

Elmeri Laakkonen

DIFFUUSIOON PERUSTUVAN SÄHKÖISEN HIUKKASANTURIN KARAKTERISOINTI

Diplomityö

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta

Tarkastajat: prof. Jorma Keskinen

TkT Antti Rostedt

Marraskuu 2023

TIIVISTELMÄ

Elmeri Laakkonen: Diffuusion perustuvan sähköisen hiukkasanturin karakterisointi
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen DI-ohjelma
Marraskuu 2023

Ultrapienten hiukkasten (<100 nm) pitkän aikavälin terveysvaikutuksista ei ole vielä kattavaa näyttöä, mutta lyhyellä aikavälillä ne on yhdistetty sydän- ja verenkiertosaireuksiin liitettyihin verenkiertoelimistön muutoksiin. Liikenteen on esitetty olevan kaupungeissa merkittävä ultrapienten hiukkasten lähde. Hiukkasmassasta ultrapienet hiukkaset muodostavat vain pienen osan, mutta lukumäärän suhteen tarkasteltuna ne muodostavat suurimman osan tyyppillisestä polttomootorin hiukkaskokojakaumasta. Viime aikoina ajoneuvojen päästöluokituksissa on alettu rajoittamaan suurinta sallittua hiukkasten lukumääräpitoisuutta. Päästöluokitus perustuu ajoneuvotyyppikohtaiseen laboratoriomittaukseen, mutta ajoneuvojen määräaikaisissa katsastusmittauksissa nykyään käytetyllä teknologialla ei ole voitu luotettavasti osoittaa päästöluokituksen täyttymistä koko ajoneuvokannassa.

Tämä luo tarpeen uusille lukumääräpitoisuutta mittaaville teknologioille, jotka voidaan ottaa käyttöön myös katsastusasema- ja korjaamoympäristöissä. Laitteen tulee olla edullinen laboratoriolaitteisiin verrattuna, mutta kuitenkin riittävän tarkka havaitakseen esimerkiksi sellaiset ajoneuvot, joiden pakokaasun jälkikäsitteilyjärjestelmä on rikki tai ohitettu.

Tässä diplomityössä tutkitaan diffuusiovaraajaan perustuvan lukumääräpitoisuusanturin vastetta hiukkaskoon funktiona. Hiukkasen morfologian vaikutus anturin vasteeseen pyritään esittämään erityisesti diesel-pakokaasussa esiintyvien fraktaalisten nokiagglomeraattien näkökulmasta. Anturin komponenteille johdetaan teoreettinen malli ja teoreettisen mallin tuloksia vertaillaan kokeellisiin tuloksiin.

Avainsanat: diffuusiovaraaja, diffuusiovarautuminen, morfologia, hiukkasanturi, lukumääräpitoisuus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Elmeri Laakkonen: Characterization of a diffusion-based electric particle sensor
Master of Science (Tech.) Thesis
Tampere University
Master's Programme in Science and Engineering
November 2023

Long-term health effects of ultrafine particles (<100 nm) are not yet well established, but in the short term they have been linked to circulatory changes associated with cardiovascular disease. Traffic has been suggested as a major source of ultrafine particles in cities. Ultrafine particles make up only a small fraction of the particle mass, but in terms of number concentration they make up the majority of the particle size distribution of a typical internal combustion engine. Recently, vehicle emission classifications have started to limit the maximum permissible number of particles. The emission classification is based on laboratory measurement for each vehicle type, but the technology currently used for periodic technical inspections has not been able to reliably demonstrate compliance with the emission classification for the whole vehicle fleet.

This creates a need for new technologies to measure the number concentration that can also be introduced in the technical inspection workshop and garage environment. The equipment should be inexpensive and robust compared to laboratory equipment, yet accurate enough to detect, for example, vehicles with broken or bypassed exhaust aftertreatment systems.

This Master's thesis investigates the response of a diffusion charger based number concentration sensor as a function of particle size. The influence of the particle morphology on the sensor response is studied, in particular from the point of view of the fractal soot agglomerates present in diesel exhaust gas. A theoretical model is derived for the sensor components and the theoretical model is validated with experimental results.

Keywords: diffusion charger, diffusion charging, morphology, particle sensor, number concentration

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tähän diplomityöhön liittyvä mittaustyö on tehty osittain Tampereen yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa ja osittain Dekati Oy:ssä, joka on rahoittanut työtä.

Kiitokset ohjaajilleni professori Jorma Keskiselle, TkT Antti Rostedtille ja TkT Anssi Arffmanille, joiden antama palaute ja ohjaus on ollut korvaamattoman arvokasta. Prosessi on ollut pitkä ja antoisa. Tähän työhön ei olisi mitenkään voinut kirjoittaa kaikkea sitä tietoa, jonka olen työtä tehdessäni oppinut.

Haluan kiittää koko Dekatin henkilökuntaa loistavasta työilmapiiristä ja mielenkiintoisista haasteista työn parissa.

Vanhemmilleni, perheelleni ja ystävilleni kuuluu suuri kiitos kaikesta tuesta opin tiellä.

Tampereella, 29. marraskuuta 2023

Elmeri Laakkonen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	1
2.	Teoreettista taustaa	5
2.1	Aerosolien esiintyminen ja luokittelu	5
2.2	Aerosolihiukkasen ominaisuudet	5
2.2.1	Hiukkanen kaasussa	6
2.2.2	Aerosolihiukkasten diffuusio	12
2.3	Morfologia	13
2.3.1	Koagulaatio ja agglomeraatio	13
2.4	Dieselpakokaasun hiukkaset	15
2.4.1	Fraktaaliset hiukkaset	16
2.5	Sähköiset ominaisuudet	18
2.5.1	Sähköinen liikkuvuus	19
2.5.2	Aerosolihiukkasten varautuminen	20
2.5.3	Ioniloukku	32
2.5.4	Sähkövirran mittaaminen	35
3.	Hiukkaslukumääränturin rakenne ja mallinnus	39
3.1	Diffuusiovaraajan ja diffuusiokeräimen yhdistelmään perustuva hiukkasanturi	39
3.2	Kriittinen aukko ja haihdutuskammio	39
3.3	Diffuusiovaraaja	40
3.4	Ioniloukku	48
3.5	Diffuusiokeräin	51
3.6	Laitteen hiukkaslukumäärävaste	54
4.	Kokeelliset mittaukset	57
4.1	Mittalaitteet	57
4.1.1	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto	57
4.1.2	Kondensatiohiukkaslaskuri	61
4.1.3	Aerosolielektrometri	63
4.1.4	Single Charged Aerosol Reference (SCAR)	64
4.1.5	Miniature Inverted Soot Generator (MISG)	66
4.2	Mittausjärjestelyn kuvaus	66
4.2.1	Varaajan P, Pn ja varausjakaumat	67
4.2.2	Ioniloukun läpäisy	69
4.2.3	Diffuusiokeräimen keräystehokkuus	69

4.2.4	Laitteen kokonaisvaste	70
4.2.5	Mittausepävarmuudet ja virheen tarkastelu	70
5.	Mittaustulokset	71
5.1	Varaaja.	71
5.1.1	Varaajan läpäisy	71
5.1.2	Varaajan läpäisyn ja keskimääräisen varausluvun tulo	73
5.1.3	Varausjakaumat	79
5.2	Ioniloukku.	83
5.3	Diffuusiokeräimen keräystehokkuus	85
5.4	Lukumäärävaste	87
6.	Yhteenveto	91
	Lähteet	93

LYHENTEET JA MERKINNÄT

B	Hiukkasen mekaaninen liikkuvuus
C	Kapasitanssi
C_c	Cunninghamin liukukorjauskerroin
C_p	Pallomaisen (primäärihiukkasen) kapasitanssi
C_{aggl}	Agglomeraatin tai aggregaatin kapasitanssi
D	(Hiukkasen) diffuusiokerroin
D^f	Fraktaalidimensio
D^m	Massa-liikkuvuuseksponentti
D_i	Ionin diffuusiokerroin
E	Sähkökentän voimakkuus
E_{diff}	Diffuusion keräystehokkuus, käytetään myös diffuusiokeräimen keräystehokkuudesta
E_{trap}	Ioniloukun keräystehokkuus
J	Ionivuo hiukkaseen
K_0	Koagulaatiokerroin
Kn	Hiukkasen aerodynaaminen Knudsenin luku
Kn_i	Hiukkasen ja ionien välinen Knudsenin luku
N	Lukumääräpitoisuus
N_C	Normalisoitu kapasitanssi
N_i	Ionien lukumääräpitoisuus
N_p	Fraktaalihiiukkasen sisältämien primäärihiukkasten määrä
P_{ch}	Varaajan läpäisy
P_{trap}	Ioniloukun läpäisy
P_n	Varaajan läpäisyn ja keskimääräisen varausluvun tulo
Q	Tilavuusvirtaus
Q_{std}	Massavirtausta ilmaiseva tilavuusvirtaus standardiolosuhteissa
R	Laitteen virta-lukumäärävaste

R_g	Hiukkasen hitaussäde
R_m	Hiukkasen liikkuvuussäde
R_{ch}	Varaajan virta-lukumäärävaste
Re	Reynoldsin luku
Re_p	Hiukkasen Reynoldsin luku
S_p	Hiukkasen geometrinen pinta-ala
Z	Hiukkasen sähköinen liikkuvuus
Z^*	Ioniloukun rajaliikkuvuus
Z_i	Ionin sähköinen liikkuvuus
χ	Hiukkasen dynaaminen muotokerroin
η	Kaasun dynaaminen viskositeetti
λ	Ilmamolekyylin vapaa matka
λ_i	Ionien vapaa matka
\bar{c}	Ionien keskimääräinen terminen nopeus
\bar{n}	Hiukkasen keskimääräinen varausluku
a	Primäärihiukkasen säde
d_p	Hiukkasen liikkuvuushalkaisija
e	Alkeisvarauksen suuruus, $1.60218 \cdot 10^{-19}$ C
v_{TE}	Hiukkasen sähköinen terminaalinopeus
CAST	Eräs nokigeneraattorityyppi, engl. Combustion Aerosol Standard
CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri, engl. Condensation Particle Counter
DEHS	Dietyyliheksyylibakaatti
DLCA	Diffuusiorajoitettu klusteri-klusteri aggregaatio (engl. Diffusion Limited Cluster Aggregation)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto, engl. Differential Mobility Analyzer
FCAE	Faradayn häkki aerosolielektrometri, engl. Faraday Cup (Cage) Aerosol Electrometer
MISG	Käänteis liekkiin perustuva nokigeneraattori, engl. Miniature Inverted-flame Soot Generator
OBD	Ajoneuvon sisältämä diagnostiikka, engl. On-Board Diagnostics
PM ₁₀	Alle 10 mikrometrin hiukkasten massapitoisuus
PM _{2.5}	Alle 2.5 mikrometrin hiukkasten massapitoisuus

RDE	Todelliset käytönaikaiset päästöt, engl. Real-Driving Emissions
SCAR	Yhden alkeisvarauksen hiukkasgeneraattori, engl. Single Charged Aerosol Reference
SPN	Kiinteiden hiukkasten lukumäärä, engl. Solid Particle Number
UFP	Ultrapienet hiukkaset (<100 nm), engl. ultrafine particles

1. JOHDANTO

Aerosoli on koostuu kaasusta ja kaasun mukana kulkevista kiinteistä tai nestemäisistä hiukkasista. Aerosolien ominaisuudet riippuvat sen kantokaasusta sekä hiukkasten materiaalista, määrästä ja niiden koosta. Aerosolihiukkasen tärkeimpänä ominaisuuksia määrittävänä tekijänä voidaan kuitenkin pitää sen kokoa, sillä se määrittää miten hiukkanen käyttäytyy kantokaasussa. Suuret hiukkaset putoavat nopeasti pois kantokaasusta, kun taas pienet hiukkaset voivat kantautua useiden päivien ajan kauas alkuperäisestä lähteestä ilman liikkeiden mukana. Hiukkasia päätyy ilmaan luonnollisista lähteistä ja ihmisen toiminnasta johtuen. Esimerkiksi meriveden roiskeet, aavikoiden nostattama pöly ja tulivuorenpurkaukset ovat merkittäviä luonnollisia hiukkaslähteitä. Liikenne ja erilaiset poltto prosessit ovat esimerkkejä ihmisperäisistä hiukkaslähteistä.

Aerosoleilla on merkittävä vaikutus terveyteen. Aikuinen ihminen hengittää päivittäin noin 10 - 25 kuutiometriä ilmaa, jonka sisältämät hiukkaset kulkeutuvat eri osiin hengitysteitä (Hinds, 1999). Erityisesti halkaisijaltaan alle 2.5 mikrometrin hiukkasten ($PM_{2.5}$) massapitoisuuden on yhdistetty merkittävään kuolleisuuden kasvuun pitkällä aikavälillä (Dockery et al., 1993; Lelieveld et al., 2015). Ulkoilman $PM_{2.5}$ päästön on esitetty aiheuttavan vuosittain miljoonia ennen aikaisia kuolemia (Lelieveld et al., 2015; Cohen et al., 2017). Polttomoottoreiden hiukkaspäästöt ovat merkittävä osa kaupunkiympäristön $PM_{2.5}$ -päästöstä (Pey et al., 2009). Erityisesti dieselmoottoreiden on havaittu tuottavan suuria $PM_{2.5}$ massapitoisuuksia ilman pakokaasun jälkikäsitelyä, mutta hiukkaslukumäärää tarkastellessa myös kipinäsytytteiset moottorit tuottavat merkittävän päästön (Kittelson, 1998).

Myös ultrapienien hiukkasten (halkaisija alle 100nm, engl. ultrafine particles, UFP) lukumääräpitoisuus on yhdistetty merkittäviin terveysvaikutuksiin (Li et al., 2017; Health Effects Institute, 2013). UFP-lukumääräpitoisuus voi muodostaa huomattavan osan alle 2.5 mikrometrin hiukkasten lukumääräpitoisuudesta, mutta hiukkasmassaa tarkastellessa UFP:n muodostama massapitoisuus on usein merkityksetön verrattuna $PM_{2.5}$ massapitoisuuteen. Ultrapieniä hiukkasia ja niiden vaikutuksia tarkastellaankin yleensä lukumäärän näkökulmasta. Pienestä koostaan johtuen ultrapienet hiukkaset kulkeutuvat syvälle keuhkoihin ja pystyvät keuhkorakkuloiden kautta siirtymään verenkiertoon ja sitä kautta myös muualle elimistöön (Health Effects Institute, 2013). Rivas et al., 2020 totesivat liikenteen olevan merkittävin ultrapienien hiukkasten lähde neljässä Euroopan kaupungissa (Barcelona, Helsinki, Lontoo ja Zürich), liikennepäästön muodostaen 71-94 % vuosittai-

sesta UFP-keskiarvopitoisuudesta. Ohlwein et al., 2019 mukaan ultrapienien hiukkasten pitkän aikavälin terveysvaikutuksista ei vielä ole riittävää näyttöä, mutta niiden on osoitettu aiheuttavan sydän- ja verenkiertosairauksiin liitettynä verenkiertoelimistön muutoksia lyhyellä aikavälillä. Hiukkasten lisäksi kuuma pakokaasu sisältää kaasumaisia aineita, jotka voivat jäähtyessään joko tiivistyä olemassa olevien hiukkasten pinnalle tai muodostaa uusia hiukkasia nukleoituessaan (Rönkkö et al., 2013). Liikenteen on todettu olevan myös merkittävä erittäin pienikokoisten nanoklusterihiukkasten (< 3 nm) lähde (Rönkkö et al., 2017).

