



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MIIKA AITOMAA
ALIPAINEMPAKTORIN KALIBROINTI LAAJALLA
HIUKKASKOKOALUEELLA
Diplomityö

Tarkastaja: professori Jorma Keskinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
7. joulukuuta 2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

AITOMAA, MIKA: Alipaineimpaktorin kalibrointi laajalla hiukkaskokoalueella

Diplomityö, XII + 62 sivua + 2 liitesivua

Helmikuu 2012

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: professori Jorma Keskinen

Avainsanat: Sähköinen alipaineimpaktori, ELPI+, monodispersiiviset hiukkaset, hiukkasten generointimenetelmät, kaskadi-impaktorin kalibrointi

Testiaerosolien luotettava generointi on oleellinen osa aerosolifysiikan mittalaitteiden kalibrointia. Ilman onnistunutta kalibrointia laitteen käyttäytyminen nojaisi yksinään teoriaan, eikä teorian paikkansapitävyyttä pystyttäisi käytännössä todentamaan. Alipaineimpaktorien kalibrointia varten tuotettavien testiaerosolien generoinnissa joudutaan turvautumaan useampaan menetelmään, sillä impaktorien toimintaskaala on hyvin laaja. Testiaerosoleiksi kelpaavia hiukkasia on kohtalaisen helppoa ja yksinkertaista valmistaa, mutta generointimenetelmien haasteet liittyvätkin siihen, miten hiukkasista saadaan monodispersiivisiä eli halkaisijaltaan mahdollisimman yhdenkokoisia. Monodispersiivisten hiukkasten avulla saadaan mitattua hiukkasten luokitteluun perustuvien mittalaitteiden vaste hiukkaskoon funktiona ja täten toimintaparametrit kalibroituja.

Työssä on pyritty kuvaamaan käytetyimmät testiaerosolien generointimenetelmät, kuvaamaan generointiin liittyvät ongelmat sekä antamaan kehitysehdotuksia luotettavamman hiukkasgeneroinnin toteuttamiseksi. Tulokset on kuvattu uuden sähköisen alipaineimpaktorin (ELPI+) kalibroinnin yhteydessä, mitä varten testiaerosoleja tuli tuottaa laajalla hiukkaskokoalueella 10 nm ... 10 µm.

Työn tuloksena osoittautui, että aikaisemmissa impaktorien kalibrointiraporteissa käytettyä haihdutus-tiivistysgeneraattoria (ECG) ei tulisi jatkossa käyttää ultrapieniä hiukkaskokoja suuremmille hiukkasille. Hiukkasten neutraloinnin yhteydessä muodostuvan bipolaarisen varausjakauman seurauksena hiukkasilla on liian suuri todennäköisyys varautua useammin kuin yhden alkeisvarauksen verran, mikä huonontaa sähköisen luokittelun avulla saatujen hiukkasten monodispersiivisyyttä. Vaikka impaktorien kalibroinnin tuloksia voidaan jälkikäteen korjata niin kutsutun monivarauskorjauksen avulla, ei korjausta voida pitää luotettavana, ellei hiukkasiin muodostuvaa varausjakaumaa tunneta täsmällisesti. Toistaiseksi bipolaariselle varausjakaumalle ei ole olemassa tarpeeksi yleispätevää mallia.

Vaihtoehtona perinteisille sähköiseen luokitteluun perustuville menetelmille suositellaan uutta kerran varattujen hiukkasten tuottamiseen perustuvaa hiukkaspistoisuusreferenssiä (SCAR) mahdollisimman laajalle hiukkaskokoalueelle, minkä johdosta sähköinen luokittelu voidaan toteuttaa huomattavasti luotettavammin ja täten generoida monodispersiivisempiä hiukkasia. Alipaineimpaktorien mittaamien suurimpien hiukkasten generointiin suositellaan edelleen perinteistä värähtelevään aukkoon perustuvaa aerosoligeneraattoria (VOAG).

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

AITOMAA, MIIKA: Low Pressure Impactor Calibration in Wide Particle Size Range

Master of Science Thesis, XII + 62 pages + 2 appendix pages

February 2012

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Professor Jorma Keskinen

Keywords: Electrical Low Pressure Impactor, ELPI+, monodisperse particles, particle generation, cascade impactor calibration

Reliable generation of test aerosols is a key factor in aerosol instrument calibration. Without a successful calibration the instrument's behavior would solely rely on its theory, and there would be no way of telling whether the theory is correct or not. Calibration of low pressure impactors involves a wide particle size range and therefore different methods are needed in order to generate the test aerosols. Test aerosols are reasonably simple and easy to generate in wide particle size ranges, but the challenge lies in how to generate them monodisperse, which means that their diameter is of the same size. With monodisperse particles classifying instrument's response can be measured and its operation parameters calibrated, such as the low pressure impactor.

This work strives to describe the traditional means for test aerosol generation, give a description of their challenges and provide improvements and new means for better test aerosol generation. The results are applied in the calibration of a new electrical low pressure impactor (ELPI+) for which the test aerosols were generated in the wide particle size range from 10 nm to 10 μm .

It turned out that the traditional evaporation-condensation generator (ECG) should not be used except for ultrafine particles since their monodispersity cannot be achieved due to bipolar charge distribution. This distribution is formed on the particles during their neutralization and produces too high probability for multiple charged particles above the ultrafine particles. Because of this, monodispersity will not be achieved in electrical classifiers. Even though impactor calibration curves can be corrected afterwards with the so-called multiple charge correction, this correction cannot be considered reliable enough unless the bipolar charge distribution is known precisely. So far this has not been achieved.

An option is given for traditional methods which depend on electrical classifying, the Single Charged Aerosol Reference (SCAR), which is recommended to be used on particle size ranges as large as possible. With SCAR electrical classifying can be carried out far more reliably and thus monodisperse particles can be generated. In order to generate monodisperse particles for the upper impactor stages, the Vibrating Orifice Aerosol Generator (VOAG) is still recommended to be used.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty osana vuonna 2010 alkanutta viisivuotista Ympäristön mittaus ja monitorointi – projektia (Measurement, Monitoring and Environmental Assessment, MMEA), joka on yksi Cleen Oy:n tutkimusohjelmista. MMEA:n tavoitteena on kehittää uusia teknologioita, työkaluja ja palveluja ympäristön mittausten, seurannan ja päätöksen teon sektoreilla niin kotimaisesti kuin kansainvälisesti. MMEA:n 50 miljoonan budjetin rahoittavat Tekes sekä Cleen Oy:n yhteistyökumppaniyritykset. Diplomityö on tehty yhteistyössä pienhiukkasten mittaukseen ja näytteenottoon mittalaitteita kehittävän, valmistavan ja markkinoivan Dekati Oy:n kanssa.

Henkilökohtaisesti tutustuin aerosolifysiikan maailmaan ensimmäisen kerran kesällä 2010 kesätoissa Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksen aerosolifysiikan laboratoriossa. Työssäni opettelin aerosolihiukkasten generointia sekä projektin yhteistyökumppanin Dekatin valmistaman uuden alipaineimpaktorin kalibrointia, minkä parissa työni onkin suurimmaksi osaksi kulunut. Koska impaktorit ovat aerosolifysiikassa ja etenkin TTY:n aerosolifysiikan laboratorion hyvin tuttu aihe myös diplomitöiden muodossa, tämä diplomityö keskittyi nimenomaan kalibrointiin tarvittavien hiukkasten generointiin, mistä riittääkin vielä tutkittavaa pitkäksi aikaa.

Ensiksi haluan kiittää työni tarkastaa, aerosolifysiikan laboratorion ja fysiikan laitoksen johtajaa Jorma Keskistä työmahdollisuuksista aerosolifysiikan parissa sekä avustaa työn etenemisessä. Työn ohjaajina toimivat Antti Rostedt ja Jaakko Yli-Ojanperä. Haluan kiittää herroja siitä, etteivät päästäneet minua kovin helpolla työn tekemisessä, sillä ilman heitä lopputulos olisi ollut huomattavasti kelvottomampi. Jaakon panos näkyy erityisesti työn kirjallisen muodon ohjauksessa, kun taas itse mittausten tekemisessä Antti on ollut korvaamaton apu lukuisten kysymysten ja ongelmatilanteiden ratkomisessa. Lisäksi haluan kiittää yhteistyökumppanimme Dekatin Ari Ukkosta sekä aikaisempaa esimiestäni Marko Marjamäkeä työn ohjauksesta ja diplomityön alulle panemisesta. Harmillisesti yhteistyömme ei jatkunut diplomityön loppuun asti Markolle avautuneiden uusien työmahdollisuuksien vuoksi.

Lopuksi haluan osoittaa lämpimät kiitokset vaimolleni Saaralle ymmärtävyydestä ja jaksamisesta olla tukenani arjen ja työn haasteissa.

Tampereella 26. tammikuuta 2012



Miika Aitoma

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	Kaskadi-impaktori	2
2.1	Kaskadi-impaktorien historia.....	2
2.2	Sähköinen alipaineimpaktori.....	2
3	Kaskadi-impaktorien kalibrointi	5
3.1	Yleistä kalibroinnista.....	5
3.2	Impaktoriasteiden keräystehokkuuden määrittäminen.....	6
3.3	Kalibroinnin merkitys.....	8
3.4	Aerodynaaminen hiukkaskoko.....	9
4	Hiukkasten generointimenetelmät	10
4.1	Polystyreeni-hiukkaset.....	10
4.2	Nestepirskottimet.....	11
4.3	Haihdutus-tiivistysmenetelmä.....	12
4.3.1	Haihtuminen.....	13
4.3.2	Homogeeninen nukleaatio.....	14
4.4	Sähköinen luokittelu ja lopullinen hiukkaskoko.....	16
4.4.1	DMA:n resoluutio ja virhearvio.....	18
4.4.2	Hiukkasten varaaminen.....	19
4.4.3	Mallit bipolaariselle varausjakaumalle.....	20
4.4.4	Monivaraantumisen ongelma.....	23
4.4.5	Monivarauskorjauksen algoritmi impaktorin sähköisessä kalibroinnissa.....	25
4.5	Sähköisen luokittelun ongelman ratkaiseminen.....	27
4.5.1	Heterogeeninen nukleaatio.....	27
4.5.2	Kerran varattujen hiukkasten tuottaminen.....	30
4.6	Yhdenkokoisten hiukkasten tuottaminen ilman sähköistä luokittelua.....	31
4.6.1	Värähtelevään aukkoon perustuva aerosoligeneraattori.....	32
4.6.2	Satelliittihiukkaset, kahdentuminen ja hiukkasten varaus.....	34
5	Mittausjärjestelyt	36
5.1	Sähköisesti luokitellut hiukkaset.....	36
5.2	Hiukkasten generoiminen ilman sähköistä luokittelua.....	39
6	Tulosten käsittely	42
6.1	Impaktoriasteiden keräystehokkuudet.....	42
6.1.1	Vertailu vanhaan ELPI:in.....	44
6.1.2	Monivarauskorjatut tulokset.....	46
6.1.3	Sähköisen luokittelun virhearvio.....	47
6.1.4	VOAG:lla tuotettujen hiukkasten virhearvio.....	47
6.2	Tulosten johtopäätökset ja jatkotoimenpiteet.....	49
6.3	ELPI+ koronavaraajan varaustehokkuudesta.....	51
7	Yhteenveto	53
	Lähteet	55

Liite 1: ELPI+ koronavaraajan varaustehokkuuden mittausjärjestelyt

Liite 2: ELPI+ koronavaraajan varaustehokkuuden kalibrointitulokset

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Latinalaiset symbolit

b	Hiukkasen halkaisijan kasvua kuvaava termi
c_{\pm}	Positiivisten (+) / negatiivisten (-) ionien konsentraatio
d_0	Hiukkasytimen halkaisija
d_a	Aerosolihiukkasen aerodynaaminen halkaisija
d_h	Pisaran halkaisija
$dN / d \log d_p$	Log-normaali lukumääräjakauma
d_p	Aerosolihiukkasen halkaisija
e	Alkeisvaraus
f	Taajuus
f_i	Boltzmannin jakauman normeerattu arvo
g	Putoamiskiihtyvyys
i	Liuenneiden ionien lukumäärä yhtä liuennutta molekyyliä kohti
k	Boltzmannin vakio
m	Massa
n	Aerosolihiukkasen varaustila (varausaste)
p	Paine
p_d	Höyryn osapaine hiukkasen pinnalla
p_i	Höyryn osapaine

p_{in}	Impaktorin sisäänottopaine
p_j	Impaktoriasteen j alapuolinen paine
p_s	Kylläisen höyryn paine
p_∞	Höyryn osapaine kaukana hiukkasen pinnasta
s	Impaktoriasteen keräystehokkuuden sovitteen jyrkkyys
x_i	Impaktoriasteelle keräytyneiden varausasteen i omaavien hiukkasten osuus
A_j	Suuttimien kokonaispinta-ala asteella j
C	Liuotetun aineen volumetrinen osuus
$C_c(d_p)$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
D_{50}	50 %:n keräystehokkuutta vastaava hiukkaskoko
D_n	Värähtelevän aukon sekä nestesylinterin halkaisija
D_v	Kaasumolekyylien diffuusiokerroin
E_i	Impaktoriasteen i yhdesti varautuneiden hiukkasten keräystehokkuus
E_m	Impaktoriasteen mitattu keräystehokkuus
E_n	Impaktoriasteen keräystehokkuus
I	Epäpuhtauksien volumetrinen osuus
I_j	Impaktoriasteelle j kerääntynyt varaus aikayksikössä
K_E	Coulombin vakio
K_R	Kelvinin suhde eli kriittistä hiukkaskokoa vastaavaa kylläisyysaste

L	DMA:n putken pituus
M	Molekyyli massa
M_g	Kaasun molekyyli massa
M_l	Liuottimen molekyyli massa
N_i	Varauksen i omaavien hiukkasten pitoisuus
N_m	Mitattu hiukkaspitoisuus
Q	Impaktorin kokonaistilavuusvirta
Q_e	DMA:n poistoilman tilavuusvirta
Q_{mono}	DMA:n näytevirtauksen tilavuusvirta
Q_{poly}	DMA:n näytteenoton tilavuusvirta
Q_{sh}	DMA:n suojailman tilavuusvirta
R	Yleinen kaasuvakio
R_1	DMA:n sisemmän sylinteriputken säde
R_2	DMA:n ulomman sylinteriputken säde
S	Sutherlandin vakio ilmalle
S_R	Höyryn kylläisyysaste
Stk_{50}	50 %:n keräystehokkuutta vastaava Stokesin luku
T	Lämpötila
T_{NTP}	Lämpötila NTP-olosuhteissa
T_d	Lämpötila hiukkasen pinnalla
T_{j+1}	Stagnaatiolämpötila impaktoriasteella j

T_{∞}	Lämpötila kaukana hiukkasen pinnasta
U	Nesteen syöttönopeus
U_w	Virtausnopeus impaktoriasteen suuttimessa
V	DMA:n elektrodien välinen jännite
V_{TS}	Aerosolihiukkasen laskeutumisnopeus
W	Impaktoriasteen suuttimen halkaisija
Z	Sähköinen liikkuvuus
Z_{\pm}	Positiivisten (+) / negatiivisten (-) ionien sähköinen liikkuvuus

Kreikkalaiset symbolit

α	Alfa-hiukkanen
β	Beta-hiukkanen
β_n	Boltzmannin bipolaarinen tasapainojakauma
γ	Nesteen pintajännitys
γ_n	Gunnin bipolaarinen tasapainojakauma
δ	Kaasun ominaislämpökapasiteetti
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys
η	Kaasun dynaaminen viskositeetti
η_{NTP}	Ilman dynaaminen viskositeetti NTP-olosuhteissa
λ	Kaasumolekyylin vapaamatka
ν	Aallonpituus

ρ_0	Veden tiheys
ρ_l	Liuottimen tiheys
ρ_n	Nesteen tiheys
ρ_p	Aerosolihiukkasen tiheys
σ	Nesteen pintajännitys
φ	Fuchsin korjauskerroin
ω_n	Wiedensohlerin bipolaarinen varaustasapaino
Ω	DMA:n läpäisyfunktio

Lyhenteet

^{85}Kr	Krypton 85-isotooppi
^{241}Am	Amerikium 241-isotooppi
APS	Aerodynaaminen hiukkasluokittelija (Aerodynamic Particle Sizer)
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri (Condensation Particle Counter)
CNC	Kondensatioydinlaskuri (Condensation Nuclei Counter)
DOP	Dioktyyli-flataatti, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$
DOS	Dioktyyli-sebakaatti, $(\text{CH}_2)_8(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (Differential Mobility Analyzer)
DMPS	Differentiaalinen liikkuvuuskokoluokittelija (Differential Mobility Particle Sizer)

EEA	Sähköinen aerosolianalysaattori (Electrical Aerosol Analyzer)
ECG	Haihdutus-tiivistys generaattori (Evaporation – Condensation Generator)
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori (Electrical Low Pressure Impactor)
IPA	Isopropanoli, C_3H_7OH
IJAG	Ink Jet Aerosol Generator
OPC	Optinen hiukkaslaskuri (Optical Particle Counter)
PSL	Polystyreeni, $(C_8H_8)_n$
SCAR	Kerran varattujen hiukkasten tuottamiseen perustuva hiukkaspitoisuus referenssi (Single Charged Aerosol Reference)
SMPS	Skannaava liikkuvuusokoluokitteluja (Scanning Mobility Particle Sizer)
VOAG	Värähtelevään aukkoon perustuva aerosoligeneraattori (Vibrating Orifice Aerosol Generator)

1 JOHDANTO

Pienhiukkasten määrä on kasvanut ihmisen elinympäristössä teollisen vallankumouksen myötä aina 2000-luvulla saakka, mutta vasta 1970- ja 80-luvulla herännyt tietoisuus ilmansaasteiden vaikutuksesta ihmisten elinympäristöön ja terveyteen vaikutti aerosolifysiikan tieteenalan kasvuun merkittävästi. Ajoneuvojen ja eri valmistusprosessien päästöjen pienhiukkasilla on todettu olevan negatiivisia vaikutuksia ihmisen terveyteen lukuisissa tutkimuksissa, joista mainittakoon Dockery et al. (1993), Janssen et al. (2003), van Roosbroeck et al. (2006) sekä Pope & Dockery (2006). Diesel-moottoreiden noki-päästöjen rajoittamisella on todettu olevan juuri ultrapienien hiukkasten pitoisuuksia kasvattavia seurauksia (Su et al., 2008). Vaikka tutkimus pienhiukkasten toksikologisten ominaisuuksien selvittämiseksi on edennyt mittalaitteiden resoluution kasvun ja kemiallisten reaktioiden ymmärtämisen kautta, selkeää mallia pienhiukkasten terveysvaikutuksista ihmisen elimistölle ei ole toistaiseksi olemassa (Pöschl, 2005). 1990-luvulta lähtien aerosolifysiikan tutkimuksen kohteena ovat olleet erityisesti haitallisten ultrapienien hiukkasten ominaisuudet sekä aerosolien vaikutus globaaliin ilmastoon (Lohmann & Feichter, 2005).

Suurin osa edellä mainituista tieteellisistä saavutuksista on aikaansaatu tarpeeseen suunniteltujen mittalaitteiden avulla. Pienhiukkasia voidaan tutkia lukuisilla eri menetelmillä riippuen siitä, mitä kvantitatiivista ominaisuutta halutaan mitata. Luokitteluun perustuvilla mittalaitteilla voidaan mitata hiukkasnäytteen lukumäärä-, koko- ja massajakaumia, hiukkasten pitoisuutta, muotoa ja aktiivista pinta-alaa sekä optisia ja fotokemiallisia ominaisuuksia kuten sirontaa ja absorptiota. Näiden ominaisuuksien mittaamiseen kehitettyjen laitteiden luotettavuus riippuu ratkaisevasti niiden kyvystä kuvata reaali maailman suuretta tai ilmiötä tarkasti. Tästä syystä mittalaitteiden toiminta tulee aina todentaa kalibroinnin avulla.

Työssä esitellään lyhyesti hiukkasten luokitteluun käytettyjen kaskadi-impaktorien historia, eli miten aerosolifysiikan innovaatiot ovat johtaneet tässä työssä kalibroitavan sähköisen alipaineimpaktorin olemassaoloon. Oleellista on myös tietää, miten kaskadi-impaktorien kalibrointi suoritetaan sähköisesti. Työn pääpaino on kuitenkin kalibroinnissa käytettävien hiukkasten generointimenetelmissä, niiden käyttömahdollisuuksissa ja haasteissa. Työssä on tutkittu perinteisiä hiukkasten generointimenetelmiä sekä hyödynnetty ensimmäistä kertaa kerran varattuja hiukkasia tuottavaa SCAR-laitteistoa (Single Charged Aerosol Reference) kaskadi-impaktorin kalibroinnissa. Tuloksena saatu vertailu eri generointimenetelmien soveltuvuudesta eri hiukkaskokoalueille sekä niiden luotettavuudesta tuottaa monodispersiivisiä hiukkasia helpottaa tulevien impaktorien kalibrointien toteuttamista sekä tuo ilmi perinteisiin menetelmiin liittyviä ongelmia.

2 KASKADI-IMPAKTORI

2.1 Kaskadi-impaktorien historia

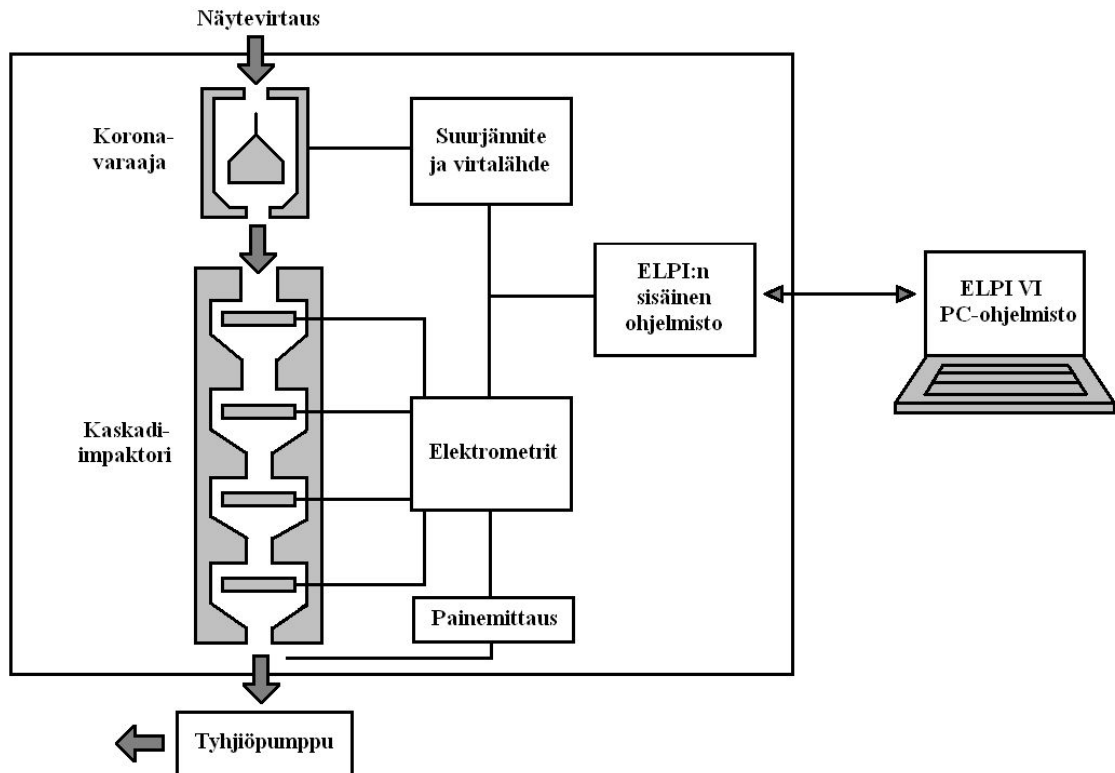
Kaskadi-impaktorit ovat olleet historiansa aikana tutkituin aerosolihiukkasten luokittelumenetelmä niin teoreettisesti kuin kokeellisesti (Hinds, 1999). Ensimmäisen hiukkasten varsinaista lukumääräjakaumaa ja pitoisuutta mittaavan kaskadi-impaktorin kehitti May (1945) II Maailmansodan kemiallisen sodankäynnin tutkimusten yhteydessä. Kaskadi-impaktorin virtausprofiilien teoreettista käyttäytymistä kuvasi onnistuneesti Marple (1970) väitöskirjassaan ratkaisemillaan Navier-Stokes yhtälöillä. Lisäksi hän määrittäi sopivat Reynoldsin luvut impaktoriasteiden toiminnalle. Täten ratkaistuilla Stokesin luvuilla (myöhemmin esiteltävä yhtälö 3.3) pystyttiin laskemaan tarkasti hiukkaskoko, jota suuremmat hiukkaset kerääntyisivät impaktoriasteelle. Marplen ja Willeken (1976) luoman teorian avulla oli nyt mahdollista suunnitella tietynlainen kaskadi-impaktori tiettyyn tarpeeseen. Tämän numeeristen menetelmien avulla rakennetun teorian on todettu pitävän niin hyvin paikkansa, että kaskadi-impaktorien toiminta voidaan teoreettisesti laskea lähes yhtä tarkasti kuin mitata käytännössä kalibroinnin avulla (Baron & Willeke, 2001).

Kaskadi-impaktorien kehitys yhä pienempien hiukkasten havaitsemiseen eteni 70-luvulla, kun Hering et al. (1978 & 1979) kehittivät ensimmäisen alipaineimpaktorin, jonka avulla pystyttiin keräämään 50 nanometrin kokoisia hiukkasia. Samoihin aikoihin Berner et al. (1979) valmistivat oman alipaineimpaktorin, joka kykeni keräämään hiukkasia aina 82 nanometriin asti. Reilu vuosikymmen myöhemmin Hillamo & Kauppinen (1991) suunnittelivat Berner-tyyppisen alipaineimpaktorin, jonka alaraja oli 32 nm. Samaa aikaa Marple et al. (1991) veivät normaalissa ilmanpaineessa toimivien impaktoriasteiden alarajaa 56 nanometriin asti lisäämällä impaktoriasteiden suuttimien määrää.

2.2 Sähköinen alipaineimpaktori

Tropp et al. (1980) kehittivät idean kaskadi-impaktorista, jossa impaktoriasteelle kerääntyneiden hiukkasten luovuttama varaus mitattiin lähes reaaliajassa tarpeeseen suunnitelluilla elektrometreillä. Tampereen teknillisellä yliopistolla kehitetty ELPI (Electrical Low Pressure Impactor, Keskinen et al., 1992) yhdisti Berner-tyyppisen alipaineimpaktorin ja varattujen hiukkasten sähköisen havainnoinnin. ELPI:ssä hiukkasten varaus tapahtuu ennen kaskadi-impaktoria unipolaarisella koronavaraajalla, jonka kyky varata hiukkasia voidaan mitata. Koronapurkaus synnyttää positiivisia ioneja, jotka taakertuvat ohi kulkeutuviin hiukkasiin diffuusion ja kenttävarautumisen myötä. Täten ELPI:llä pystytään mittaamaan reaaliajassa hiukkasten luovuttama varaus aikayksikössä

kullekin impaktoriasteelle ja täten muodostaa lukumääräjakauma asteiden muodostaman resoluution myötä. Impaktoriasteiden kyky kerätä hiukkasia on suunniteltu siten, että impaktori jakaa aerosolinäytteen log-normaalisti tasavälein kahdentoista impaktoriasteen D_{50} -katkaisukohtaan kesken.

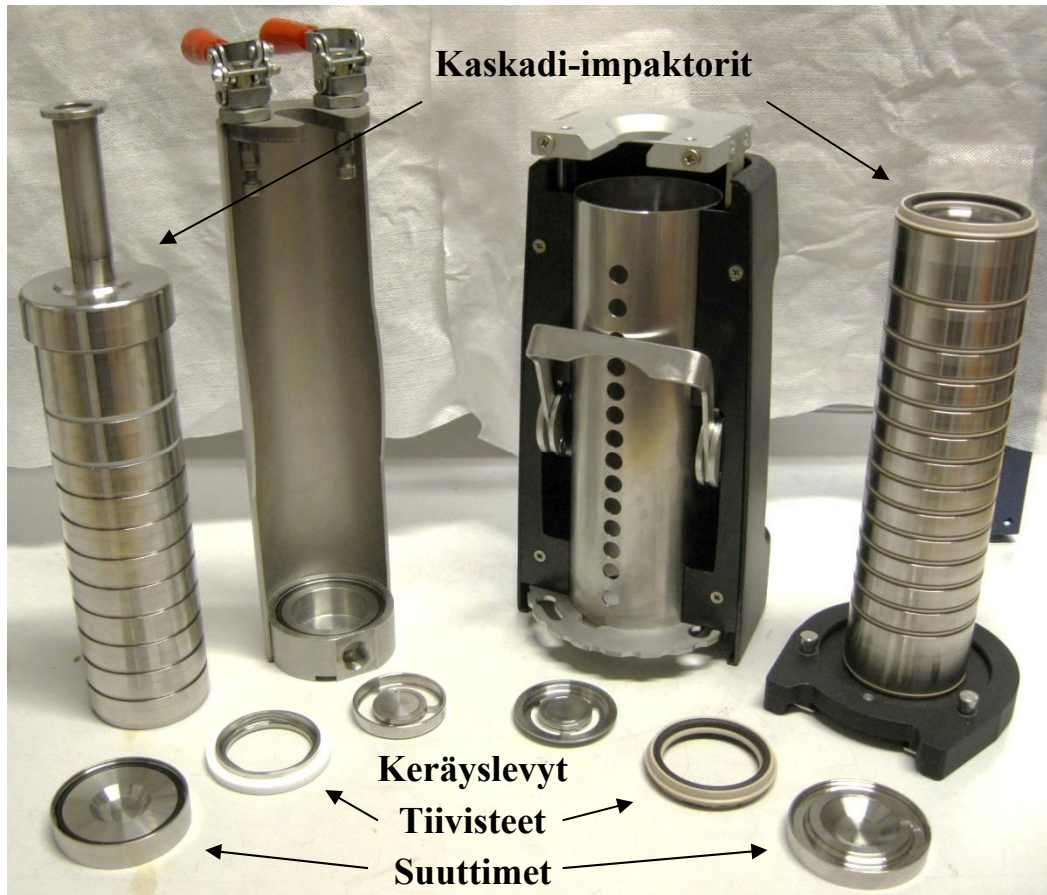


Kuva 2.1. ELPI:n toimintakaavio Marjamäki et al. (2000) mukaisesti.

