, T., Hämeri, K., Heikkinen, M.S.A. & Kulmala, M. (2005). Indoor and outdoor particle size characterization at a family house in Espoo–Finland, *Atmospheric Environment*, Vol. 39(20), pp. 3697-3709.
- ICRP & International Commission on Radiological Protection (1994). *ICRP Publication 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection*, Elsevier Health Sciences.
- Jones, A.P. (1999). Indoor air quality and health, *Atmospheric Environment*, Vol. 33(28), pp. 4535-4564.
- Jun-lin, A., Yue-si, W., Fang-kun, W. & Bin, Z. (2012). Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China, *Environmental monitoring and assessment*, Vol. 184(4), pp. 1879-1889.
- Karjalainen, P. (2014). *Vehicle nanoparticle emissions under transient driving conditions*, Tampere University of Technology, Tampere, 49 pages.
- Koivisto, J. (2013). *Source Specific Risk Assessment of Indoor Aerosol Particles*, Report Series in Aerosol Science, University of Helsinki, Helsinki, 51 pages.
- Ku, B.K. (2010). Determination of the ratio of diffusion charging-based surface area to geometric surface area for spherical particles in the size range of 100–900 nm, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 41(9), pp. 835-847.
- Kulkarni, P. & Baron, P.A. (2011). An Approach to Performing Aerosol Measurements, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 55-65.
- Kulkarni, P., Baron, P.A. & Willeke, K. (2011). Introduction to Aerosol Characterization, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-13.
- Lelieveld, J., Evans, J., Fnais, M., Giannadaki, D. & Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, Vol. 525(7569), pp. 367-371.
- Levin, M., Gudmundsson, A., Pagels, J., Fierz, M., Mølhav, K., Löndahl, J., Jensen, K. & Koponen, I. (2015). Limitations in the use of unipolar charging for electrical mobility sizing instruments: A study of the fast mobility particle sizer, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 49(8), pp. 556-565.
- Lim, S.S., Vos, T., Flaxman, A.D., ..., Murray, C.J. & Ezzati, M. (2012). A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010, *The Lancet*, Vol. 380(9859), pp. 2224-2260.
- Long, C.M., Suh, H.H., Catalano, P.J. & Koutrakis, P. (2001). Using time-and size-resolved particulate data to quantify indoor penetration and deposition behavior, *Environmental science & technology*, Vol. 35(10), pp. 2089-2099.

- McMurry, P.H., Kuang, C., Smith, J.N., Zhao, J. & Eisele, F. (2011). Atmospheric New Particle Formation: Physical and Chemical Measurements, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 681-695.
- Meier, R., Eeftens, M., Phuleria, H.C., Ineichen, A., Corradi, E., Davey, M., Fierz, M., Ducret-Stich, R.E., Aguilera, I. & Schindler, C. (2015). Differences in indoor versus outdoor concentrations of ultrafine particles, PM_{2.5}, PM absorbance and NO₂ in Swiss homes, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*.
- Nazaroff, W.W. (2004). Indoor particle dynamics, *Indoor air*, Vol. 14(7), pp. 175-183.
- Ntziachristos, L., Giechaskiel, B., Ristimäki, J. & Keskinen, J. (2004). Use of a corona charger for the characterisation of automotive exhaust aerosol, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 35(8), pp. 943-963.
- Qi, C., Asbach, C., Shin, W.G., Fissan, H. & Pui, D.Y. (2009). The effect of particle pre-existing charge on unipolar charging and its implication on electrical aerosol measurements, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 43(3), pp. 232-240.
- Rostedt, A., Arffman, A., Janka, K., Yli-Ojanperä, J. & Keskinen, J. (2014). Characterization and response model of the PPS-M aerosol sensor, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 48(10), pp. 1022-1030.
- Saukko, E. (2014). Analog computer for electrostatic classifier particle size determination, *NOSA Symposia*, 30.1.-31.1.2014, Nordic Society for Aerosol Research, Stockholm.
- Saukko, E., Salo, L., Rönkkö, T., Janka, K. & Keskinen, J. (2016). Dynamic cutpoint switching of mobility analyzer for improved aerosol characterization, *European Aerosol Conference*, 4.9-9.9.2016.
- Siegmann, K. & Siegmann, H. (2000). Fast and reliable "in situ" evaluation of particles and their surfaces with special reference to diesel exhaust, *SAE Technical Paper*, No. 2000-01-1995.
- Sundvor, I., Balaguer, N., Mar Viana, X., Reche, C., Amato, F. & Mellios, G. (2012). Road traffic's contribution to air quality in European cities, *ETC/ACM Technical Paper*, Vol. 14, pp. 1-74.
- Todea, A.M., Beckmann, S., Kaminski, H. & Asbach, C. (2015). Accuracy of electrical aerosol sensors measuring lung deposited surface area concentrations, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 89, pp. 96-109.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K. & Vlachogianni, T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, Vol. 26(4), pp. 339-362.
- VIM, I. (2004). International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM), International Organization for Standardization.
- Virtanen, A., Marjamäki, M., Ristimäki, J. & Keskinen, J. (2001). Fine particle losses in electrical low-pressure impactor, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 32(3), pp. 389-401.
- Vu, T.V., Ondracek, J., Zdimal, V., Schwarz, J., Delgado-Saborit, J.M. & Harrison, R.M. (2016). Physical properties and lung deposition of particles emitted from five major indoor sources, *Air Quality, Atmosphere & Health*, pp. 1-14.

Watson, J.G. & Chow, J.C. (2011). Ambient Aerosol Sampling, in: *Aerosol Measurement*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 591-613.

Xiao, Q., Ma, Z., Li, S. & Liu, Y. (2015). The impact of winter heating on air pollution in China, *PloS one*, Vol. 10(1), pp. e0117311.

Yli-Ojanperä, J., Mäkelä, J.M., Marjamäki, M., Rostedt, A. & Keskinen, J. (2010). Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR), *Journal of Aerosol Science*, Vol. 41(8), pp. 719-728.

Zereini, F. & Wiseman, C.L.S. (2011). *Urban Airborne Particulate Matter: Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts*, XXIII, 656 pages.

LIITE A: KALIBROINNIN TULOKSET

		Kerätty hiukkasosuus									
		Trap-jännite [V]									
		1	2.5	5	10	25	50	100	250	500	1000
Hiukkaskoko [nm]	10	0	5.6311	0.0621	4.0074	3.0651	0.3823	1.2638	-0.6883	-2.0335	-1.4865
	25	0	0.2518	0.4431	0.7088	0.9743	1.0033	0.9923	0.9837	0.9906	0.9936
	50	0	0.0778	0.1695	0.2850	0.5986	0.9055	0.9786	0.9963	0.9936	0.9930
	100	0	0.0052	0.0589	0.1277	0.2801	0.5459	0.8244	0.9769	0.9983	0.9988
	250	0	0.0251	0.0566	0.1066	0.1911	0.3267	0.5886	0.9154	0.9938	0.9993
	500	0	0.0158	0.0476	0.0825	0.1550	0.2514	0.4816	0.8694	0.9922	0.9999
	960	0	0.0294	0.0489	0.0781	0.1365	0.221	0.4279	0.8509	0.9930	0.9999
	2500	0	0.0223	0.0297	0.0470	0.1045	0.2028	0.4216	0.8656	0.9977	1.0000

Tulosten käsittelyssä hyödynnetyt ilman aineominaisuudet

$$\eta = 1.81 \times 10^{-5} Pa \cdot s$$

$$\lambda = 66 \times 10^{-9} m$$

LIITE B: ANTURIVERTAILUN MITTAPISTEET