Lorelei de Jesus et al. (2020) esitti sekä $PM_{2.5}$ massapitoisuuden että hiukkasten lukumääräpitoisuuden kaupunkiympäristöissä laskeneen polttoaineen rikkipitoisuuden ja ajoneuvokannan päästöluokitusten sääntelyn seurauksena. Liikennepäästön minimointi on 1980-luvulta asti keskittynyt pakokaasun hiukkasten massapitoisuuden minimointiin sääntelyn avulla (Kittelson, 1998). Sääntely perustuu tyyppihyväksyntään, jossa ajoneuvon täytyy alittaa luokituksen mukaiset päästörajat ajoneuvon rekisteröintipäivämäärästä riippuen. Tyyppihyväksyntä toteutetaan tyypillisesti mallikohtaisesti mittaamalla ajoneuvon päästöt ennalta määrätyn ajosyklin aikana laboratorio-olosuhteissa. Viimeaikaisissa tutkimuksissa on kuitenkin käynyt ilmi, että esimerkiksi diesel-ajoneuvojen todellinen käytönaikainen NO_x -päästö voi olla huomattavasti suurempi kuin ajoneuvon täyttämä päästöluokitus antaa olettaa (Ntziachristos et al., 2016). Tämä johtuu erilaisista kuormitusolosuhteista, mutta osittain myös päästöjärjestelmien ohituksesta muissa kuin tyyppihyväksyntäolosuhteissa.

Ultrapienien hiukkasten lukumääräpitoisuus vaihtelee ajallisesti ja paikallisesti enemmän kuin $PM_{2.5}$ ja PM_{10} massapitoisuudet, mikä tekee niiden mittaamisesta haastavaa (Ohlwein et al., 2019). Hiukkaslukumäärän mittaaminen on koettu haasteellisempänä kuin massan mittaaminen, sillä erilaiset näytteenotossa ja näytteen laimennuksessa tapahtuvat prosessit saattavat vaikuttaa hiukkasten lukumäärään, vaikka niiden muodostama kokonaisuus pysyisikin samana. Esimerkki tällaisesta prosessista on koagulaatio, jossa useita hiukkasia kiinnittyy toisiinsa muodostaen massaltaan alkuperäisten hiukkasten massaa vastaavan yhden uuden hiukkasen (Kittelson, 1998).

Euroopassa otettiin vuonna 2011 käyttöön henkilöautojen päästöluokitus Euro5b, joka asettaa dieselajoneuvojen hiukkasmassan lisäksi rajan myös hiukkasten lukumääräpitoisuudelle. Bensiinijoneuvojen hiukkasten lukumääräpitoisuutta on rajoitettu vuodesta 2014 lähtien päästöluokituksen Euro6 myötä. Vuodesta 2017 Euro6d tyyppihyväksyntään on edellytetty myös todellisia käytönaikaisia päästöjä mittaavaa RDE (Real-Driving Emissions) mittausta. Hiukkaslukumäärärajoitukset päästöluokituksessa ovat käytännössä velvoittaneet autonvalmistajat varustamaan autot hiukkassuodattimella, joka poistaa tyypillisesti yli 90% pakokaasun hiukkaslukumäärästä. Euro5 ja Euro6 hiukkaslukumäärärajoitus koskee kiinteitä hiukkasia, joiden pitoisuudesta käytetään myös termiä SPN (solid particle number). Ajoneuvojen päästöt tarkistetaan myös säännöllisesti katsastuksen

yhteydessä. Katsastuksen yhteydessä suoritettava päästömittaus ei sellaisenaan vastaa tyyppihyväksyntämittauksia, sillä pakokaasusta mitataan yleensä vain joitakin ajoneuvon päästöjä kuvaavia arvoja. Päästöluokituksen kuitenkin oletetaan täyttyvän, mikäli nämä arvot ovat ennalta määritettyjen raja-arvojen sisällä. Raja-arvot on määritetty päästöluokituskohtaisesti.

Diesel-ajoneuvoille tehtävä savutusarvon mittaus perustuu valon absorptioon pakokaasussa. Euro5 päästöluokituksen täyttävät diesel-ajoneuvot läpäisevät testin jopa ilman tyyppihyväksynnässä vaadittua hiukkassuodatinta (Boveroux et al., 2019). Moottorin tuotama päästö on tällöin hiukkaslukumäärältään merkittävä, mutta ultrapienet hiukkaset eivät juurikaan absorboi näkyvää valoa, jonka aallonpituudella savutusarvomittaus suoritetaan. Euro5 päästöluokitukseen liitetty sallittu savutusarvo on lähellä mittauksessa käytettyjen opasimetrien mittausresoluutiota, mistä johtuen samaa mittaustekniikkaa ei voida enää hyödyntää tulevaisuuden päästöluokituksissa vain muuttamalla sallittua raja-arvoa. Ajoneuvojen omat OBD-järjestelmät eivät yleensä kykene havaitsemaan hiukkassuodatintimen vaurioitumista. (Giechaskiel et al., 2020) OBD-järjestelmän manipulointi mahdollistaa myös päästötietojen manipuloinnin katsastuksen yhteydessä tehtävässä OBD-testissä. Mikäli hiukkassuodatin on vaurioitunut tai sitä on manipuloitu, ajoneuvon päästöt eivät enää todennäköisesti täytä sille myönnettyä päästöluokitusta. Giechaskiel et al. (2020) esittivät tyhjäkäynnin hiukkaslukumääräpäästön korreloivan hyvin diesel-ajoneuvojen RDE-arvojen kanssa, mutta kipinäsytytteisille ajoneuvoille korrelaatio ei ole yhtä selvä. Tyhjäkäynnillä mitattavaa hiukkaslukumäärää on esitetty savutusarvon mittauksen korvaavaksi päästömittausmenetelmäksi hiukkassuodattimella varustetuille autoille (Giechaskiel et al., 2020).

Aerosolin hiukkaslukumäärää tai siihen verrannollista signaalia mittaavat laitteet perustuvat yleisesti joko optiseen hiukkaslaskuriin tai sähköiseen varaajaan ja varauksen mittaamiseen. Perinteiset optiset hiukkaslaskurit eivät pysty laskemaan ultrapieniä hiukkasia, mutta kondensaation perustuvalla kasvatuksella hiukkaset voidaan kasvattaa optisesti laskettaviksi. Tällöin laitteesta käytetään yleensä nimitystä kondensaatiohiukkaslaskuri (condensation particle counter, CPC). CPC-tekniikkaan perustuvat mittalaitteet ovat usein kalliita, mutta ne kykenevät laskemaan yksittäisiä hiukkasia. Sähköiseen varaukseen perustuvat laitteet mittaavat hiukkasten kuljettamaa sähkövarausta tai sähkövirtaa. Hiukkasten varaajassa saama varaus kuitenkin riippuu vahvasti hiukkaskoosta, joten hiukkasten sähkövirta ei yleensä sellaisenaan vastaa hiukkasten lukumäärää. Sähkövaraukseen perustuvien laitteiden lukumäärävastetta voidaan kuitenkin muokata esimerkiksi mittaamalla vain osa varautuneista hiukkasista. Pienillä lukumääräpitoisuuksilla sähköisten mittaustekniikoiden resoluutio on heikompi kuin optisten laskureiden hiukkasten varaustehokkuudesta ja varauksen mittaamisen haasteista johtuen.

Tässä työssä esitellään katsastusasemakäyttöön suunniteltu sähköinen hiukkaslukumääräanturi, jossa hyödynnetään diffuusiovaraajaa, liikkuvuusanalysointia ja diffuusioke-

räintä. Laitetta on mahdollista käyttää alipaineessa mitattavan aerosolin ominaisuuksien ja laitteen lukumäärävasteen muokkaamiseksi. Seuraavassa osiossa esitellään olennaisia teorioita aerosoleista ja hiukkasten morfologian sekä materiaalin vaikutuksista laitteen kannalta olennaisiin ominaisuuksiin ja ilmiöihin kuten diffuusioon ja varautumiseen. Tämän jälkeen laitteen virta-lukumäärävasteelle esitetään malli, jonka tuloksia verrataan kokeellisiin mittaustuloksiin.

2. TOOREETTISTA TAUSTAA

Tässä osiossa esitellään yleistä aerosoliteoriaa ja työssä tutkitun mittalaitteen kannalta olennaisia aerosolien ominaisuuksia. Teoria painottuu hiukkasten materiaalin ja morfologian merkitykseen sähköisen anturin lukumäärävasteen kannalta.

2.1 Aerosolien esiintyminen ja luokittelu

Aerosolit voidaan luokitella niiden syntymekanismin mukaan ihmisperäisiin eli antropogeenisiin aerosoleihin ja luonnollisesti syntyviin aerosoleihin. Homogeeninen aerosoli sisältää kemiallisesti samankaltaisia hiukkasia. Monodisperssi aerosoli sisältää vain yhden kokoisia hiukkasia. Kaikki luonnossa esiintyvät aerosolit ovat kuitenkin polydisperssejä, eli ne sisältävät usean kokoisia hiukkasia. Usein luonnolliset aerosolit ovat myös heterogeenisiä, eli niiden sisältämällä hiukkasilla on erilaisia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, esimerkiksi liikenteen kokonaispäästö sisältää monimutkaisen yhdistelmän polttomoottoreiden päästöjä, jarrupäästöjä sekä tie- ja rengaspäästöjä.

Polttomoottorin pakokaasussa esiintyvät hiukkaset koostuvat pääosin kiinteistä hiiltä sisältävistä nokihiukkasista, haihtuvista orgaanisista yhdisteistä ja rikkiyhdisteistä. Lisäksi polttoaineen ja voiteluöljyn metalliyhdisteet muodostavat pienen määrän epäorgaanista tuhkaa. Diesel-pakokaasun hiukkaskokojakauma on yleensä kaksimoodinen. Nukleaatiomoodin huippu sijaitsee yleensä alle 50nm hiukkaskoolla ja sisältää pääosin vedestä ja haihtuvista yhdisteistä muodostuneita nestemäisiä hiukkasia. Akkumulaatiomoodi sijaitsee 100-1000 nm hiukkaskoolla ja se sisältää nokiagglomeraatit joihin on voinut tiivistyä myös haihtuvia yhdisteitä.

2.2 Aerosolihiukkasen ominaisuudet

Hiukkasten tilavuus muodostaa aerosolin kokonaistilavuudesta hyvin pienen osan, alle 0.0001%. Tästä johtuen tietyt aerosolin bulkkiominaisuudet kuten tiheys tai viskositeetti eivät eroa merkittävästi sen kantokaasun ominaisuuksista. Aerosolien ominaisuuksien tarkastelussa keskitytäänkin usein yksittäisen hiukkasen käyttöön ja ominaisuuksiin. Aerosolihiukkasen koko on merkittävin yksittäinen aerosolin käyttäytymistä kuvaava tekijä, sillä kaikki aerosolin ominaisuudet riippuvat sen sisältämien hiukkasten koosta. Pie-

nimmät aerosolihiukkaset ovat kooltaan noin 1 nm, joka on lähellä suurimpien kaasumolekyylien kokoa. Näiden hiukkasten käyttäminen lähestyy kaasumolekyylien käyttäytymistä ja tätä pienempiä yksiköitä on käyttäytymisensä perusteella vaikea erotella kaasumolekyyleistä. Suurimmat aerosolihiukkaset ovat paljaalla silmällä erotettavia, noin 100 μm kokoisia. Tätä suuremmat hiukkaset putoavat nopeasti painovoiman vaikutuksesta pois kantokaasusta, eikä niitä usein enää käsitellä aerosolihiukkasina. Aerosolin sisältämien hiukkasten koon suuri vaihteluväli tekee aerosolien mittaamisesta usein monimutkaista. (Hinds, 1999)

Aerosolit ovat luonnostaan osittain epävakaita. Fysikaaliset ja kemialliset prosessit esimerkiksi ilmakehässä muuttavat aerosolin ominaisuuksia merkittävästi ajan kuluessa. Suurimmat hiukkaset putoavat nopeasti pois kantokaasusta painovoiman vaikutuksesta johtuen ja jäljelle jäävät hiukkaset voivat reagoida ilmakehän kaasumaisten yhdisteiden kanssa muodostaen huomattavasti lähtötilanteesta eroavan aerosolijakauman. Koagulaatiolla tarkoitetaan ilmiötä, jossa hiukkaset takertuvat toisiinsa muodostaen joko yhteensulautuneita uusia suurempia pallomaisia hiukkasia tai useasta pienemmästä lähtöhiukkasesta koostuvia agglomeraatteja. (Hinds, 1999)

Nestemäiset hiukkaset ovat muodoltaan pallomaisia, mutta useimmat muut hiukkaset eivät muistuta muodoltaan palloa. Esimerkiksi luonnollisesti meriveden pirsrottumisesta syntyvät suola- ja orgaaniset hiukkaset muistuttavat muodoltaan kuutiota ja erilaiset kuidut taas pitkiä sylintereitä. Hiukkaset voivat myös muodostaa pallomaisia klustereita kiinnittyessään toisiinsa. Agglomeraattihiukkaset ovat usein muodoltaan hyvin epäsäännöllisiä. Muoto vaikuttaa hiukkasen kokemaan ilmanvastusvoimaan ja sitä kautta myös sen liikkumisnopeuteen kaasussa ulkoisen voiman vaikutuksen alaisena. Hiukkasen materiaali määrittää sen tiheyden ja sitä kautta hiukkasen massan ja tilavuuden suhteen. Hiukkasten kokema noste riippuu niiden tiheydestä, mutta yleensä hiukkasen tiheys on paljon suurempi kuin kaasun tiheys ja nosteen vaikutus on minimaalinen. Saman kokoiset hiukkaset voivat kuitenkin kokea esimerkiksi hyvin eri suuruisen painovoiman niiden tiheydestä riippuen. Hiukkasen tiheyden tarkka määrittäminen on vaikeaa, joten hiukkasia käsitellään yleensä niiden yksikkötiheysekvivalentteina pallomaisina vasteina. (Hinds, 1999)

2.2.1 Hiukkanen kaasussa

Aerosolihiukkasten koko ja kaasumolekyylien käytös kytkeytyvät vahvasti toisiinsa. Kaasumolekyyille voidaan määrittää keskimääräinen vapaa matka λ , joka on yksittäisen kaasumolekyylin keskimäärin kulkema matka ennen kuin se törmää toiseen kaasumolekyyliin.