Kaupallista ELPI:ä valmistamaan perustettiin Dekati Oy Tampereella vuonna 1994. Tämän jälkeen ELPI:in on suunniteltu kaksi uutta impaktoriastetta, jotka ovat parantaneet niin kutsuttujen ultrapienien hiukkasten havainnoinnin resoluutiota. Ultrapieniksi hiukkasiksi kutsutaan halkaisijaltaan alle 100 nm olevia hiukkasia. Suodatinaste kehitettiin havaitsemaan hiukkaset, jotka pystyvät läpäisemään kaskadi-impaktorin (Marjamäki et al., 1999). Alle 7 nm olevien hiukkasten varautuminen on jo hyvin epätodennäköistä, mikä määrittää täten suodatinasteen alarajan. Lisäaste kehitettiin mittaamaan hiukkasia suodatinasteen ja alimman impaktoriasteen väliltä (Yli-Ojanperä et al., 2010a). Ennen impaktoria oleva esikatkaaisu ei päästä halkaisijaltaan yli 10 μm olevia hiukkasia impaktoriin, joten ELPI:n mittaama hiukkaskokoalue on täten 7 nm – 10 μm . Suodatin- ja lisäasteen lisäyksen myötä ELPI:n impaktorista on tosin jouduttu poistamaan kaksi ylimpää impaktoriastetta, jotta kaskadi-impaktori mahtuu suojakotelonsa ja ELPI-yksikköön.

ELPI:ä on käytetty 1990-luvulla nousseen haitallisten ultrapienien hiukkasten ominaisuuksien tutkimuksessa niin Suomessa kuin ulkomailla (esimerkiksi Shi et al. 1999 & Lee et al. 2004). ELPI on ollut myös yksi käytetyimmistä diesel-ajoneuvojen päästöjen mittaamiseen soveltuvista laitteista sekä viime aikoina laajalti käytetty ilmaston vaikuttavien hiukkasten tutkimuksessa (Virtanen et al. 2010). ELPI on laajalti käytössä

myös kaupunkien ilmanlaadun tarkkailussa, sillä Suomen lainsäädäntö (ympäristönsuojelulaki 86/2000) velvoittaa kuntia huolehtimaan alueellaan paikallisten olojen edellyttämästä tarpeellisesta ympäristön tilan seurannasta. Esimerkiksi Tampereen kaupungin ympäristönsuojeluyksiköllä on ELPI jatkuvassa käytössä Pirkankadun mittausasemalla sekä mahdollisuus käyttää Tampereen ammattikorkeakoulun ELPI:ä liikuteltavan MOVA-mittausaseman avulla.



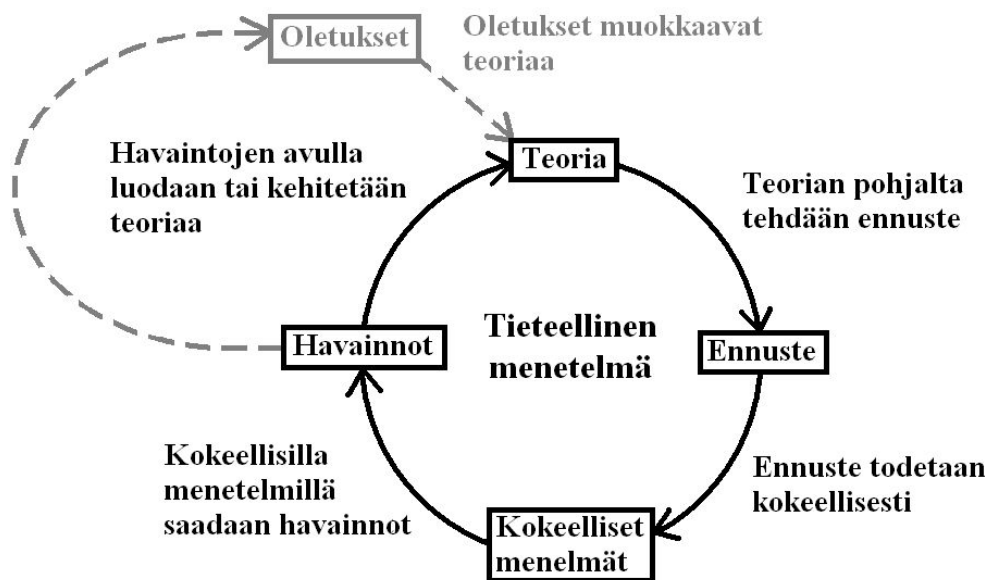
Kuva 2.2. Vasemmalla vanhan ELPI:n ja oikealla uuden ELPI+:n kaskadi-impaktori.

Työssä on kalibroitu vuonna 2010 esitelty uusi sähköinen alipaineimpaktori ELPI+, joka perustuu aikaisempaan ELPI:in. ELPI+ sisältää kaikki aikaisemmin valmistetut impaktoriasteet sekä suodatinasteen, jolloin impaktoriasteiden yhteenlaskettu lukumäärä nousee neljääntoista (kuva 2.2). Impaktorin suunnittelussa on pyritty noudattamaan samoja katkaisukohtia vanhan ELPI:n kanssa, mutta kahden ylimmän asteen tilavuutta on kutistettu viipymääjan ja täten pienhiukkashäviöiden minimoimiseksi. Lisäksi ELPI+ yksikkö on suunniteltu pienemmäksi ja kevyemmäksi. Hiukkasten luovuttamaa varausta mittaavat elektrometrit on uusittu ja täten laitteen herkkyyttä on saatu parannettua. Lisäksi koronavaraaja on pyritty suunnittelemaan siten, että siinä tapahtuisi vähemmän hiukkashäviöitä edelliseen malliin verrattuna. ELPI+ pystyy myös toimimaan omana yksikkönä sisäisen ohjelmistonsa avulla ilman ulkopuolista tietokonetta, sekä tallentamaan mittausdatan ulkoiselle USB-muistitikulle.

3 KASKADI-IMPAKTORIEN KALIBROINTI

3.1 Yleistä kalibroinnista

Fysiikassa malli kuvaa tutkittavaa reaalimaailman ilmiötä yleensä tietyin oletuksin ja approksimaatioin eli yksinkertaistaen. Reaalimaailman tapahtumien kuvaaminen täsmällisessä matemaattisessa muodossa voi olla hankalaa, joten tietyt oletukset mittaus-tarkkuuden kärsimättä ovat yleensä perusteltuja. Lisäksi kaikista ilmiöön vaikuttavista tekijöistä ei vielä olla välttämättä edes tietoisia. Teorian paikkansapitävyys ja tarkkuus tuleekin aina todeta mittauksilla tarkasti säädetyissä laboratorio-olosuhteissa. Mittaustulosten perusteella teoriaa voidaan korjata ja täsmentää ja täten saada fysikaalinen malli kuvaamaan tutkittavaa ilmiötä yhä tarkemmin käyttäen tieteellisen menetelmän periaatetta (kuva 3.1).



Kuva 3.1. Tieteellisen menetelmän askeleet.

Kuitenkaan monikaan aerosolifysiikan teoria ei pysty hienostuneesta matematiikasta ja tietokoneavusteisesta mallintamisesta huolimatta antamaan tarpeeksi varmaa tulosta ilmiön toistettavuudelle, sillä teoria pätee usein vain ideaaliselle tapaukselle. Ideaalisessa tapauksessa ei tapahdu esimerkiksi häviöitä tai pienten hiukkasten kaikkien vuorovaikutusmenetelmien yhteisvaikutusta. Lisäksi juuri kehitetyn mittalaitteen toiminta voi perustua useampaankin teoriaan, joten approksimaatioiden yhteisvaikutus voi olla tuntematon, eikä laitteen dimensioita voida valmistaa kuin tietyllä tarkkuudella.

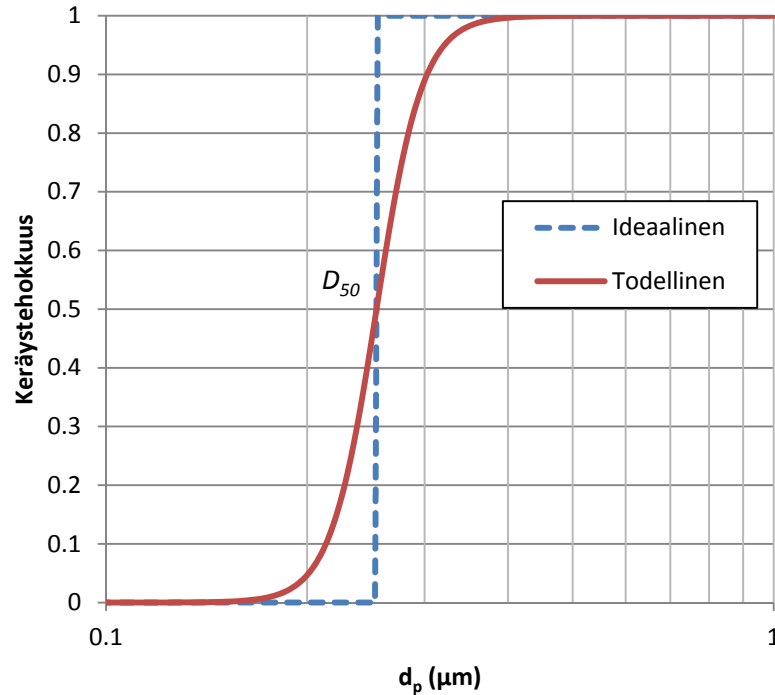
Aerosolifysiikassa käytettyjen mittalaitteiden antamien tulosten paikkansapitävyys teorian kanssa ovatkin jatkuvassa tarkastelussa laitteiden toimivuuden ja kehityksen kannalta. Uusien laitteiden käyttöönotto ja käytettyjen laitteiden ylläpito vaativat säännöllisten kalibrointien tekemistä. Chen & John (2001) ovat luetelleet luotettavan ja täsmällisen kalibroinnin vaatimukset:

1. Riittävä tieto kalibroitavan laitteen mahdollisuuksista ja rajoista
2. Tarpeellinen tieto ympäristöstä, jossa laitetta tullaan käyttämään
3. Tarkoituksenmukainen testilaboratorio
4. Sopivan testiaerosolin valinta
5. Perusteellinen tutkimus mittauksiin vaikuttavista parametreista
6. Kalibroinnin ajan noudatettava laaduntarkkailusopimus

Vaikka kaskadi-impaktorien teoreettinen toiminta pystytään mallintamaan erittäin hyvin, on laitteen kalibrointi edellytys laitteen toiminnan varmistamiselle edellä mainituista syistä johtuen. Tätä varten myös testiaerosolien tuotto laboratorio-olosuhteissa on ollut tärkeä aerosolifysiikan ala halutunlaisen ja tunnetun aerosolijakauman generoimiseksi, jotta luokitteluun perustuvan mittalaitteen toimivuus voidaan varmistaa. Luokitteluun perustuvien mittalaitteiden vaste riippuu hiukkaskoosta. Useat kaupalliset mittalaitteet, kuten kaskadi-impaktorit (Marple, 1970), aerodynaamiset hiukkasluokittelijat (APS, Aerodynamic Particle Sizer, Agarwal & Fingerson, 1979), kondensaatioydinlaskurit (CNC / CPC, Condensation Nuclei / Particle Counter, Agarwal & Sem, 1980), optiset hiukkaslaskurit (OPC, Optical Particle Counter, Knollenberg & Luehr, 1976), sähköiset liikkuvuusanalysointorit (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer, Wang & Flagan, 1990) sekä diffuusiopatterit (Thomas, 1956) kalibroidaan mittaamalla laitteen toiminta yksi monodispersiivinen eli yhdenkoinen hiukkaskoko kerrallaan. Tämä työ keskittyykin tarkastelemaan juuri kalibroinnin vaatimusten kohtaa 4., *sopivan testiaerosolin valinta*, eli monodispersiivisten hiukkasten generointia yhä luotettavampien kalibrointien toteuttamiseksi.

3.2 Impaktoriasteiden keräystehokkuuden määrittäminen

Kaskadi-impaktorien asteiden keräystehokkuudet eivät ole ideaalisia, eli valmistetut impaktoriasteet eivät kerää kaikkia tiettyä hiukkaskokoa suurempia hiukkasia mutta eivät myöskään päästä kaikkia tätä hiukkaskokoa pienempiä hiukkasia lävitseen. Ideaalisen impaktoriasteen keräystehokkuus olisi askelfunktio, mutta käytännössä pienten hiukkasten diffuusiosta johtuen osa pienistä hiukkasista kerääntyy aina impaktoriasteelle. Kuvassa (3.2) on esitetty impaktoriasteen ideaalinen keräystehokkuus ja keräystehokkuus reaalimaailmassa. Impaktoriasteen toiminnan määrittävä 50 %:n keräystehokkuus vastaa hiukkaskokoa, josta puolet kerääntyy impaktoriasteelle ja puolet läpäisee asteen.



Kuva 3.2. Impaktoriasteen keräystehokkuuskäyrä, ideaalinen ja todellinen.

ELPI+:n kaskadi-impaktorin kalibrointi perustuu Keskinen et al. (1999) artikkeliin, jossa esiteltiin Berner-tyyppisen kaskadi-impaktorin sähköinen kalibrointi. Kalibrointia varten generoidut monodispersiiviset hiukkaset varataan koronavaraajalla ja johdetaan impaktoriin hiukkaskoko kerrallaan kattaen koko mittausalueen. Aerosolifysiikassa hiukkasia kutsutaan monodispersiivisiksi, jos niiden lukumääräjakauman geometrinen keskihajonta on alle 1,2 (Hinds, 1999). Varsinaisten laboratoriomittauksissa käytettyjen monodispersiivisten hiukkasten keskihajonta tulisi kuitenkin olla alle 1,1 mittalaitteiden kehittyneen resoluution myötä. Koska monodispersiivisten hiukkasten kuljettama varaus on suoraan verrannollinen hiukkasten pitoisuuteen, yhden hiukkaskoon kerääntymis-suhde eli keräystehokkuus E_n kullekin impaktoriasteelle n saadaan yhtälöstä

$$E_n = \frac{I_n}{\sum_{j=0}^n I_j} \quad (3.1)$$

jossa I_j on impaktoriasteelle j kertynyt virta ja I_0 alimmalle suodatinasteelle kertynyt virta. Mittauspisteistä määritettävä 50 %:n keräystehokkuutta vastaava hiukkaskoko D_{50} lasketaan sovittamalla mittauspisteisiin niin kutsuttu s-käyrä yhtälön (3.2) mukaisesti (Dzubay & Hasan, 1990 & Winklmayr et al., 1990).

$$E_n = \left[1 + \left(\frac{D_{50}}{d_a} \right)^{2s} \right]^{-1}, \quad (3.2)$$

jossa d_a on hiukkasen aerodynaaminen halkaisija ja s käyrän jyrkkyyttä kuvaava termi.

3.3 Kalibroinnin merkitys

Vaikka kahta täysin identtistä impaktoria ei voida valmistaa, eikä täten saavuttaa täysin samoja katkaisukohtia, ei jokaisen valmistetun impaktorin katkaisukohtia tarvitse erikseen kalibroida tarvittavalla hiukkaskokoalueella. Hillamo ja Kauppinen (1991) osoittivat, että yhden impaktorin kalibroinnilla määritettyjen katkaisukohtien avulla lasketut Stokes-luvut yhtälön (3.3) mukaisesti antavat hyvän arvion muiden vastaavien impaktorien toiminnasta. Stokesin luku kuvaa hiukkasen pysähtymismatkan ja esteen karakteristisen dimension suhdetta ja on määritelty impaktoriasteille muodossa (Fuchs, 1964)

$$Stk_{50} = \frac{\rho_p D_{50}^2 C_c(D_{50}) U_w}{9\eta W}, \quad (3.3)$$

jossa ρ_p on hiukkasen tiheys, D_{50} 50 %:n keräystehokkuutta vastaava hiukkaskoko, C_c hiukkasen Cunninghamin liukukorjauskerroin, η kaasun dynaaminen viskositeetti, W suuttimen halkaisija ja U_w keskimääräinen adiabaattinen virtausnopeus suuttimessa. Stokesin luvut ilmoitetaan usein neliöjuuressa, jolloin ne ovat suoraan verrannollisia hiukkaskokoon. Kun yhtälöstä (3.3) ratkaistaan uusi katkaisukohta mittaamalla uuden impaktorin suuttimen halkaisija ja siinä kulkeva virtausnopeus, saadaan muiden impaktorien katkaisukohdat määritettyä kalibroidun impaktorin Stk_{50} arvojen avulla. Käytännössä adiabaattinen virtausnopeus arvioidaan keräyslevyn stagnaatiopisteessä vallitsevan stagnaatiopaineen sekä impaktoriasteen alapuolella vallitsevan paineen avulla. Stagnaatiopaineen voidaan olettaa olevan yhtä suuri kuin tarkasteltavan asteen suuttimen yläpuolella oleva paine (Flagan, 1982). Adiabaattisen virtausnopeuden laskennan on kuvannut Hering (1987)

$$U_w = \left(\frac{Q p_{in}}{A_j p_j} \right) \left(1 - U_w^2 \frac{(\delta - 1) M_g}{2\delta R T_{j+1}} \right), \quad (3.4)$$

jossa Q on kokonaistilavuusvirta impaktorin läpi, p_{in} impaktorin sisäänottopaine, A_j suuttimien kokonaispinta-ala impaktoriasteella j , p_j impaktoriasteen j alapuolinen paine, δ kaasun ominaislämpökapasiteetti (ilmalle $\delta = 1,4$), M_g kaasun molekyylimassa, R yleinen kaasuvakio ja T_{j+1} stagnaatiolämpötila impaktoriasteella j . Yhtälön ensimmäinen sulkeissa oleva termi kuvaa keskimääräistä isotermistä virtausnopeutta. Yhtälön (3.3) dynaaminen viskositeetti ilmalle voidaan laskea yhtälöllä (Allen & Raabe, 1982)

$$\eta = \eta_{NTP} \left(\frac{T_j}{T_{NTP}} \right)^{1,5} \left(\frac{T_{NTP} + S}{T_j + S} \right), \quad (3.5)$$

jossa η_{NTP} on ilman dynaaminen viskositeetti NTP-olosuhteissa, T_j impaktoriasteen j alapuolinen lämpötila, T_{NTP} lämpötila NTP-olosuhteissa ja S Sutherlandin vakio. Pienten hiukkasten laskeutumisenopeuden on todettu olevan suurempi mitä Stokesin laki ennus-

taa, sillä tarpeeksi pienet hiukkaset ikään kuin ”liukuvat kaasun lävitse”. Jotta Stokesin laki pätee jatkumoalueen ulkopuolella, voidaan jatkumoalueen vastusvoimien vaikutusta pienentää yhtälössä (3.3) esiintyvällä liukukorjauskertoimella, joka tulee erityisesti ottaa huomioon alle 1 µm:n hiukkasilla. Cunningham (1910) johti liukukorjauskertoimelle ensimmäisen teoreettisen yhtälön, jolle Millikan (1910) mittasi kuuluisalla öljypisarakokeellaan ensimmäiset parametrit. Saman kokeen perusteella Allen ja Raabe (1985) muodostivat lausekkeelle yleisesti käytetyn muodon. Liukukorjauskerroin riippuu kuitenkin vallitsevasta paineesta, sillä paineen alentuessa kaasumolekyylien keskimääräinen vapaa matka kasvaa. Tällöin myös liukukorjauksen tulee olla suurempi. Cunninghamin liukukorjauskertoimen riippuvuus vallitsevasta paineesta on (Hinds, 1999)

$$C_c(d_p) = 1 + \frac{1}{pd_p} (15,60 + 7,00 \exp(-0,059pd_p)), \quad (3.6)$$

jossa p on vallitseva paine yksikössä kPa ja d_p hiukkasen halkaisija yksikössä µm. Liukukorjauskerroin tuo täten vallitsevan paineen yhdeksi impaktoriasteen toiminnan määrittävistä parametreista. Liukukorjauskertoimen arvot on tässä työssä laskettu impaktoriasteiden stagnaatiopaineessa, jolloin asteiden mitatut keräystehokkuudet ottavat huomioon keräyslevyillä vallitsevat impaktio-olosuhteet.

3.4 Aerodynaaminen hiukkaskoko

Koska ELPI+:n impaktori luokittelee hiukkaset impaktoriasteiden D_{50} – katkaisukohtia vastaavien aerodynaamisten hiukkaskokojen perusteella, tulee jatkossa käsiteltävät hiukkaskoot muuttaa aerodynaamiseksi kooksi. Yksikkötiheyksinen aerodynaaminen hiukkaskoko kuvaa todellista hiukkasta olettamalla sen laskeutumisnopeuden kaasussa V_{TS} olevan yhtä suuri kuin todellisen hiukkasen laskeutumisnopeus. Täten laskeutumisnopeuden avulla voidaan muodostaa seuraava verranto todelliselle hiukkaselle ja aerodynaamista kokoa vastaavalle hiukkaselle (Hinds, 1999)

$$V_{TS}(\text{aerodynaaminen}) = V_{TS}(\text{todellinen}) \quad (3.7)$$

$$\frac{\rho_0 d_a^2 C_c(d_a) g}{18\eta} = \frac{\rho_p d_p^2 C_c(d_p) g}{18\eta},$$

jossa ρ_0 on veden tiheys ja g putoamiskiihtyvyyys. Hiukkasen aerodynaaminen koko on

$$d_a = d_p \left(\frac{C_c(d_p)}{C_c(d_a)} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2}. \quad (3.8)$$

Kaikki tulokset ilmoitetaan jatkossa aerodynaamisen koon funktiona, ellei erikseen mainita toisin.

4 HIUKKASTEN GENEROINTIMENETELMÄT

Tässä luvussa esitellään impaktorin kalibroinnin kannalta merkittävimmät hiukkasten generointimenetelmät, niiden teoreettinen tausta sekä generointiin liittyvät ongelmat. Aerosolihiukkasten generointimenetelmien yksi luokittelutapa on jakaa ne kahteen luokkaan – sähköisen luokittelun avulla tapahtuviin generointimenetelmiin sekä yhdenkokoisten hiukkasten tuottamiseen ilman sähköistä luokittelua. Ensiksi esitellään kuitenkin kaksi kalibroinnissa apuna käytettyä hiukkasten generointimenetelmää, polystyreeni-hiukkaset sekä nestepirskottimet, jotka eivät yksinään riitä impaktorin kalibrointi-tarkoituksiin.

Tämän jälkeen esitellään haihdutus-tiivistysmenetelmä, joka on ollut yleisesti käytetty testiaerosolien generointimenetelmä aerosolifysiikan mittalaitteiden ja erityisesti kaskadi-impaktorien kalibroinnissa (Hillamo & Kauppinen, 1991, Keskinen et al., 1992, Marjamäki et al., 2000). Koska haihdutus-tiivistysmenetelmällä generoidut hiukkaset pitää erikseen luokittelulla sähköisesti, käsitellään itse generointimenetelmän jälkeen sähköisen luokittelun teoria sekä tarkoitukseen suunniteltu differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte eli DMA (Differential Mobility Analyzer).

Luvun loppupuolella esitellään hiukkaspitoisuus referenssiksi vastikään kehitetty SCAR, jota sovelletaan nyt kaskadi-impaktorien kalibrointiin sekä perinteinen suurempien monodispersiivisten hiukkasten generointiin soveltuva VOAG (Vibrating Orifice Aerosol Generator), joka ei tarvitse sähköistä luokittelua.

4.1 Polystyreeni-hiukkaset

Yleinen, nopea ja helppo tapa kalibroida hiukkaskoon mittaamiseen soveltuvia instrumentteja on käyttää polystyreenistä (PSL) valmistettuja jäljitettäviä kokostandardihiukkasia. Kiinteitä monodispersiivisiä PSL-hiukkasia on saatavilla diskreetteinä hiukkaskokoina noin mikrometrin välein kokoalueella 1 – 10 μm sekä alle mikrometrin kokoisina aina 20 nanometriin saakka. Lisäksi useita hiukkaskokoja on saatavilla fluoresoivina vaihtoehtoina. PSL-hiukkasia hyödynnetään erityisesti nopeiden laitekalibrointiin ja laitteiden toimivuuden tarkistamisessa. Kaskadi-impaktorien kalibrointi vaatii kuitenkin tiheämmin mittauspisteitä mitä saatavilla olevilla PSL-hiukkasilla on mahdollista saavuttaa, mutta niillä voidaan nopeasti tarkistaa esimerkiksi kalibroinnissa apuna käytettävien mittalaitteiden toimivuus.

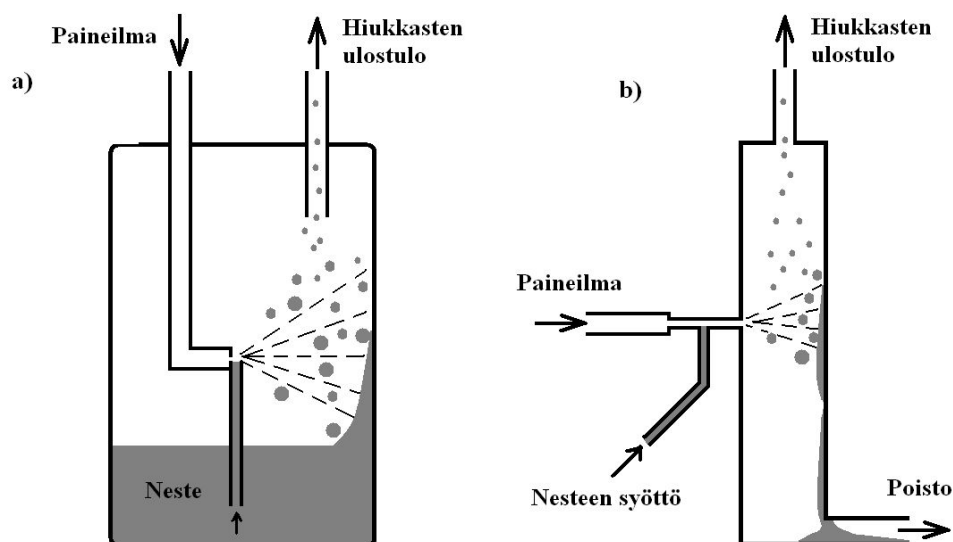
PSL-hiukkaset toimitetaan vesiliuoksen suspensiona. Hiukkasten tuottoa varten suspensio tulee laimentaa tislattuun veteen, pirsottaa pieniksi pisaroiksi ja lopuksi haihduttaa liuottimena toiminut vesi pisaroiden ympäriltä. Veden haihdutus voidaan toteuttaa esimerkiksi lämpötilan ja/tai kosteutta imevää piidioksidia eli silikaa sisältävän kui-

vaimen avulla. Jäljelle jäävien PSL-ytimien pitoisuus on hyvin laaja, noin $1 - 10^6 / \text{cm}^3$ riippuen käytetyn hiukkasten koosta sekä laimennos-suhteesta. Haihtumisen teoriaa kuvataan tarkemmin kohdassa 4.3.1.

PSL-hiukkasten haittapuolena on liuoksessa käytetty surfaktantti, jota lisätään liuokseen heikentämään hiukkasten tarttumista toisiinsa. Surfaktantista muodostuu veden haihduttamisen seurauksena varsinaista hiukkaskokoa pienempiä residuaalipartikkeleita. Lisäksi surfaktanttia voi jäädä epäpuhtautena PSL-hiukkasten pinnalle. Surfaktantista huolimatta pieni osa hiukkasista muodostaa myös kahden tai useamman hiukkasen agglomeraatteja. Agglomeroituneiden hiukkasten pitoisuuteen vaikuttaa liuoksen laimennos, sillä suuremmalla laimennoksella on pienempi todennäköisyys, että yksi pirskotettu pisara sisältää kaksi PSL-hiukkasta (Raabe, 1968). Toisaalta mitä laimeampi liuos on, sitä pienempi hiukkaspitoisuus ja mittalaitteen signaali saavutetaan.

4.2 Nestepirskottimet

Pirskottamalla nestemäistä materiaalia pienemmiksi pisaroiksi on mahdollista valmistaa polydispersiivisiä hiukkaskokojakaumia kokoalueella $1 - 10 \mu\text{m}$. Alun perin Collisonin (1935) kuvaamassa inhalaattorissa nesteen pirskotus toteutettiin puhaltamalla kuivaa paineilmaa pienen reiän läpi, mikä pirskotti kapillaari-ilmiötä hyväksi käyttäen ilmavirtaan johdettua nestettä. Pirskotus voidaan toteuttaa myös yksinkertaisesti puhaltamalla puhdasta ilmaa astian pohjalla olevaan nesteeseen, jolloin puhutaan kuplituspirskottimesta. Nesteidän pirskotus onnistuu myös ultraäänen sekä tavallisen mustesuihkutulostimen mustekasettiin perustuvalla IJAG:lla (Ink Jet Aerosol Generator, Bottiger et al., 1998). Collison-tyyppisessä pirskottimessa ilmavirran pirskottamat nestepisarot voidaan törmäyttää astian seinään (May, 1973), jolloin törmäyksen johdosta muodostuneet suuremmat pisarat valuvat takaisin nesteeseen pienempien pisaroiden kulkeutuessa ilmavirran mukana (kuva 4.1 a).



Kuva 4.1. a) Collison-tyyppisen pirskottimen ja b) ruiskusyöttöisen version kaavakuva.

Liuottamalla nestemäisen hiukkasmateriaalin haihtuvaan liuottimeen, kuten veteen tai alkoholiin, on menetelmällä mahdollista muodostaa halkaisijaltaan alle 1 μm hiukkasia. Myös kiinteiden hiukkasten pirskotus onnistuu samalla idealla, kun pisaroiden liuotin haihtuu ja jäljelle jää pisaroiden kiinteä ydin. Kiinteitä hiukkasia saadaan esimerkiksi veteen liuotetusta suolasta sekä edellä mainittujen polystyreenihiukkasten avulla.

Pirskottimien haittapuolena on ajan kuluessa tapahtuva liuottimen haihtuminen astiasta ilmvirran mukana, jolloin liuotetun nesteen pitoisuus kasvaa liuoksessa. Esimerkiksi Liu & Lee (1975) raportoivat EAA:lla (Electrical Aerosol Analyzer, malli 3030, TSI Inc.) mitattuna hiukkasista muodostuneen signaalin kasvaneen 70 minuutin aikana lähes 2,5-kertaiseksi alkuperäiseen verrattuna. Pitoisuuden kasvua voidaan ehkäistä lisäämällä liuotinta joko suoraan liuokseen tai kaasuna linjastoon ylläpitäen kylläistä höyrynpainetta, tai kierrättämällä liuosta suuremman säiliön kautta (DeFord et al., 1981). Liu & Lee (1975) ratkaisivat liuottimen haihtumisen syöttämällä nesteen erillisen ruiskupumpun avulla, jolloin liuottimen ja liuoksen pitoisuudet eivät muutu ruiskun säiliössä (kuva 4.1 b). Suuremmat hiukkaset, jotka eivät massansa vuoksi ajaudu ilmvirran mukana linjastoon, valuvat erilliseen poistosäiliöön, eikä kertaalleen pirskotettua liuosta käytetä uudelleen.

Pirskotukseen perustuvien menetelmien etuna on niiden helppokäyttöisyys sekä mahdollisuus valmistaa niin nestemäisiä kuin kiinteitä hiukkasia. Hiukkaset ovat kuitenkin kohtalaisen polydispersiivisiä keskihajonnan ollessa normaalisti välillä 1,4 – 2,5. Vaikka pirskottimia on historian aikana käytetty sellaisenaan kalibrointitarkoituksiin, eivät niillä tuotetut hiukkasjakaumat täytä nykypäivän kalibrointivaatimuksia.