Keskimääräinen vapaa matka voidaan termodynaamisesti laskea kun tunnetaan kaasumolekyylien keskinopeus \bar{c} ja niiden aikayksikössä kokemien törmäysten lukumäärä n_z .

$$n_z = \sqrt{2}n\pi d_m^2 \bar{c}, \quad (2.1)$$

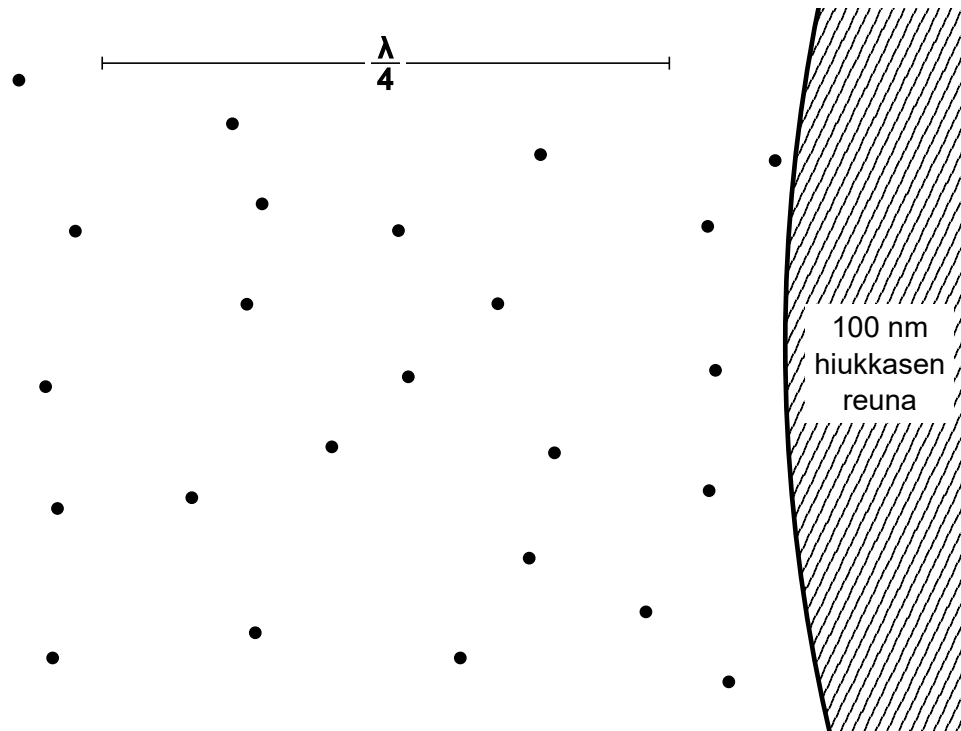
missä n on molekyylikonsentraatio (lukumäärää tilavuusyksikössä, N/V) ja d_m on kaasumolekyylin törmäyshalkaisija. Tällöin keskimääräinen vapaa matka on

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{n_z} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d_m^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}P\pi d_m^2}, \quad (2.2)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, T on lämpötila, P on kaasun paine ja d_m on kaasumolekyylin törmäyshalkaisija. Yhtälön 2.2 viimeinen yhtäsuuruus pätee jos kaasu oletetaan ideaalikaasuksi, jolloin $n = N/V = P/(k_B T)$. Ilmalle törmäyshalkaisija on noin 3.7 Å ja normaaliolosuhteissa ($P = 101.325$ kPa ja $T = 293.15$ K) ilman vapaa matka on noin 66 nm. (Hinds, 1999, s. 21) Yhtälöstä 2.2 havaitaan kaasun vapaan matkan kasvavan kun lämpötilaa nostetaan tai painetta lasketaan. Paineen ja lämpötilan vaikutus vapaaseen matkaan voidaan laskea myös yhtälöstä (Kulkarni et al., 2011a, s. 19) kun tunnetaan vapaa matka λ_r referenssiolosuhteissa

$$\lambda = \lambda_r \frac{P_{ref}}{P} \frac{T}{T_{ref}} \frac{1 + S/T_{ref}}{1 + S/T}, \quad (2.3)$$

missä P_{ref} ja T_{ref} ovat referenssiolosuhteen paine ja lämpötila, S on kaasukohtainen Sutherlandin vakio (ilmalle 110 K), P on kaasun paine ja T on kaasun lämpötila.



Kuva 2.1. Ilmamolekyylien ja 100 nm hiukkasen suhteellinen koko normaaliolosuhteissa. Mukailten Hinds (1999).

Hiukkasten aerodynaaminen käyttäytyminen kaasussa riippuu niiden koon suhteesta kaasumolekyylien vapaaseen matkaan. Hiukkasten aerodynamiikka jaetaan yleensä kolmeen alueeseen. Jatkumoalueella hiukkasen halkaisija on paljon kaasumolekyylien vapaata matkaa suurempi ($d_p \gg \lambda$) ja hiukkanen on jatkuvasti useiden useiden kaasumolekyylien törmäyksen kohteena. Tällöin yksittäisen kaasumolekyylin merkitys hiukkaseen on pieni ja kaasun merkitystä hiukkasen liikkeeseen voidaan tarkastella makroskooppisesti. Vapaalla molekyylialueella hiukkasen koko on pienempi kuin kaasumolekyylien vapaa matka ($d_p \ll \lambda$) ja yksittäisillä kaasumolekyylien törmäyksillä on suuri merkitys hiukkasen liikkeeseen. Hiukkanen ei ole jatkuvien törmäysten kohteena ja sen käytös muistuttaa kaasumolekyylien käytöstä. Hiukkasen liikkeessä kokema vastusvoima johtuu yksittäisistä törmäyksistä kaasumolekyyliin ja sen liikettä kaasussa voidaan kuvata kineettisen kaasuteorian avulla. Jatkumoalueen ja vapaa molekyyli-alueen välissä on siirtymäalue. Hiukkanen kokee törmäyksiä kaasumolekyyliin, mutta voi myös liikkua kaasussa törmäämättä niihin. Tällöin hiukkanen kokee liikkeessä pienemmän vastusvoiman kuin jatkumoalueella, mutta molekyylien ja hiukkasten törmäykset ovat niin merkittäviä, että hiukkasen liikettä ei voida mallintaa kaasumolekyylien liikkeenä kuten vapaalla molekyylialueella. (Hinds, 1999, s. 19, 49)

Hiukkaselle voidaan myös määritellä dimensioton Knudsenin luku kaasumolekyylin vapaan matkan ja hiukkasen säteen suhteena

$$Kn = \frac{\lambda}{r_p} = \frac{2\lambda}{d_p}, \quad (2.4)$$

missä r_p on hiukkasen säde ja d_p on hiukkasen halkaisija. Knudsenin lukua voidaan käyttää arvioimaan hiukkasen aerodynaamisen käyttäytymisen luonnetta: jatkumoalueella $Kn \ll 1$ ja vapaa molekyylialueella $Kn \gg 1$. Myöhemmin ionin vapaan matkan avulla määriteltyä Knudsenin lukua Kn_i hyödynnetään varausprosessien tarkastelun yhteydessä.

Toinen kaasussa liikkuvan hiukkasen ominaisuuksia kuvaava dimensioton luku on hiukkasen Reynoldsin luku Re_p . Reynoldsin luku yleisesti kuvaa fluidin virtauksen inertivoimien suhdetta viskooseihin voimiin. Pienillä Reynoldsin luvuilla viskoosit voimat hallitsevat virtausta ja virtaus on laminaarista. Suurilla Reynoldsin luvuilla inertivoimat ovat huomattavasti viskoosivoimia suurempia ja virtaus on turbulენტista. Reynoldsin luku lasketaan geometriasta riippuvaa karakteristista mitta käyttäen.

$$Re = \frac{\rho_g u d}{\eta}, \quad (2.5)$$

missä ρ_g on fluidin tiheys, u on virtausnopeus, d on karakteristinen mitta ja η on virtaavan fluidin dynaaminen viskositeetti. Reynoldsin lukua käytetään usein kuvaamaan virtauksen tyyppiä jollekin tietylle geometrialle, esimerkiksi poikkileikkaukseltaan pyöreässä putkes-

sa poikkileikkausta kohtisuoraan tapahtuvan virtauksen karakteristisena mittana käytetään putken halkaisijaa. Tällainen virtaus on laminaarista Reynoldsin luvun ollessa alle 2000 ja turbulენტista Reynoldsin luvun ollessa yli 4000. Vastaavasti kaasussa liikkuvalla hiukkaselle voidaan laskea hiukkasen Reynoldsin luku

$$Re_p = \frac{\rho_g u d_p}{\eta}, \quad (2.6)$$

missä d_p on hiukkasen halkaisija. (Kulkarni et al., 2011a, s. 16–17) Hiukkasen Reynoldsin luku kuvaa hiukkasen kokemien vastusvoimien luonnetta. Suurilla hiukkasen Reynoldsin luvuilla ($Re_p > 1000$) inertiaivoimat ovat paljon viskoosivoimia suurempia. Tällöin kaasussa liikkuvan hiukkasen kokema kaasusta johtuva ilmanvastusvoima on verrannollinen nopeuden v neliöön.

$$F_d = C_D \frac{\pi}{8} \rho_g d_p^2 v^2, \quad (2.7)$$

missä C_D on hiukkasen muodosta ja koosta riippuva ilmanvastuskerroin. Tarkastelussa käytetty nopeus v on hiukkasen nopeus suhteessa kaasuun. Kaasun mukana liikkuva hiukkanen ei koe ilmanvastusvoimaa. Ilmanvastuskerroin on vakio kun hiukkasen Reynoldsin luku $Re_p > 1000$, mutta pienemmillä hiukkasen Reynoldsin luvuilla ilmanvastuskerroin riippuu inertiaivoimien ja viskoosivoimien suhteesta, eli hiukkasen Reynoldsin luvusta Re_p . Yhtälön 2.7 johto perustuu kaasun inertiaan eikä se huomioi kaasun viskoosivoimia. Inertiaivoimien ja viskoosivoimien huomiointi vaatii Navier-Stokesin yhtälöiden ratkaisua. Stokes johti vuonna 1851 yhtälöille analyyttisen ratkaisun toisen ääripään tilanteelle, jossa inertiaivoimat oletetaan merkityksettömäksi ja vastusvoima riippuu vain kaasun viskoosivoimista. Ratkaisu tunnetaan yleisesti Stokesin lakina. Hiukkasen Reynoldsin luvun ollessa pieni ($Re_p < 1$) inertiaivoimat ovat merkityksettömiä ja hiukkasen kokema vastusvoima liikkeessä noudattaa Stokesin lakia, jolloin vastusvoima F_d on suoraan verrannollinen hiukkasen suhteelliseen nopeuteen kaasussa v .

$$F_d = 3\pi\eta v d_p. \quad (2.8)$$

Yhtälön 2.8 johdossa on oletettu kaasun olevan kokoonpuristumatonta, hiukkasen liikkeen olevan tasaista ja kaasun nopeuden olevan hiukkasen pinnalla nolla. Stokesin lakia voi soveltaa sellaisenaan jatkumoalueella, mutta viimeinen oletus ei enää toteudu siirtymäalueella. Siirtymäalueella hiukkanen voi liikkua kaasussa kokematta törmäyksiä kaasumolekyyleihin, jolloin kaasumolekyyliden efektiivinen nopeus hiukkasen pinnalla tarkasteltuna ei ole nolla. Ilmiön vaikutus voidaan kuitenkin huomioida empiirisellä Cunninghamin liukukorjauskertoimella C_c

$$C_c = 1 + Kn(\alpha + \beta e^{-\frac{\gamma}{Kn}}), \quad (2.9)$$

missä α , β ja γ ovat sovitettuja parametreja. Allen ja Raabe (1985) esittivät kiinteille hiuk-

kasille arvot $\alpha = 1.142$, $\beta = 0.558$ ja $\gamma = 0.999$. Rader (1990) esitti öljypisaroille arvot $\alpha = 1.207$, $\beta = 0.440$ ja $\gamma = 0.596$. (Kulkarni et al., 2011a, s. 20) Yhtälöstä 2.9 havaitaan liukukorjauskertoimen lähestyvän arvoa 1 kun hiukkaskoko on suuri suhteessa kaasumolekyylien vapaaseen matkaan ja Knudsenin luku on pieni. Liukukorjauskertoimella korjattu hiukkasen liikkeessä kokema vastusvoima on

$$F_d = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c}. \quad (2.10)$$

Liukukorjaus ei vaikuta yhtälön 2.8 vastusvoimaan jos hiukkanen on paljon kaasumolekyylien vapaata matkaa suurempi, mutta hiukkaskoon ollessa samaa suuruusluokkaa kaasumolekyylien vapaan matkan kanssa, liukukorjauksen vaikutus on merkittävä. Liukukorjauskertoimen arvo normaaliolosuhteissa on 1.02 $10 \mu\text{m}$ hiukkaselle, 1.15 $1 \mu\text{m}$ hiukkaselle ja 2.9 100 nm hiukkaselle. (Kulkarni et al., 2011a, s. 20)

Hiukkasen mekaaninen liikkuvuus kuvaa hiukkasen liikettä suhteessa kaasuun ulkoisen voiman vaikutuksesta yhdistäen kaasun ja hiukkasen ominaisuuksia. Ulkoisella voimalla tarkoitetaan tässä yhteydessä ilmanvastuksesta poikkeavaa voimaa, esimerkiksi painovoimaa tai sähkökentän varattuun hiukkaseen aiheuttamaa sähköistä voimaa. Mekaaninen liikkuvuus määrittellään hiukkasen saaman loppunopeuden V_{TF} ja sen aiheuttaman voiman F suhteena. Loppunopeudella V_{TF} hiukkasen kokema ilmanvastusvoima on tasapainossa ulkoisen voiman kanssa.

$$B = \frac{V_{TF}}{F} = \frac{C_c}{3\pi\eta d_p}. \quad (2.11)$$

Yhtälön 2.11 mukaisesti liikkuvuus on hiukkaskoosta riippuva suure. Saman suuruinen ulkoinen voima aiheuttaa pienille hiukkasille suuremman nopeuden kuin suurille hiukkasille. On huomattava, että jatkumoa alueella liukukorjauskertoimen vaikutus on mitätön (voidaan arvioida $C_c \approx 1$) ja liikkuvuus on tällöin kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon. Siirtymäalueella ja vapaa molekyylialueella liukukorjauskertoimen vaikutus on kuitenkin huomioitava.

Dynaaminen muotokerroin ja muut kuin pallomaiset hiukkaset

Edellä esitetty ilmanvastusvoiman teoria pätee vain pallomaisille hiukkasille. Muille kuin pallomaisille hiukkasille Stokesin lain vastusvoimaa korjataan dynaamisella muotokertoimella χ . Muille kuin pallomaiselle hiukkaselle voidaan määrittää tilavuudeltaan yhtä suuri pallo, jota kutsutaan tilavuusekvivalentiksi palloksi. Tilavuusekvivalentin pallon massa voi kuitenkin erota tarkastellun hiukkasen massasta, sillä esimerkiksi huokoiset agglomeraatit voivat sisältää tyhjiä onkaloita, joita hiukkasen bulkkimateriaali ei täytä. Tilavuusekvivalentin pallon kokema vastusvoima on Stokesin lain (2.8) mukainen. Dynaaminen muotokerroin määrittellään muun kuin pallomaisen hiukkasen kokeman todellisen vastusvoiman

F_D ja hiukkasen tilavuusekvivalentin pallon kokeman vastusvoiman suhteena kun niiden ulkoisen voiman aiheuttamat nopeudet oletetaan yhtä suuriksi.

$$\chi = \frac{F_D}{3\pi\eta V d_e}, \quad (2.12)$$

missä V on hiukkasen (ja samalla sen tilavuusekvivalentin pallon) nopeus kaasussa ja d_e on hiukkasen tilavuusekvivalentin pallon halkaisija. Muun kuin pallomaisen hiukkasen kokema Stokesin lain mukainen vastusvoima on tällöin

$$F_D = 3\pi\eta V d_e \chi. \quad (2.13)$$

Hiukkasen dynaaminen muotokerroin riippuu liikkeen suunnasta suhteessa hiukkasen geometriseen muotoon, mutta kirjallisuudessa esitetyt arvot ovat yleensä keskiarvoja hiukasten kaikkien suuntien liikkeestä. Esimerkiksi kuution muotoisille hiukkasille esitetään kirjallisuudessa usein muotokertoimen arvo 1.08, mutta sylinterimäisille hiukkasille muotokertoimen arvo riippuu vahvasti sylinterin pituuden ja säteen suhteesta sekä liikesuunnasta. Muotokertoimen käyttö on hyödyllistä esimerkiksi liukukorjauskertoimen laskennassa, sillä epäsäännöllisen muotoiselle hiukkaselle sen määrittäminen on hyvin haastavaa ja usein ekvivalenttipallolle laskettu liukukorjauskerroin antaa riittävän tarkan approksimaation hiukkasen todellisen liukukorjauskertoimen arvosta. (Hinds, 1999; Kulkarni et al., 2011b)

Huomattakoon, että mille tahansa ei-pallomaisen hiukkasen ominaisuudelle voidaan johtaa ekvivalenttihalkaisija, joka on sellaisen pallomaisen hiukkasen halkaisija, jonka tutkitu ominaisuus saa saman arvon kuin tutkitun ei-pallomaisen hiukkasen ominaisuus. Dynaaminen muotokerroin voidaan siten määrittää tilavuusekvivalentin pallon sijaan myös massaekvivalentille pallolle. Massaekvivalentti pallo on kokonaan tarkastellun hiukkasen bulkkimateriaalista koostuva pallo, jolla on sama massa kuin tarkastellulla hiukkasella. Massaekvivalentin pallon käyttämisestä johdettu dynaaminen muotokerroin χ_m huomioi myös hiukkasen sisään mahdollisesti jäävän tyhjän tilavuuden jota hiukkasen bulkkimateriaali ei täytä. Massaekvivalentin muotokertoimen johto on analoginen tilavuusekvivalentin muotokertoimen kanssa. χ_m esitetään yleensä

$$\chi_m = \chi \frac{\delta C_c(d_m)}{C_c(\delta d_m)}, \quad (2.14)$$

missä δ on hiukkasen huokoisuutta kuvaava kerroin. Stokesin lain vastusvoima on tällöin

$$F_D = \frac{3\pi\eta V d_m \chi_m}{C_c(d_m)}. \quad (2.15)$$

Hiukkasen huokoisuuden huomioiminen on tärkeää esimerkiksi agglomeraateille. (Kulkarni et al., 2011b) Tämän työn puitteissa ei-pallomaisia hiukkasia käsitellään lähinnä

fraktaalisten nokiagglomeraattien yhteydessä. Näiden tarkempi muotoon liittyvä tarkastelu tehdään osiossa 2.3.1. Muotokerroin esitetään tässä kuitenkin yleispätevyytensä vuoksi.

2.2.2 Aerosolihiukkasten diffuusio

Aerosolissa hiukkanen on jatkuvasti törmäyksissä kaasumolekyylien kanssa. Yksittäistä hiukkasta tarkastellessa eri puolilta tapahtuvat törmäykset aiheuttavat hiukkaseen satunnaisliikettä. Liikettä kutsutaan myös Brownin liikkeeksi havaitsijansa Robert Brownin mukaan. Brown havaitsi siitepölyn satunnaisliikkeen vedessä jo 1800-luvulla ja myöhemmin satunnaisliikettä havaittiin myös hiukkasista ilmassa, mutta vasta vuonna 1905 Einstein esitti teoreettisen selityksen ilmiölle. (Hinds, 1999, s. 150–153) Diffuusiota on tutkittu ja hyödynnetty aerosolitutkimuksessa jo 1900-luvun alusta (Knutson, 1999a).

Einstein osoitti että hiukkaselle havaittu satunnaisliike vastaa suuren kaasumolekyylin liikettä ja hiukkasen Brownin liikkeen kineettinen energia on yhtä suuri kuin sen kantokaasun kineettinen energia. Einstein esitti hiukkaseen kohdistuvan diffuusiovoiman olevan yhtä suuri kuin hiukkasen kokema osmoottinen paine. Diffuusiovoima aiheuttaa hiukkasten liikettä kaasuun nähden, jolloin hiukkanen kokee myös diffuusiota hidastavan hiukkaskoosta riippuvan ilmanvastusvoiman. Yhdistämällä Stokesin lain ilmanvastusvoima ja Einsteinin esittämä diffuusiovoima saadaan hiukkasen diffuusiokerrointa D kuvaava Stokesin-Einsteinin yhtälö

$$D = \frac{k_B T C_C}{3\pi\eta d_p}, \quad (2.16)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, T on lämpötila, C_C on hiukkasen koosta ja kaasun ominaisuuksista riippuva liukukorjauskerroin, η on kaasun dynaaminen viskositeetti ja d_p on hiukkasen halkaisija. Diffuusiokerroin voidaan myös kirjoittaa mekaanisen liikkuvuuden B avulla

$$D = k_B T B. \quad (2.17)$$

Diffuusiokerroin kasvaa lämpötilan kasvaessa ja suurille hiukkasille ($C_C \approx 1$) se on kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon. Pienille hiukkasille ($C_C \gg 1$) diffuusiokerroin on karkeasti kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon neliöön, $D \propto d_p^{-2}$. Hiukkasen diffuusiokerroin D kuvaa hiukkasen kokeman diffuusiovoiman suuruutta, mutta myös diffuusioprosessin nopeutta tietyllä pitoisuusgradientilla. 10 nm hiukkanen liikkuu diffuusion vaikutuksesta 20000 kertaa nopeammin kuin 10 μm hiukkanen. (Hinds, 1999, s. 150–153) Diffuusio pyrkii tasaamaan pitoisuseroja aerosolissa ja sen suunta on aina korkeammasta pitoisuudesta matalempaan. Diffuusiota aerosolissa ei voida estää, mutta sen ominaisuuksia yksittäisen hiukkasen näkökulmasta voidaan muokata muuttamalla yhtälössä 2.16 esiintyviä kaasun ja ympäristön ominaisuuksia. Tässä työssä tutkitun anturin toiminta perustuu liukukorjauskertoimen riippuvuuteen kaasun paineesta. Alhaisessa paineessa kaasu

on harvempaa, jolloin hiukkanen pääsee helpommin liukumaan sen molekyylien välissä ja liukukorjauskerroin on suurempi.

Gormley ja Kennedy (1948) esittivät analyyttisen ratkaisun diffuusioliikkeestä johtuvalle hiukkasten kerääntymiselle poikkileikkaukseltaan pyöreän putken pinnoille laminaarisessa virtauksessa. Ratkaisu esitetään yleensä dimensiottoman parametrin h funktiona:

$$h = \frac{\pi DL}{Q}, \quad (2.18)$$

missä D on hiukkasen diffuusiokerroin, L on putken pituus ja Q on tilavuusvirtaus putkessa. Putken läpäisy P_{diff} on tällöin

$$\begin{aligned} P_{diff} &= 0.8191e^{-3.657h} + 0.0975e^{-22.3h} + 0.0325e^{-57h}, & \text{kun } h > 0.02 \\ P_{diff} &= 1 - 2.56h^{\frac{2}{3}} + 1.2h + 0.177h^{\frac{4}{3}}, & \text{kun } h \leq 0.02. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Gormleyn ja Kennedyn ratkaisua käytetään laitteen diffuusiokeräimen keräystehokkuuden mallintamiseen. Keräystehokkuus E_{diff} on

$$E_{diff} = 1 - P_{diff}. \quad (2.20)$$

Keräimen massavirtauksen ollessa vakio, tilavuusvirtaus on kääntäen verrannollinen paineeseen. Hiukkasten liukukorjauskertoimen paineriippuvuus aiheuttaa myös diffuusiokeräimen riippuvuuden paineesta. Tekijöiden yhteisvaikutusta myös diffuusiokeräyksen keräystehokkuus riippuu paineesta. Ilmiötä tarkastellaan laitteen keräimen mallinnuksen yhteydessä.

2.3 Morfologia

Tässä osiossa käsitellään tarkemmin muodoltaan ei-pallomaisten hiukkasten ominaisuuksia. Tämä työ käsittelee diesel-pakokaasun kiinteiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden mittaamiseen soveltuvaa anturia, mistä johtuen morfologiaa käsitellään lähinnä dieselpakokaasussa esiintyvien hiukkasten näkökulmasta.

2.3.1 Koagulaatio ja agglomeraatio

Koagulaatioksi kutsutaan tapahtumaa, jossa hiukkaset tarttuvat toisiinsa törmäyksessä muodostaen uusia suurempia hiukkasia. Koagulaation tuloksena aerosolin hiukkaskoko kasvaa ja hiukkasten lukumääräpitoisuus laskee. Koagulaation tapahtuessa diffuusion vaikutuksesta, puhutaan termisestä koagulaatiosta tai Smoluchowskin koagulaatiosta teorian alkuperäisen kehittäjän mukaan. Termistä koagulaatiota tapahtuu aerosoleissa aina,

sillä Brownin liikkeen johdosta hiukkaset törmäilevät toisiinsa satunnaisesti. Kinemaattinen koagulaatio on ulkoisten voimien aiheuttamaa koagulaatiota. Koagulaatiota pidetään tärkeimpänä hiukkastenvälisenä prosessina aerosolissa. (Hinds, 1999) Koagulaatiota käsitellään tässä työssä morfologian yhteydessä sillä pakokaasun nokihiukkasten morfologia riippuu koagulaatioilmiöistä.

Nestemäiset hiukkaset muodostavat koaguloituessaan uusia pallomaisia hiukkasia, mutta kiinteät hiukkaset voivat tarttua toisiinsa säilyttäen alkuperäisen muotonsa tai sulautua toisiinsa joko kokonaan tai vain osittain. Kiinteiden hiukkasten muodostamista ei-pallomaisista klustereista käytetään yleensä nimitystä aggregaatti tai agglomeratti. Termejä käytetään kirjallisuudessa usein synonyyminomaisesti eikä yksiselittäistä eroa näiden välillä ole määritelty. Erään määritelmän mukaan agglomeraatissa hiukkaset toisiinsa kiinni pitävät voimat ovat fyysisiä (van der Waals -voimat ja sähköstaattinen vuorovaikutus), kun aggregaatissa voimat ovat kemiallisia (sintraantuminen, ionisidokset ja kovalenttiset sidokset) (Eggersdorfer et al., 2012). Tässä työssä koagulaatiota käsitellään lähinnä pakokaasussa esiintyvien nokiaggregaattien tai -agglomeraattien näkökulmasta.

Koagulaatiotapahtumassa hiukkaset törmäävät toisiinsa joten se riippuu myös hiukkasten lukumääräpitoisuudesta. Suurella lukumääräpitoisuudella törmäykset ovat yleisempiä ja koagulaatio voimakkaampaa. Yksinkertaisimmillaan koagulaatiota voidaan tarkastella monodisperssin aerosolin tapauksessa, jossa hiukkasten diffuusiosta johtuva liike törmäyttää niitä toisiinsa. Oppikirjoissa (esim. Hinds ja Zhu (2022)) esitetty yksinkertaisen monodisperssin termisen koagulaatiomallin mukaan lukumääräpitoisuuden muutos on

$$\frac{dN}{dt} = -K_0 N^2, \quad (2.21)$$

missä N on lukumääräpitoisuus hetkellä $t = 0$ ja K_0 on koagulaatiokerroin

$$K_0 = 4\pi d_p D, \quad (2.22)$$

missä d_p on hiukkasen halkaija ja D on hiukkasen diffuusiokerroin. Edellä esitetty tarkastelu pätee vain hiukkasten vapaata matkaa suuremmille halkaisijoille. Koagulaation nettovaikutuksesta pitoisuus hetkellä t on

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K_0 t}, \quad (2.23)$$

missä N_0 on lukumääräpitoisuus hetkellä $t = 0$. Kinemaattisen koagulaation vaikutus on pieni tässä työssä tarkastellulla hiukkaskokoalueella ja täten sen käsittely sivuutetaan merkityksettömänä.

Polydisperssille aerosolille koagulaatioprosessi on haastavampi käsiteltävä, sillä jokaisen hiukkaskoon koagulaatiota tulee tarkastella kaikkien muiden hiukkaskokojen kanssa. Tar-

kastelua voidaan yksinkertaistaa määrittelämällä keskimääräinen koagulaatiokerroin \overline{K} , jolle on johdettu analyyttisiä ratkaisuja erilaisten jakaumien tapauksissa.

Kiinteiden hiukkasten koagulaatiossa syntyvien fraktaalishiukkasten havaittu yleensä noudattavan diffuusiorajoitusta klusteriaggregaatiota (lyh. DLCA, engl. Diffusion Limited Cluster Aggregation), jossa aiemmin primäärihiukkasista syntyneet klusterit törmäävät ja kiinnittyvät toisiinsa diffuusioliikkeen vaikutuksesta. DLCA-prosessi johtaa yleensä fraktaalidimension arvoon 1.75-1.80. (Kulkarni et al., 2011b) Dieselpakokaasussakin esiintyvien nokihiukkasten voidaan olettaa noudattavan tätä syntyprosessia (Sipkens et al., 2023).