4.3 Haihdutus-tiivistysmenetelmä

Haihdutus-tiivistys generaattoriksi (ECG, Evaporation Condensation Generator) kutsutaan laitetta, jossa aerosolihiukkasten generoiminen tapahtuu pisaroiden haihduttamisen ja haihtuneen materiaalin eli kaasufaasin tiivistymisen kautta. Tekniikan jalosti aerosolien laboratoriomittauksia varten Liu, Whitby & Yu (1966). Generoimisprosessin aluksi nestemäinen aine tulee pirskottaa tarpeeksi pieniksi pisaroiksi nestepirskottimien avulla, jotta pisarat voidaan höyrystää lämpötilan avulla. Yleisimmin käytettyjä nesteitä ovat rasvamaiset alkoholeihin täydellisesti liukenevat dioktyyli-sebakaatti (DOS, kiehumispiste 218 °C) sekä aikaisemmin paljon käytetty dioktyyli-flataatti (DOP, kiehumispiste 220 °C), joiden tiheydet ovat lähellä veden tiheyttä. Pirskotetut pisarat johdetaan seuraavaksi lasiputkeen, jonka lämpötila nostetaan sähkövastuksen avulla korkeammaksi kuin pisaramateriaalin kiehumispiste. Pisarat höyrystyvät lämpötilan vaikutuksesta ja kulkeutuvat ilmvirran mukana viileämpään tilaan, jossa laimennosilman vaikutuksesta lämpötila jälleen laskee.

Höyryn tiivistyminen pisaroiksi homogeenisen nukleation kautta saa alkunsa höyrypaineen ollessa ylikylläistä. Stabiilien klustereiden muodostumisen myötä ytimiin alkaa kondensoitua yhä enemmän höyryä ja pisarakoko kasvaa. Menetelmällä on mahdollista generoida polydispersiivisiä, nestemäisiä hiukkasjakaumia tyypillisesti koko-

alueella 13 nm - 1.3 µm jakaumien keskihajonnan ollessa noin 1,2 – 1,5. Seuraavaksi kuvataan tarkemmin menetelmän taustalla olevat teoriat haihtumisesta homogeenisesta nukleaatiosta.

4.3.1 Haihtuminen

Pisaran homogeeninen nukleaatio noudattaa samoja periaatteita kuin pisaran haihtuminen, joten aluksi käsitellään nestepisaran haihtumisen teoria. Homogeeninen nukleaatio on pisaran haihtumiselle käännteinen ilmiö. Lisäksi homogeeninen nukleaatio saatetaan laboratorio-olosuhteissa yleensä aikaiseksi haihuttamalla ensiksi pisaroiden muodossa oleva neste, josta lopulliset testiaerosolit muodostuvat.

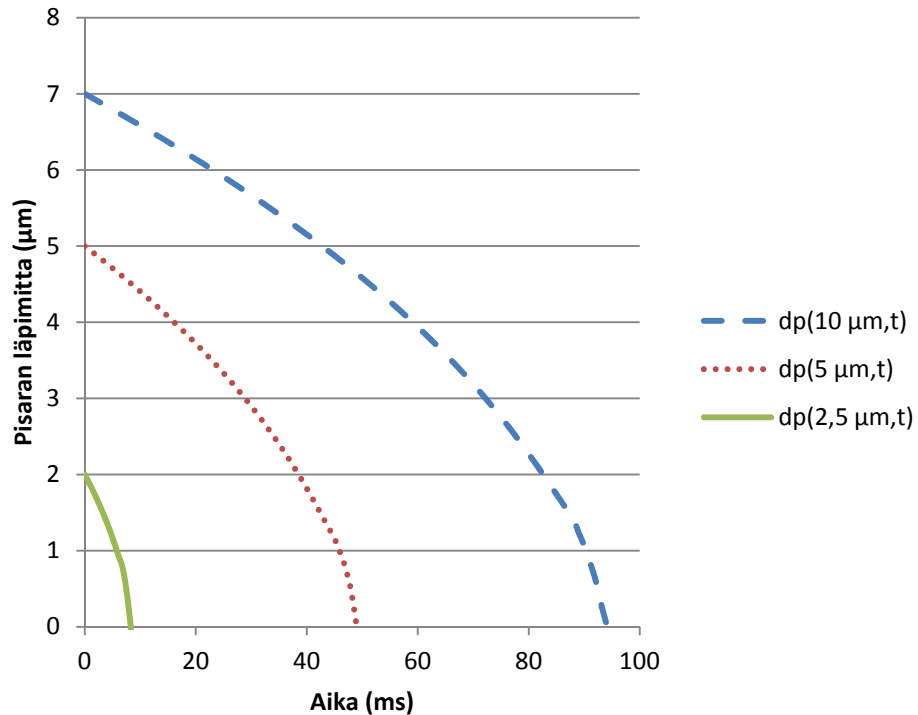
Pisaroille tai hiukkasille, joiden halkaisija on suurempi kuin ympäröivien kaasumolekyylien vapaa matka λ , haihtuminen tapahtuu yhtälön (4.1) mukaisesti, joka kuvaa hiukkasen halkaisijan muutosta ajan suhteen (Hinds, 1999). Ilmalle kaasumolekyylien vapaa matka on NTP-olosuhteissa 66 nm.

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4D_v M}{R\rho_p d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \varphi \quad (4.1)$$

Yhtälössä (4.1) D_v on haihtuvan aineen kaasumolekyylien diffuusiokerroin, M aineen molekyylimassa, p_∞ höyryn osapaine kaukana hiukkasesta, T_∞ lämpötila kaukana hiukkasesta, p_d höyryn osapaine hiukkasen pinnalla, T_d lämpötila hiukkasen pinnalla ja φ Fuchsin korjauskerroin, joka tulee ottaa huomioon erityisesti pisaroilla, joiden halkaisija on alle 1,0 µm. Fuchsin korjauskerroin ottaa huomioon muutokset hiukkasen kasvumekanismeissa kaasumolekyylien vapaan matkan etäisyydellä pisaran pinnasta. Fuchsin korjauskerroin on muotoa (Davies, 1978)

$$\varphi = \frac{2\lambda + d_p}{d_p + 5.33 \left(\frac{\lambda^2}{d_p} \right) + 3.42\lambda} \quad (4.2)$$

Yhtälön (4.1) mukaisesti pisaran pinnassa tapahtuvan haihtumisen vaikutuksesta lämpötila ja höyryn osapaine pinnan läheisyydessä kuitenkin muuttuvat ajan kuluessa, joten yhtälön ratkaiseminen ei onnistu numeerisesti ilman oletuksia. Mikrometrien kokoiset nestepisararat haihtuvat kuitenkin tyypillisesti hyvin nopeasti. Esimerkiksi pirskottimilla muodostetut vesipisararat haihtuvat yhtälön (4.1) mukaisesti alle 100 millisekunnin aikana huoneen lämmössä, jossa suhteellinen kosteus on 50 %. Kuvassa (4.2) on kuvattu kolmen erikokoisen vesipisaran haihtuminen kyseisissä olosuhteissa, kun höyryn osapaine ja lämpötila hiukkasen pinnalla on oletettu pysyvän vakioina.



Kuva 4.2. Vesipisaran haihtuminen normaalipaineessa ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $\text{RH} = 50 \%$).

Käytännössä ECG:llä tapahtuva pisaroiden haihdutus todetaan onnistuneen hiukkaslukumääräjakauman syntymisen kautta. Jakaumat voivat olla myös epäsymmetrisiä tai ne voivat sisältää useita moodeja. Muodostunut polydispersiivinen jakauma tulee aina todeta mittaukseen sopivalla hiukkaslukumääräjakaumaa mittaavalla instrumentilla.

4.3.2 Homogeeninen nukleaatio

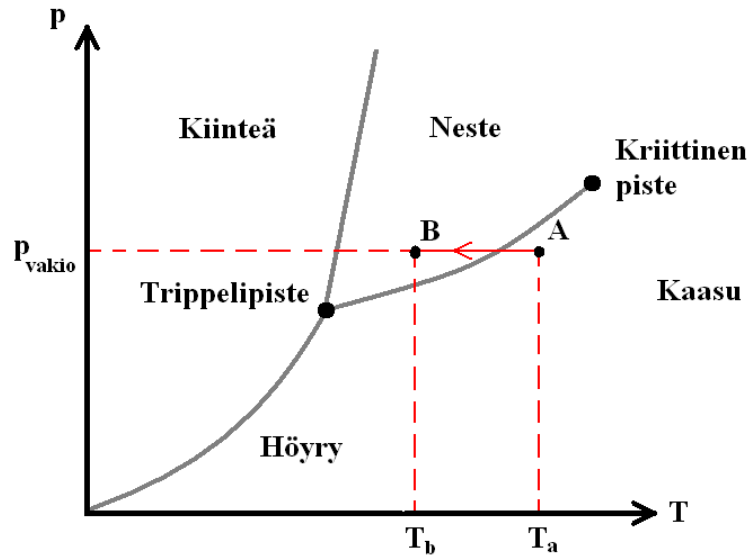
Haihdutus-tiivistys menetelmässä nestepisaroiden haihtumisen kautta muodostettu höyry jäädytetään nopeasti laimennosilman avulla. Homogeeninen nukleaatio alkaa, kun kaasun lämpötila laskee niin alhaiseksi, että haihtunut höyry tulee ylikylläiseksi. Höyry on ylikylläistä, kun sen osapaine on suurempi kuin kylläisen höyryn paine. Ylikylläiselle höyrylle kylläisyysaste S_R on täten suurempi kuin 1.

$$S_R = \frac{p_i}{p_s}, \quad (4.3)$$

jossa p_i on höyryn osapaine ja p_s on kylläisen höyryn paine. Tapahtumaa voidaan kuvata myös faasidiagrammin avulla. Kuvassa (4.3) ylikylläinen tila saavutetaan siirryttäessä pisteestä A pisteeseen B isobaarisen prosessin kautta laskemalla systeemin lämpötilaa. Tällöin höyry alkaa tiivistyä nesteeksi muodostaen aluksi pieniä metastabiileja molekyyliklustereita, jotka hajoavat takaisin höyryksi, jos ne eivät saavuta stabiilia kriittistä kokoa d^* . Kriittinen koko saadaan yhtälöstä

$$d^* = \frac{4\gamma M}{\rho_p RT \ln K_R}, \quad (4.4)$$

jossa γ on aineen pintajännitys ja K_R kriittistä kokoa vastaavaa kylläisyysaste yhtälön (4.3) mukaisesti, mutta termistä käytetään nyt nimitystä Kelvinin suhde. Kriittisen koon saavuttamiseksi Kelvinin suhteen tulee olla esimerkiksi vesihöyrylle NTP-olosuhteissa noin 3,5, jotta nukleaatio voi alkaa yksittäisistä vesimolekyyleistä.



Kuva 4.3. Faasidiagrammi kaasun tiivistymisestä nesteeksi.

Jos kaasumolekyylin määrä on ylikylläisessä tilassa tarpeeksi suuri, riittää, että molekyylilclusterit saavuttavat kriittisen koon edes hetkellisesti, minkä jälkeen nestepisara on stabiili ja alkaa kasvaa kondensaation kautta yhtälön (4.1) mukaisesti (Hinds, 1999). Lopulliseen pisarakokoon voidaan vaikuttaa pirskotettavan nesteen ainemäärällä sekä höyrystämislämmön ja laimennosilman suuruuksilla.

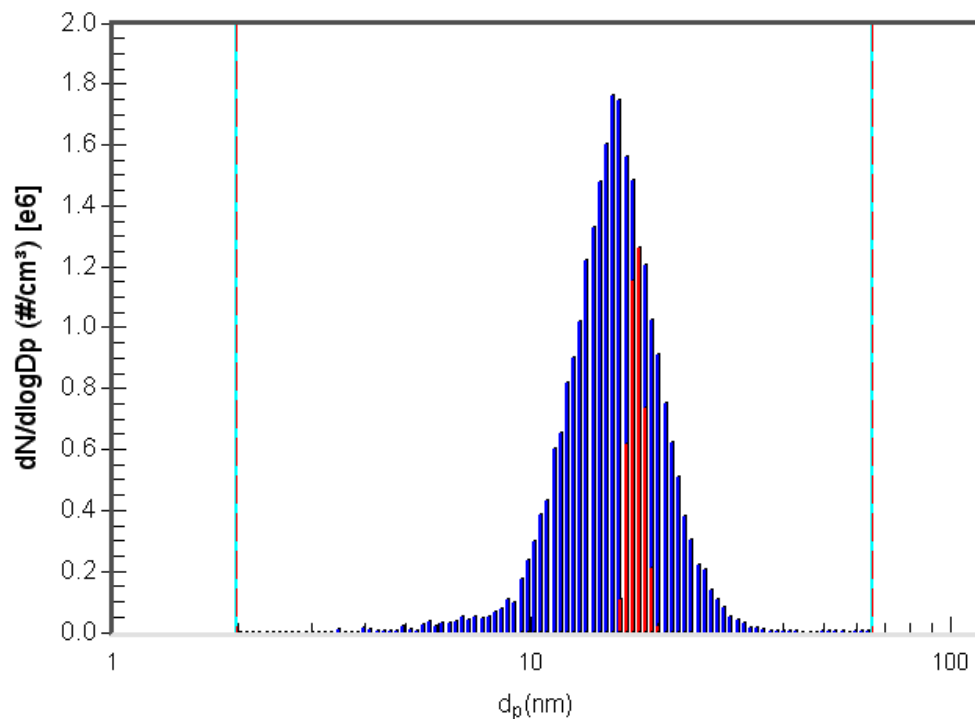
Täten ensiksi haihdutetusta nestemäisestä materiaalista saadaan homogeenisen nukleaation avulla muodostettua kalibroinnissa tarvittavia polydispersiivisiä lukumääräjakautumia, jotka tulee lopuksi luokitella sähköisesti monodispersiivisten hiukkasten aikaansaamiseksi. Menetelmän hyötyjä ovat mittalaitteiston yksinkertainen ja edullinen rakenne, tasainen hiukkastuotto sekä laaja generointialue. Monodispersiivisten hiukkasten aikaansaamiseksi tehtävä sähköinen luokittelu DMA:lla sen sijaan tuo menetelmään omat haasteensa. DMA:n toimintaperiaate ja siihen liittyvät ongelmat kuvataan seuraavassa luvussa 4.4.

Haihdutus-tiivistysmenetelmällä voidaan sellaisenaan valmistaa myös lähes monodispersiivisiä hiukkasjakaumia lisäämällä liuokseen pieniä kiinteitä hiukkasia suspension muodostamiseksi. Kiinteät hiukkaset, joiden kiehumispiste on korkeampi kuin lämpötila, jossa liuotin haihtuu, toimivat höyryn jäähtyttyä kondensatioytiminä, jolloin puhutaan heterogeenisestä nukleaatiosta. Heterogeeninen nukleaatio on muun muassa pilvien muodostumisen suurin yksittäinen tekijä. Liu, Whitby & Yu (1966) sekä To-

maides, Liu & Whitby (1971) käyttivät kolmesta bentseenirenkaasta muodostuvaa ant-raseenia kondensaatioytiminä massasuhteessa 1 / 10 000 DOP-liuokseen. Heterogeenisen nukleaation hyöty haihdutus-tiivistys menetelmässä on se, että nestepisaran muodostus ytimen ympärille voi alkaa jo muutaman prosentin ylikylläisyyttiloissa. Työssä hyödynnetyn SCAR-laitteiston hiukkasten kasvattaminen perustuu heterogeeniseen nukleaatioon, joten aiheen tarkempi käsittely on toteutettu luvussa 4.5.

4.4 Sähköinen luokittelu ja lopullinen hiukkaskoko

Haihdutus-tiivistys menetelmällä muodostetut polydispersiiviset hiukkasjakaumat eivät edusta tarpeeksi hyvin yhtä hiukkaskokoa, joten kalibroititarkoituksiin hiukkasjakaumaa tulee kaventaa huomattavasti. Leveästä hiukkasjakaumasta tehtävä diskreettien hiukkaskokojen valinta tehdään sähköisesti DMA:lla. Seuraavaksi esitellään sähköisen luokittelun periaate sekä siihen liittyvät ongelmat. Sähköisen luokittelun seurauksena saatava monodispersiivinen lukumääräjakauma on lyhyesti sanottuna kapea kaistale leveämpää polydispersiivistä jakaumaa, kuten kuvassa (4.4).



Kuva 4.4. ECG:llä generoitu polydispersiivinen lukumääräjakauma (sininen) mitattuna SMPS:llä (3934, TSI Inc.) sekä tästä DMA:lla sähköisesti luokiteltu monodispersiivinen lukumääräjakauma (punainen).

Nykyiset DMA:t perustuvat Hewittin (1957) suunnitelmaan, jonka Knutson ja Whitby (1975) jalostivat luokittelemaan aerosolihiukkasia niiden sähköisen liikkuvuuden perusteella. Samalla laitetta voitiin hyödyntää monodispersiivisten hiukkasten generoimiseen. Liu ja Pui (1974a) kehittivät ideasta CNC:n kalibrointia varten hiukkasgeneraattorin, jolla voitiin valmistaa tarkan pitoisuuden sekä koon tai varauksen omaavia hiukkasia.

DMA:n toiminta perustuu varautuneiden hiukkasten ajautumiseen sähkökentässä. Kun sähkökentän aiheuttama voima on yhtä suuri kuin hiukkasen liikettä vastustavat voimat, hiukkanen etenee sähkökentässä vakionopeudella. Tällöin hiukkasen loppunopeus on suoraan verrannollinen hiukkasen varauksen ja sähkökentän suuruuteen sekä kääntäen verrannollinen hiukkasen liikkuvuuskokoon. Liikkuvuutta tarkastellaan Stokesin alueella, jolloin hiukkasen liike kaasussa on laminaarista, eikä kaasuun synny turbulenttisia virtauksia. Verrannollisuuskerrointa, joka yhdistää hiukkasen ajautumisnopeuden sähkökentän suuruuteen kutsutaan sähköiseksi liikkuvuudeksi, joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$Z = \frac{neC_c(d_p)}{3\pi\eta d_p}, \quad (4.5)$$

jossa n on alkeisvarauksien lukumäärä, e alkeisvaraus ja d_p nyt hiukkasen liikkuvuusko. Kerrottaessa yhtälö (4.5) sähkökentän suuruudelle saadaan hiukkasen ajautumisnopeus kyseisessä kaasussa ja sähkökentässä.

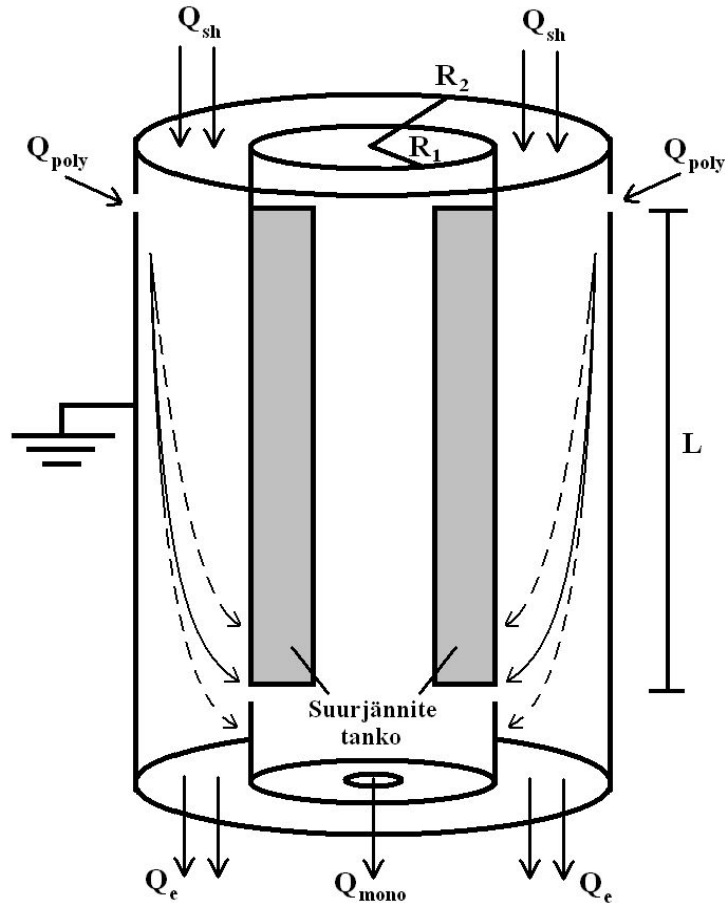
DMA koostuu kahdesta sisäkkäisestä sylinterimallisesta putkesta, joiden välissä kulkee säädettävä virtaus. Aerosolihiukkaset johdetaan maadoitetun ulkosylinterin reunalta putken virtaukseen. Sisäsylinterin alaosassa on aukko, jonne varatut hiukkaset ajautuvat sähkökentän avulla, jos niiden sähköinen liikkuvuus on sopiva. Sähköiseltä liikkuvuudeltaan liian suuret hiukkaset kerääntyvät sisäsylinterin elektrodille ennen aukkoa (kuva 4.5), ja sähköiseltä liikkuvuudeltaan liian pienet hiukkaset kulkeutuvat poistoilman mukana. Aukkoon kerääntyvien hiukkasten sähköisen liikkuvuuden Z^* määrää nyt sylinterien dimensiot, niiden välinen sähkökenttä sekä sylinterien välissä kulkeva virtaus (Hewitt, 1957 & Flagan, 2001).

$$Z^* = \frac{(Q_{sh} + Q_e) \ln \frac{R_2}{R_1}}{2} \frac{1}{2\pi VL}, \quad (4.6)$$

jossa Q_{sh} on suojailma, Q_e poistoilma, R_1 sisemmän putken säde, R_2 ulomman putken säde, V elektrodien välinen potentiaali ja L putken pituus. Yhdistämällä yhtälöt (4.5) sekä (4.6) voidaan ratkaista DMA:n ulostulosta saatavan hiukkasen liikkuvuusko d_p .

$$d_p = \frac{neC_c(d_p)}{3\pi\eta} \left(\frac{(Q_{sh} + Q_e) \ln \frac{R_2}{R_1}}{2} \frac{1}{2\pi VL} \right)^{-1} \quad (4.7)$$

DMA:n virtaukset säädetään siten, että $Q_{sh} = Q_e$ sekä $Q_{poly} = Q_{mono}$ ja yleensä niin, että suhde $Q_{mono} / Q_{sh} = 1 / 10$, jolla saavutetaan paras resoluutio.

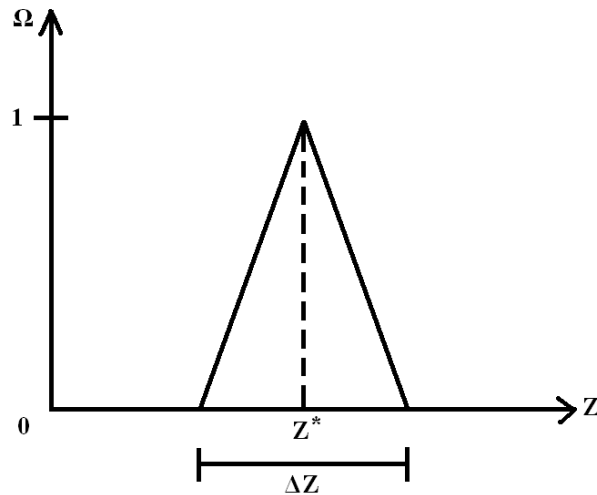


Kuva 4.5. DMA:n kaavakuva, jossa Q_{poly} on polydispersiivisten aerosolihiukkasten sisäänotto ja Q_{mono} monodispersiivisten hiukkasten ulostulo.

4.4.1 DMA:n resoluutio ja virhearvio

Tietyllä sähköisellä liikkuvuudella näytevirtauksen mukana saatavat hiukkaset eivät kuitenkaan vastaa jännitearvon puolesta täysin yhtä hiukkaskokoa, sillä raon leveys aiheuttaa vaihteluvälin sille, minkä kokoiset hiukkaset päätyvät näytevirtaukseen. DMA:n resoluution vaikuttaa täten niin kutsuttu läpäisyfunktio Ω , joka kuvaa todennäköisyyttä sille, että hiukkanen, jolla on tietty sähköinen liikkuvuus, saadaan ulos DMA:n näytevirtauksen mukana. Läpäisyfunktio on muodoltaan tasakylkinen kolmio (kuva 4.6), jonka huipussa kohdassa Z^* funktio saa arvon 1, kun taas läpäisyfunktion reunoilla sähköinen liikkuvuus on (Knutson & Whitby, 1975)

$$Z = Z^* \frac{(Q_{sh} \pm Q_{mono})}{Q_{sh}}, \text{ kun } \Omega = 0. \quad (4.8)$$



Kuva 4.6. DMA:n läpäisyfunktio Ω sähköisen liikkuvuuden funktiona.

DMA:n resoluutio kytkeytyy laitteen virheeseen. Jännitteen ja virtausten perusteella lasketun hiukkaskoon virhearvion ovat Cheng & Denee (1981) esittäneet yksinkertaisessa muodossa

$$\Delta d_p = d_p \frac{Q_{poly}}{Q_{poly} + Q_{sh}}, \quad (4.9)$$

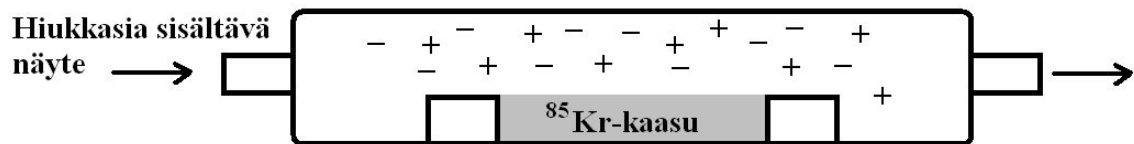
jonka perusteella voidaan Hillamon ja Kauppisen (1991) mukaan esittää hiukkaskoon vaihteluväliksi $\pm 0,5 \Delta d_p$. DMA:n virtausten ollessa suhteessa $Q_{poly} / Q_{sh} = 1 / 10$, saadaan DMA:sta saatavan hiukkaskoon vaihteluväliksi tällöin

$$\Delta d_p = \pm \frac{0,091}{2} d_p. \quad (4.10)$$

4.4.2 Hiukkasten varaaminen

Hiukkasiin voidaan tuottaa tunnettu varausluku joko unipolaarisesti tai bipolaarisesti, joista ensimmäisessä tuotetaan joko positiivisia tai negatiivisia varauksia ja jälkimmäisessä kummankin merkkisiä varauksia. Eri menetelmien synnyttämät kaasuionit kulkeutuvat hiukkasiin diffuusion ja/tai sähkökentän avulla. Unipolaarisesti varaavia menetelmiä ovat muun muassa suurjännitteinen koronapurkaus (White, 1951) ja fotoelektroninen emissio (valosähköinen ilmiö) (Schmidt-Ott et al., 1980). Radioaktiivisen hajoamisen kautta saatava ionisoiva säteily varaa kaasumolekyylit bipolaarisesti, ja menetelmä onkin yleinen tapa tuottaa bipolaarinen varausjakauma hiukkasiin (esimerkiksi Liu & Pui, 1974b). Takahashin ja Kanagawan (1983) unipolaarisessa varaajassa radioaktiivisen ^{241}Am α -lähteen synnyttämät ei-halutun merkkiset ionit poistettiin jännitteen avulla, mistä käytetään nimitystä ioniloukku tai trap-jännite.

DMA:n valmistaja käyttää bipolaarisen varausjakauman tuottamiseen radioaktiivista ^{85}Kr β -lähdettä (kuva 4.7). Samalla ^{85}Kr -lähteen voidaan sanoa toimivan myös neutraloijana, sillä se synnyttää generointivaiheessa varautuneille hiukkasille tasapainojakauman, jonka nettovaraus on lähellä nollaa. Negatiivisten ionien liikkuvuuden ollessa hiukan suurempi kuin positiivisten ionien, hiukkasten nettovaraus jää hiukan negatiiviseksi. Käytännössä ei kuitenkaan tehdä suurta virhettä, jos nettovarauksen arvioidaan olevan nolla. Seuraavaksi esitellään käytetyimmät arviot bipolaarisen varausjakauman tuottamiselle, kun varausjakaumissa oletetaan, että hiukkasten vuorovaikutus ionien kanssa on tarpeeksi pitkä tasapainotilan saavuttamiseksi.



Kuva 4.7. Neutraloijan kaavakuva, jossa säteilylähteenä ^{85}Kr β -lähde (3077, TSI Inc.)

4.4.3 Mallit bipolaariselle varausjakaumalle

Bipolaarisen ionijakauman synnyttämälle hiukkasten varauksen tasapainotilalle on aikojen kuluessa muodostettu monia arvioita ja suurtakin kritiikkiä on osoitettu lukuisille teorioille. Teoriat on erinomainen esimerkki tieteellisen menetelmän (kuva 3.1) etene misestä vuosikymmenien kehityksen aikana. Kaikki varausjakaumat kuitenkin muistut tavat Boltzmannin tasapainojakaumaa, ja se onkin todettu olevan käyttökelpoinen (Liu & Pui, 1974b) halkaisijaltaan yli $0,1 \mu\text{m}$:n hiukkasille. Boltzmannin jakauma on yleises sä muodossaan (Hinds, 1999)

$$\beta_n = \frac{\exp\left(\frac{K_E n^2 e^2}{d_p k T}\right)}{\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{K_E n^2 e^2}{d_p k T}\right)}, \quad (4.11)$$

jossa n on hiukkasen varausluku, e alkeisvaraus, k Boltzmannin vakio, T lämpötila ja Coulombin vakio $K_E = 1 / 4\pi\epsilon_0$, jossa ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys. Halkaisijaltaan yli $0,5 \mu\text{m}$:n hiukkasilla yhtälö (4.11) yksinkertaistuu muotoon (Hinds, 1999)

$$\beta_n = \left(\frac{K_E e^2}{\pi d_p k T}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-K_E n^2 e^2}{d_p k T}\right). \quad (4.12)$$

Gunn (1956) ratkaisi Boltzmannin tasapainojakauman avulla bipolaarisen varausja kauman hiukkasille, joiden koko oli suurempi kuin kaasun vapaamatka. Gunnin yhtälö on muotoa

$$\gamma_n = \frac{e}{(4\pi^2\epsilon_0 d_p kT)^{1/2}} \exp\left(\frac{-\left[n - \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2} \ln\left(\frac{c_+ Z_+}{c_- Z_-}\right)\right]^2}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2}}\right), \quad (4.14)$$

jossa c_{\pm} on kyseisten ionien konsentraatio ja Z_{\pm} kyseisten ionien liikkuvuus. Fuchs (1963) lisäsi Boltzmannin tasapainojakauman teoriaan niin kutsutun ”rajoittavan alueen” (limiting sphere) mallin. Tämän ballistisen alueen sisällä Fuchs kuvasi ionien ”hyppyä” hiukkasiin kinetiikan ja Coulombisten voimien avulla, kun kauempana hiukkasen pinnasta ionien kulkeutumista kuvataan diffuusion sekä kenttävaikutuksen avulla. Fuchs kritisoi artikkelissaan Boltzmannin tasapainojakauman käyttämistä kuvaamaan alle 30 nm kokoisten hiukkasten varausjakauman steady-state tilaa, jossa positiivisten ja negatiivisten ionien kulkeutuminen hiukkasiin ei enää muuta tilan varaustasapainoa. Fuchsin teoriaa puolestaan kritisoivat Hoppel & Frick (1986), jotka korjasivat teoriaa ottamalla huomioon todennäköisyyden, että ionit voivat ylipäätään kiinnittyä hiukkasiin.