2.4 Dieselpakokaasun hiukkaset

Polttomoottorin pakokaasussa esiintyvät hiukkaset syntyvät tai kehittyvät myöhemmin pääosin palotapahtuman yhteydessä tapahtuvan polttoaineen ja voiteluöljyn hapettumisen seurauksena. Pakokaasu sisältää myös pienen määrän palamatonta polttoainetta ja voiteluöljyä. Pakokaasun hiukkaset koostuvat pääosin kiinteistä hiilipitoisista nokihiukkasista ja haihtuvista orgaanisista yhdisteistä sekä rikkiyhdisteistä. Pieniä määriä kiinteitä metallihiukkasia voi esiintyä pakokaasussa moottorin kulumisen ja voiteluöljyn sisältämien metalliyhdisteiden vuoksi. Pakokaasu sisältää aina myös palotapahtuman seurauksena syntyvää vettä, joka rikkiyhdisteiden kanssa reagoidessaan voi muodostaa rikkihappohiukkasia. Kiinteää hiiltä syntyy palotapahtuman ollessa polttoainerikas. Koagulaation seurauksena nokihiukkaset muodostavat nopeasti suurempia hiukkasklustereita jotka edelleen koaguloituessaan muodostavat suurempia fraktaalisia nokiagglomeraatteja. Pakokaasun haihtuvat rikkiyhdisteet ja orgaaniset yhdisteet voivat tiivistyä nokiagglomeraattien pinnoille, mutta ne voivat nukleaation vaikutuksesta myös muodostaa uusia haihtuvia hiukkasia pakokaasun ja ympäristön olosuhteista riippuen. (Kittelson, 1998) Tämän työn puitteissa ei tarkastella kipinäsytytteisiä moottoreita. Kipinäsytytteisten bensiinimoottoreiden on kuitenkin joissakin tapauksissa havaittu tuottavan enemmän hiukkasmassaa kuin hiukkassuodattimella varustettujen puristusytytteisten dieselmootoreiden kun pakokaasun hapettuminen ilmakehässä huomioidaan (Platt et al., 2017). Pakokaasun haihtuvista komponenteista johtuva hiukkasmassa on voimakkaasti olosuhderiippuvasta, mutta kiinteälle hiukkasmassalle olosuhderiippuvuutta ei ole havaittu (Virtanen et al., 2004). Hiukkaspäästöä rajoittava lainsäädäntö perustuukin kiinteiden hiukkasten lukumäärä- tai massapitoisuuden mittaukseen, mistä johtuen haihtuvien hiukkasten osuutta tai vaikutusta anturin toimintaan ei tutkita tässä työssä. Haihtuvien hiukkasten poisto näytteestä toteutetaan yleensä korkean lämpötilan ja mahdollisen katalyytin yhteisvaikutuksella, jolloin mitattavaksi päätyvät vain kiinteät hiukkaset. Työssä tutkittua anturia käytetään pakokaasumittauksissa yhdessä korkean lämpötilan haihdutuskammion kanssa, jossa haihtuvat hiukkaset ja kiinteiden hiukkasten sisältämät haihtuvat komponentit haihdutetaan lämpötilan avulla. Kriittinen aukko voidaan sijoittaa haihdutuskammion yhteyteen, jolloin siinä

tapahtuva paineen aleneminen estää haihtuvien yhdisteiden tiivistymistä myös kaasun jäähtyessä haihdutuskammion jälkeen.

Dieselmoottorin tapauksessa primäärihiukkasten agglomeraatio klustereiksi tapahtuu jo palotilassa ja sen välittömässä läheisyydessä. Kittelson (1998) Virtanen et al. (2004) havaitsivat, että myös nokiagglomeraattien morfologia muuttuu moottorin kuormituksen funktiona siten, että pitoisuuspainotettu nokiagglomeraattien fraktaalidimensio pienenee kun moottorin kuorma kasvaa. Virtanen et al. selittävät ilmiötä agglomeraatioprosessin luonteella: aluksi monomeerit (yksittäiset hiukkaset) agglomeroituvat muodostaen klustereita, joiden fraktaalidimensio on lähellä arvoa kolme. Myöhemmin agglomeraatio jatkuu klustereiden välillä johtaen pienemmän fraktaalidimension klustereihin. Suurella kuormalla moottoriin syötetään enemmän polttoainetta, mikä johtaa suurempaan määrään primääriklustereita ja suurempaan lämpötilaan kuin pienellä kuormalla. Tällöin klusteri-klusteri agglomeraatio on voimakkaampaa, mikä johtaa suurempaan määrään suuria pienemmän fraktaalidimension hiukkasia. Palotapahtumassa syntyvän noen syntyprosessi on yhdistelmä hiilettymistä, nukleaatiota, hiukkasten kasvua ja aggregaatiota joka johtaa DLCA-kasvua noudattaviin fraktaalisiin primäärihiukkasiin joiden tyyppillinen koko on noin 10-30 nm. Näiden primäärihiukkasten koon on havaittu olevan sitä suurempi, mitä suurempi niistä syntyvän aggregaatin koko on. (Olfert ja Rogak, 2019)

2.4.1 Fraktaaliset hiukkaset

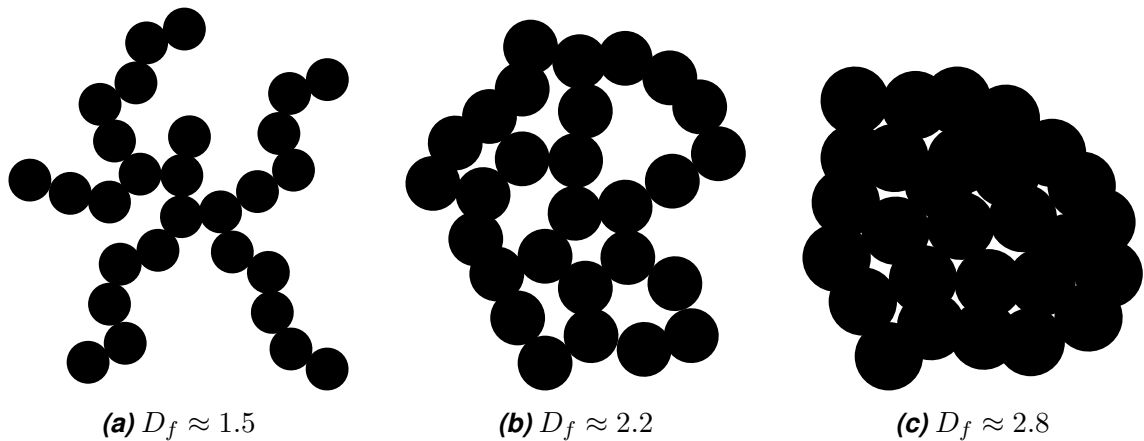
Osiossa 2.2.1 esitetyn yleisen muotokerrointarkastelun lisäksi hiukkasten muodon vaikutuksia sen käyttäytymiseen voidaan tarkastella eri näkökulmista kun tunnetaan hiukkasen edustama muoto. Fraktaalit näyttävät samalta tarkasteluasteesta tai suurennoksesta riippumatta. Luonnollisia fraktaali-ilmiöitä ovat esimerkiksi rantaviivat ja lumihuutalet: niissä toistuvat samankaltaiset geometriset kuviot suurennoksesta riippumatta. Yksinkertaisissa geometrisissa muodoissa fraktaalisuutta ei havaita ja niiden ominaisuudet skaalautuvat lähes aina jollakin kokonaislukukertoimella suhteessa niiden yksiulotteista kokoa kuvaavaan mittaan: esimerkiksi kiinteän homogeenisen pallomaisen hiukkasen massa kahdeksankertaistuu kun sen halkaisija kaksinkertaistuu, eli $M \propto d_p^3$. Fraktaalille geometrioille tämä yhteys ei ole yhtä yksiselitteinen: jo fraktaalien yksiulotteista kokoa sellaisenaan on haastava kuvata. Aerosolihiukkasten tapauksessa mittana käytetään yleensä jotakin hiukkaselle ominaista halkaisijaa tai sädettä, esimerkiksi hiukkasen hitaussädettä. Hitaussäteen mittaaminen on kuitenkin haastavaa. Yksiulotteista kokoa kuvaavana mittana voidaan joitakin oletuksia tekemällä käyttää myös hiukkasen liikkuvuushalkaisijaa, joka on määritelty sellaisen pallon halkaisijana joka kokee saman suuruisen ilmanvastusvoiman kuin tarkasteltu hiukkanen.

Fraktaaliset hiukkaset koostuvat usein useista toisiinsa kiinnityneistä primäärihiukkasista, jolloin hiukkasen massa on suoraan verrannollinen sen sisältämien primäärihiukkasten

määrään N_p . Fraktaalille hiukkaselle voidaan määrittää fraktaalidimensio D_f , joka kuvaa sen ominaisuuksien käyttäymistä fraktaalihuikkasen kokoa kuvaavan yksiulotteisen mitan R funktiona. Tällöin primäärihiukkasten määrä on verrannollinen fraktaalihuikkasen geometriseen lineaariseen kokoon R potenssiin D_f :

$$N_p \propto R^{D_f}. \quad (2.24)$$

R on hiukkasen geometristä kokoa kuvaava yksiulotteinen mitta, esimerkiksi sen halkaisija, pituus, leveys tai hitaussäde. Edellä esitetyistä esimerkeistä hiukkasen hitaussäde on selvästi kirjallisuudessa käytetyin tällainen mitta. Hitaussäde määritellään yleensä primäärihiukkasten ja pyörimisakselin välisen etäisyyden keskimääräisen neliösumman avulla, mutta tarkempi määrittely sivuutetaan tässä. Työssä noudatetaan Sorensenin (2011) ajattelumallia, jonka mukaan fraktaalidimensio voidaan määrittää vain yksinomaan hiukkaselle ominaisen mitan avulla. Kuvassa 2.2 on havainnollistettu aggregaattihiukkasia erilaisilla fraktaalidimension arvoilla. Fraktaalidimension avulla fraktaalihuikkasten ominaisuuksia kuten tiheyttä, optisia ominaisuuksia, diffuusiota ja kineettisiä ilmiöitä voidaan tarkastella kvantitatiivisin menetelmin.



Kuva 2.2. Esimerkki aggregaateista erilaisilla fraktaalidimension arvoilla ($N = 28$).

Jos aggregaatin kaikki primäärihiukkaset oletetaan samanlaisiksi, niiden lukumäärä N voidaan lausua

$$N_p = k_0 \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f}, \quad (2.25)$$

missä k_0 on aggregaatin geometriasta riippuva skaalauskerroin, R_g on aggregaatin hitaussäde ja a on primäärihiukkasen säde. Aggregaatille voidaan määrittää myös liikkuvuushalkaisija tai liikkuvuussäde R_m , joka on sellaisen pallon halkaisija tai säde, joka kokee saman ilmanvastusvoiman kuin tarkasteltu aggregaatti.

Tarkastellun fraktaalisen aggregaattihiukkasen massa on yhtä suuri kuin sen muodostaneiden primäärihiukkasten massojen summa. Jos kaikki primäärihiukkaset oletetaan

samanlaisiksi, on niiden määrä verrannollinen aggregaattihiukkasen liikkuvuussäteeseen R_m

$$N_p \propto R_m^{D_m}, \quad (2.26)$$

missä D_m on massa-liikkuvuuseksponentti. Yhtälöiden 2.24 ja 2.26 välillä on huomattava yhtäläisyys. Sorensen (2011) tekee kuitenkin tärkeän huomion fraktaalidimensiota ja massa-liikkuvuuseksponentista: siinä missä fraktaalidimensio riippuu yksinomaan hiukkaselle ominaisesta mitasta, massa-liikkuvuuseksponentin yhteydessä käytetty liikkuvuuskokoa kuvaava termi ei ole pelkästään hiukkasen ominaisuus, vaan riippuu hiukkasen kantokaasun ominaisuuksista. Osion 2.2.1 mukaisesti vastusvoima riippuu hiukkasen koon lisäksi esimerkiksi virtauksen laadusta ja kaasumolekyylien vapaasta matkasta. Täten ei-pallomaisille hiukkasille liikkuvuuskoko ei ole yksinomaan hiukkasen geometrisia kokoa kuvaava suure ja sen avulla ei voida määritellä yhtälön 2.24 fraktaalidimensiota täydellisesti.

Liikkuvuuskokoon perustuvan yhtälön käyttö on kuitenkin usein mielekäästä liikkuvuuden huomattavasti helpomman mitattavuuden vuoksi. Sorensen (2011) esittää kuitenkin kirjallisuudesta joitakin tapauksia, joissa näitä suureita on virheellisesti käytetty yhteneväisesti. Todellisuudessa eksponenttien arvot voivat poiketa toisistaan huomattavasti tarkastelutilanteesta riippuen, yleensä siten että massa-liikkuvuuseksponentti saa suuremman arvon kuin fraktaalidimensio (Sorensen, 2011; Sipkens et al., 2023).

Sipkens et al. (2023) esittävät kattavan koonnin nokiaerosolien karakterisoinnista ja joitakin tyypillisen nokiaerolin ominaisuuksia. Tämän työn osiossa 3 johdetaan teoreettinen malli tutkitun laitteen lukumäärävasteelle hiukkaskoon funktiona. Mallissa pyritään huomioimaan morfologian vaikutus anturin vasteeseen nokiaerosolien näkökulmasta noudattaen Sipkens et al. esittämiä ominaisuuksia ja arvoja tyypilliselle nokiaerosolille. Myöhemmin työn kokeellisessa osiossa 5 esitetään anturin mitattu vaste nokiaerosolilla ja perustellaan tarkemmin myös mittauksissa käytetyn testiaerosolin toteuttavan Sipkens et al. esittämät tyypillisen nokiaerosolin ominaisuudet.

2.5 Sähköiset ominaisuudet

Hiukkasten mekaanisten ominaisuuksien kuten koon ja muodon lisäksi hiukkasilla on sähköisiä ominaisuuksia, jotka riippuvat niiden materiaalista ja sähkövarauksesta. Tyypillisesti hiukkasten varaustilaa hyödynnetään niiden luokittelussa ja havaitsemisessa. Lähes kaikki sähköiset aerosolimittalaitteet perustuvat hiukkasten sähköiseen varaamiseen ja tämän varaustilan hyödyntämiseen joko luokittelussa tai hiukkasen havaitsemisessa. Sähkövaraukseen perustuvat aerosolimittalaitteet ovat reaaliaikaisia, mikä on lisännyt niiden suosiota analyysipohjaisiin (esimerkiksi hiukkasmassan keräys suodattimelle) menetelmiin verrattuna. (Flagan, 1998) Aerosolihiukkasen varaustilaa kuvataan yleensä varausluvulla, joka kertoo hiukkasen varauksen alkeisvarausten määränä. Hiukkanen voi

olla neutraali tai positiivisesti tai negatiivisesti varautunut. Pienin varauksen yksikkö jonka hiukkanen voi saada on yhden alkeisvarauksen suuruinen. Hiukkaseen varauksensa on kvantittunut alkeisvarauksen suuruisiin yksiköihin.

Sähköiset mittalaitteet mittaavat hiukkasten kuljettamaa varausta, joten hiukkasten varauksensa vaikuttaa suoraan sähköisten laitteiden vasteeseen. Hiukkasten luokittelu sähköisesti esimerkiksi niiden liikkuvuuden perusteella vaatii tiedon aerosolin varauksensa. Mittaamalla tunnetun varauksensa hiukkaseen liikkuvuus voidaan määrittää myös esimerkiksi sen koko.

2.5.1 Sähköinen liikkuvuus

Sähkökenttä aiheuttaa hiukkaseen jonka varaus on q voiman $F_E = qE$, missä E on sähkökentän voimakkuus. Hiukkanen saavuttaa sähköisen terminaalinopeuden V_{TE} kun voima F_E on tasapainossa kaasun liikkuvaan hiukkaseen aiheuttaman vastusvoiman F_D kanssa. Sähköinen liikkuvuus on mekaanisen liikkuvuuden kaltainen suure, joka on määritetty hiukkaseen sähköisen terminaalinopeuden ja sen aiheuttavan sähkökentän voimakkuuden suhteena.

$$Z = \frac{v_{TE}}{E}. \quad (2.27)$$

Sähköinen liikkuvuus voidaan esittää mekaanisen liikkuvuuden avulla

$$Z = neB, \quad (2.28)$$

missä n on hiukkaseen varausluku ja e on alkeisvarauksen suuruus ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ C). Sähköinen liikkuvuus Stokesin lain vastusvoiman alueella on tällöin

$$Z = \frac{neC_c(d_p)}{3\pi\eta d_p}. \quad (2.29)$$

Tunnetun varausluvun hiukkaseen sähköinen liikkuvuus riippuu vain sen koosta ja morfologiasta. Jos morfologian vaikutus huomioidaan esimerkiksi olettamalla hiukkanen palloiseksi, voidaan sen koko määrittää mittaamalla sen sähköinen liikkuvuus. Sähköiseen liikkuvuuteen perustuvat mittalaitteet hyödyntävät suuria sähkökentän voimakkuuksia aiheuttaakseen hiukkaseen paljon diffuusiota suuremman sähköisen voiman, jolloin diffuusion aiheuttama liike on pientä sähköisen voiman aiheuttamaan liikkeeseen verrattuna. Tällä saavutetaan erinomainen erottelukyky myös pienillä hiukkasilla, joille diffuusio on voimakkaampaa. (Flagan, 2011)

2.5.2 Aerosolihiukkasten varautuminen

Aerosolien sähköinen varautuminen voi tapahtua erilaisten usein samaan aikaan vaikuttavien mekanismien kautta. Esimerkiksi palotapahtumissa syntyvät hiukkaset voivat varautua lämmön vaikutuksesta (terminen ionisaatio) ja samanaikaisesti kaasun sisältämien ionien törmätessä hiukkasiin. Hiukkasia voidaan varata myös esimerkiksi UV-säteilyllä, jos säteilyn fotonien energia riittää irrottamaan elektronin hiukkasen pinnasta. Radioaktiiviset aerosolit voivat varautua radioaktiivisen hajoamisen seurauksena. Sähköiset hiukkasmittalaitteet vaativat toistettavan varausmenetelmän, joka saavutetaan tyypillisesti johtamalla aerosolinäyte jonkinlaisen varaajan läpi. Varaajan tehtävä on saattaa aerosolin hiukkaset tunnettuun varaukseen. Tyypilliset laitteissa käytettävät varaajat hyödyntävät kaasun ioneja hiukkasten varaamiseen, sillä ionin ja hiukkasen törmätessä ionin varaus siirtyy hiukkaseen. Varaaja voi olla unipolaarinen, jolloin kaikki hiukkaset saavat saman merkkisen varauksen tai bipolaarinen, jolloin hiukkaset saavat kummankin merkkisiä varauksia. Bipolaarisista varaajista joiden tuottama nettovaraus on neutraali käytetään myös termiä neutraloija. Neutraalin nettovarauksen aerosoli sisältää saman määrän negatiivisesti ja positiivisesti varattuja hiukkasia, mutta sitä voidaan yhä käyttää mittalaitteessa esimerkiksi erottelemalla hiukkaset niiden varauksen merkin mukaan. Neutraloijia käytetään yleisesti saattamaan tuntemattoman varauksien aerosolin nettovarauksen tunnettuun tilaan ennen sen sähköistä mittausta. Diffuusiovarautumiseksi kutsutaan ilmiötä jossa ionien ja hiukkasten väliset törmäykset johtuvat ionien ja hiukkasten diffuusioliikkeestä. Kenttävarauksessa ioneja kiihdytetään sähkökentässä, jonka läpi myös varattava aerosoli johdetaan. Hiukkaset vaikuttavat sähkökentän paikalliseen arvoon siten, että ionit ajautuvat kohti hiukkasta törmäen siihen.

Luonnollinen radioaktiivisuus ja kosminen taustasäteily ionisoivat ilman molekyylejä jotka aerosolihiukkaseen törmätessään voivat siirtää varausta hiukkaselle. Ilmakehän ionipitoisuudelle esitetään kirjallisuudessa arvoja väliltä 100-10000 #/cm³. Ilmakehän ionien varausjakauman nettovaraus on neutraali. Ajan kuluessa aerosoli hakeutuu luonnollisesti Boltzmannin jakauman mukaiseen varausasapainoon. Boltzmannin varausjakamaa noudattavan aerosolin varausluvulla n olevien d_p kokoisten hiukkasten varautunut osuus on

$$P(dp, n) = \frac{\exp\left(\frac{-n^2}{2\sigma^2}\right)}{\sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-k^2}{2\sigma^2}\right)}, \quad (2.30)$$

missä

$$\sigma^2 = \frac{d_p k_B T}{2e^2}, \quad (2.31)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, T on lämpötila ja e on alkeisvarauksen suuruus. Boltzmannin jakauma kehittyi kun hiukkasiin törmäilevät ionit varaavat hiukkasia, mutta jakauma syntyy vain jos tämä prosessi on reversiibeli, eli varausta siirtyy myös hiukka-

sista ioneihin. Aerosolit eivät yleensä täydellisesti noudata Boltzmannin jakaumaa, sillä ympäristön lämpötilassa ionin ja hiukkasen väliset voimat ovat paljon suurempia kuin ionin irrottamiseen vaadittu voima. Korkeissa lämpötiloissa aerosoli voi kuitenkin saavuttaa Boltzmannin jakauman. Ilman matalan luonnollisen ionikonsentraation ja hitaan varauksensiirron takia luonnollisilla aerosoleilla on yleensä matala varaustila. (Flagan, 2011)

Kenttävarautuminen on tehokkain varautumismekanismi suuremmille kuin 1.0 μm hiukkasille ja diffuusiovarautuminen on tehokkain varautumismekanismi alle 100 nm hiukkasille. (Hinds, 1999, s. 327). Tässä työssä tutkitun laitteen varaaja on tyypiltään unipolaarinen koronavaraaja. Tutkitussa varaajassa on suuri sähkökentän voimakkuus, mutta tarkastellulla hiukkaskokoalueella kenttävarauksen merkitys on vähäinen. Tästä johtuen hiukkasten sähköistä varautumista käsitellään pääosin diffuusiovarautumisen näkökulmasta.

Varausilmiöiden mallintaminen

Aerosolihukkasten varautumiseen tunnetuissa olosuhteissa on esitetty useita erilaisia teorioita, joita sovellettaessa on yleensä käytettävä tiettyjä lähtöolettamia esimerkiksi hiukkasten ja ionien ominaisuuksista. Esimerkiksi ionien ominaisuuksia käsitellään yleensä keskiarvona kaikkien tuotettujen ionien ominaisuuksista ja hiukkaset oletetaan usein lähtötilaneessa sähköisesti neutraaleiksi. Olettamien paikkaansapitävyys ja merkitys tulee huomioida vertaillessa mallinnustuloksia kokeellisiin tuloksiin.

Ionien törmääminen hiukkasiin riippuu ionin diffuusiosta, niiden termisestä liikkeestä ja sähkökentän aiheuttamista liikkeistä. Vaikka ulkoisen sähkökentän voimakkuus olisi nolla, ionin tai hiukkasen varaus luo paikallisen sähkökentän joka hylkii samanmerkkisiä ioneja tai vetää puoleensa erimerkkisiä ioneja. Hiukkasen varausnopeus hidastuu varauksen lähestyessä saturaatiotilannetta, jossa ionien terminen energia ei riitä voittamaan hiukkasen varausten aiheuttaman sähkökentän hylkivää voimaa. Ionien nopeuden voidaan olettaa noudattavan Boltzmannin nopeusjakaumaa. Boltzmannin nopeusjakaumalla ei ole ylärajaa, mutta rajanopeuden ylittävien ionien määrä kuitenkin tippuu voimakkaasti saturaatiovarausta lähestyttäessä, eli hiukkanen lähestyy saturaatiovarausta asympotoottisesti ajan funktiona.

Riittävän lyhyellä tarkasteluetaisyydellä hiukkasesta samanmerkkinenkin ioni kokee puoleensa vetävän voiman peilivarausilmiöstä johtuen. Peilivaraus syntyy kun ionin sähkökenttä polarisoi hiukkasen niin, että hiukkasen sisäinen samanmerkkinen varaus siirtyy mahdollisimman kauas ionista. Hiukkasen pintaan lähelle ionia syntyy erimerkkinen paikallinen varaus joka vetää ionia puoleensa. Peilivarausilmiön merkitys kasvaa hiukkaskoon pienenytessä. Peilivarauksen merkitys riippuu voimakkaasti hiukkasen johtavuudesta, jota kuvataan yleensä hiukkasen dielektrisyysvakion avulla. Johtavat hiukkaset kokevat voimakkaamman peilivarausvoiman kuin eristehiukkasat. Jatkumoalueen varausmalleissa peilivarausilmiötä ei yleensä huomioida.

Erilaiset varautumista kuvaavat teorit pyrkivät yleensä esittämään tunnetun hiukkaskoon hiukkasten tunnetussa ionipitoisuudessa N_i ja viipymääjassa t saaman varauksen joko keskimääräisenä varauslukuna tai varausjakaumana. Ionipitoisuuden ja viipymääjan tu-
loa $N_i t$ käytetään usein varaajamallinnuksessa yhtenä parametrinä, sillä useissa malleis-
sa ratkaisut yksinkertaistuvat muotoon, jossa termit esiintyvät tulona $N_i t$. Tunnetuimpia
ja käytetyimpiä varausteorioita ovat Whiten (1951) (vapaa molekyylialue) esittämä kes-
kimääräistä varauslukua arvioiva malli sekä Fuchsin (1963) malli, jonka avulla voidaan
laskea hiukkasten saama varausjakauma diffuusiovarautumisessa. Myöhemmin Hoppel
ja Frick (1986) tekivät Fuchsin malliin korjauksia jotka laajentivat sen käyttökelpoista hiuk-
kaskokoaluetta ja tarkensivat mallin tuloksia erityisesti pienillä hiukkaskoilla.

Yleisesti diffuusiovarauksen mallinnusmenetelmät perustuvat ionien ja hiukkasten välis-
ten törmäysten tarkasteluun. Jos ionivuo hiukkaseen tunnetaan, voidaan hiukkaseen saa-
ma varaus tietyssä ajassa laskea. Deterministinen menetelmä on integroida ionivuo J
ajan t yli, jolloin saadaan hiukkasten saama keskivaraus (Pui, 1976):

$$\bar{n} = \int_0^t J dt. \quad (2.32)$$

Deterministinen menetelmä ei huomioi varausprosessin törmäyksistä johtuvaa satunnais-
ta luonnetta. Menetelmän toisena heikkoutena on olettaa varauksen jakautumisesta in-
finitesimaalisen pieniin osiin. Varauksen pienin esiintyvä yksikkö on yhden alkeisvarauk-
sen suuruinen, mikä aiheuttaa virhettä erityisesti pienillä keskimääräisillä varausluvuilla.
Stokastinen menetelmä huomioi prosessin satunnaisuuden ja varauksen jakautumisen.
Varausprosessi voidaan muotoilla stokastisena lähde-nielu -prosessina, jonka ratkaisuna
on esitetty (Boisdron ja Brock (1970), Pui (1976) mukaan) differentiaaliyhtälöiden ryhmä

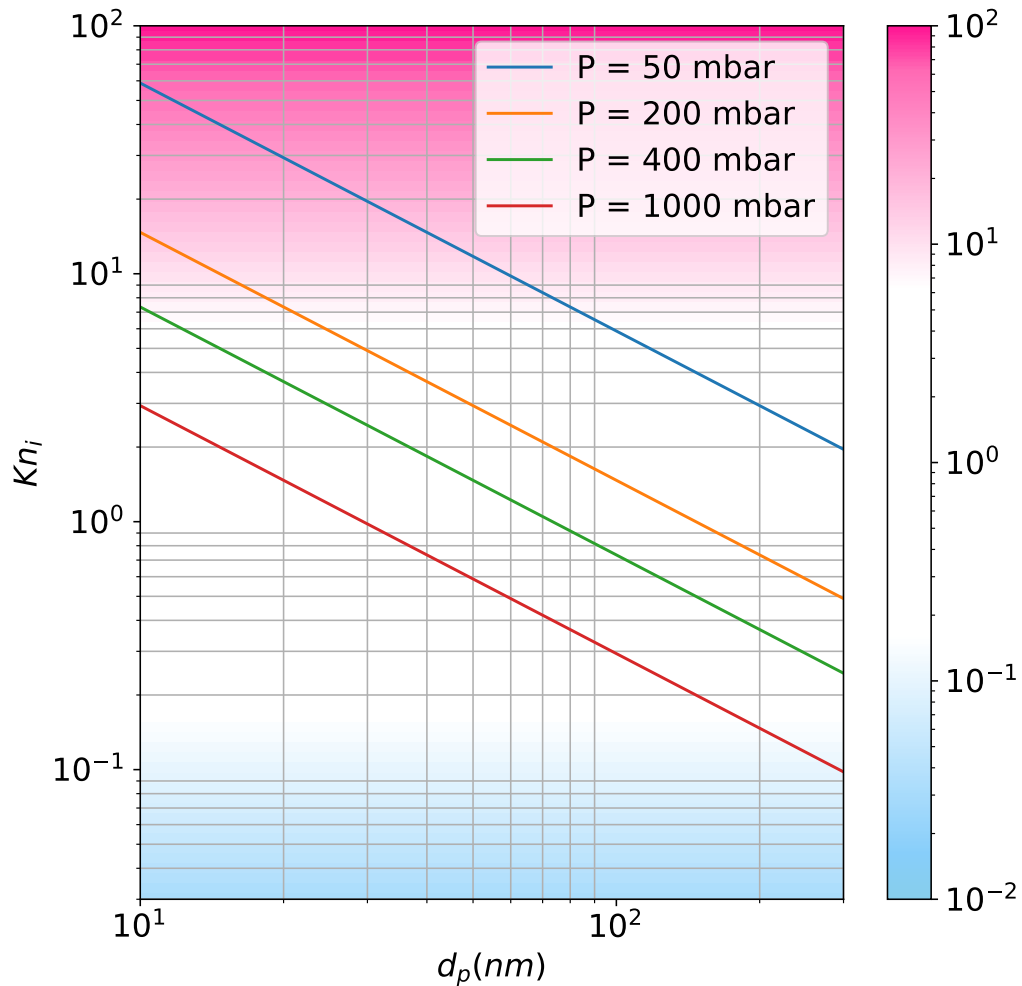
$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -\beta_0 N_0 N_i \\ \frac{dN_1}{dt} &= \beta_0 N_0 N_i - \beta_1 N_1 N_i \\ &\vdots \\ \frac{dN_{n_p}}{dt} &= \beta_{(n_p-1)} N_{(n_p-1)} N_i - \beta_{n_p} N_{n_p} N_i \end{aligned} \quad (2.33)$$