Bipolaarisen varausjakauman arvioimiseksi voidaan käyttää myös Wiedensohlerin (1988) lauseketta. Wiedensohler muodosti helppokäyttöisen approksimaationsa Fuchsin (1963) teoriasta pienimmän neliösumman regressioanalyysillä ja se pätee hiukkaskokoalueella $1 \text{ nm} \leq d_p \leq 1000 \text{ nm}$, kun $n = 0$ ja ± 1 sekä hiukkaskokoalueella $20 \text{ nm} \leq d_p \leq 1000 \text{ nm}$, kun $n = \pm 2$. Itse approksimaatio on työstetty muotoon

$$\omega_n = 10^{\left[\sum_{i=0}^5 a_i(n) \left(\log \frac{d_p}{nm}\right)^i\right]}, \quad (4.13)$$

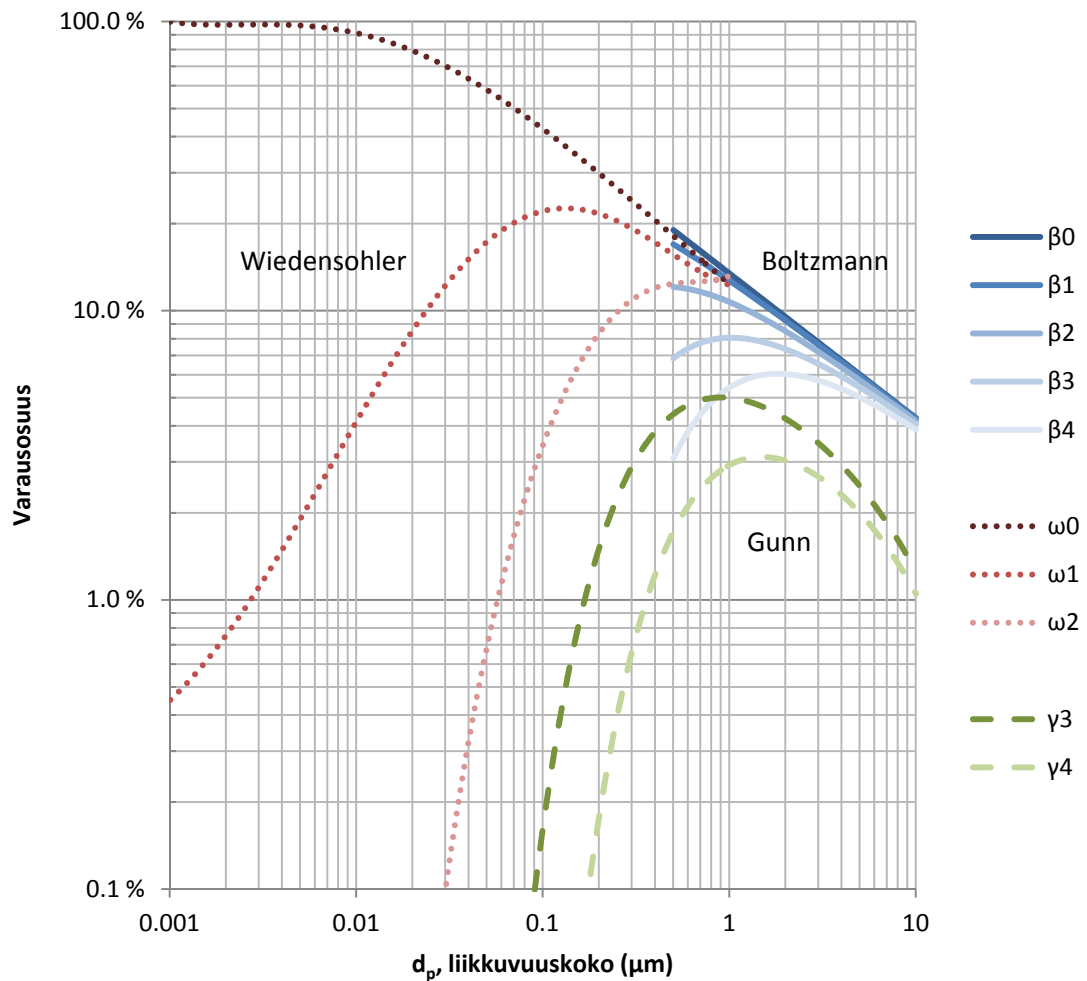
jonka kertoimet $a_i(n)$ on lueteltu taulukossa (4.1). Suurempien varauslukujen jakauman laskemiseksi Wiedensohler esittää Gunn (1956) yhtälöä, jolle ionien liikkuvuuksien suhteeksi Z_+/Z_- Wiedensohler et al. (1986) on esittänyt arvon 0,875.

Taulukko 4.1. Wiedensohlerin approksimaation kertoimet $a_i(n)$ korjattuna (Flagan, 2001).

$a_i(n)$	-2	-1	n 0	1	2
a_0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
a_1	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
a_2	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
a_3	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.4492
a_4	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
a_5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

Kuvasta (4.8) nähdään, että Wiedensohlerin approksimaation mukaan suurin osa ultra-pienistä hiukkasista neutraloituu bipolaarisen varausjakauman vaikutuksesta. Kuvassa on tosin piirrettynä vain positiivisesti varautuneiden hiukkasten osuudet. Täten hal-

kaisijaltaan $0,1 \mu\text{m}$ olevilla hiukkasilla on suunnilleen yhtä suuri todennäköisyys, että hiukkaset ovat neutraaleja tai että niillä on yksi positiivinen tai negatiivinen alkeisvaraus. $1,0 \mu\text{m}$ kokoisilla hiukkasilla on jo todennäköisempää, että hiukkasilla yksi tai kaksi alkeisvarausta sekä pieni osuus vielä useampia varauksia.



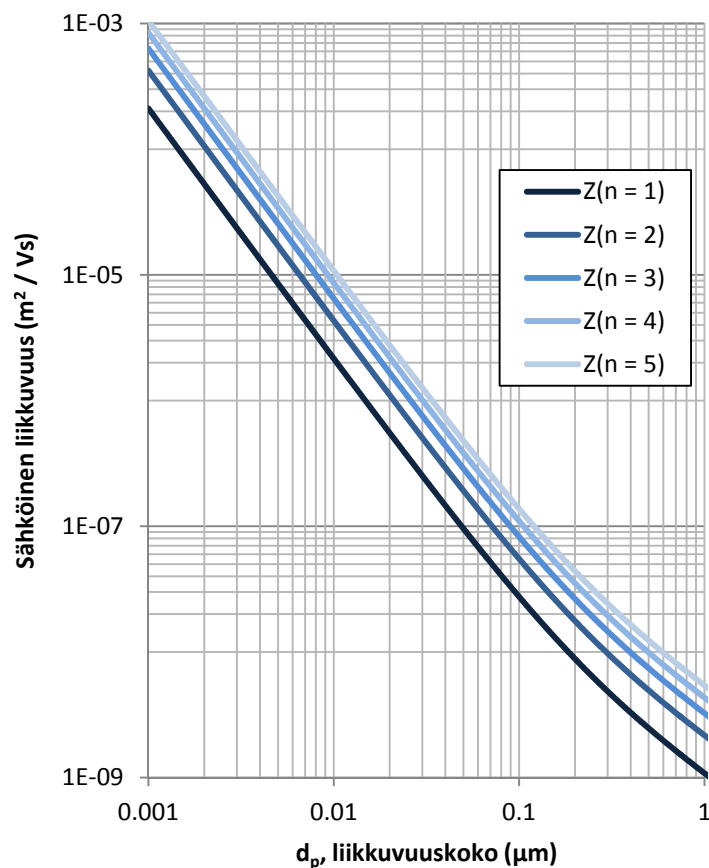
Kuva 4.8. Boltzmannin ja Wiedensohlerin varausjakaumat varausluvuille 0, +1 ja +2, sekä Boltzmannin ja Gunnin varausjakaumat varausluvuille +3 ja +4.

Huomattavaa kuvassa (4.8) on erityisesti se, milloin mitäkin approksimaatiota voidaan käyttää. Yleisimmin käytetty Wiedensohlerin approksimaatio ei päde yli $1,0 \mu\text{m}$:n hiukkasille eikä yli kahdesti varautuneille hiukkasille, joten sen käyttö rajoittuu ultrapienien hiukkasten varauksen arvioimiseksi. Useammin varautuneiden hiukkasten varauksen arvioimiseksi Boltzmannin ja Gunnin jakaumat taas antavat toisistaan hieman poikkeavat arvot. Liu ja Pui (1974b) ovat todenneet Boltzmannin jakauman antavan parhaan yhtenevyyden mittaustulosten kanssa, kun taas Wiedensohler (1986) suosittelee Gunnin varausjakauman käyttöä. Asiasta ei liene olemassa yleisesti hyväksyttyä käytäntöä, vaan ennemminkin totuttuja toimintatapoja. Lisäksi aerosolihiukkasten generoinnissa haihdutus-tiivistysmenetelmällä hiukkaset varautuvat eri varausmekanismien tai kaasun sisältämien ionien diffuusion välityksellä, eikä tuotetun hiukkasen varauksista voida tarkasti

ennustaa. Työssä on arvioitu yli 0,5 μm kokoisten hiukkasten varaus neutraloijan jälkeen Boltzmannin varausjakauman mukaisesti, sillä tätä varausjakaumaa DMA:n ja neutraloijan valmistaja (TSI Inc.) käyttää kuvaamaan laitteidensa toimintaa.

4.4.4 Monivaraantumisen ongelma

Yhtälön (4.5) avulla piirretystä kuvasta (4.9) nähdään, että erikokoisilla hiukkasilla voi olla sama sähköinen liikkuvuus, jos suuremmilla hiukkasilla on useampia alkeisvarauksia. Täten yhdellä DMA:n jännitearvolla on mahdollista kerätä saman sähköisen liikkuvuuden omaavia erikokoisia hiukkasia, eikä monodispersiivisyyttä tällöin saavuteta. Tästä syystä hiukkasten varausluku tulee tuntea tarkasti, jotta DMA:n toimintaan voidaan luottaa. Idealisessa tapauksessa hiukkasten varausluvun tulisi olla yksi, jotta moninkertaisesta varautuneet hiukkaset eivät aiheuttaisi virheitä mittauksiin.

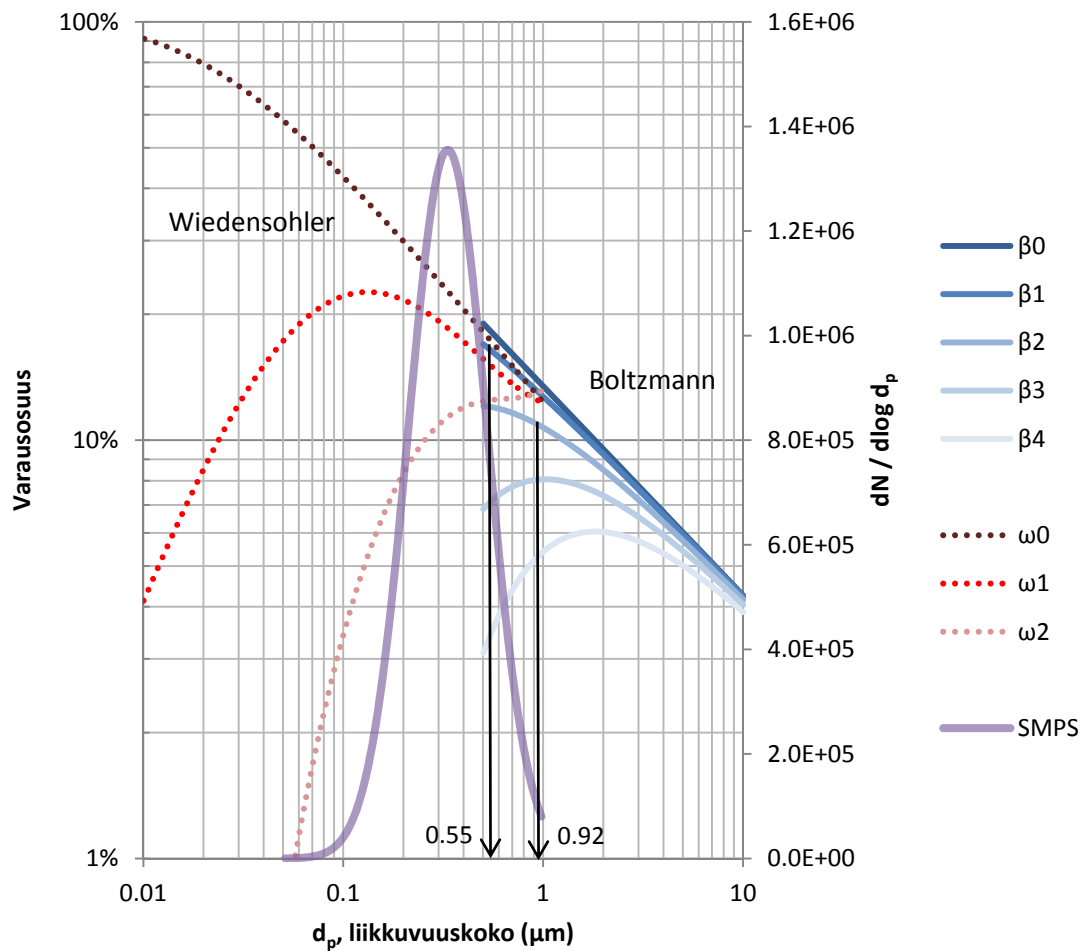


Kuva 4.9. Sähköinen liikkuvuus yhtälön (4.5) mukaisesti viidelle eri varausasteelle.

Luokiteltaessa polydispersiivistä hiukkasjakaumaa DMA:lla monodispersiivisten hiukkasten aikaansaamiseksi käy teorian pohjalta ilmi, että tarpeeksi leveästä jakaumasta löytyy valittua hiukkaskokoa suurempia hiukkasia, joilla on sama sähköinen liikkuvuus kuin halutulla hiukkasella. DMA:lla tehtävän sähköisen luokittelun ongelmista ovat raportoineet muun muassa Kikas et al. (1982), Reischl (1991) sekä Tamm (1992). Laittekalibroinnissa tarvittavien hiukkasten monodispersiivisyyttä ei saavuteta, jos useasti

varautuneiden hiukkasten kontribuutiota ei saada minimoitua, tai mittaustuloksille ei suoriteta teoriaan pohjautuvaa tulostenkorjausta.

Useasti varautuneiden suurempien hiukkasten pitoisuus saadaan minimoitua, kun DMA:n hiukkaskoko valitaan polydispersiivisen lukumääräjakauman moodia suuremmaksi, eli lukumääräjakauman oikealta reunalta. Uin ja Tamm (2008) ovat kuitenkin raportoineet menetelmän olevan riittämätön. Kuvan (4.10) mukaisesti monivarautumisesta ja osaltaan myös DMA:n läpäisyfunktion muodosta johtuen DMA:lla luokittelu tuottaa esimerkiksi hiukkaskoolla 0,55 μm noin 10 % kahdesti varautuneita 0,92 μm kokoisia hiukkasia, joilla on sama sähköinen liikkuvuus.



Kuva 4.10. Polydispersiivinen lukumääräjakauma (moodi 334 nm, GSD 1,57) sovitettuna Wiedensohlerin ja Boltzmannin varausjakauman positiivisiin varausosuuksiin.

Kohdassa 4.4.3 kuvattujen varausjakaumien approksimaatioiden perusteella on lisäksi aiheellista kysyä, millaisiin tilanteisiin kyseiset approksimaatiot ovat päteviä. Hoppel & Frick (1990) osoittivat Wiedensohlerin approksimaation jälkeen, että ionien erisuuri liikkuvuus johtaa ionikonsentraation epätasapainoon ionien kulkeutuessa diffuusiolla hiukkasiin ja laitteiston seinille, mikä osaltaan muuttaa hiukkasten varautumisen olosuhteita kauempana ionilähteestä. Täten teorioiden ennustamaa lopullista varausjakaumaa

ei välttämättä saavuteta kaikissa bipolaarisissa neutraloijissa. Lisäksi varausjakauman arvioimiseen käytetään useimmiten Boltzmannin tasapainojakaumaa, vaikka yhtälön suosiolle ei ole olemassa mitään tieteellistä perustetta. Näistä syistä johtuen seuraavaksi esiteltävä monivarauskorjaus ei ole täydellinen ratkaisu ultrapieniä hiukkasia suurempien hiukkasten keräystehokkuuksien korjaamiselle impaktorien kalibroinnissa.

4.4.5 Monivarauskorjauksen algoritmi impaktorin sähköisessä kalibroinnissa

Jotta lähes yhden mikrometrin kokoisia hiukkasia saadaan DMA:n ulostulosta, generoitujen polydispersiivisten hiukkasjakaumien moodi voi olla 0,5 µm keskihajonnan ollessa 1,6. Kyseisiä lukumääräjakaumia saadaan tyypillisesti aikaiseksi ECG:llä. Kuvan (4.10) mukaisesti näin suurilla hiukkasilla on merkittävä todennäköisyys, että DMA:n ulostulo sisältää suurempia useasti varautuneita hiukkasia kuin halutut yhdesti varautuneet hiukkaset. Jotta monivarautuneiden hiukkasten vaikutus impaktorin keräystehokkuuskäyriin voidaan korjata, tulee jokaisen mittauspisteen monivarautuneiden hiukkasten osuus tuntea. Koska ELPI+:n kalibrointi tapahtuu sähköisesti, on yksittäisellä impaktoriasteella mitattu keräystehokkuus

$$E_m = \frac{\sum_{i=1}^n ix_i E_i}{\sum_{i=1}^n ix_i}, \quad (4.15)$$

jossa $i = 1 \dots n$ on varauksen määrä, x_i on varausasteen i omaavien hiukkasten osuus asteelle tulevista hiukkasista ja E_i hiukkasten i keräystehokkuus kyseiselle asteelle. Yhdesti varautuneiden ja monodispersiivisten hiukkasten keräystehokkuudelle E_1 saadaan täten lauseke (Kauppinen & Hillamo 1989)

$$E_1 = \frac{1}{x_1} \left[\left(\sum_{i=1}^n ix_i \right) E_m - \sum_{i=2}^n ix_i E_i \right]. \quad (4.16)$$

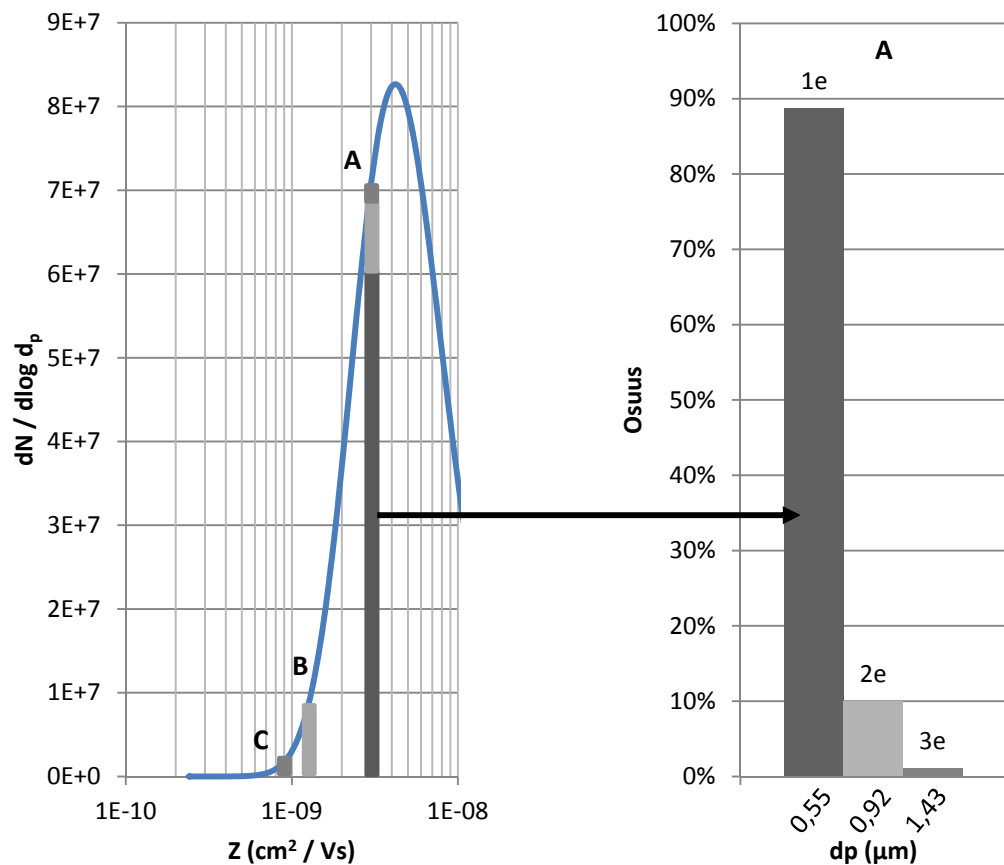
Keräystehokkuuskäyrien ollessa jyrkkiä, voidaan jatkumoalueella olevien monivarautuneiden hiukkasten keräystehokkuudet E_i arvioida mitatuista keräystehokkuuskäyristä. Tällöin keräystehokkuus voidaan monivarautuneiden hiukkasten tapauksessa arvioida olevan 1. Koska DMA:n ulostulosta saadaan yhdellä jännitteellä usean kokoisia hiukkasia, tulee SMPS:llä mitatusta lukumääräpitoisuudesta vähentää saman sähköisen liikkuvuuden omaavien monivarautuneiden hiukkasten pitoisuus Boltzmannin varausjakauman mukaisesti. Tämä saadaan yhtälöllä (4.17)

$$N_1(d_{p,1}) = N_m - \sum_{i=2}^{\infty} N_i(d_{p,i}) \frac{f_i(d_{p,i})}{f_1(d_{p,i})}, \quad (4.17)$$

jossa N_m on mitattu pitoisuus DMA:n ulostulosta, $N_i(d_{p,i})$ varauksen i omaavan hiukkasen pitoisuus DMA:n ulostulosta ja $f_i(d_{p,i})$ Boltzmannin jakauman yksikkönormeerattu arvo. Hiukkasten osuudet x_i ovat tällöin

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \cdot \quad (4.18)$$

Kuvassa (4.11) on yksinkertaistaen esitetty yhden hiukkaskoon pitoisuuteen vaikuttavien useasti varautuneiden hiukkasten osuudet sähköisen liikkuvuuden suhteen. Haluttuun hiukkaskokoon $0,55 \mu\text{m}$ (tilanne A) vaikuttaa nyt kahdesti varautuneiden $0,92 \mu\text{m}$ kokoisten (B) sekä kolmesti varautuneiden $1,43 \mu\text{m}$ kokoisten hiukkasten pitoisuudet.



Kuva 4.11. Monivarautumisen vaikutus pitoisuuteen sähköisen liikkuvuuden funktiona SMPS:llä mitatusta jakaumasta, kun haluttu hiukkaskoko on $0,55 \mu\text{m}$.

Kuvan (4.11) lisäksi mitatusta pitoisuudesta tulee vähentää myös useammin kuin kolmesti varautuneiden hiukkasten osuus, jos niiden pitoisuus kasvavan hiukkaskoon mukaisesti on vielä merkittävä. Huomattavaa on myös se, että jokaista monivarautunutta hiukkaskokoa vastaavasta pitoisuudesta tulee vähentää myös tähän hiukkaskokoon vaikuttavien useasti varautuneiden hiukkasten pitoisuus, eli kuvassa (4.11) tulisi vähentää $0,92 \mu\text{m}$ hiukkaskokoosta myös tähän pitoisuuteen vaikuttaneet useasti varautuneet hiuk-

kaset (tilanne B). Täten korjausalgoritmi on todellisuudessa monimutkaisempi, kun yhtälön (4.17) jokaisesta termistä $N_i(d_{p,i})$ tulee vähentää erikseen myös tähän pitoisuuteen vaikuttaneiden hiukkasten pitoisuudet.

Toisin sanoen, jokaiselle haluttua hiukkaskokoa suuremmalle hiukkaskoolle $d_{p,i}$ tulee ensiksi laskea yhdesti varautuneiden hiukkasten pitoisuus. Tämän pitoisuuden perusteella voidaan tehdä Boltzmannin varausjakauman avulla arvio niistä hiukkasista, jotka vaikuttavat pienempien hiukkasten mitattuun pitoisuuteen. Korjausalgoritmi voidaan aloittaa hiukkaskoosta, jonka pitoisuus on niin pieni, ettei sillä enää ole vaikutusta.

SMPS:n PC-ohjelmisto Aerosol Instrument Manager (TSI Inc.) sisältää vastaavan monivarauskorjauksen laskennallisen algoritmin, jonka toiminta perustuu siihen, että DMA:n näytteenotossa oleva inertiaali-impaktori ei päästä tiettyä hiukkaskokoa isompia hiukkasia DMA:han. Tällöin algoritmi voidaan aloittaa kyseisestä esi-impaktorin määrittämästä hiukkaskoosta. Tässä työssä impaktoria ei käytetty DMA:n näytteenoton yhteydessä, joten valmista algoritmia ei myöskään voitu käyttää. Lisäksi Schmid (2011) on raportoinut, ettei kyseinen ohjelmistopohjainen korjausalgoritmi välttämättä toimi luotettavasti ultrapieniä hiukkasia suuremmilla hiukkasilla.

4.5 Sähköisen luokittelun ongelman ratkaiseminen

Mirme & Tamm (2002) esittelivät konseptin generoida hiukkasia heterogeenisellä kondensaatiolla siten, että nukleaatioytimet varattiin bipolaarisesti ennen niiden kasvattamista kondensaation avulla. Tarkoituksena oli täten generoida tarpeeksi pieniä hiukkasia, jotta monivaraantumisen todennäköisyys olisi häviävän pieni ja vasta tämän jälkeen kasvattaa hiukkaset haluttuun kokoon kondensaation avulla. Menetelmän tavoitteet olivat korkealla - ratkaista sähköisen luokittelun monivarauneiden hiukkasten ongelma lopullisesti. Seuraavaksi esitetään menetelmän taustalla olevan heterogeenisen nukleaation teoria, johon hiukkasten kasvattaminen perustuu. Tämän jälkeen kuvataan periaatetta hyödyntävä SCAR-laitteisto (Yli-Ojanperä et al., 2010b) kappaleessa 4.5.2.

4.5.1 Heterogeeninen nukleaatio

Heterogeenisen nukleaation ytimenä voi toimia liuokseen liukenematon kiinteä ydin tai liuokseen liukeneva aine. Haihdutus-tiivistys menetelmässä lisätty antraseeni on esimerkki kiinteästä nukleaatioytimestä ylikylläisyystiloissa. Taustasäteilyn ja radioaktiivisten kaasujen vaikutuksesta ilmakehässä muodostuu jatkuvasti pysyviä kymmenien ilmamolekyylien kokoisia ioniklustereita, jotka voivat myös toimia nukleaatioytiminä heterogeenisen nukleaation käynnistämiseksi.

Höyryn tiivistyessä kiinteän ytimen ympärille saavutetaan kriittinen koko d^* , jonka jälkeen ydin ja siihen tiivistynyt neste käyttäytyvät pisaran kaltaisesti ja jatkavat kasvamistaan kondensaation kautta. Kiinteän hiukkasen käyttäytyminen nukleaatioytimenä riippuu hiukkasen koosta, muodosta, kemiallisesta koostumuksesta, pinnan rakenteesta sekä sähköisestä varauksesta. Kondensaatiolla tapahtuvan hiukkasen kasvun voidaan kuvata tapahtuvan vakionopeudella yhtälön (4.19) mukaisesti (Sinclair & LaMer, 1949).

$$d_t^2 = d_0^2 + bt \quad (4.19)$$

Hiukkasen halkaisijan kasvua d_0 kokoisesta ytimestä ajan funktiona kuvaa termi b , joka pitää sisällään höyryn ylikylläisyystilan, höyryn diffuusion sekä vallitsevan lämpötilan.

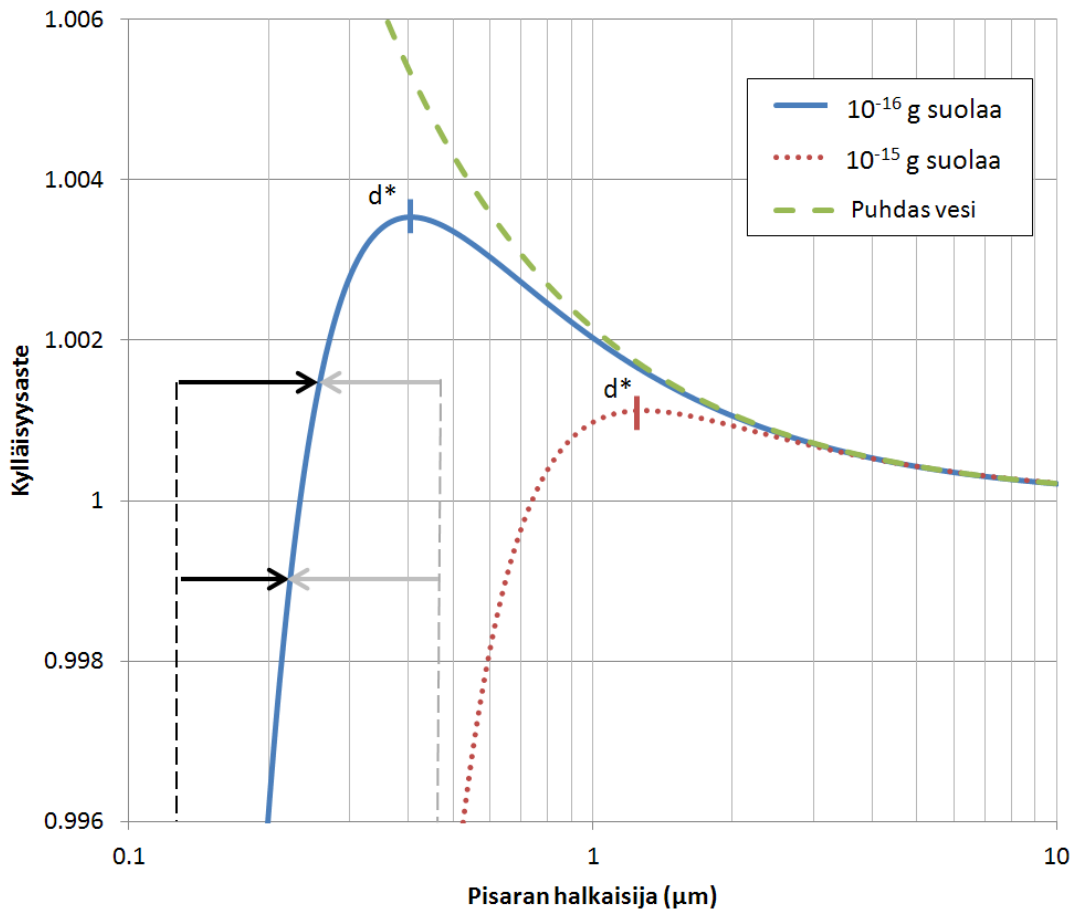
John Aitken (1888) hyödynsi tiedettävästi ensimmäisen kerran heterogeenisen nukleaation menetelmää tutkiessaan ilmakehän hiukkasten pitoisuuksia. Koska mikroskooppilla nähtävien hiukkasten halkaisijan alaraja on näkyvän valon aallonpituuden alueella, Aitken kasvatti hiukkasia vesihöyryllä yli mikrometrin kokoisiksi. Kasvatettujen hiukkasten alkuperäinen koko oli alueella 20 – 200 nm, jota alettiin myöhemmin kutsua löytäjänsä mukaisesti Aitken-moodiksi. Tämän alueen hiukkaset ovat syntyneet joko suoraan polttoprosesseissa syntyneistä pienemmistä hiukkasista tai ne ovat syntyneet ilmakehässä ja kasvaneet tähän moodiin.