Yhtälössä 2.33 esiintyvät β_{n_p} kertoimet ovat ionien törmäyskertoimia n_p varauksisen hiuk-
kaseen kanssa, N_i on ionipitoisuus ja N_{n_p} on varausluvulla n_p esiintyvien hiukkasten pitoi-
suus. Yhtälössä 2.33 varausluvulla n_p olevien hiukkasten lukumäärän N_{n_p} muutosnopeus
on yhtä suuri kuin varausluvun n_p saavan ja saman varausluvun menettävien hiukkasten
lukumäärän muutosnopeuden erotus. Hiukkaset saavat varausluvun n_p kun ioni törmää
varausluvun $n_p - 1$ hiukkaseen ja vastaavasti menettävät varausluvun kun ioni törmää n_p
varausluvun hiukkaseen, varaten sen edelleen varausluvulle $n_p + 1$. (Pui, 1976)

Törmäyskerroin on ionivuon J ja ionipitoisuuden N_i suhde:

$$\beta = \frac{J}{N_i}. \quad (2.34)$$

Ionivuon arviointiin on esitetty erilaisia menetelmiä, joiden sovellusalue riippuu tarkastelun hiukkasen koon ja ionin vapaan matkan suhteesta. Aiemmin osiossa 2.2.1 Knudsenin lukua käytettiin hiukkasen ja ilmamolekyyliden kokoeron kuvaamiseen, mutta yhtälöä 2.4 soveltamalla voidaan Knudsenin luku laskea myös ionin vapaan matkan avulla. Tällöin Knudsenin lukua voidaan käyttää ionien liikkeen arviointiin hiukkasen ympäristössä ja varautumiseen voidaan soveltaa erilaisia teorioita liikkeen määrittävästä ilmiöstä riippuen. Ionin ja hiukkasen keskinäisen Knudsenin luvun ollessa pieni ($Kn_i \ll 1$) hiukkaset ovat paljon ionin vapaata matkaa suurempia ja voidaan käyttää jatkumoalueen varausteorioita. Jatkumoalueella varausprosessia kuvataan yleensä ionien diffuusiona hiukkasen pinnalle. Knudsenin luvun ollessa suuri ($Kn_i \gg 1$) hiukkaset ovat paljon ionin vapaata matkaa pienempiä ja varausprosessia voidaan kuvata kaasujen kineettisen teorian avulla. Transitioalueella ($Kn_i \approx 1$) sekä ionien diffuusioliike että niiden kineettinen liike vaikuttavat varausprosessiin. Tämän työn tarkastelussa keskitytään erityisesti transitioalueen ja vapaan molekyylialueen varautumiseen. Työssä tutkittu varaaja toimii alipaineolosuhteissa, mistä johtuen ilmamolekyyliden ja ionien vapaa matka varaajassa on suurempi kuin normaaliolosuhteissa ja jatkumoalueen varausmalleja ei voida soveltaa tutkittuun anturiin. Kuvassa 2.3 on esitetty ionin Knudsenin luku hiukkaskoon funktiona eri paineissa ($\lambda_{i,ref} = 14.5\text{nm}$, $P_{ref} = 1013\text{mbar}$).



Kuva 2.3. Ionin Knudsenin luku Kn_i hiukkaskoon funktiona eri paineissa. Valkoinen taustaväri kuvaa varauksen transienttialuetta, punertava vapaa molekyylialuetta ja sinertävä jatkumoaluetta.

Kuvan 2.3 perusteella varaaja toimii kaikilla esitellyillä varausalueilla hiukkaskoosta ja paineesta riippuen. Tämä tekee varaajan mallintamisesta haastavaa, sillä yhden varausmallin käyttö ei ole mahdollista. Kuvan 2.3 perusteella transitoalueen varausmallien käyttö on kuitenkin perusteltua tarkastellulla hiukkaskokoalueella erityisesti 400 mbar paineella.

Jos peilivarausilmiö jätetään huomioimatta, ionivuo hiukkaseen vapaalla molekyylialueella ($Kn \gg 1$) on (Pui, 1976):

$$J = \pi a^2 c_i N_i \exp\left(\frac{-ne^2}{ak_B T}\right), \quad (2.35)$$

missä a on hiukkasen säde, c_i on ionien keskimääräinen termien nopeus, N_i on ionipitoisuus kaukana hiukkasesta tarkasteltuna, n on hiukkasen varausluku ja e on alkeisva-

rauksen suuruus. Yhtälön 2.35 johti ensimmäisenä White (1951) esittäessään hiukkasen keskimääräistä varauslukua arvioivan mallin. Sijoittamalla yhtälön 2.35 ionivuo yhtälöön 2.32 integraalin analyttisenä ratkaisuna saadaan saadaan d_p -halkaisijaisten hiukkasten ajassa t diffuusiovarauksella saama keskimääräinen varausluku \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{d_p k_B T}{2K_E e^2} \ln \left(1 + \frac{\pi K_E d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2k_B T} \right), \quad (2.36)$$

missä K_E on Coulombin lain vakio ($1/(4\pi\epsilon_0)$). Hinds esittää Whiten mallin käyttökelpoisen hiukkaskokoalueen riippuvan $N_i t$ -tulosta. Standardiolosuhteissa Whiten arvio on kertoimen 2 sisällä hiukkaskokoalueella 70 nm - 1.5 μm kun $N_i t > 10^{12} \text{s}/\text{m}^3$ ja hiukkaskokoalueella 50 nm - 40 μm kun $N_i t > 10^{13} \text{s}/\text{m}^3$ (kun huomioidaan myös kenttävarautuminen, jota ei käsitellä tässä työssä). Whiten malli on yksinkertaisuutensa vuoksi suosittu varaajan tarkastelussa, mutta pelkän keskimääräisen varausluvun käyttö aiheuttaa epätarkkuutta sähköisestä liikkuvuudesta johtuvien ilmiöiden tarkastelussa. Peilivarauksen huomiotta jättäminen aiheuttaa malliin virhettä erityisesti pienillä hiukkaskoilla. Whiten malli on vapaan molekyylialueen malli, mutta se esitetään tässä yksinkertaisuutensa ja helpon sovellettavuutensa vuoksi. Myöhemmin tässä työssä esitelty ja sovellettu agglomeraattien varautumista kuvaava Changin (1981) malli saa Whiten mallin kanssa yhtenäisen muodon tarkasteltaessa pallomaista hiukkasta.

Fuchs (1963) esitti diffuusioliikkeen ja kineettisen liikkeen sekä peilivarauksen yhdistävän rajoittavan pallon mallin. Fuchsin rajoittavan pallon mallissa hiukkasen pinnan ja sen ympärille kuvitellun samankeskeisen pallopinnan välissä ionin liikettä määrittää sen terminen nopeus sekä hiukkasen ja ionin välinen sähköinen vuorovaikutuspotentiaali. Rajoittavan pallon ulkopuolella ionin liike määrittyy diffuusion ja ionin liikkuvuuden kautta.

Hoppel ja Frick (1986) tekivät Fuchsin malliin korjauksia jotka laajentavat sen käyttökelpoista hiukkaskokoaluetta. Fuchsin mallia ja Hoppelin ja Frickin esittämiä korjauksia ei tässä työssä esitellä syvällisesti, mutta lukijaa kehoitetaan tutustumaan alkuperäisten julkaisujen lisäksi myös Huhtalan diplomityöhön (2022), jossa malli on esitelty varsin kattavasti. Fuchsin malli on johdettu varauksen transitoalueelle, mutta Hoppelin ja Frickin korjauksilla se toimii osittain myös vapaa molekyylialueella. Biskos et al. (2005b) tutki unipolaarista diffuusiovaraajaa eri toimintapaineilla ja samalla hiukkaskokoalueella kuin tässä työssä. Biskos et al. tulokset osoittavat Fuchsin mallin kuvaavan varausprosessia kun paineen vaikutus $N_i t$ -tuloon huomioidaan laskennassa. Tästä johtuen Fuchsin mallia päädyttiin soveltamaan myös tämän työn varausmallina.

Mallin tuloksena saadaan ionivuo hiukkaseen J .

$$J = \frac{\pi \alpha c_i \delta^2 N_i \exp(-\phi(\delta))}{1 + \exp(-\phi(\delta)) \frac{\alpha c_i \delta^2}{4D_i} \int_0^1 \exp\left(\frac{\phi(\frac{\delta}{x})}{k_B T}\right) dx}, \quad (2.37)$$

missä α on ionin todennäköisyys osua hiukkaseen, δ on rajoittavan pallon säde ja $\phi(r)$ on sähköisen vuorovaikutuksen potentiaali etäisyydellä r :

$$\phi = K_E \frac{ne^2}{r} - \kappa \cdot \frac{a^3}{2r^2(r^2 - a^2)}, \quad (2.38)$$

missä a on tutkitun hiukkasen säde ja $\kappa = e^2 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}$ on hiukkasen suhteellisesta permittiivisyydestä ϵ_r riippuva kerroin. Rajoittavan pallon säde δ on määritelty hiukkasen säteen a ja ionin vapaan matkan λ_i avulla. Rajoittavan pallon säde on noin ionin keskimääräisen vapaan matkan verran suurempi kuin tarkastellun hiukkasen säde. Keskimäärin ionit eivät kuitenkaan lähesty hiukkasta täysin säteen suuntaisesti, joten rajoittavan pallon säde poikkeaa hieman hiukkasen säteen ja ionin vapaan matkan summasta. (Hoppel ja Frick, 1986)

$$\delta = \frac{a^3}{\lambda_i} \left(\frac{\left(1 + \frac{\lambda_i}{a}\right)^5}{5} - \frac{\left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{\lambda_i}{a}\right)^3}{3} + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2}\right)^{5/2} \right) \quad (2.39)$$

Yhtälön 2.39 rajoittavan pallon sädettä voidaan approksimoida hiukkasen säteenä kun hiukkasen säde on paljon ionin vapaata matkaa suurempi. Vastaavasti ionin vapaan matkan ollessa paljon hiukkasen sädettä suurempi on rajoittavan pallon säde noin $\lambda_i + \frac{2}{3}a$ (Hoppel ja Frick, 1986). Lisäksi on huomattava, että yhtälössä 2.38 varausluvun n merkitys ei ole hiukkasen varausluku, vaan sen suuruus on ionin ja hiukkasen varauslukujen erotus ja etumerkki määräytyy vuorovaikutuksen tyypin mukaan: samanmerkkisille varauksille n on positiivinen ja erimerkkisille varauksille n on negatiivinen.

Hiukkasten diffuusiovaraajassa saama keskimääräinen varaus riippuu niiden koosta, ionipitoisuudesta ja hiukkasten viipymääjasta varausalueella. $N_i t$ tulon käyttö on mahdollista myös yhtälön 2.36 mallissa. Yleensä ionipitoisuus varausalueella on useita kertaluokkia suurempi kuin varattavien hiukkasten pitoisuus ja ionien määrä varausalueella ei juuriakaan muutu hiukkasten varautuessa. Tämä oletus on tehty myös esitetyissä varausmaleissa.

Ionipitoisuuden N_i ja viipymääjan t lisäksi hiukkasten morfologia ja dielektriset ominaisuudet sekä ionien ja kaasun ominaisuudet vaikuttavat varaustapahtumaan. Ionien ominaisuudet vaihtelevat kaasun koostumuksen mukaan, esimerkiksi kaasun vesihöyry voi kiinnittyä ioneihin pienentäen niiden liikkuvuutta. Erilaisten olosuhteiden takia ionien ominaisuuksien kirjallisuusarvot ovat usein toisistaan eroavia eri julkaisuiden välillä. Esimerkiksi ionien keskimääräiselle termiselle nopeudelle on esitetty arvoja väliltä 200 - 500 m/s (Dhaniyala et al., 2011). Tässä työssä käytetään ionien ominaisuuksille kirjallisuudessa usein käytettyjä Puin (1976) esittämiä arvoja. Myös hiukkasten varauksilla ennen varaajaa voi vaikuttaa merkittävästi hiukkasten saamaan keskivaraukseen varaajassa. Jos hiuk-

kasten varaus on vastakkaismerkkinen varaajan tuottamiin ioneihin nähden, vaikutus on yleensä pieni tai jopa merkityksetön. Samanmerkkisesti varatuilla hiukkasilla keskimääräinen varaus voi olla jopa 30% suurempi kuin neutraalissa lähtötilanteessa (Dhaniyala et al., 2011). Työssä käsitellään pääosin neutraalien hiukkasten varaamista, mutta työssä käytetty Fuchsin varausmalli mahdollistaa tarkastelun myös varatuille hiukkasille.

Morfologian vaikutus diffuusiovarautumiseen

Aiemmin esitetty Fuchsin malli on johdettu pallomaisille hiukkasille. Hiukkasten morfologia vaikuttaa kuitenkin diffuusiovarautumiseen yleensä siten, että esimerkiksi kuidut ja fraktaaliset hiukkaset kuten nokiagglomeraatit saavat suuremman keskimääräisen varauksen kuin vastaavan liikkuvuuskoon pallomaiset hiukkaset. Diffuusiovaraajille on havaittu varaustehokkuuden eron agglomeraattien ja pallomaisten hiukkasten välillä riippuvan hiukkasten liikkuvuuskoosta siten, että suuremman liikkuvuuskoon hiukkasilla myös ero varaustehokkuudessa on suurempi (Dhaniyala et al., 2011). Wen et al. (1984a) esitti varausekvivalentin halkaisijan käsitteen, joka määrittellään sellaisen pallomaisen hiukkasen halkaisijana joka saa saman keskimääräisen varausluvun kuin tarkasteltu hiukkanen.