Sinclair ja LaMer (1949) kehittivät aerosolihiukkasten koon mittaamiseen valon sirron avulla (Mie-sironta, Mie, 1908) heterogeeniseen nukleatioon perustuvan hiukkasgeneraattorin, jolla pystyttiin valmistamaan halkaisijaltaan 50 nm – 10 μ m kokoisia hiukkasia 10 %:n virhemarginaalilla. Menetelmän nukleatioytimet olivat ioneja tai pieniä hiukkasia, jotka luotiin joko sähkökipinällä tai lämmittämällä ruokasuolaan kastettua sähkövastusta. Ytimien kasvattaminen heterogeenisellä nukleatiolla saatiin aikaiseksi johtamalla nukleatioytimet aluksi puhtaan ilman avulla lasikolviin, lämmittämällä kolvissa olevaa nestettä yli kiehumispisteen ja puhaltamalla nesteeseen lisäilmaa nesteen pirstotuksen tehostamiseksi. Tämän jälkeen ytimet, nestepisarat ja kiehumisessa haihtunut neste johdettiin toiseen kolviin, jonka lämpötila oli vielä korkeampi, jotta nestepisarat haihtuivat täydellisesti. Höyry ja ytimet johdettiin uudelleenlämmityksen jälkeen viileämpään lasiputkeen, jossa höyry tiivistyi ylikylläisessä tilassa ytimien ympärille. Laimennosilman avulla varmistettiin, etteivät muodostuneet pisarat koaguloituneet suuremmiksi hiukkasiksi. Lopullinen hiukkaskoko määräytyi yhtälön (4.19) mukaisesti, jossa termiä b voitiin kasvattaa tehostamalla nesteen kiehumista, lisäämällä nesteen pirstotusilman virtausta sekä pienentämällä ionituottoa. Heterogeeniseen nukleatioon perustuvat myös kaupalliset CNC:t sekä nykyisin käytetyimmät CPC:t.

Heterogeenisen nukleation kiinteitä ytimiä voidaan muodostaa liuottamalla kiinteä aine haihtuvaan liuottimeen, kuten ruokasuolaa (NaCl) tislattuun veteen. Suolaytimestä alkava pisanamuodostus on kilpailutilanne suolasta johtuvan höyrynpaineen alenemisen ja Kelvinin efektin välillä. Pisarassa oleva suola johtaa pisanan pinnalla olevan höyrynpaineen alenemaan, jolloin pisanan koko pienenee veden haihtuessa. Samalla Kelvinin efekti kuitenkin vaikuttaa höyrynpainetta kasvattavasti. Kelvinin efekti kuvaa kylmäisen höyrynpaineen tasapainotilaa kaarevalla pinnalla. Pisanan kaareva pinta kasvattaa pintajännitysenergiaa tasopintaan nähden, jolloin höyrynpaineen tasapainotila pisanan kuperan pinnan yläpuolella on suurempi, kuin kylmäisen höyrynpaineen tasaisen pinnan yläpuolella normaalisti olettaa. Lisäämällä homogeenisen nukleation yhteydessä esitettyyn yhtälöön (4.4) liuenneen aineen vaikutus saadaan Kelvinin suhteeksi heterogeenisessä nukleaatiossa (Hinds, 1999)

$$K_R = \left(1 + \frac{6imM_l}{M\rho_l\pi d_p^3}\right)^{-1} \exp\left(\frac{4\gamma M_l}{\rho_l RT d_p}\right), \quad (4.20)$$

jossa m on liuenteen aineen massa, M_l liuottimen molekyylipaino, ρ_l liuottimen tiheys ja i liuenteiden ionien lukumäärä yhtä liuennutta molekyylä kohti. Suolan tapauksessa muodostuu kaksi ionia, Na^+ sekä Cl^- -ionit, jolloin, $i = 2$. Yhtälössä (4.20) hiukkaskoko d_p kuvaa nyt tasapainotilaa, jossa pisara ei haihdu eikä kasva kondensaation kautta. Kuva (4.12) antaa hyvän esimerkin heterogeenisestä nukleaatiosta, jossa suolan lisäyksen avulla saavutetaan kriittinen pisarakoko jo hyvin pienillä ylikylläisyystiloilla.



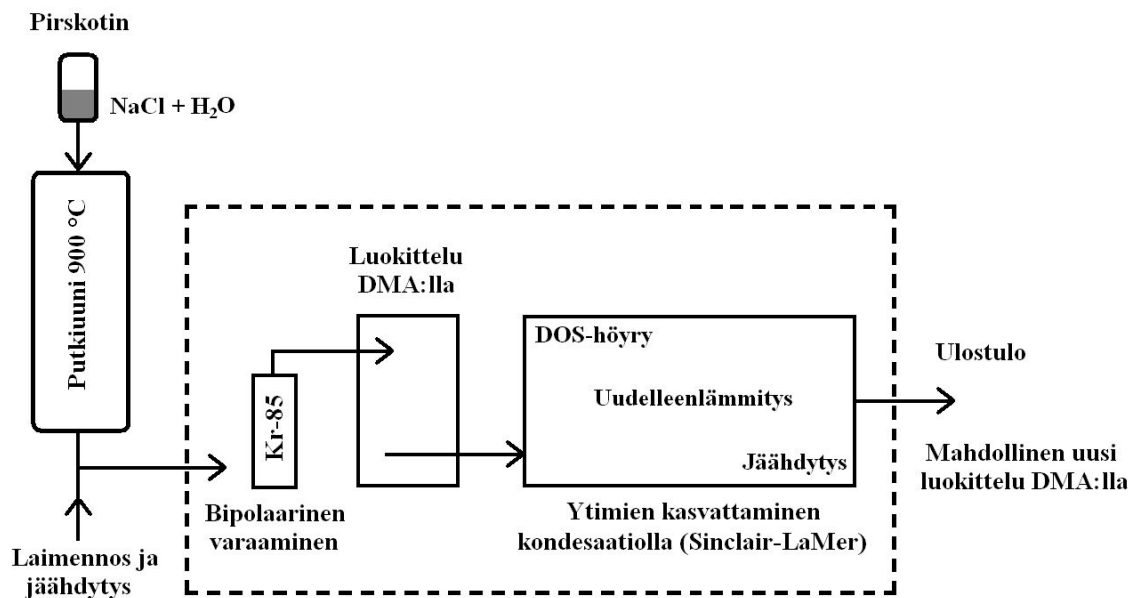
Kuva 4.12. Kylläisyysasteen vaikutus pisarakokoon ja tasapainokäyrät, kun pisarassa on suolaa 10^{-16} g ja 10^{-15} g. 45 nm kokoinen suolaydin vastaa 10^{-16} g suolaa.

Kuvassa (4.12) on piirrettyä yhtälön (4.20) mukaisesti tasapainokäyrät puhtaalle vedelle sekä kahdelle veteen liuotetun suolan tapaukselle. Puhtaan veden tapauksessa tasapainokäyrä yksinkertaistuu Kelvinin yhtälöksi, joka on yhtälön (4.20) eksponentiaalinen osa. Lisätyn suola tapauksessa tasapainokäyrän yläpuoli kuvaa tilannetta, jossa pisara kasvaa kondensaation kautta kohti tasapainokäyrää (mustat nuolet). Tasapainokäyrän alapuoli kuvaa tilannetta, jossa pisaran vesi haihtuu ja täten sen koko pienenee, kunnes pisarakoko saavuttaa tasapainokäyrän (vaaleat nuolet). Kylläisyysasteen ollessa korke-

ampi kuin kriittistä kokoa d^* vastaava ylikylläisyystila, pisara jatkaa kasvuaan loputtomasti, jos kylläisyysaste säilyy tarpeeksi suurena. Veden tiivistyminen ja haihtuminen voivat toki muuttaa tilan kylläisyysastetta.

4.5.2 Kerran varattujen hiukkasten tuottaminen

Yli-Ojanperä et al. (2010b) kehittivät Mirme & Tamm (2002) esittämää ideaa hyödyntäen Tampereen teknillisellä yliopistolla SCAR:n, jonka tarkoituksena on tuottaa jäljitettävä lukumääräpitoisuus hiukkaspitoisuutta mittaavien instrumenttien kalibrointitarkoituksiin. SCAR:n konsepti generoida hiukkasia heterogeenisellä kondensaatiolla erosi perinteisistä Sinclair-LaMer – menetelmistä siten, että nukleaatioytimet varattiin bipolaarisesti ennen niiden kasvattamista kondensaation avulla. Ideana oli täten generoida tarpeeksi pieniä hiukkasia, jotta hiukkaset varautuisivat vain yhden alkeisvarauksen verran, ja vasta tämän jälkeen kasvattaa hiukkaset haluttuun kokoon ja täten ohittaa monivarautuneiden hiukkasten ongelma. Hiukkaspitoisuuden referenssi saadaan suoraan mitattua SCAR:ssa olevalla Faraday cup -elektrometrillä, kun yksi alkeisvaraus vastaa yhtä hiukkasta ja hiukkasten ulostulo jaetaan tarkasti 50/50-suhteessa elektrometrin ja kalibroitavan instrumentin välille.



Kuva 4.13. SCAR:n toimintaperiaate hiukkasten generoimiseksi.

SCAR:lla muodostetut kiinteät nukleaatioytimet ovat halkaisijaltaan noin 12 nm leveitä NaCl-kiteitä, jotka muodostetaan pirsrottamalla luvun 4.2 mukaisesti tislattua vettä, johon on liuotettu ruokasuolaa. Vesi haihdutetaan liuoksesta 900 °C asteisessa putkiuunissa. Laimennoksen ja jäähdyttämisen jälkeen muodostuneet suolaytimet varataan ^{85}Kr – lähteellä bipolaarisesti, jolloin Wiedensohlerin approksimaation (yhtälö 4.13) mukaisesti yhdesti varautuneiden ytimien osuus on useiden prosenttien luokkaa ja kahdesti varautuneiden osuus vain noin 0,0001 %. Lisäksi suolaytimien hajontaa on rajoi-

tettu lisäämällä DMA luokittelemaan yhdesti varautuneet nukleatioytimet neutraaleista ja negatiivisista ytimistä (kuva 4.13), jolloin käytännössä lähes kaikki suolaytimet ovat yhdesti varattuja. Näin muodostuneet suolaytimet kasvatetaan lopuksi heterogeenisella kondensaatiolla ylikylläisessä DOS-höyryssä haluttuun kokoon asti. Hiukkasten kasvua voidaan säätää ylikylläisen tilan lämpötilan avulla.

Yli-Ojanperä et al. (2010b) valmistivat laitteella yhdesti varattuja suola hiukkasia ilman heterogeenista kondensaatiota kokoalueella 3 – 30 nm ja DOS-kyllästettyjä hiukkasia kokoalueella 30 – 500 nm lukumääräjakaumien keskihajonnan ollessa alle 1,3. SCAR:n käyttö lukumääräpitoisuuden referenssilaitteena varmistettiin kalibroimalla hiukkaspitoisuutta mittaava CPC (3025, TSI Inc.) hiukkaskokoalueella 10 – 500 nm (Högström & Yli-Ojanperä et al. 2011). SCAR:n suorituskyvyn mittaustulosten perusteella suolaytimien geometrinen keskihalkaisija muuttui alle 0,5 nm, jos jotakin toimintaparametria muutettiin 5,0 %. Ulostulosta saatavien neutraalien hiukkasten osuus oli alle 0,3 % ja enemmän kuin kertaalleen varattujen hiukkasten osuudeksi mitattiin enintään 0,5 %. Vaikka useasti varattujen hiukkasten osuus on SCAR:n ulostulosta näinkin pieni, saadaan niiden osuuksi käytännössä olemattomaksi, jos ulostulosta saatavat lähes yhdenkokoiset hiukkaset luokitellaan vielä toisella DMA:lla.

SCAR soveltuu täten erinomaisesti impaktorien kalibroitarkoituksiin monivarautuneiden hiukkasten osuuden ollessa häviävän pieni. SCAR:n ulostulosta saatavien hiukkasten kokoa rajoittaa kuitenkin käytettävän DMA:n dimensiot. Uin et al. (2009) ovat onnistuneet generoimaan vastaavalla menetelmällä kolmen mikrometrin kokoisia hiukkasia. Täten vielä suurempien hiukkasten generoimiseksi tarvitaan edelleen muita menetelmiä kuin sähköiseen luokitteluun nojaavat menetelmät.

4.6 Yhdenkokoisten hiukkasten tuottaminen ilman sähköistä luokittelua

Aiemmin kuvatut aerosolihukkasten generoimismenetelmät homogeenisen ja heterogeenisen nukleation avulla on kehitetty erityisesti halkaisijaltaan alle mikrometrin kokoisille hiukkasille. Menetelmät perustuvat polydispersiivisen hiukkasjakauman sähköiseen luokitteluun monodispersiivisen jakauman saamiseksi. DMA:lla tapahtuvaa luokittelua rajoittaa yhtälön (4.6) mukaisesti käytettävän jännitteen suuruus, tarpeeksi suuret tilavuusvirrat diffuusion minimoimiseksi sekä sylinterien dimensiot. Tällä hetkellä kaupallisesti saatavilla olevien DMA:n yläraja on 1 µm (TSI malli 3081), joten suurempien hiukkasten luokittelua varten tulee rakentaa pidemmän putken omaava DMA. Monodispersiivisten hiukkasten generoiminen on kuitenkin mahdollista ilman sähköistä luokittelua tarkoitukseen rakennettujen laitteiden avulla erityisesti yli mikrometrin hiukkaskokoalueella.

4.6.1 Värähtelevään aukkoon perustuva aerosoligeneraattori

Halkaisijaltaan yli mikrometrin kokoisia monodispersiivisiä hiukkasia voidaan tuottaa Berglundin ja Liun (1973) kehittämällä VOAG:lla, jolla on teoriassa mahdollista valmistaa hiukkasia kokoalueella 0,5 – 50 μm . Menetelmässä on ideana luoda hiukkaset katkomalla ohutta nestesuihkua mekaanisen häiriön avulla. Katkotusta nesteestä muodostuvien pisaroiden koko saadaan laskettua suoraan menetelmän toimintaparametreista, tai jos nestesuihku koostuu haihtuvasta liuottimesta ja jäljelle jäävästä ei-haihtuvasta nestemäisestä tai kiinteästä materiaalista, päästään liuottimen ja liunneen aineen suhteesta käsiksi vielä pienempiin hiukkaskokoihin. Yleensä liuottimena käytetään helposti haihtuvia alkoholeja.

Laitteen teoria perustuu tasaisen nestesyötön tarkkaan katkomiseen mekaanisen värähtelyn avulla. Erilaisille nestesuihkuille on olemassa määritettävissä oleva taajuusalue, jolla nestepatsaan katkominen tapahtuu vakaasti. Alun perin Savartin (1833) kokeellisista havainnoista johti Plateu (1873) lausekkeen kuvaamaan pienintä aallonpituutta v_{min} , jolla mekaanisen häiriön aiheuttama äärettömän pitkän nestesyylinterin katkominen ei enää tapahdu vakaasti. Aallonpituus kuvaa tässä kahden synnyttävän häiriön välistä matkaa. Aallonpituudeksi muodostui

$$v_{min} = \pi D_n , \quad (4.21)$$

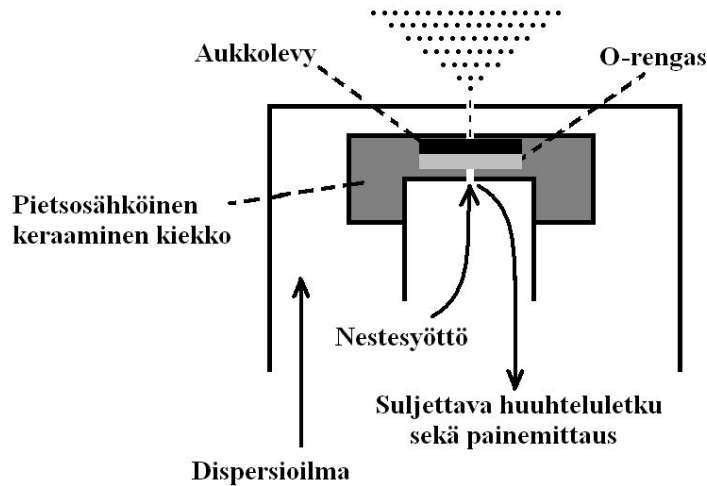
jossa D_n on nestesyylinterin ja samalla aukon, josta neste työnnetään, halkaisija. Hiukan myöhemmin Rayleigh (1879) johti kokoonpuristumattomalle ja täysin viskoosittomalle nestesyylinterille häiriön optimaaliseksi aallonpituudeksi lausekkeen

$$v_{opt} = 4.508 D_n . \quad (4.22)$$

Schneider ja Hendricks (1964) muodostivat vajaan sata vuotta myöhemmin empiirisen tuloksen aallonpituuden vaihteluvälille, jolla nestesyylinterin katkominen todettiin tapahtuvan tasaisesti

$$3.5 D_n < v < 7 D_n . \quad (4.23)$$

Sopiva mekaaninen värähtely on täten mahdollista määrittää suoraan käytettävän aukon halkaisijasta. Käytetyimmät ja toimivimmat aukkojen halkaisijat ovat 5, 10 ja 20 μm . VOAG:ssa mekaaninen värähtely synnytetään vaihtovirran avulla värähtelevän pietsosähköisen kiteen avulla, josta värähtely välittyy aukon mekaaniseksi liikkeeksi, joka puolestaan katkoo nestesuihkun (kuva 4.14).



Kuva 4.14. Kaavakuva VOAG:n pisaranmuodostuksesta.

Toinen VOAG:n käyttöparametreihin vaikuttava suure on nesteen syöttönopeus. Tasaisen nestesuihkun ylläpitämiseksi pitää nesteen syöttönopeus U_{min} olla vähintään (Lindblad & Schneider, 1965)

$$U_{min} = \left(\frac{8\sigma}{\rho_n D_n} \right)^{1/2}, \quad (4.24)$$

jossa σ on nesteen pintajännitys ja ρ_n nesteen tiheys. Nestesuihku synnytetään syöttämällä ruiskupumpun avulla neste suoraan värähtelevään aukkoon. Samalla laitteen toiminta-ajan määrää käytettävän ruiskun tilavuus. Hiukkastuoton pitoisuuden tasaisuuden määrää taajuuden pysyminen vakiona sekä ruiskupumpun tarkkuus syöttää nestettä tasaisella nopeudella.

Värähtelyn katkoman nestepatsaan muodostamat pisarat tulee välittömästi johtaa turbulenttiseen virtaukseen, jotta ne kulkeutuvat yksittäisinä pisaroina ilmavirran mukana. Tämän niin kutsutun dispersioilman vaikutuksesta pisaroista muodostuu kartiomainen suihku (kuva 4.14), joka johdetaan laimennosilman avulla haihdutuskammioon, jossa pisaroista haihtuu niiden luottimena toiminut alkoholi.

Lopullisen pisarakoon määrää homogeenisen ja haihtumattoman nesteen tapauksessa nesteen syöttönopeus sekä häiriön taajuus yhtälön (4.25) mukaisesti.

$$d_h = \left(\frac{6U}{\pi f} \right)^{1/3}, \quad (4.25)$$

jossa U on nesteen syöttönopeus ja f häiriön taajuus. Aukon halkaisija ei täten vaikuta muodostuneen pisaran kokoon. Pienempiä hiukkaskokoja varten aine voidaan liuottaa haihtuvaan liuottimeen, yleensä isopropanoliin (IPA), jolloin lopullisen hiukkaskoon määrää liuotetun aineen ja liuottimen tilavuuksien suhde C . Kun puhdas alkoholi haihtuu haihtumiskammiossa, jäljelle jääväksi hiukkaskooksi saadaan

$$d_p = C^{1/3} d_h, \text{ jossa} \quad (4.26)$$

$$C = \frac{V_{\text{liuennut aine}}}{V_{\text{liuos}}}. \quad (4.27)$$

VOAG:lla generoitavan pienimmän mahdollisen hiukkaskoon määrää haihtuvan nesteen epäpuhtaus, joka ilmoitetaan aineen kemikaalikortissa. Epäpuhtaus tulee myös ottaa huomioon liuotetun aineen tapauksessa, sillä haihtuvan luottimen epäpuhtaudet jäävät lopulliseen pisaraan hiukkaskokoa kasvattavasti. Täten yhtälöön (4.26) tulee lisätä epäpuhtauksien vaikutus pisarakokoa kasvattavasti, jolloin yhtälö saa muodon

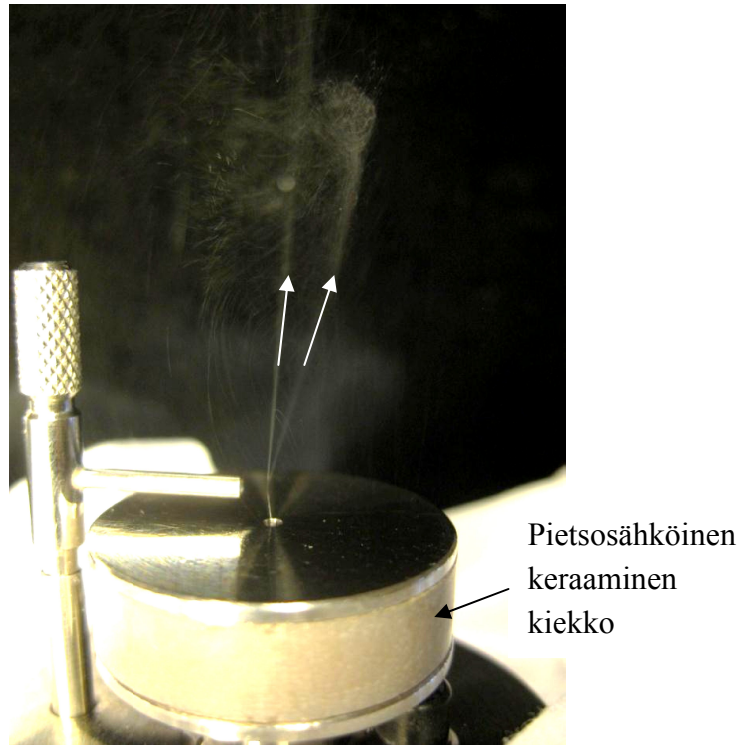
$$d_p = (C + I)^{1/3} d_h, \quad (4.28)$$

jossa I on epäpuhtauksien volumetrinen osuus. Täten lopullisen hiukkaskoon laskennallinen tarkkuus riippuu siitä, kuinka tarkasti nesteen syöttönopeus, värähtelyn taajuus sekä epäpuhtauksien, liuottimen ja liuotettavan aineen tilavuus voidaan ilmoittaa.

Alkuperäisessä julkaisussa (Berglund & Liu 1973) tehdyissä virhearvioinneissa kyseisistä parametreista johtuva lopullisen hiukkaskoon epätarkkuus oli 2,0 %:n luokkaa. Koska VOAG:lla generoitujen hiukkasten koko saadaan ratkaistua suoraan laitteen käyttöparametreista, jotka voidaan mitata tarkasti pituuden, massan ja ajan avulla, hiukkasia voidaan pitää kokostandardeina. VOAG:lla generoitujen hiukkasten laskennallista kokoa pidetäänkin tarkempana kuin yksikään nykyisistä aerosolihukkasten mittalaitteista pystyy ilmoittamaan. Lisäksi VOAG:n tuottama hiukkaspitoisuus pysyy hyvin vakiona läpi ruiskun määrittävän toiminta-ajan. Menetelmällä on mahdollista valmistaa myös kiinteitä hiukkasia samaan tapaan kuin pirsrottimien tapauksessa, mutta VOAG:n avulla syntyneet kiinteät ytimet ovat monodispersiivisiä.

4.6.2 Satelliittihiukkaset, kahdentuminen ja hiukkasten varaus

VOAG:n yksinkertaisen hienostuneesta teoriasta huolimatta laitteen käytön haasteita ovat niin sanottujen satelliittihiukkasten syntyminen, kahden hiukkasen koagulaatio suuremmaksi hiukkaseksi sekä hiukkasiin muodostuneet varaukset. Satelliittihiukkaset ovat laskennallista hiukkaskokoa pienempiä hiukkasia, jotka syntyvät nestesuihkun epäyhtenäisen katkeamisen seurauksena. Satelliittihiukkaset syntyvät kuitenkin vain tietyillä taajuuksilla riippuen käytettävän aukon koosta sekä nesteen syöttönopeudesta. Satelliittihiukkasia synnyttämät käyttötaajuudet voidaan havaita yksinkertaisen nestesuihkua poikkeuttavan kokeen avulla (kuva 4.15) mutta käytännön mittaukset ovat osoittaneet, että syntyneiden hiukkasten monodispersiivisyyttä kannattaa seurata koko mittauksen ajan tarpeeseen sopivalla mittalaitteella, kuten APS:llä.



Kuva 4.15. VOAG-laitteen satelliittihiukkaset voidaan havaita poikkeuttamalla nestesuihkua kohtisuoraan puhallettavan ilmavirran avulla.

Haihdutuskammiossa tapahtuvaan hiukkasten koagulaation todennäköisyyteen voidaan vaikuttaa dispersio- ja haihdutusilmalla. Kummallekin on olemassa optimialue, jossa hiukkastuotto yleensä toimii parhaiten. Nämäkin parametrit tosin tulee säätää jokaiselle mittalaitteelle erikseen, joten kirjallisuudessa esiintyvät parametrit ovat suuntaa antavia. Hiukkasten koagulaatiota tapahtuu VOAG:lla aina vähintään parin prosentin verran.

Nestepisaroiden irrotessa nestepatsaasta tapahtuu aina varautumista. Varauksen suuruus riippuu nestesuihkun nopeudesta, katkeamisen nopeudesta sekä käytettävien liuosten sähköisistä ominaisuuksista (Jonas & Mason, 1968, Vaaraslahti et al., 2002). VOAG:sta muodostuvilla pisaroilla saattaa olla jopa useiden tuhansien positiivisten alkeisvarauksien suuruisia varaustiloja, jotka jäävät liuottimen haihtumisen jälkeen lopulliseen hiukkaseen. Tästä syystä hiukkasista häviäisi suurin osa haihdutuskammion ja linjaston seinille, ellei niitä neutraloitaisi. Berglund & Liu (1973) raportoivat saannon olevan noin 80 % teoreettisesta konsentraatiosta, jos syntyneet hiukkaset neutraloitiin ^{85}Kr – lähteellä. Tällöinkin hiukkaset jäivät hiukan positiiviksi sisältäen keskimäärin 4 alkeisvarausta. Tämän työn tuloksiin raportoitujen mittausten aikana hiukkaset jouduttiin radioaktiivisen lähteen lisäksi neutraloimaan negatiivisella koronavaraajalla, josta tarkemmin VOAG:n mittausjärjestelyitä kuvaavassa kappaleessa (5.2).

5 MITTAUSJÄRJESTELYT

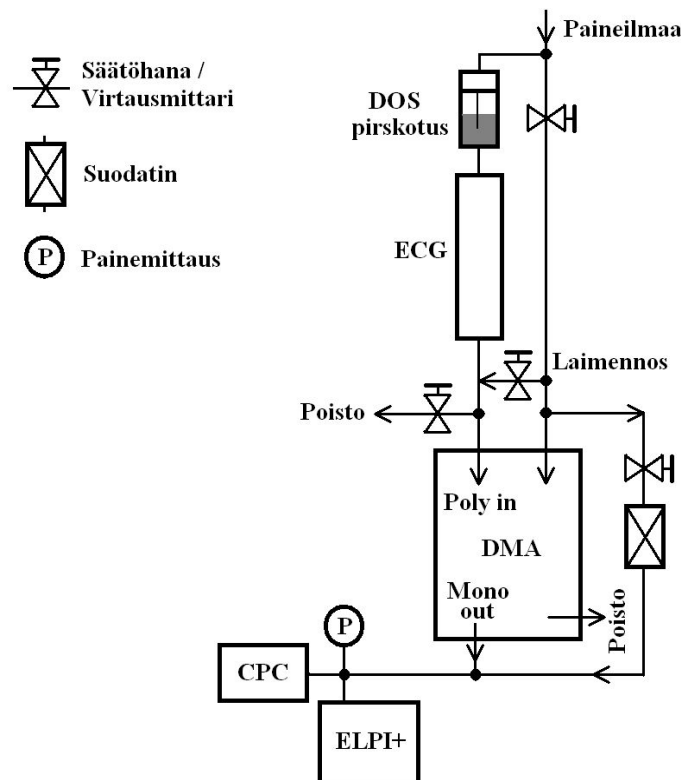
ELPI+:n kaskadi-impaktorin kalibrointi suoritettiin normaaleissa laboratorioolosuhteissa. Testiaerosolit generoitiin Marjamäki et al. (2000) artikkelin mukaisesti edellä kuvattujen ECG:n sekä VOAG:n avulla. Lisäksi kalibroinnissa hyödynnettiin ensimmäistä kertaa SCAR-laitteistoa. Kaikissa mittauksissa syötettiin paineilmaa linjastoon hiukan enemmän kuin mittalaitteet yhteensä tarvitsivat, jotta linjasto paineistettiin vastaamaan NTP-olosuhteiden normaalipainetta 1013 (± 2) mbar. Mittaukseen käytettiin paineanturin (PAA-33, Keller) sekä näyttönä toimivan modulaarisen paneelimittarin (2021, Nokeval) yhdistelmää. ELPI+:n tilavuusvirraksi mitattiin 10,10 lpm (Gilian Gilibrator 2, Sensidyne Inc.), kun impaktorin alapaineeksi (paine alimman asteen jälkeen) säädettiin 40,0 mbar. ELPI+:n koronavarajana käytettiin valmistajan käytännön mukaisesti kalibroitua vanhan ELPI:n koronalähdettä, joka syötti 1,0 μA virran koronalaan. Ylimääräiset ionit keräävä 9,0 voltin trap-jännite synnytetään pariston avulla. Mittauspisteet mitattiin 100 sekunnin keskiarvoina, joista vähennettiin jokaisen mittauspisteen ennen ja jälkeen mitattu 100 sekunnin nolladatan keskiarvo. Mittauspisteiksi hyväksyttiin vain tasaisen pitoisuuden tuottaneet testiaerosolit, mikä voitiin havaita reaalijasssa ELPI+:n mittaamien virtojen perusteella.

5.1 Sähköisesti luokitellut hiukkaset

Ennen impaktorin kalibrointimittauksia tuli kalibroida sähköiseen luokitteluun käytetyn DMA:n virtaukset vastaamaan taulukon (5.1) mukaisia virtauksia. DMA ilmoittaa käytettävän tilavuusvirran jännitearvon lukemana. Kalibrointi suoritettiin normaalissa laboratoriolämpötilassa ja 1012 mbar paineessa. Virtausten referenssilaitteena käytettiin kalibroitua laminaarivirtauselementin ja paine-ero mittarin yhdistelmää (FCO332 DP, Furness Controls Ltd.). Tämän jälkeen DMA:n toiminta varmistettiin mittaamalla halkaisijaltaan 105 ± 3 nm olevia PSL-hiukkasia differentiaalisen liikkuvuusluokittelijan (DMPS) avulla. Käytännössä DMPS:llä mitataan DMA:n läpäisyfunktio hiukkasen liikkuvuuskoon suhteen eli DMA:sta ulos tulevien hiukkasten pitoisuutta erisuuruuksilla vakiojännitteillä. DMA:n yhteydessä käytettiin niin DMA:n kuin ELPI+:n impaktorin kalibroinnissa kahta eripituista sylinteriä, 4,987 cm pitkää nano-DMA:ta (TSI malli 3085) sekä 44,44 cm pitkää perinteistä DMA:ta (TSI malli 3071) riippuen halutusta mittausalueesta. Osoittautui, että kummankin DMA:n mitoista ja virtauksista laskettu PSL-hiukkasten koko oli keskimäärin 5,4 % suurempi kuin valmistajan ilmoittama arvo.

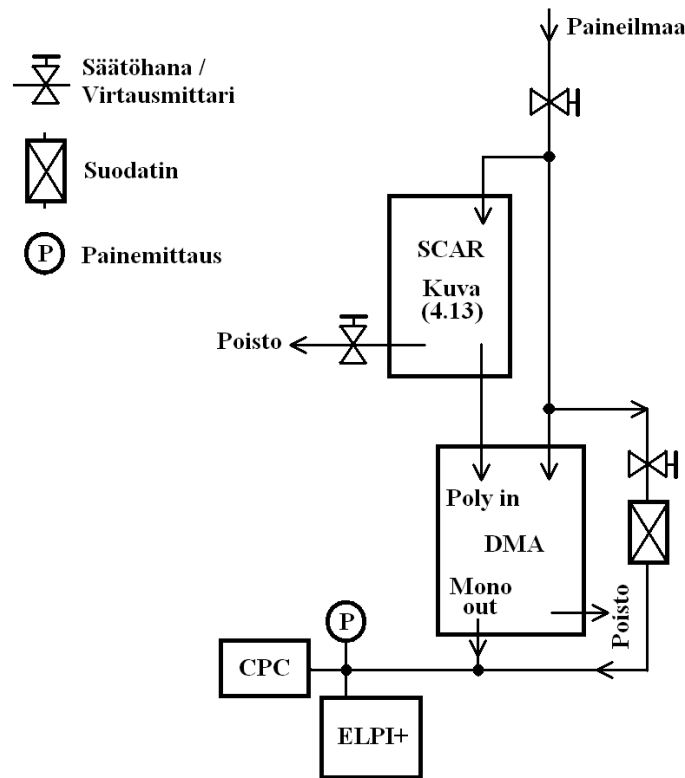
Kuvassa (5.1) on esitetty impaktorin kalibroinnin mittausjärjestelyt ECG:n tapauksessa. Kuivaa ja puhdasta paineilmaa syötettiin linjastoon DOS:n pirskotusta ja laimennosta varten. Puhtaan DOS:n pirskotus tapahtui kuplituspiskotimella, johon syötettiin

paineilmaa massavirtasäätimen (5850E, Brooks) avulla 0,4 – 2 lpm. Polydispersiivisen lukumääräjakauman moodiin ja pitoisuuteen vaikutti eniten pirstotettujen pisaroiden pitoisuus. Pisaroiden haihdutus tapahtui lasiputkessa, jonka lämpötila nostettiin lämpösukan avulla yli DOS:n kiehumispisteen. Lämpösukan lämpötilaksi säädettiin 250 °C (mittarina E5GN, Omron IA), jonka yli lasiputkea ei ollut turvallista lämmittää. Mittausten perustella tehtiin huomio, että mitä nopeammin haihtunut DOS-höyry kohtaa viileämmän jäähdytysilman, sitä suurempia lukumääräjakaumia muodostuu. Käytännössä tämä tarkoitti sitä, kuinka lähellä lämpösukka oli lasiputken alapäätä, jossa kylmä jäähdytysilma kohtasi DOS-höyryn. Generoitaessa hiukkasia alueella 10 – 60 nm, laimennosilma jäähdytettiin lähelle 0 °C lämpötilaa putkijäähdyttimellä (Rofrost Turbo, Rotenberg). ECG:n ulostulo laimennettiin lopuksi siten, että DMA:n sisäänottovirtaus ylittyi ja ylimääräisen virtauksen poiston avulla säädettiin linjaston paine normaalipaineeseen. DMA:n ulostulosta saatu tilavuusvirta hiukkasineen laimennettiin lopuksi vastaamaan CPC:n ja ELPI+:n yhteenlaskettuja sisäänottovirtauksia.



Kuva 5.1. Mittausjärjestelyt impaktorin kalibrointia varten ECG:llä.

Kuvassa (5.2) on esitetty kalibroinnin mittausjärjestelyt SCAR:n tapauksessa. Mittausjärjestely oli muuten identtinen ECG:n vastaavalle, mutta SCAR:n ulostulosta saatuja hiukkasia eri tarvinnut laimentaa, vaan ulostulo vastasi suoraan DMA:n sisäänottoa. Kummankin mittausjärjestelyn muodostamat alkuperäiset polydispersiiviset lukumääräjakaumat mitattiin SMPS:llä, minkä perusteella DMA:lla voitiin luokitella jakaumista riittävän pitoisuuden tuottavat monodispersiiviset hiukkaskoot.



Kuva 5.2. Mittausjärjestelyt impaktorin kalibrointia varten SCAR:lla.

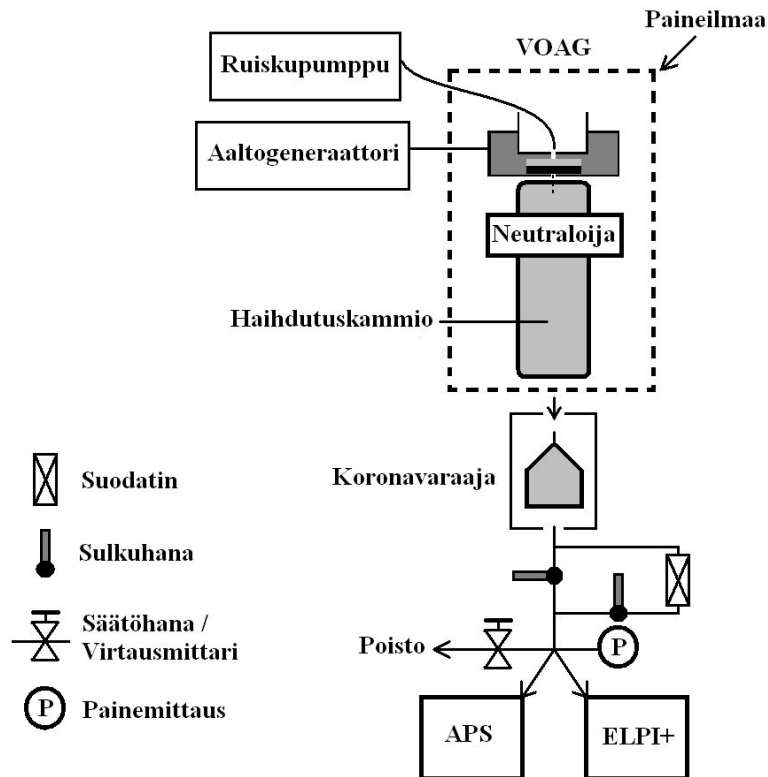
Taulukossa (5.1) on kummallakin menetelmällä onnistuneet hiukkasten generointialueet sekä vastaavat DMA:n sylinterit ja käytetyt Q_{sh} ($= Q_e$) tilavuusvirrat. Mittausjärjestelyjen virtaukset ja paineet tuli säätää jokaiselle DMA:n virtaukselle erikseen, mikä vaatii erityistä tarkkuutta linjaston erittäin herkästä tasapainosta johtuen. SCAR:lla tuotetut suolaytimet tuottivat hiukkaskokoalueella 10 – 24 nm mittauspisteisiin hajontaa todennäköisesti impaktoriasteilla tapahtuvan kiinteiden hiukkasten pomppauksen vuoksi (Cheng & Yeh, 1979), mistä syystä pienimmäksi luotettavaksi hiukkaskooksi SCAR:n tapauksessa muodostui 25,4 nm. Tällöin suolan osuus hiukkasen tilavuudesta oli noin 10 % ja suolaytimen koko hiukkasen sisällä noin 12 nm.

Taulukko 5.1. DMA:n liikkuvuuskokoon perustuvien mittausten generointialueet.

Menetelmä	DMA	DMA:n virtaus Q_{sh} (lpm)	Generointialue (nm)
ECG	Nano	15	10,4 – 59,3
	Pitkä	2	523,1 – 1018,5
SCAR	Pitkä	6	25,4 – 451,2
		3	96,8 – 731,9
		2	431,0 – 824,1

5.2 Hiukkasten generoiminen ilman sähköistä luokittelua

Yli mikrometrin kokoiset hiukkaset generointiin VOAG:n avulla (kuva 5.3). VOAG:n pietsosähköinen kiekko ja tämän ympärillä oleva rakenne olivat peräisin VOAG:n mallista 3050 (TSI Inc.). Värähtelevät aukot oli valmistanut Lenox Laser (Glen Arm, USA) ja haihdutusputki oli alkuperäisestä muoviputkesta poiketen valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Teräsputken yläpäässä ollut radioaktiivinen lähde koostui ^{241}Am isotoopista.



Kuva 5.3. Mittausjärjestelyt impaktorin kalibrointia varten kokoalueella 1 – 10 μm .

Nestesyöttö tapahtui kaasutiiviin ruiskun (Hamilton Gastight 1100, 100 ml) ja tavallista tehokkaamman ruiskupumpun avulla (Nexus 6000, Chemyx Inc.), joka pystyi kyseisen ruiskun halkaisijalla tuottamaan jopa 26 bar:n paineen. Nestesyötön linjastoon oli lisäksi liitetty vaihdettava 0,45 μm reikäinen kalvosuodatin (Acrodisc CR Syringe Filter, PALL Life Sciences), jotta VOAG:n 10 μm ja 20 μm kokoiset värähtelevät aukot eivät tukkeutuisi. Kalvosuodatin vaihdettiin varmuuden vuoksi jokaisen mittauspäivän välillä uuteen. Lisäksi nestelinjasto tuli aina huuhdella puhtaalla isopropanolilla ennen ja jälkeen mittausten sekä mittausten välissä, jotta linjastoon ei jäisi epäpuhtauksia eikä kertymiä DOS:sta. Vaihtojännite synnytettiin sinimuotoisena aaltogeneraattorilla (E-310B, B&K Precision), jonka syöttämä taajuus tarkistettiin erillisen laskurin avulla (5314 A, Hewlett-Packard). Lisäksi aaltogeneraattorin ja laskurin toiminta varmistettiin ennen mittauksia oskilloskoopilla (TDS 224 100 MHz, Tektronix).

Kuivaa ja puhdasta paineilmaa syötettiin haihdutusilmaksi kaikissa mittauksissa 33 lpm. Dispersioilmaa säädettiin välillä 1,5 – 2 lpm jopa mittauspisteiden välissä riippuen siitä, millä virtauksella hiukkasista muodostui mahdollisimman monodispersiivisiä. Tämä todettiin APS:n (3321, TSI Inc.) reaaliaikaisesti mittaamasta lukumääräjakaumasta sekä ELPI+:n näyttämältä virtajakaumalta. APS:n avulla havaittiin myös VOAG:n toimiva taajuusalue kullekin mittausjärjestelylle, satelliittihiukkasia synnyttämät taajuudet sekä jakauman muodon perusteella agglomeroituneiden isompien hiukkasten osuus. APS:n mittaamaa hiukkaskokoa ei kuitenkaan voida käyttää kokostandardina laitteessa tapahtuvien nestemäisten hiukkasten muodonmuutosten vuoksi, josta ovat raportoineet esimerkiksi Baron (1986) sekä Bartley et al. (2000).

VOAG:n toimintaa varten liuotettiin mittapullojen avulla DOS:ia isopropanoliin kuudella eri tilavuussuhteella. Epäpuhtauksien osuus isopropanolissa oli valmistajan mukaan 1 ppm. Generoitava hiukkaskokoalue määräytyy karkeasti DOS:n ja IPA:n tilavuus-suhteiden perusteella, josta värähtelytaajuuden avulla valitaan yksi hiukkaskoko kerrallaan. Mittauksissa käytettiin kahta erikokoista aukkoa, joista 10 µm leveästä aukosta saatiin onnistuneesti hiukkasia syöttönopeuksilla 3 ja 4 ml / h, jolloin toimivaksi taajuusalueeksi osoittautui 45 – 170 kHz. 20 µm leveää aukkoa käytettiin 10 ml / h syötöllä, jolloin toimiva taajuusalue oli hiukan alhaisempi 30 – 90 kHz. VOAG toimi yllättävän hyvin edellä mainituilla taajuusalueilla, eikä satelliittihiukkasia tai epämääräisiä jakaumia syntynyt kuin lähinnä näiden alueiden ulkopuolella.

Pienemmillä syöttönopeuksilla nestesuihkua ei saatu toimimaan liian alhaisen paineen vuoksi, mikä mitattiin nestelinjastoon liitetyn analogisen painemittarin avulla. Suuremmilla syöttönopeuksilla linjaston kohonnut paine aiheutti vuotoja, eikä suurempia syöttönopeuksia onneksi tarvittu käytännössä. Nestelinjaston paineet olivat 3 ml / h syötöllä 1,6 bar, 4 ml / h syötöllä 2,1 bar ja suuremman aukon 10 ml / h syötöllä 1,1 bar. Jos nestesuihku ei käynnistynyt nestelinjaston paineen noustua kyseisiin arvoisin, käynnistystä auttoi paineilman puhaltaminen värähtelevään aukkoon. Edellä mainituilla parametreilla muodostetut generointialueet on koottu taulukkoon (5.2).

Taulukko 5.2. VOAG:n laskennalliseen hiukkaskokoon perustuvien mittausten onnistuneet generointialueet.

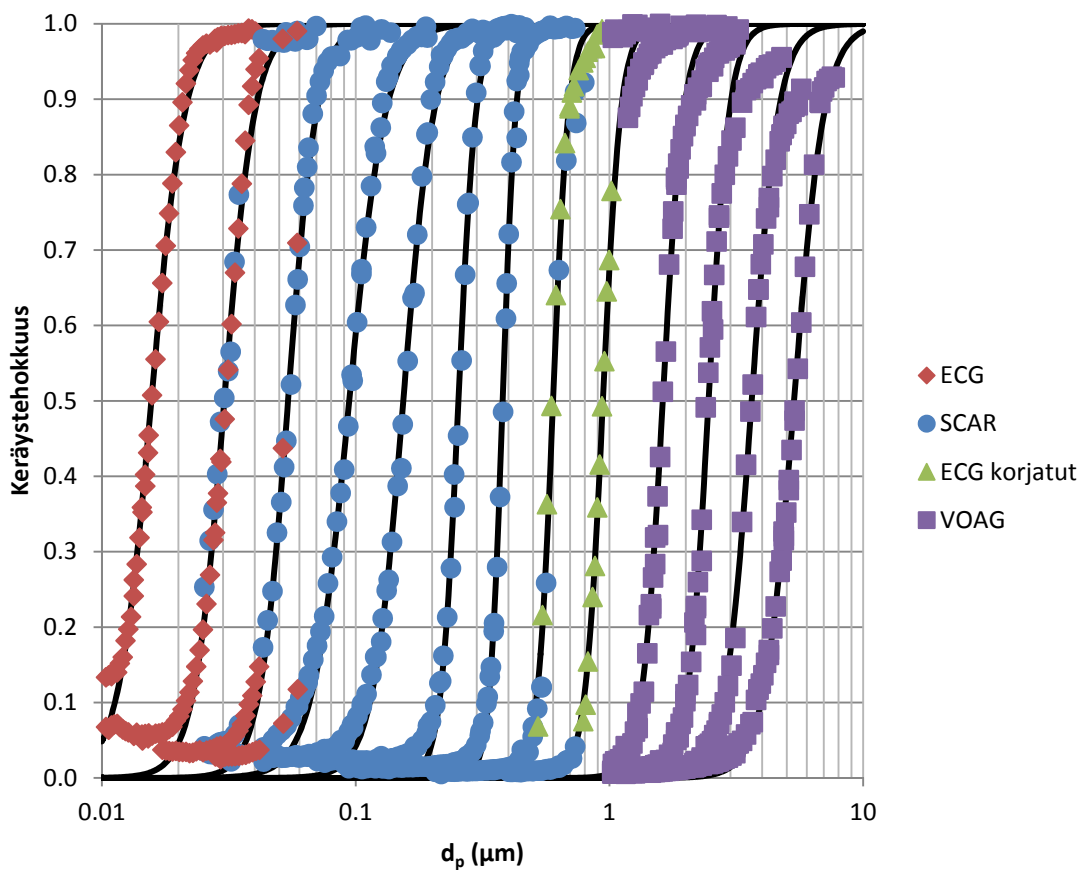
Aukon halkaisija (µm)	Nesteen syöttö- nopeus (ml / h)	Nestelinjaston paine (bar)	DOS / IPA -suhde	Generointialue (µm)
10	3	1,6	1 / 10 000	1,03 – 1,46
			1 / 5000	1,29 – 1,87
			1 / 2500	1,78 – 2,56
			1 / 1000	2,45 – 3,13
10	4	2,1	1 / 10 000	1,03 – 1,61
			1 / 2500	2,75 – 3,67
20	10	1,1	1 / 1000	3,78 – 4,87
			1 / 500	4,77 – 6,73
			1 / 166,67	6,77 – 9,71

Osoittautui, että VOAG:lla generoiduilla hiukkasilla oli useiden satojen alkeisvarauksien suuruinen positiivinen varaus vielä radioaktiivisen neutraloijan jälkeen. Tulos saatiin selville vertaamalla ELPI+:n impaktorille kerääntynyttä kokonaisvirtaa APS:n mittaamaan hiukkaspitoisuuteen, kun ELPI+:n koronavaraaja oli pois päältä. Vaikka impaktorin sähköinen kalibrointi onnistuisi valmiiksi varautuneilla hiukkasilla, on impaktori nyt kalibroitu vastaamaan sitä normaalia käyttötilannetta, että hiukkaset eivät ole näin suuresti varautuneita ja että ELPI+:n koronavaraaja on käytössä. Tällöin kalibrointi ottaa huomioon luotettavan kalibroinnin vaatimuksen 2., *tarpeellinen tieto ympäristöstä, jossa laitetta tullaan käyttämään* (Chen & John, 2001). Tästä syystä hiukkaset neutraloitiin haihdutuskammion lopuksi erillisellä negatiivisia ioneja synnyttävällä koronavaraajalla. Neutraloivan koronavaraajan jännitelähteellä (HCE 7-12500, Fug) synnytettiin koronalankaan 2,6 – 2,9 kV:n negatiivinen jännite riippuen siitä, kuinka paljon negatiivisia ioneja tuli tuottaa hiukkasten neutraloimiseksi. Hiukkasten neutraloituminen nähtiin reaaliajassa ELPI+:n mittaaman kokonaisvirran perusteella ja se tarkistettiin jokaisen mittauspisteen välillä kytkemällä ELPI+:n koronavaraaja pois päältä.

6 TULOSTEN KÄSITTELY

6.1 Impaktoriasteiden keräystehokkuudet

ELPI+:n alipaineimpaktorin kolmelletoista impaktoriasteelle mitatut katkaisukäyrät ovat kuvassa (6.1). Kuvaan on merkitty mitkä mittauspisteet on mitattu milläkin hiukkasten generointimenetelmällä. Mittauspisteet laskettiin yhtälön (3.1) mukaisesti sekä keräystehokkuuden sovitteet yhtälön (3.2) mukaisesti Matlab (MathWorks Inc.) 7.11.0 -version ohjelmalla Curve Fitting Toolbox 3.0.



Kuva 6.1. Mittauspisteet ja sovitteet taulukon (6.1) parametreilla.

Myös suurempia hiukkasia kuin kuvassa (6.1) näkyviä mittauspisteitä generointiin onnistuneesti, mutta näitä mittauspisteitä ei otettu mukaan tulosten laskentaan, sillä asteiden 11 ja 12 keräystehokkuuskäyrät alkoivat näin suurilla hiukkasilla laskea jyrkästi. Tämä johtui siitä, että impaktorin esikatkaus alkoi rajoittaa yli $8\mu\text{m}$ kokoisten hiukkasten pääsyä impaktoriin. Liian pienillä virran arvoilla ylimmän asteen keräämä virta hä-

viää laitteen kohinan taakse. Taulukkoon (6.1) on koottu mittausten perusteella määritetyt 50 %:n keräystehokkuutta vastaavat hiukkaskoot sekä niistä lasketut Stokesin lukujen neliöjuuret (yhtälö 3.3). Samassa taulukossa on myös vanhan ELPI:n impaktorin (208) kalibroidut kirjallisuusarvot (Marjamäki, 2003 sekä lisäasteelle Yli-Ojanperä et al. 2010a) vertailun toteuttamiseksi. Vertailu-ELPI:n impaktorin kalibrointi (Marjamäki, 2003) on tosin suoritettu 985,4 mbar paineessa, joten taulukossa (6.1) olevat arvot on muutettu vastaamaan 1013 mbar paineessa mitattuja arvoja. Sisäänottopaineen vaikutusta ja painemuunnoksen teoriaa on käsitellyt esimerkiksi Hering (1987), eikä niitä käsitellä tässä työssä. Todettakoon, että laskettujen tulosten perusteella painemuunnoksen vaikutus näissä olosuhteissa oli suurimmillaan 1,8 % asteella 1, joten mittalaitteen käytön kannalta eri paineessa mitatut kalibrointitulokset eivät ole merkittävin virhelähde. Tulosten laskennassa huomioon otetun ECG:llä tuotettujen hiukkasten monivarauskorjauksen algoritmi (yhtälö 4.16) suoritettiin aina kuudesta varautuneista hiukkasista asti. Lisäksi esimerkiksi kahdesti varautuneiden hiukkasten pitoisuudesta vähennettiin kyseiseen hiukkaskokoon vaikuttaneet aina neljästi varautuneiden hiukkasten pitoisuus.

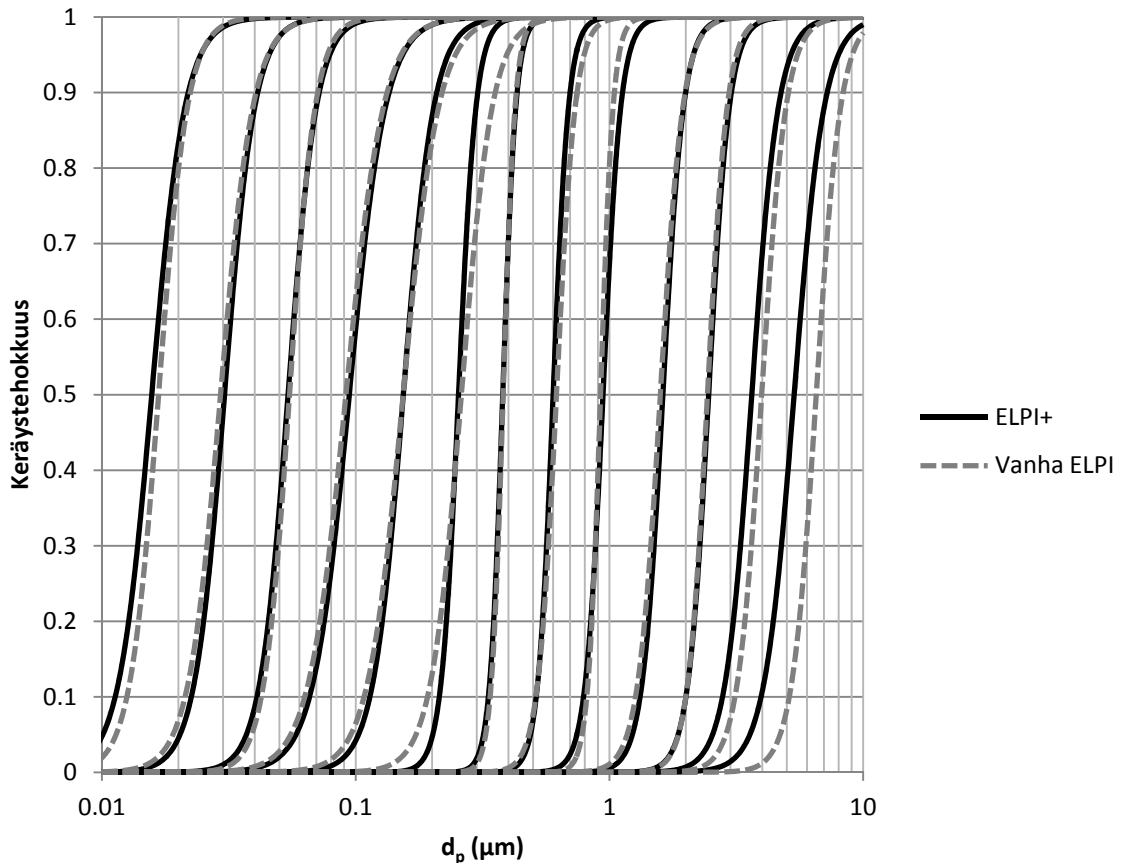
Taulukko 6.1. Impaktoriasteiden D_{50} – katkaisukohtat (μm), Stokesin 50 % keräystehokkuutta vastaavat luvut neliöjuuressa sekä käyrien jyrkkyystermit. Vertailuimpaktorin arvot ovat lähteistä Marjamäki (2003) sekä lisäasteelle Yli-Ojanperä et al. (2010a).

Aste	ELPI+ mitatut			Vertailu-ELPI (208)			Ero %		
	D_{50}	$\sqrt{Stk_{50}}$	s	D_{50}	$\sqrt{Stk_{50}}$	s	D_{50}	$\sqrt{Stk_{50}}$	s
0 (lisäaste)	0,016	0,426	3,32	0,017	0,460	3,82	-6,3	-7,4	-13,1
1	0,030	0,448	3,65	0,029	0,421	3,41	3,5	6,4	6,9
2	0,054	0,442	3,89	0,055	0,453	4,29	-1,3	-2,4	-9,3
3	0,094	0,447	3,05	0,092	0,439	2,94	3,1	1,8	3,5
4	0,154	0,440	3,62	0,154	0,448	3,10	0,2	-1,8	16,7
5	0,254	0,452	6,30	0,261	0,477	3,58	-2,6	-5,2	76,1
6	0,380	0,436	8,43	0,381	0,456	9,27	-0,4	-4,4	-9,1
7	0,600	0,424	7,16	0,618	0,450	5,87	-3,0	-5,8	21,9
8	0,943	0,426	6,21	0,922	0,445	8,77	2,3	-4,3	-29,2
9	1,62	0,451	5,32	1,59	0,461	4,88	2,3	-2,2	8,9
10	2,46	0,447	5,33	2,43	0,451	5,59	1,1	-0,9	-4,7
11	3,64	0,409	4,14	3,98	0,465	4,53	-8,6	-12,0	-8,6
12	5,34	0,374	3,66	6,53	0,483	4,50	-18,2	-22,6	-18,5

Tulokset noudattavat pääpiirteissään Marjamäen (2003) ja Yli-Ojanperän et al. (2010a) mittaamia tuloksia, mikä olikin odotettua uuden impaktorin suunnittelun tähdänneen samoihin katkaisukohtiin vanhan impaktorin kanssa. Mielenkiintoisimmat tulokset mitattiin ELPI+:n impaktorin kahdelle ylimmälle asteelle. Kalibroittujen tulosten perusteella osoittautui, että kyseiset asteet todella toimivat käytännössä erilailla kuin vanhan impaktorin, sillä niiden katkaisukohtat osoittautuivat selvästi alhaisemmaksi. Näiden asteiden kutistetulla tilavuudella pyrittiin ensi-sijaisesti pienentämään asteiden ylimääräis-

tä tilavuutta ja täten pienentämään pienhiukkashäviöitä, mutta käytännössä muutoksilla on ollut vaikutusta myös katkaisukohtiin.

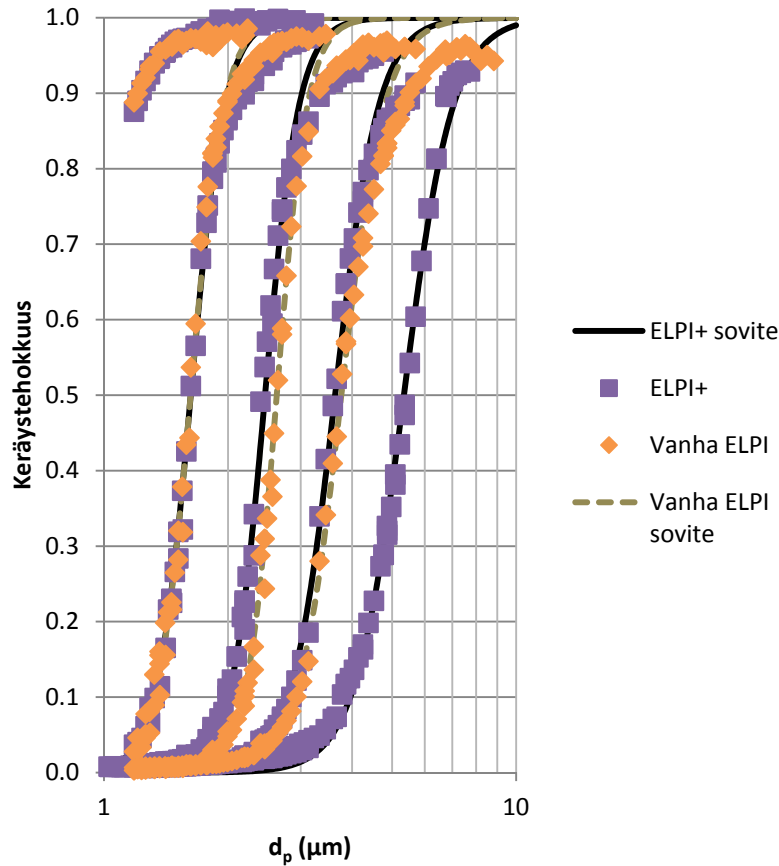
Tulosten perusteella osoittautui, että uuden impaktorin asteella 5, jossa tapahtuu ensimmäinen merkittävä paineen alenema normaalipaineeseen, keräystehokkuuden käyrä on selvästi jyrkempi kuin vanhan impaktorin. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että asteen toiminta on lähempänä ideaalisen impaktoriasteen toimintaa. Asteen toteutuksessa on kalibrointimittausten perusteella siis onnistuttu paremmin. Taulukon (6.1) parametrien mukaiset sovitteet yhtälön (3.2) mukaisesti on piirrettynä kuvaan (6.2), josta voidaan selvästi havaita edellä mainitut havainnot.



Kuva 6.2. ELPI+:n ja vanhan ELPI:n asteiden keräystehokkuuskäyrien sovitteet.

6.1.1 Vertailu vanhaan ELPI:in

VOAG:lla tehdyissä mittauksissa ELPI+:n rinnalla oli vanhan mallinen ELPI (impaktori 217), jotta VOAG:n toimintaa voitiin seurata myös tunnetun impaktorin avulla. Suodatinasteesta johtuen vanhan ELPI:n impaktorista oli poistettu ylin aste, joten mittaukslokset saatiin vanhan ELPI:n osalle vain kolmelle ylimmälle asteelle. Ionit keräävän ioniloukun jännite synnyttiin 9 V:n paristolla, kuten ELPI+:n tapauksessa, mutta hiukkaset varattiin ELPI:n omalla koronavaraajalla. Mitatut tulokset ja sovitteen (3.2) mukaiset parametrit ovat kuvassa (6.3).



Kuva 6.3. ELPI+:n ja vanhan ELPI:n (impaktori 217) keräystehokkuuskäyrät VOAG:lla generoiduilla hiukkasilla.

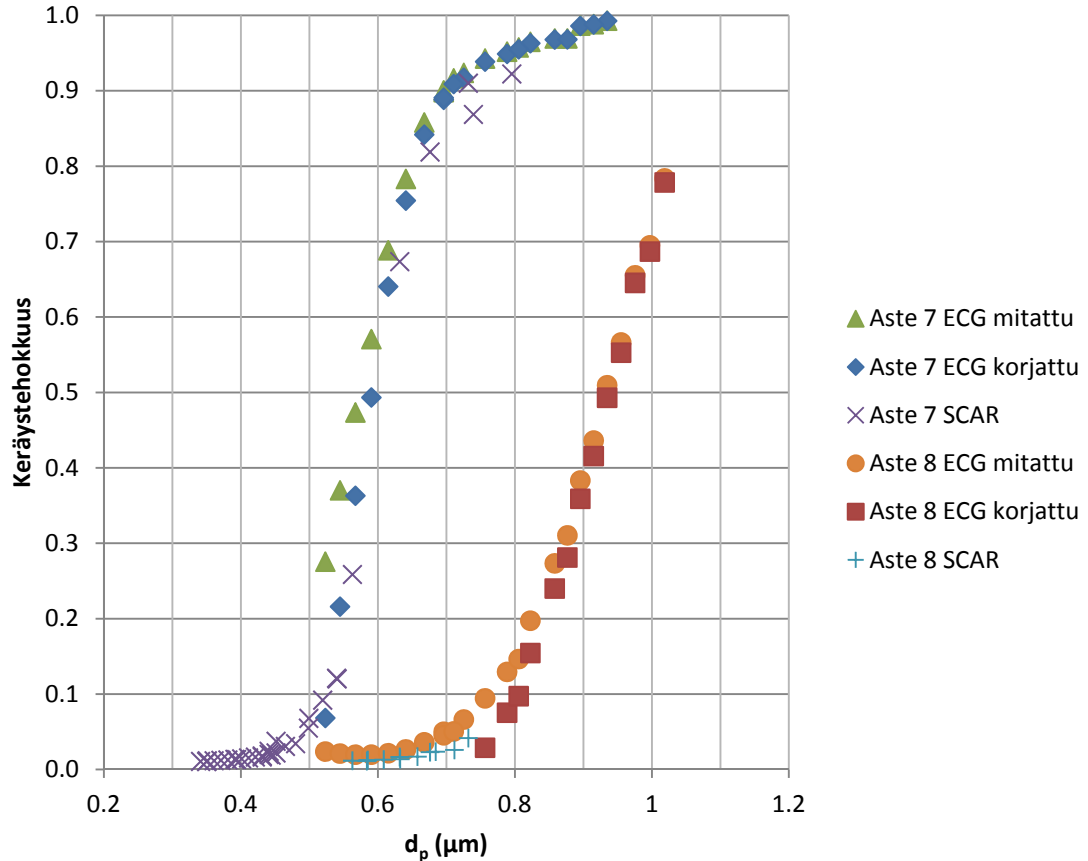
Taulukkoon (6.2) on koottu tulokset VOAG-mittauksissa rinnakkain olleelle ELPI:lle sekä vertailu-ELPI:n kirjallisuusarvot (Marjamäki, 2003). Osoittautui, että kaikki tulokset ovat hyvin lähellä toisiaan asteella 9. Asteella 10 rinnalla olleen ELPI:n (217) katkaisukohta oli muita arvoja suurempi, kun taas asteella 11 kummankin mitatun ELPI:n katkaisukohdat jäivät vertailu-ELPI:n arvoa pienemmäksi. Tuloksista nähdään kuinka kolmen samantyyppisen impaktorin katkaisukohdat voivat osoittautua kalibroinnissa erilaisiksi, vaikka niiden valmistus on tähännyt samoihin katkaisukohtiin. Uuden impaktorin kalibrointi tulee täten aina suorittaa monodispersiivisillä hiukkasilla, jos impaktorin valmistusmenetelmissä on tapahtunut muutoksia. Impaktorien 217 ja 208 valmistuksessa on tiedettävästi käytetty erilaisia menetelmiä erityisesti asteiden suuttimien porauksessa.

Taulukko 6.2. Mittauksissa rinnakkain olleiden ELPI:en vertailu.

Aste	ELPI+ mitatut		ELPI (217) mitatut		Vertailu-ELPI (208)	
	D_{50} (μm)	s	D_{50} (μm)	s	D_{50} (μm)	s
9	1,62	5,32	1,62	5,44	1,59	4,88
10	2,46	5,33	2,63	5,91	2,43	5,59
11	3,64	4,14	3,77	4,19	3,98	4,53

6.1.2 Monivarauskorjatut tulokset

SCAR:n ja VOAG:n väliin jäävä 0,8 – 1,2 μm hiukkaskokoalue generoitiin ECG:llä. Kuvassa (6.4) on asteiden 7 ja 8 mittauspisteet ilman monivarauskorjausta, monivarauskorjauksen kanssa (yhtälö 4.16) sekä SCAR:lla tuotetut yhdesti varautuneet hiukkaset.



Kuva 6.4. Monivarauskorjauksen vaikutus mittaustuloksiin lineaarisella kokoakselilla.

Kuvasta (6.4) nähdään, että ilman monivarauskorjausta ECG:llä ja SCAR:lla tuotetut mittauspisteet eivät osuisi samalle keräystehokkuuden käyrälle asteella 7. 50 %:n keräystehokkuutta vastaava hiukkaskoko olisi tällöin ilman monivarauskorjausta 0,567 μm ja asteelle 8 vastaavasti 0,928 μm . Suhteelliseksi virheeksi tulisi tällöin korjattuihin tuloksiin nähden vastaavasti -5,4 % ja -1,6 %.

Taulukko 6.3. Monivarauskorjatut tulokset.

Aste	Mitattu D_{50} (μm)	Korjattu D_{50} (μm)	Ero %
7	0,567	0,600	-5,4
8	0,928	0,943	-1,6

Monivarauskorjatut tulokset sopivat SCAR:n kanssa hyvin yhteen asteen 7 keräystehokkuuden käyrän suoralta osuudelta, mutta käyrän alapäässä korjauksen vaikutus pudotti keräystehokkuuden negatiiviseksi, kun taas yläpäässä korjauksella ei ollut suurta

merkitystä mittauspisteisiin. Monivarauskorjauksen vaikutus ja täten suhteellinen virhe pienenee mitä isommista hiukkasista on kyse. Tulos selittyy sillä, että esimerkiksi halkaisijaltaan yhden mikrometrin kokoista hiukkasta vastaavan kahdesti varautuneen hiukkasen halkaisija on noin kaksi kertaa suurempi (yhtälö 4.5). Käytetyn polydispersiivisen jakauman pitoisuus laskee tällöin lähes sadasosaan, eikä useasti varautuneista hiukkasista muodostu suurta vaikutusta tuloksiin.

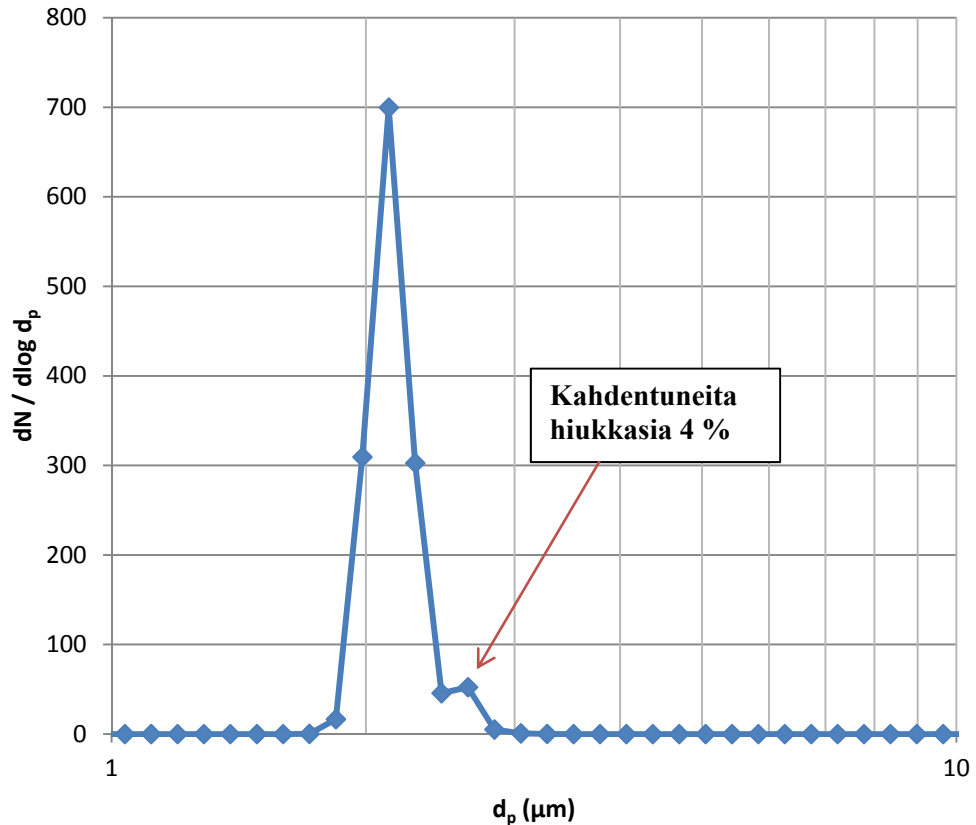
6.1.3 Sähköisen luokittelun virhearvio

Yhtälön (4.10) perusteella DMA:n antaman hiukkaskoon virhearvioksi tulisi maksimissaan 4,5 %. PSL-hiukkasilla tehdyn kalibroinnin perusteella virheenä voidaan kuitenkin pitää 5,4 %:n arvoa. Jos oletetaan mittausjärjestelyn häviöiden linjaston seinille olevan häviävän pieniä, ei ECG:llä tehdyissä mittauksissa ole alimmilla asteilla muita virhelähteitä. Asteille 7 ja 8 tehdyissä monivarauskorjauksissa virheen suuruutta on vaikea arvioida, sillä virheen suuruus johtuu enimmäkseen Boltzmannin varausjakauman tarkkuudesta, jolle ei ole olemassa yksiselitteistä arviota eikä yleisesti hyväksyttyä käytäntöä. Raportoitujen ongelmien vuoksi (Hoppel & Frick 1990, Uin & Tamm 2008, Schmid 2011) ei voida sanoa, kuinka tarkka monivarauskorjaus ylipäätään on. Asteelle 8 oletetaan täten sama sähköisestä luokittelusta johtuva virhe kuin sitä alemmille asteille, sillä keräystehokkuuskäyrien tulokset olivat yhtenevät asteella 7.

SCAR:lla generoiduissa hiukkasissa neutraaleilla hiukkasilla ei ole vaikutusta mittaustuloksiin, kun ELPI+:n kalibrointi tapahtuu sähköisesti. Högström & Yli-Ojanperä et al. (2011) mukaan enemmän kuin kertaalleen varautuneiden hiukkasten pitoisuus oli enintään 0,5 %, jolloin niiden vaikutus katkaisukohtiin olisi huonoimmassakin tapauksessa yhtälön (4.16) mukaisesti alle 0,8 %. SCAR:n ulostulosta saatavien hiukkasten kokojakauman ollessa hyvin kapea, useasti varautuneilla hiukkasilla on sama liikkuvuus kuin halutun kokoisilla hiukkasilla, mutta suurempi sähköinen liikkuvuus. Tällöin kahdesti tai useammin varautuneet hiukkaset eivät läpäise SCAR:n jälkeistä toista DMA:ta (kuva 5.2) ja impaktorille kertyvät hiukkaset ovat käytännössä kokonaan yhdesti varautuneita. Täten asteiden 0 – 8 mittauksien virhearvio muodostuu yksinään DMA:lle PSL-hiukkasilla mitatusta 5,4 % virheestä.

6.1.4 VOAG:lla tuotettujen hiukkasten virhearvio

VOAG:n toiminta varmistettiin APS:n muodostaman lukumääräjakauman perusteella. Tulosten laskennasta hylättiin VOAG:lla generoidut hiukkaset, joiden APS:n mukaisessa lukumääräjakaumassa oli havaittavissa kahden hiukkasen agglomeroituneita suurempia hiukkasia yli 5 %. Lisäksi jokaiselle 2 – 5 % agglomeroituja hiukkasia sisältävälle mittauspisteelle tehtiin tarkistus ja korjauslasku yhtälöllä (4.16), jossa i oli nyt ELPI+:n varaajan luovuttama varaus hiukkaselle, kun primäärikoosta vähennettiin kahdentuneiden hiukkasten vaikutus keräystehokkuuden arvoihin.



Kuva 6.5. Esimerkki VOAG:lla generoiduista hiukkasista APS:llä mitattuna, kun laskennallinen hiukkaskoko oli 2,40 μm .

Kuvassa (6.5) on esimerkki VOAG:lla generoiduista hiukkasista, joiden laskennallinen primäärikoko on 2,40 μm ja agglomeroituneen kahden hiukkasen laskennallinen koko 3,02 μm . Laskennallisten hiukkaskokojen ja kuvan (6.5) mukaisten piikkien ero on esimerkki siitä, kuin APS ei sovellu kokostandardiksi. Lukumääräjakauman perusteella kahdentuneita hiukkasia on 4 % kyseisessä näytteessä. Korjattujen tulosten perusteella todettiin, ettei tarkistetuilla 2 - 5 % agglomeroituneita hiukkasia sisältävillä mittauspisteillä ollut merkittävää vaikutusta lopullisiin tuloksiin, sillä korjattuja mittauspisteitä ei ollut lukumäärällisesti montaa, eivätkä ne osuneet keräystehokkuuden osuuksille 0,2 – 0,8. Annetut tulokset kuvassa ja taulukossa (6.1) sisältävät VOAG:lla generoidut kahdentuneet hiukkaset, jos niiden osuus oli alle 5 %.

VOAG:n virhearvio määräytyy mitattavien suureiden mittaustarkkuudesta. Käytettyjen mittapullojen virhe on valmistajan (Schott Duran) mukaan 0,1 %. Mittapipetin (VE10000, VWR Signature) virhe on tuotteen mukana toimitetun kalibrointitodistuksen mukaan enimmillään 1,6 %. Nesteen syöttönopeuteen vaikuttavan ruiskun tilavuuden virhe on valmistajan mukaan 1,0 %. Nestesyötön tarkkuus varmistettiin syöttämällä tiivistettyyn 50 ml:n mittapullon ruiskupumpulla 50 ml tislattua vettä. Osoittautui, että nestesyöttö on käytetyllä järjestelyllä yhtä tarkka kuin mittapullon lukematarkkuus, joten nestesyötön virheenä voidaan pitää mittapullon virhettä 0,1 %.

Käytettävä taajuus mitattiin 1 Hertzin tarkkuudella. Lisäksi käytetyn oskilloskoopin avulla todettiin, että taajuus pystyttiin ilmoittamaan niin tarkasti, että laskurin mahdollisella virheellä ei olisi käytännössä vaikutusta hiukkaskokoon. Työssä käytetyn VOAG:n virhe johtuu täten lähes yksinomaan liuosten valmistuksessa käytetyn mittapipetin virheestä ollen 1,6 %. Virhe on täten 0,4 % pienempi mitä Berglund & Liu (1973) ovat laitteen alkuperäisessä artikkelissa raportoineet.

6.2 Tulosten johtopäätökset ja jatkotoimenpiteet

ELPI+:n kaskadi-impaktorin kalibrintimittausten mukaiset katkaisukohtat ja Stokesin lukujen neliöjuuret on koottu taulukkoon (6.4) yhdessä edellisessä luvussa kuvattujen virhearvioiden kanssa.

Taulukko 6.4. Impaktoriasteiden D_{50} – katkaisukohtat sekä vastaavat Stokesin lukujen neliöjuuret virhearvioineen.

Aste	ELPI+ mitatut		Virhearviot	
	D_{50} (μm)	$vStk_{50}$	ΔD_{50} (μm)	ΔStk_{50}
0 (lisäaste)	0,016	0,426	$\pm 0,001$	$\pm 0,022$
1	0,030	0,448	$\pm 0,002$	$\pm 0,023$
2	0,054	0,442	$\pm 0,003$	$\pm 0,024$
3	0,094	0,447	$\pm 0,005$	$\pm 0,024$
4	0,154	0,440	$\pm 0,008$	$\pm 0,024$
5	0,254	0,452	$\pm 0,014$	$\pm 0,024$
6	0,380	0,436	$\pm 0,021$	$\pm 0,024$
7	0,600	0,424	$\pm 0,033$	$\pm 0,023$
8	0,943	0,426	$\pm 0,051$	$\pm 0,023$
9	1,62	0,451	$\pm 0,03$	$\pm 0,007$
10	2,46	0,447	$\pm 0,04$	$\pm 0,007$
11	3,64	0,409	$\pm 0,06$	$\pm 0,007$
12	5,34	0,374	$\pm 0,09$	$\pm 0,006$

Kuvasta (6.1) nähdään, mikä monodispersiivisten hiukkasten generointimenetelmä toimi onnistuneesti milläkin kokoalueella. ECG:llä muodostetut nestemäiset DOS-hiukkaset sopivat hyvin ultrapienien hiukkasten keräystehokkuuden mittaamiseen, sillä tällä kokoalueella hiukkasten monivarautumisen todennäköisyys on häviävän pieni. SCAR:lla tuotetut suolahiukkaset kokoalueella 10 – 24 nm ovat kiinteitä, eikä niillä saatu mitattua alimpana olevan lisäasteen keräystehokkuutta luotettavasti. Tulos johtuu todennäköisesti suolahiukkasten pomppauksesta impaktion jälkeen (Cheng & Yeh, 1979), vaikka tuloksissa otettiin huomioon suolan tiheys aerodynaamisen koon laskennassa. Asteilla 1 ja 2 ECG:n ja SCAR:n mittauspisteet sopivat hyvin samalle sovitteelle,

joten kummankin menetelmän voidaan todeta olevan luotettava ultrapienien hiukkasten kokoalueella 25 – 70 nm.

SCAR:lla kalibroitiin lisäastetta lukuun ottamatta kaikki impaktoriasteet, joille hiukkasten pitoisuus oli riittävä. SCAR:lla onnistuttiin saamaan riittävä pitoisuus DMA:n läpi 840 nm kokoisiin hiukkasiin asti, vaikka teoriassa DMA:n ulostulosta pitäisi olla mahdollista saada lähes yhden mikrometrin kokoisia hiukkasia. Täten saadulla hiukkaskokoalueella 25 – 840 nm onnistuttiin kalibroimaan impaktoriasteet 1 – 7. SCAR:n hiukkasten ollessa luotettavissa määrin yhdesti varautuneita, voidaan niillä mitattuja keräystehokkuuden käyriä pitää luotettavina.

ECG:llä tuotettiin hiukkasia myös 0,52 μm :sta alkaen siten, että mitattuja tuloksia pystyttiin ensimmäistä kertaa vertaamaan SCAR:lla tuotettujen hiukkasten mittaustulosten kanssa. ECG:llä tuotettujen hiukkasten suurin DMA:lla luokiteltu koko oli 1,02 μm , jolloin menetelmällä vielä saatiin luotettava pitoisuus. Keräystehokkuuden laskemiseksi käytettiin yhtälön (4.16) mukaista monivarauskorjausta, jotta useasti varautuneiden hiukkasten vaikutus mittauspisteisiin saataisiin minimoitua. ECG:llä generoitujen monivarauskorjattujen hiukkasten perusteella muodostettiin asteen 8 keräystehokkuuden käyrä ja määritettiin 50 %:n keräystehokkuutta vastaava hiukkaskoko.

VOAG:lla tuotettiin keräystehokkuuskäyrien laskemiseksi hiukkasia, joiden halkaisija oli 1,18 – 7,72 μm . Hiukkastuottoa ei saatu toimimaan tasaisesti tämän alueen alapuolella, sillä nestesyöttö ei toiminut halkaisijaltaan 5 μm :n levyisellä aukolla, jolla olisi teoriassa ollut mahdollista generoida alle 1 μm :n kokoisia hiukkasia. Myös suurempia hiukkasia generoitiin onnistuneesti aina 9,71 μm :iin asti, mutta yli 7,72 μm :n mittauspisteitä ei otettu mukaan tulosten laskentaan, sillä tämän jälkeen keräystehokkuuden mittapisteet alkoivat jyrkästi laskea alaspäin, mikä olisi haitannut s-käyrien soveltamista mittausdataan.

Työssä käytettyjen monodispersiivisten hiukkasten generointimenetelmien ominaisuuksia on koottu taulukkoon (6.5).

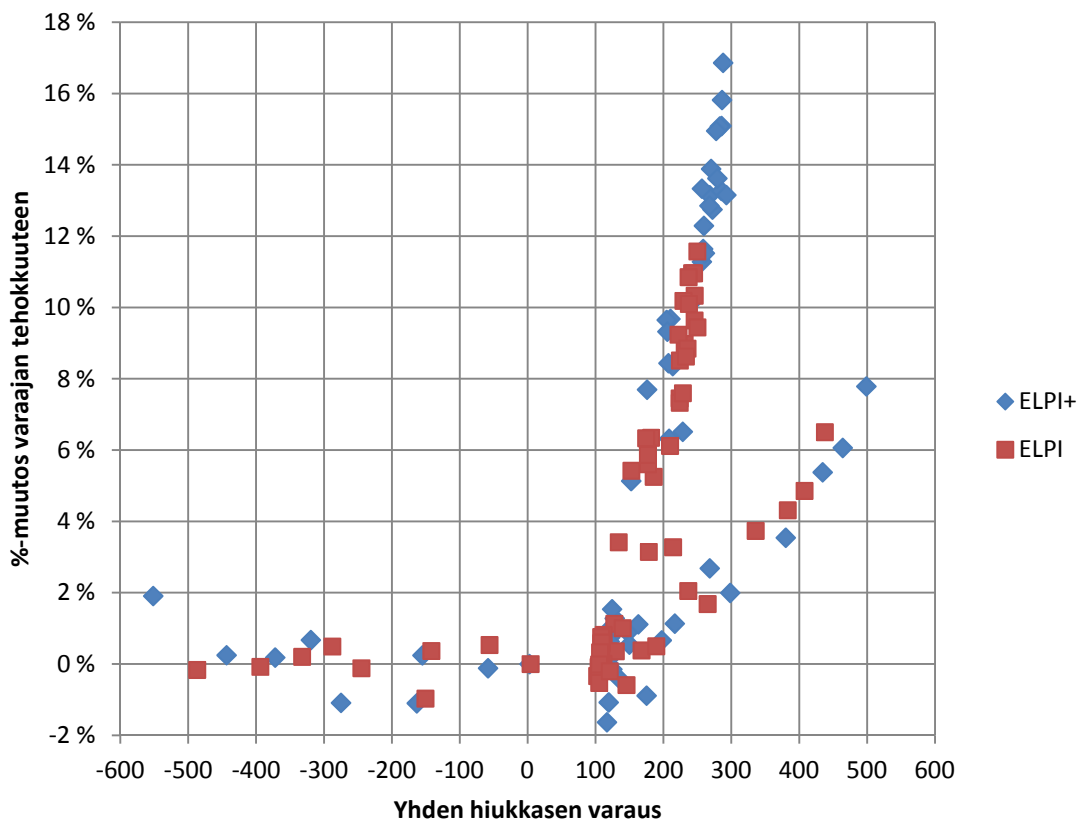
Taulukko 6.5. Työssä käytetyt hiukkasten generointimenetelmät.

	ECG	SCAR	VOAG
Hiukkaskoko- alue (μm)	0,01 – 1	0,01 - 1	1 - 10
Hiukkasten olomuoto	Kiinteitä tai nestemäisiä	Kiinteitä 10 – 24 nm, > 24 nm kiinteä ydin + DOS	Kiinteitä tai nestemäisiä
Yhdenkokoi- set hiukkaset	Sähköinen luokittelu leveästä polydispersiivisestä jakaumasta	Sähköinen luokittelu kapeasta polydispersiivisestä jakaumasta	Nestepatsaan katko- minen yhdistettynä liuottimen haihduttamiseen
Toimenpiteet	Pisaroiden pirskotus, sopivan jakauman etsiminen käyttöpa- rametriin avulla, luokittelu DMA:lla	Pisaroiden pirskotus, putkiuunin lämmitys 1 h, luokittelu DMA:lla, putkiuunin jäähdytys 1,5 h	Liuosten valmistami- nen, käyttöparametri- en etsiminen, APS mittaamaan monodis- persiivisyyttä
Hyödyt	Yksinkertainen ja nopea menetelmä	Yhdesti varautuneet hiukkaset, monodis- persiivisyys	Nopeahko menetelmä, hiukkasten monodispersiivisyys
Haasteet	Sähköisen luokittelun seurauksena suuret hiukkaset eivät monodispersiivisiä	Generoitava hiukkas- kokoalue riippuu DMA:n putken pituudesta	Satelliittihiukkaset, aukon tukkeutuminen, hiukkasten suuri posi- tiivinen varaus
Suurimmat virhelähteet	DMA:n läpäisyfunktio, moni- varautuminen	DMA:n läpäisyfunktio	Liuottimen ja liuotet- tavan aineen tilavuus- suhteen tarkkuus

6.3 ELPI+ koronavaraajan varaustehokkuudesta

ELPI+:n impaktorin kalibroinnin ohella kalibroitiin myös uuden koronavaraajan varaustehokkuus eli varaajan kyky varata hiukkasia (liitteet 1. ja 2.). Hiukkasten aikaansaama virta impaktoriasteilla on suoraan verrannollinen hiukkasten lukumäärään, tilavuusvirtaan sekä yhden hiukkasen koronavaraajassa saamaan keskimääräiseen varaukseen. Yhden hiukkasen saama keskimääräinen varaus riippuu sen koosta sekä viipymäajasta varaajassa. Täten tietyn kokoiselle hiukkaselle voidaan määrittellä varautumisaste, joka on yhden hiukkasen keskimääräisen varauksen n ja läpäisyn P tulo. Läpäisy kuvaa varaajaan tulleiden ja sieltä pois päässeiden hiukkasten suhdetta. Varautumisaste pitää täten sisällään hiukkasten varautumisen todennäköisyyden. Varaajan kalibroinnin teoria, mittaussjärjestelyt sekä tulosten laskenta käsitellään lyhyesti työn liitteissä kalibrointitulosten ohella.

Mitatun varaajan tehokkuuskäyrän avulla testattiin vielä miten VOAG:lla generoitujen hiukkasten alkuperäinen varaus vaikuttaa ELPI:en koronavaraajan toimintaan. Hiukkasten muodostamaa kokonaisvirtaa mitattiin, kun hiukkasia ei ollut neutraloitu ollenkaan tai niitä neutraloitiin ylimääräisen negatiivisen koronavaraajan avulla joko osittain, kokonaan tai niiden varaus muutettiin negatiiviseksi. Kun ELPI:en mittaama kokonaisvirtaa verrattiin APS:n mittaaman hiukkaspitoisuuden perusteella muodostuvaan kokonaisvirtaan, saatiin selville, että ELPI:en koronavaraajan toiminta ei ole riippuvainen hiukkasten mahdollisesta negatiivisesta varauksesta. Sen sijaan yli sadan positiivisen alkeisvarauksen omaavat hiukkaset vaikuttivat koronavaraajan toimintaan kuvan (6.6) mukaisesti, kun hiukkaskoko oli $3,2 \mu\text{m}$. Tulos tulee jatkossa ottaa huomioon mitattaessa tarpeeksi positiivisesti varautuneita hiukkasia ELPI:llä.



Kuva 6.6. Hiukkasan varauksen vaikutus ELPI:ien koronavaraajien toimintaan, kun hiukkaskoko on $3,2 \mu\text{m}$.

7 YHTEENVETO

Uuden markkinoille saapuneen Dekati Oy:n valmistaman sähköisen alipaineimpaktorin ELPI+:n kaskadi-impaktori kalibroitiin onnistuneesti. Kalibroinnin avulla saatuja tuloksia tulisi seuraavaksi testata vertailemalla vanhan ELPI:n ja ELPI+:n avulla mitattuja testijakaumia. Tällöin selviäisi, mittaavatko laitteet niihin syötettyä hiukkasjakautamaa samalla lailla. Vertailussa voitaisiin hyödyntää myös muita lukumääräjakaumia mitattavia laitteita, kuten SMPS ja APS.

Uusi impaktori on pyritty valmistamaan samojen dimensioiden mukaan kuin vanhan ELPI:n impaktori, mihin myös mitatut tulokset viittaavat. Määritetyt impaktoriasteiden katkaisukohtat ovat hyvin lähellä vanhan impaktorin arvoja, ainoastaan kahden ylimmän impaktoriasteen keräystehokkuuden arvot olivat pienemmät kuin vanhan impaktorin. Näille asteille generoidut hiukkaset olivat värähtelevään auksoon perustuvalla aerosoligeneraattorilla (VOAG) valmistettuja nestemäisiä DOS-hiukkasia, joiden laskennallista kokoa laitteen teorian pohjalta on pidetty tarkempaan kuin mikään mittalaite pystyy ilmoittamaan. Lisäksi hiukkasia varten valmistetut liuokset ovat sitä vähemmän alttiita epäpuhtauksilla, mitä suurempia DOS:n pitoisuuksia käytetään. Tulosten mukaan uuden impaktorin ylimmät asteet todella keräävät hiukkasia erilailla, kuin vanhan impaktorin vastaavat asteet. Tulos selittyy sillä, että impaktorin suunnitteluvaiheessa juuri kahden ylimmän asteen viipymäaika ja täten pienhiukkasten häviöitä pyrittiin pienentämään rakentamalla asteet pienempään tilavuuteen. Vaikka lähtökohtaisesti impaktorin katkaisukohta pyrittiin säilyttämään samassa kuin vanhassa impaktorissa, osoittautuu kalibrointitulosten pohjalta, että asteiden keräystehokkuudet käyttäytyvät käytännössä erilailla.

Kalibrointia varten tarvittavat monodispersiiviset hiukkaset on luotettavaa generoida haihdutus-tiivistysgeneraattorilla (ECG) vain alle 100 nm:n hiukkaskokoalueella, jolloin hiukkasten sähköinen luokittelu polydispersiivisestä jakaumasta ei tuota useasti varautuneita hiukkasia. Kerran varattujen hiukkasten tuottamiseen perustuva hiukkaspitoisuuden referenssi (SCAR) eliminoi useasti varautuneiden hiukkasten ongelman, joten SCAR:ia tulisi käyttää impaktorin kalibroinnissa mahdollisimman laajalla hiukkaskokoalueella. Impaktori onnistuttiin kalibroimaan SCAR:lla hiukkaskokoalueella 25 – 840 nm, joten impaktorin alin aste, jonka katkaisukohdaksi mitattiin 15,7 nm, tulee edelleen kalibroida ECG:llä.

Jatkossa SCAR:lla tulisi generoida suurempia hiukkasia kuin tämän työn mittauksissa onnistuttiin DMA:n ulostulosta saamaan. Hiukkasten kasvattamiseen kondensaatiolla ei teoriassa ole estettä, ja Uin et al. (2009) raportoivat generoineen menetelmällä halkaisijaltaan jopa 3 µm hiukkasia. Suurempia hiukkaskokoja varten tulisi rakentaa pi-

demmän sylinterin omaava DMA, jotta sähköinen luokittelu voidaan tehdä yli yhden mikrometrin hiukkasille. Mittauksissa käytetyn DMA:n suorituskyky oli jo nyt virheettiimpää 2 lpm virtausten säädöillä. Jos tavoitteissa onnistutaan, olisi mielenkiintoista päästä vertailemaan kahden täysin erilaisen generointimenetelmän tuottamia tuloksia keskenään esimerkiksi SMPS:llä mitatun jakauman muodossa sekä impaktorin kalibroinnissa - kuinka yhteneviä tuloksia heterogeeninen nukleaatio yhdistettynä sähköiseen luokitteluun antaa mekaanisella värähtelyllä katkotun nestepatsaan kanssa, kun jatkoselvityksenä on pyrkimys generoida VOAG:lla alle yhden mikrometrin kokoisia hiukkasia. Tätä varten selvitetään VOAG:n käyttömahdollisuuksia 5 µm:n aukolla, mitä varten laitteiston nestelinjastoa olla rakentamassa kestävämpiä suurempia paineita.

VOAG:n monodispersiivisten hiukkasten generointimenetelmällä onnistuttiin kalibroimaan impaktori hiukkaskokoalueella 1,18 µm – 7,72 µm, joten 0,84 – 1,18 µm hiukkaskokoalueella jouduttiin käyttämään ECG:tä. Näin suurilla hiukkasilla on sähköisessä luokittelussa tehtävän neutraloinnin kautta hiukkasten monivarautumisen jo hyvin todennäköistä, joten tuloksiin jouduttiin soveltamaan korjausalgoritmia. Tulokseksi saatiin hiukkaskokoalueella 0,52 – 1,02 µm yhtenevä katkaisukäyrä impaktoriasteelle 7, minkä perusteella voitiin määrittää asteen 8 katkaisukäyrä ja 50 %:n keräystehokkuuden arvo hyödyntäen monivarauskorjausta.

Jatkossa impaktorin kalibroinnin mittaukset tulisi pyrkiä toteuttamaan luotettavasti ilman monivarauskorjattuja tuloksia lisäasteelle sekä asteille 1 ja 2 ECG:llä, asteille 1 – 10 SCAR:lla sekä asteille 7 – 12 VOAG:lla. Jos hiukkasia joudutaan generoimaan yli 100 nm hiukkaskokoalueella luokittelemalla ne polydispersiivisestä hiukkasjakaumasta sähköisesti DMA:lla, monivarauskorjauksen käyttäminen edellyttää DMA:n neutraloiljalta tunnetun varausjakauman muodostamista. Koska neutraloilijan muodostamaa varausjakaumaa ei voida täysin ennustaa, tulisi jatkotutkimuksena selvittää ennen monivarauskorjauksen käyttöä, millaisella bipolaarisella varausjakaumalla polydispersiivinen hiukkasjakauma tuottaisi täysin yhtenevät tulokset SCAR:n muodostamien tulosten kanssa, kun tuloksiin sovelletaan monivarauskorjausta ja DMA:ssa olisi käytössä tunnetun katkaisukohdan omaava esi-impaktori. On olemassa myös mahdollisuus yhdistää hiukkasten massan ja varauksen suhdetta mittaava APM (Aerosol Particle Mass Analyzer, Ehara et al. 1996) hiukkasten koon ja varauksen suhdetta mittaavaan DMA:han. Menetelmää voisi tutkia mahdollisuutena erotella DMA:n ulostulosta saadut yhdesti varautuneet hiukkaset useasti varautuneista hiukkasista niiden massan perusteella.

VOAG:n hiukkasten suurten positiivisten varausten neutraloimiseksi tulisi harkita tehokkaampaa radioaktiivista lähdettä, jolloin hiukkasia ei tarvitsisi neutraloida erikseen negatiivisia ioneja synnyttävällä koronavaraajalla. Mittausjärjestely tulisi pyrkiä rakentamaan mahdollisimman yksinkertaiseksi, sillä koronavaraajassa tapahtuu aina hiukcashäviöitä. Lisäksi koronavaraajan käyttö hidastaa kalibrointimittausta, sillä hiukkasten neutraloituminen tuli jokaisen hiukkaskoon kohdalla tarkistaa erikseen. Vaihtoehtoisesti olisi mahdollista tutkia Kimoto et al. (2009) hiljattain kehittämän sekoitustyypin bipolaarisen koronavaraajan mahdollisuuksia hiukkasten neutralointiin VOAG:n haihdutusammiossa.

LÄHTEET

- Agarwal, J. K. & Fingerson, L. M. (1979) Real-time Aerodynamic Particle Size Measurement with a Laser Velocimeter. *TSI Quarterly*, V(1).
- Agarwal, J. K., & Sem, G. J. (1980) Continuous Flow, Single-particle Counting Condensation Nucleus Counter. *J. Aerosol Sci.* **11**, 343-357.
- Aitken, J. (1888) On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. *Transactions of Royal Society of Edinburgh XXXV & Nature XXXVII*.
- Allen, M. D. & Raabe, O. G. (1982) Re-evaluation of Millikan's Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air. *J. Aerosol Sci.* **13**, 537-547.
- Allen, M. D. & Raabe, O. G. (1985) Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus. *Aerosol. Sci. Tech.* **4**, 269-286.
- Baron, P. A. (1986) Calibration and Use of the Aerodynamic Particle Sizer (APS 3300). *Aerosol Sci. Tech.* **5**, 55-67.
- Baron, P. A. & Willeke, K. (2001) Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Application. *John Wiley & Sons Inc., New York*, 2. painos.
- Bartley, D. L., Martinez, A. B., Baron, P. A., Secker, D. R. & Hirst, E. (2000) Droplet Distortion in Accelerating Flow. *J. Aerosol Sci.* **31**, 1447-1460.
- Berglund, R. N. & Liu, B. Y. H. (1973) Generation of Monodisperse Aerosol Standards. *Environ. Sci. Tech.* **7**, 147-153.
- Berner, A., Lürzer, C. H., Pohl, L., Preining, O. & Wagner, P. (1979) The Size Distribution of the Urban Aerosol in Vienna. *Sci. Total Environ.* **13**, 245-261.
- Biswas, P. & Flagan, R. C. (1984) High-velocity Inertial Impactors. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 611-616.
- Bottiger, J. R., Deluca, P. J., Stuebing, E. W. & Vanreenaen, D. R. (1998) An Ink Jet Aerosol Generator. *J. Aerosol Sci.* **29**, suppl. 1, 965-966.

Cheng, Y.-S. & Denee, P. B. (1981) Physical Properties of Electrical Mobility Classified Aerosols. *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 284-293.

Cheng, Y.-S. & Yeh, H.-C. (1979) Particle Bounce in Cascade Impactors. *Environ. Sci. Tech.* **13**, 1392-1396.

Collison, W. E. (1935) Inhalation Therapy Technique. *William Heinemann Medical Books Ltd., Lontoo.*

Cunningham, E. (1910) On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles Through Fluid Medium. *Proc. Roy. Soc. London* **83**, 357-365.

Davies, C. N. (1978) Evaporation of Airborne Particles *teoksessa* Fundamentals of Aerosol Science, 1st Edition. (Toim. Shaw, D. T.) *John Wiley & Sons Inc., New York, USA.*

DeFord, H. S., Clark, M. L. & Moss, O. R. (1981) A Stabilized Aerosol Generator. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **42**, 602-604.

Dockery, W. D., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Martha, E. F., Ferris, B. G., Spenzler, F. E. (1993) An Association Between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *N. Engl. J. Med.* **329**, 1753-1759.

Dzubay, T. G. & Hasan, H. (1990) Fitting Multimodal Lognormal Size Distributions to Cascade Impactor Data. *Aerosol Sci. Tech.* **13**, 144-150.

Ehara, K., Hagwood, C. & Coakley, K. J. (1996) Novel Method to Classify Aerosol Particles According to Their Mass-to-charge Ratio—Aerosol Particle Mass Analyser. *J. Aerosol Sci.* **27**, 217-234.

Flagan, R. C. (1982) Compressible Fow Inertial Impactors. *J. Colloid & Interface Sci.* **87**, 291–299.

Flagan, R. C. (2001) Electrical Techniques *teoksessa* Aerosol Measuremet: Principles, techniques, and Applications, 2nd Edition. (Toim. Baron, P. A. & Willeke, K.) *John Wiley & Sons Inc., New York, USA.*

http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1080&VerticalID=0

Fuchs, N.A. (1963) On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in Bipolar Ionic Atmosphere. *Geophys. Pura Appl.* **56**, 185-193.

- Fuchs, N. A. (1964) *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press, New York, USA.
- Griffiths, W. D., Iles, P. J. & Vaughan, N. P. (1986) The Behaviour of Liquid Droplet Aerosols in an APS 3300. *J. Aerosol Sci.* **17**, 921-930.
- Gunn, R. (1956) The Ratio of the Positive and Negative Light Ion Conductivities Within a Neutral Aerosol Space. *J. Colloid Sci.* **11**, 661-696.
- Hewitt, G. S. (1957) The Charging of Small Particles for Electrostatic Precipitation. *AIEE. Trans.* **76**, 300-306.
- Hering, S. V. (1987) Calibration of the QCM Impactor for Stratospheric Sampling. *Aerosol Sci. Technol.* **7**, 257-274.
- Hering, S. V., Flagan, R. C. & Friedlander, S. K. (1978) Design and Evaluation of New Low-Pressure Impactor. I. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 667-673.
- Hering, S. V., Friedlander, S. K., Collinds, J. J. & Richards, L. W. (1979) Design and Evaluation of New Low-Pressure Impactor. 2. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 184-188.
- Hillamo, R. E. & Kauppinen, E. I. (1991) On the Performance of the Berner Low Pressure Impactor. *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 33-47.
- Hinds, W. C. (1999) *Aerosol Technology. Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 2. painos.
- Hoppel, W. A & Frick, G. M. (1986) Ion-Aerosol Attachment Coefficients and the Steady-State Charge Distribution on Aerosols in a Bipolar Ion Environment. *Aerosol Sci. Tech.* **5**, 1-21.
- Hoppel, W. A & Frick, G. M. (1990) The Nonequilibrium Character of the Aerosol Charge Distributions Produced by Neutralizers. *Aerosol Sci. Tech.* **12**, 471-496.
- Högström, R., Yli-Ojanperä, J., Rostedt, A., Iisakka, I., Mäkelä, J. M., Heinonen, M. & Keskinen, J. (2011) Validating the Single Charged Aerosol Reference (SCAR) as a Traceable Particle Number Concentration Standard for 10 nm to 500 nm Aerosol Particles. *Metrologia* **48**, 1-11.
- Janssen, N. A. H., Brunekreef, B., van Vliet, P., Aarts, F., Meliefste, K., Harssema, H., Fischer, P. (2003) The Relationship Between Air Pollution from Heavy Traffic and Allergic Sensitization, Bronchial Hyperresponsiveness, and Respiratory Symptoms in Dutch Schoolchildren. *Environ. Health Perspect* **111**, 1512-1518.

Jonas, P. R. & Mason, B. J. (1969) Systematic Charging of Water Droplets Produced by Break-up of Liquid Jets and Filaments. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1971-1982.

Kauppinen, E. I. & Hillamo, R. E. (1989) Modification of the University of Washington Mark 5 In-stack Impactor. *J. Aerosol Sci.* **20**, 813-827.

Keskinen, J., Marjamäki, M., Virtanen, A., Mäkelä, T. & Hillamo, R. (1999) Electrical Calibration method for Cascade Impactors. *J. Aerosol. Sci.* **30**, 111-116.

Keskinen, J., Pietarinen, K. & Lehtimäki, M. (1992) Electrical Low Pressure Impactor. *J. Aerosol Sci.* **23**, 353-360.

Kikas, Ü., Susi, R., & Tamm, E. (1982) On the Theory of the Electrostatic Separation of Aerosols. *Acta et Comm. Univ. Tartuensis* **631**, 76-84.

Kimoto, S., Mizota, K., Kanamaru, M., Okuda, H., Okuda, D., & Adachi, M. (2009) Aerosol Charge Neutralization by a Mixing-Type Bipolar Charger using Corona Discharge at High Pressure. *Aerosol Sci. Tech.* **43**, 872-880.

Knollenberg, R. G., & Luehr, R. (1976) Open Cavity Laser "Active" Scattering Particle Spectroscopy from 0.05 to 5 Microns *teoksessa* Fine particles – Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis. (Toim. Liu, B. Y.H.) *Academic Press, London*.

Knutson, E. O. & Whitby, K. T. (1975) Aerosol Classification by Electric Mobility. *J. Aerosol Sci.* **6**, 443-451.

Lee, B. K., Yermakov, M. & Grinshpu, S. A. (2004) Removal of Fine and Ultrafine Particles from Indoor Air Environments by the Unipolar Ion Emission. *Atm. Env.* **38**, 4815-4823.

Lindblad, N. R. & Schneider, J. M. (1965) Production of Uniform-sized Liquid Droplets. *J. Sci. Instrum.* **12**, 635-638.

Liu, B. Y. H. & Lee, K. W. (1975) An Aerosol Generator of High Stability *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **36**, 861-865.

Liu, B. Y. H. & Pui, D. Y. H. (1974a) A Submicron Aerosol Standard and the Primary, Absolute Calibration of the Condensation Nuclei Counter. *J. Colloid & Interface Sci.* **47**, 155-171.

Liu, B. Y. H. & Pui, D. Y. H. (1974b) Equilibrium Bipolar Charge Distribution of Aerosols. *J. Colloid & Interface Sci.* **49**, 305-312.

- Liu, B. Y. H., Whitby, K. T., Yu, H. H. S. (1966) A Condensation Aerosol Generator for Producing Monodisperse Aerosols in the Size Ranges 0.013 μm - 1.3 μm . *J. Rech. Atm.* **3**, 397-406.
- Lohmann, U. & Feichter, J. (2005) Global Indirect Aerosol Effects: a Review. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 715–737.
- Marjamäki, M. (2003) Electrical Low Pressure Impactor: Modifications and Particle Collection Characteristics. Väitöskirja. *Tampereen teknillinen yliopisto, Julkaisuja* **449**.
- Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D-R. & Pui, D. Y. H. (2000) Performance Evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI). *J. Aerosol Sci.* **31**, 249-261.
- Marjamäki, M., Virtanen, A., Moisio, M. and Keskinen, J. (1999) Modification of Electrical Low Pressure Impactor for Particles Below 30 nm. *J. Aerosol Sci.* **30**, suppl. **1**, 393-394.
- Marple, V. A. (1970) A Fundamental Study of Inertial Impactors. Väitöskirja. *University of Minnesota, Minneapolis, MN*.
- Marple, V. A., Willeke, K. (1976) Impactor Design. *Atm. Env.* **10**, 891-896.
- Marple, V. A., Rudow, K. W. & Behn, S. M. (1991) A Micro-orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use. *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 434-466.
- May, K. R. (1945) The Cascade Impactor: An Instrument for Sampling Coarse Aerosols. *J. Sci. Instr.* **22**, 187-195.
- May, K. R. (1973) The Collision Nebulizer: Description, Performance and Application. *J. Aerosol Sci.* **4**, 235-238.
- Mie, G. (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **25**, 377-445. Englanniksi (1976): Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal Solutions. *Her Majesty's Stationery Office, Lontoo, Englanti*.
- Millikan, R. A. (1910). The Isolation of an Ion, a Precision Measurement of Its Charge, and the Correction of Stokes's Law. *Science* **30**, 436-448.

- Mirme, A. & Tamm, E. (2002) Electrical Classification in Wide Diameter Range. *Tiivistelmä kuudennessa kansainvälisessä aerosolikonferenssissa* (IAC, International Aerosol Conference, Taipei, Taiwan), 1073–1074.
- Plateau, J. (1873) *Experimental and Theoretical Statics of Liquids Subject to Molecular Forces Only*. Trübner & Co., Ludgate Hill 57 & 59, Lontoo, Englanti.
- Pope, C. A., Dockery, W. D. (2006) Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines That Connect. *J. Air & Waste Man. Assoc.* **56**, 709-742.
- Pöschl, U. (2005) Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7520-7540.
- Raabe, O. G. (1968) The Dilution of Monodisperse Suspensions for Aerosolization. *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **29**, 439-443.
- Rayleigh (1879) On the Instability of Jets. *Proc. London Math. Soc.* **10**, 4–13.
- Reischl, G. P. (1991) The Relationship of Input and Output Aerosol Characteristics for an Ideal Differential Mobility Analyzer Particle Standard. *J. Aerosol Sci.* **22**, 297-312.
- Savart, F. (1833) Report on the Constitution of Liquid Veins Launched by Circular Openings in a Thin Wal. *Ann. Chim. Phys.* **53**, 337–386.
- Schmid, K. (2011) Challenges with the SMPS Multiple Charge Correction (Nanoparticle Measurement). *Occupational Hygiene Conference 2011, Stratford upon Avon, Englanti*.
http://www.bohs.org/uploadedFiles/Events/Past_Events/4a%20-%20K%20Schmid.pdf
- Schmidt-Ott, A., Schurtenberger, P. & Siegmann, H. C. (1980) Enormous Yield of Photoelectrons from Small Particles. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1284-1287.
- Schneider, J. M. & Hendricks, C. D. (1964) Source of Uniform Sized Liquid Droplets. *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 1349-1350.
- Shi, J. P., Khan, A. A. & Harrison, R. M. (1999) Measurements of Ultrafine Particle Concentration and Size Distribution in the Urban Atmosphere. *Sci. Tot. Environ.* **235**, 51-64.
- Sinclair, D., & LaMer, V. K. (1949) Light Scattering as a Measure of Particle Size in Aerosols. *Chem. Rev.* **44**, 245-267.

- Su, D. S., Serafino, A., Müller, J.-O., Jentoft, R. E., Schlögl, R., Fiorito, S. (2008) Cytotoxicity and Inflammatory Potential of Soot Particles of Low-emission Diesel Engines. *Env. Sci. Tech.* **42**, 1761-1765.
- Takahashi, T. & Kanagawa, A. (1983) Unipolar Diffusion Charging of Aerosols by a Radioactive Static Charger. *Kagaku Kougaku Ronbushu* **9**, 577-579.
- Tamm, E. (1992) Electrical Classification as a Basis of the Aerosol Standard. *J. Aerosol Sci.* **23**, suppl. **1**, 285-288.
- Thomas, J. W. (1956) Diffusion Battery. *J. Colloid Sci.* **11**, 107.
- Tomaidēs, M., Liu, B. Y. H. & Whitby, K. T. (1971) Evaluation of a Condensation Generator for Producing Monodisperse Aerosols. *J. Aerosol Sci.* **2**, 39-40.
- Tropp, R. J., Kuhn, P. J. & Brock, J. R. (1980) A New Method for Measuring the Particle Size Distribution of Aerosols. *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 516-520.
- Uin, J. & Tamm, E. (2008) Assessment of the Quality of Electrically Produced Standard Aerosols. *European Aerosol Conference 2008, Thessalonika*.
- Uin, J., Tamm, E. & Mirme, A. (2009). Electrically Produced Standard Aerosols in Wide Size Range. *Aerosol Sci. Tech.* **43**, 847-853.
- Vaaraslahti, K., Laitinen, A. & Keskinen, J. (2002) Spray Charging of Droplets in a Wet Scrubber. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* **52**, 174-179.
- Van Roosbroeck, S., Wichmann, J., Janssen, N. A. H., Hoek, G., van Wijnen, J. H., Lebrecht, E., Brunekreef, B. (2006) Long-term Personal Exposure to Traffic-related Air Pollution Among School Children, a Validation Study. *Sci. Tot. Env.* **368**, 565-573.
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J. M., Holopainen, J. K., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D. R. & Laaksonen, A. (2010) An Amorphous Solid State of Biogenic Secondary Organic Aerosol Particles. *Nature* **467**, 824-827.
- Wang, S. C. & Flagan, R. C. (1990) Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Sci. Tech.* **13**, 230-240.
- White, H. J. (1951) Particle Charging in Electrostatic Precipitation. *AIEE. Trans.* **70**, 1186-1191.

Wiedensohler, A. (1988) An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size range. *J. Aerorol Sci.* **19**, 387-389.

Winklmayr, W., Wang, H-C., & John, W. (1990) Adaptation of the Twomey Algorithm to the Inversion of Cascade Impactor Data. *Aerosol Sci. Tech.* **13**, 322-331.

Yli-Ojanperä, J., Kannosto, J., Marjamäki, M. & Keskinen J. (2010a) Improving the Nanoparticle Resolution of the ELPI. *Aerosol and Air Quality Research* **10**, 360–366.

Yli-Ojanperä, J., Mäkelä, J. M., Marjamäki, M., Rostedt, A. & Keskinen, J. (2010b) Towards Traceable Particle Number Concentration Standard: Single Charged Aerosol Reference (SCAR). *J. Aerosol Sci.* **41**, 719-728.

ELPI+ KORONAVARAAJAN VARAUSTEHOKKUUDEN KALIBROINTI

ELPI+:n koronavaraajan varaustehokkuus mitattiin vastaavasti, kuin Marjamäki et al. (2000) ovat esittäneet. ELPI+:n impaktorin kokoonpanoa oli muutettu siten, että suodatinaste oli impaktorin ylimmäinen aste. Tällöin mitattu virta saatiin suoraan suodatinasteelta, johon tosin lisättiin alapuolella oleville asteille kertyneet virrat, jos ELPI+:n elektrometrit huomasivat hiukkasia. Muuten mittausjärjestelyt vastasivat kuvien (5.2) – (5.3) mukaisia järjestelyjä.

SCAR:n avulla tuotetut yhdesti varautuneet hiukkaset ohjattiin aluksi impaktoriin varaajan ollessa pois päältä ja niiden synnyttämä virta I_{EC} mitattiin. Tämän jälkeen varaaja kytkettiin päälle ja hiukkasten tuottama virta I_C mitattiin uudestaan. Näiden virtojen suhde kuvaa varaajan tehokkuutta pitäen sisällään hiukkasiin kertyneen keksimääräisen varauksen n sekä niiden läpäisyn P varaajan läpi.

$$Pn = \frac{I_C}{I_{EC}} = \frac{N_C n e Q}{N_{EC} e Q}$$

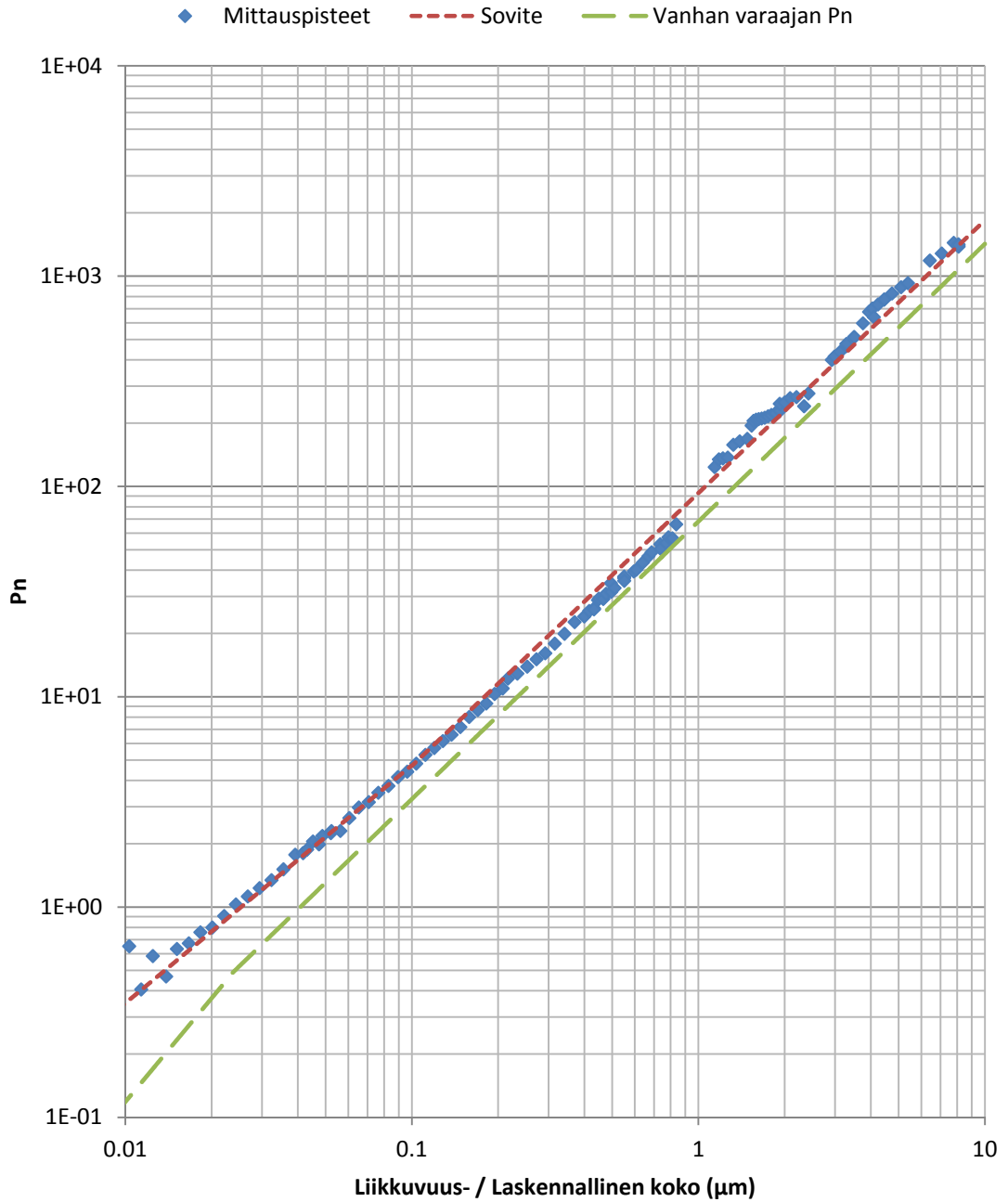
Yhtälössä N_C on hiukkasten pitoisuus ennen varaajaa ja N_{EC} varaajan jälkeen, joista N_C pystyttiin myös mittaamaan CPC:n (3025, TSI Inc.) avulla. VOAG:lla generoiduilla hiukkasilla hiukkasten neutraloinnin merkitys kasvoi kappaleessa 6.2 kuvattujen syiden vuoksi. VOAG:n yhteydessä hiukkasten varausluvun ei voida olettaa olevan yksi, joten varaajan tehokkuus arvioitiin suoraan CPC:n (3775) ja APS:n (3321, TSI Inc.) mittaamien pitoisuuksien perusteella yhtälöstä

$$Pn = \frac{I_C}{N_C e Q}$$

Tämä menetelmä on virhealttiimpi, sillä se perustuu täysin mittalaitteen mittaamaan pitoisuuteen. APS:n mittaamalle pitoisuudelle tehtiinkin korjaus Kinney & Pui (1995) mukaisesti. Osoittautui, että CPC pystyi mittaamaan hiukkasia kokoalueella 1 – 4 μm , minkä jälkeen CPC:n laskentatehokkuus alkoi pudota. APS:n mittaama pitoisuus oli luotettavampi 3 μm hiukkaskoosta eteenpäin. ELPI+:n impaktorista tosin jouduttiin poistamaan esikatkaisun keräyslevy, jonka huomattiin rajoittavan jo yli 6 μm kokoisten hiukkasten pääsyä impaktorissa ylimpänä olleelle suodatinasteelle.

Kalibrointitulosten pohjalta saatu varaustehokkuus Pn hiukkasten liikkuvuuskoon funktiona on liitteen 2. kuvaajassa, sekä mittauspisteisiin sovitettu potenssifunktio (pu-nainen katkoviiva), johon ELPI+:n koronavaraajan toiminta jatkossa perustuu.

Liite 2. ELPI+ koronavaraajan varaustehokkuuden kalibrointitulokset



$$Pn = \begin{cases} 63,84D_p^{1,131}, & D_p < 0,1 \mu m \\ 93D_p^{1,297}, & D_p \geq 0,1 \mu m \end{cases}$$

Lähteet

Kinney, P. D. & Pui, D. Y. H. (1995) Inlet Efficiency Study for the TSI Aerodynamic Particle Sizer. *Part. & Part. Syst. Charact.* **12**, 188-193.

Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D-R. & Pui, D. Y. H. (2000) Performance Evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI). *J. Aerosol Sci.* **31**, 249-261.