Agglomeraattien diffuusiovarautumista on kirjallisuudessa tutkittu etenkin bipolaarisen varautumisen näkökulmasta (Wen et al., 1984a; Wen et al., 1984b; Rogak ja Flagan, 1992; Drayton, 1997; Maricq, 2008). Agglomeraattien unipolaarista diffuusiovarautumista ovat käsitelleet Chang (1981), Cao et al. (2015) ja Shin et al. (2010). Kirjallisuudessa esitetyt tulokset osoittavat yhtenäisesti agglomeraattien varautuvan tehokkaammin kuin saman liikkuvuuskoon pallomaiset hiukkaset, mutta tulokset täysin selittävää morfologian huomioivaa teoriaa ei ole vielä esitetty. Rogak ja Flagan (1992) tutkivat agglomeraattien varausekvivalenttia halkaisijaa bipolaarisessa diffuusiovarautumisessa. Pienillä (< 100 nm) hiukkasilla varausekvivalentin halkaisijan havaittiin olevan lähes sama kuin hiukkasten liikkuvuushalkaisija, mutta suuremilla hiukkasilla varausekvivalentti halkaisija oli noin 1.1-kertainen liikkuvuushalkaisijaan nähden.

Laframboise ja Chang (1977) yleistivät Fuchsin rajoittavan pallon mallin jatkumoalueen rajalla koskemaan mielivaltaisen muotoista hiukkasta. Chang (1981) esitti Laframboisen ja Changin (1977) teorian perusteella pienillä ionin Knudsenin luvuilla (jatkumoalueella) hiukkasten unipolaarisessa diffuusiovarautumisessa saamien keskimääräisten varauslukujen riippuvan hiukkasten kapasitanssista. Suurilla ionin Knudsenin luvuilla (vapaa molekyylialueella) varausprosessi riippuu kapasitanssin lisäksi hiukkasen pinta-alasta (Chang, 1981). Wen et al. (1984a) esittivät Laframboisen ja Changin mallin rajoittuvan vain ionin vapaata matkaa paljon suurempiin hiukkaskokoihin (jatkumoalueelle). Chang esitti myös likimääräiset transitoalueen ratkaisut pyörähdysellipsoideille. Shin et al. (2010) ja myöhemmin Cao et al. (2015) vertasivat Changin mallin ratkaisuja eri tyyppisten agglomeraattien mitattuun keskivaraukseen johtamalla hiukkasen kapasitanssille sen muodosta

riippuvan simulaatioon perustuvan mallin. Shin et al. (2010) tuloksista käy ilmi, että haa-roittuneiden agglomeraattien tapauksessa Changin teoria kuvaa varausluvun trendiä suhteessa hiukkaskokoon oikein, mutta lähestymistapa ei kykene täysin mallintamaan absoluuttista varauslukua. Gopalakrishnan et al. (2013) simuloi molekyyliidynamiikan avulla mielivaltaisen muotoisten johtavien hiukkasten varautumista kaikilla varausalueilla ja vertasi simuloituja tuloksia Laframboisen ja Changin sekä Wenin malleihin. Su et al. (2020) vertasivat kaikkien edellä esitettyjen mallien keskimääräisiä varauslukuja kokeellisiin tuloksiin erilaisilla hiukkasen fraktaalidimension arvoilla. Tulosten perusteella edellä esitetyistä varausmalleista Gopalakrishnan et al. (2013), Chang (1981) ja Cao et al. (2015) kuvaavat agglomeraattien varausta hyvin. Näistä Changin malli on yksinkertaisin sovellettava, joten sitä pyritään käyttämään myös tämän työn tarkastelussa soveltaen Shin et al. ja Cao et al. esittämiä malleja hiukkasten kapasitanssille.

Kapasitanssi yleisesti määritellään varastoidun sähkövarauksen ja tämän aiheuttaman potentiaalieron suhteena

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (2.40)$$

mutta hiukkaselle kapasitanssi voidaan määrittää varauksen lisäyksen suhteena sen lisäämään potentiaaliin, kun potentiaalireferenssinä käytetään halkaisijaltaan ääretöntä hiukkasen sisälleen sulkevaa palloa:

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta V}. \quad (2.41)$$

Tästä hiukkasen kapasitanssista käytetään joskus myös nimitystä itseiskapasitanssi (engl. self-capacitance). Hiukkasten kapasitanssin suora mittaaminen on haastavaa, mistä johtuen kapasitanssia arvioidaan yleensä analyttisesti ja simuloimalla erilaisia hiukkasia. Shin et al. (2010) ja Cao et al. (2015) esittämissä malleissa käytetty normalisoitu kapasitanssi on määritelty hiukkasen kokonaiskapasitanssin suhteena yksittäisen primääripallon kapasitanssiin. Pallon kapasitanssi on

$$C_p = 4\pi\epsilon_0 a, \quad (2.42)$$

missä ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys ja a on pallon säde. Yhtälöllä 2.42 voidaan laskea myös pallomaisen hiukkasen kapasitanssi. Jos kaikilla agglomeraatin primääripalloilla on sama kapasitanssi, agglomeraatin kapasitanssi on yksinkertaisesti

$$C_{aggl} = N C_p, \quad (2.43)$$

missä N_C on kapasitiivinen primääripallojen määrä agglomeraatissa. Agglomeraatin muoto kuitenkin vaikuttaa eri primääripallojen kontribuutioon kokonaiskapasitanssista, mistä

johtuen yleinen muoto agglomeraatin kapasitanssille on

$$C_{agg} = f(N)C_p = N_C C_p, \quad (2.44)$$

missä N_C hiukkasen normalisoitu kapasitanssi ja $f(N) = N_C$ on hiukkasen geometriasta riippuva normalisoitua kapasitanssia kuvaava funktio. Tätä kapasitanssia voidaan käyttää Changin teorian evaluointiin, mutta se on hyvin määritelty vain jos agglomeraatin primääripallot ovat saman kokoisia ja geometriasta riippuva funktio $f(N)$ tunnetaan. Shin et al. (2010) esitti mallinnustulosten perusteella muutamia funktiota $f(N)$ approksimoivia sovitteita

$$N_C = aN^b, \quad (2.45)$$

missä a ja b ovat aggregaatin geometriasta riippuvia tekijöitä, esimerkiksi pitkälle ketjulle $a = 0.5789$ ja $b = 0.7692$ sekä haaroittuneelle ketjulle $a = 0.4703$ ja $b = 0.7874$ kun ketjun geometrisen pituuden ja leveyden suhde on 1.6. Nämä funktiot eivät kuitenkaan edusta todellisia agglomeraatteja, joita Cao et al. (2015) käyttämä lähestymistapa kuvaa paremmin. Cao et al. (2015) lähestymistavassa on simuloitu fraktaalisten DLCA-prosessin kokoneiden agglomeraattien kapasitanssia erilaisilla primääripallojen määrillä N . Cao et al. esittämä normalisointifunktio yhteneväinen yhtälön 2.45 kanssa kun $a = 0.86$ ja $b = 0.52$.

Osiossa 3 mallinnetaan varaajan vastetta nokiaerosolille, jolle Cao et al. esittämän normalisointifunktion voidaan olettaa soveltuvan. Mallinnusta verrataan kokeellisiin tuloksiin osiossa 5. Mallinnuksessa hyödynnetään Changin vapaa molekyylialueelle ja jatkumoa-alueelle johtamia malleja. Varauksen vapaalla molekyylialueella Changin mallin mukainen hiukkasen keskimääräinen varausluku on

$$\bar{n} = \frac{C_p k_B T}{e^2} \ln \left(1 + \frac{e^2 N_i \bar{c} S_p t}{4 k_B T C_p} \right), \quad (2.46)$$

missä C_p on hiukkasen kapasitanssi, k_B on Boltzmannin vakio, T on lämpötila, e on alkeisvarauksen suuruus, N_i on ionipitoisuus, \bar{c} on ionien keskimääräinen termien nopeus, S_p on hiukkasen geometrinen pinta-ala ja t on viipymäaika ionipitoisuudessa. Tarkasteltaessa yhtälöä 2.46 pallomaiselle hiukkaselle se saa saman muodon kuin aiemmin esitetty Whiten (1951) vapaa molekyylialueen varausmalli. Changin jatkumoa-alueen mallin käsittely sivuutetaan merkityksettömänä tämän työn tarkastelun kannalta.

Unipolaarinen diffuusiovaraaja

Diffuusiovaraajassa tuotetut ionit törmäilevät diffuusion vaikutuksesta hiukkasiin ja siirtävät niihin sähkövarausta. Bipolaariset varaajat tuottavat yleensä Boltzmannin jakauman kaltaisen tasapainojakauman, joka on kuitenkin epäsymmetrinen eri merkkisten ionien erilaisista ominaisuuksista johtuen. Bipolaarisessa varaajassa aerosoli johdetaan yleensä

ioneja sisältävään ionipilveen. Reaktiot vastakkaismerkkisten hiukkasten ja ionien kanssa ovat yleisempiä, mikä johtaa varausjakauman tasapainoon. Erimerkkisten ionien toisistaan poikkeava lukumäärä vahvistaa varausjakauman epäsymmetrisyyttä. Unipolaarisessa ionivaraajassa aerosoli johdetaan vain yhden merkkisiä ioneja sisältävään ionipilveen. (Flagan, 2011)

Työssä tutkitun laitteen varaaja on tyypiltään koronapurkaukseen perustuva unipolaarinen diffuusiovaraaja. Luonnollinen taustasäteily tuottaa ilmaan aina jonkin verran vapaita elektroneja ja vastaavan määrän positiivisia ioneja. Suurelle sähkökentän voimakkuudelle altistuessaan vapaat elektronit saavat niin suuren liike-energian, että ne kykenevät kaasumolekyylisiin törmätessään irrottamaan toisen elektronin. Elektronin irrotessa molekyylisestä kaasumolekyylillä muuttuu positiiviseksi ioniksi. Koronapurkauksen syntyminen jatkuu ketjureaktiona kunnes saavutetaan saturaatio-tila, jossa elektronien törmäykset kaasumolekyyleihin eivät enää kykene tuottamaan enempää vapaita elektroneja kuin elektronien ja positiivisten ionien rekombinaatio hävittää varausalueelta. Koronapurkauksessa kahden elektrodin välille ei kuitenkaan synny johtavaa valokaarta vaan sähkövirta johtuu jatkuvasti purkausta ympäröivään neutraaliin ilmaan.

Koronavaraajat perustuvat yleensä ohueen (lanka) tai terävään (neula) elektrodiin, sillä ketjureaktion syntyyn vaadittava jännitegradientti saavutetaan ensimmäisenä elektrodin terävissä reunoissa. Samasta syystä johtuen suurjänniteelektrodit, joissa koronapurkausta ei haluta tapahtuvan, suunnitellaan yleensä muodoiltaan pyöreiksi, esimerkiksi pallomaisiksi. Koronapurkaus voi olla positiivinen tai negatiivinen: positiivisessa koronassa vapaat elektronit liikkuvat kohti purkauselektrodiä ja negatiivisessa koronassa siitä pois päin. Ilmiö koskee päinvastaisesti myös positiivisia ioneja. Tässä työssä tutkittu varaaja toimii positiivisella purkauselektrodilla, jolloin positiiviset ionit liikkuvat pois päin purkauselektrodista. Aerosoli johdetaan syntyneeseen ionipilveen, jolloin hiukkaset altistuvat suurelle ionipitoisuudelle ja varautuvat. Varaajan rakenne esitellään tarkemmin sitä käsittelevässä kappaleessa.

Ionipitoisuuden arviointi varausalueella on haastavaa, sillä ionipitoisuus ei yleensä ole homogeeninen varausalueella. Koronapurkauksen ionituoton tehokkuus riippuu purkauselektrodin jännitteen aiheuttamasta sähkökentästä sekä purkausvirrasta. Sähkökentän voimakkuus riippuu jännitteen lisäksi myös varaajan geometriasta ja suuresta ionipitoisuudesta johtuvan tilavarauksen aiheuttamasta sähkökentästä. Yksinkertaisin koronavaraajan ohjausmenetelmä on johtaa purkauselektrodiin vakaa jännite. Purkauselektrodin pintaan käytössä keräytyvä materiaali kuitenkin muuttaa elektrodin geometriaa, mikä näkyy purkausvirran pienentymisenä ajan kuluessa. Pienempi virta tarkoittaa myös pienempää ionipitoisuutta. Ongelman ratkaisuna on mitata varaajan tuottamien ionien virtaa, jolloin ionipitoisuus varausalueella voidaan vakioida. Työssä tutkitussa laitteessa ei mitata tuotettujen ionien virtaa vaan koronapurkausta ohjataan vakiovirralla. Vakiovirralla koronapurkauksen vaatima jännite kasvaa ajan kuluessa, mutta ionituotto pysyy kohtuullisen

vakaana. Eristeiden kautta kulkevien vuotovirtojen lisääntyminen esimerkiksi likaantumisen johdosta pienentää tällöin varsinaista koronapurkauksen virtaa sekä varausalueen ionipitoisuutta. Kasvanut jännite voi myös aiheuttaa muutoksen sähköisissä häviöissä ionille sekä hiukkasille. Ongelmia tarkastellaan tarkemmin varaajan rakennetta käsittelevässä kappaleessa.

Koronapurkauksen virtaa mittaamalla voidaan arvioida sen tuottamien ionien nettovarausta ja täten myös ionipitoisuutta varausalueella. Varaajassa ionit liikkuvat varausalueen sähkökentässä liikkuvuuttaan vastaavalla nopeudella purkauselektrodilta kohti keräyselektrodia. Yksinkertaisessa mallissa voidaan olettaa mitatun virran vastaavan koronapurkauksessa syntyvien ionien virtaa, eli vuotovirtoja esimerkiksi varaajan eristeiden kautta ei huomioida. Oletetaan ionille yksi alkeisvaraus, jolloin ionien sähkövirta on

$$I_i = N_i e A_{ch} v_i, \quad (2.47)$$

missä N_i on ionipitoisuus varausalueella, e on alkeisvarauksen suuruus, A_{ch} on varaajan maaelektrodin pinta-ala ja v_i on ionin keskimääräinen nopeus sähkökentässä. Ionin nopeus sähkökentässä on

$$v_i = Z_i E, \quad (2.48)$$

missä Z_i on ionin liikkuvuus ja E on sähkökentän voimakkuus. Tällöin ionipitoisuus varausalueella on

$$N_i = \frac{I_{ch}}{e A_{ch} Z_i E}. \quad (2.49)$$

Ongelmaksi yhtälön 2.49 soveltamisessa tulee sähkökentän voimakkuuden E riippuvuus ionipitoisuudesta sekä varaajan geometriasta. Työssä tutkitun laitteen ionivirtaa ei mitata keräyselektrodilta, joten todellisen ionipitoisuuden määrittäminen suoraan mitatuista arvoista on haastavaa. Osiossa 3 esitetään Fuchsin rajoittavan pallon malliin perustuva malli varaajan vasteelle ja ionipitoisuuden N_i riippuvuudelle varaajan toimintapaineesta. Ionipitoisuus voidaan sovittaa mitattuun keskimääräiseen varauslukuun pallomaisille hiukkasille ja täten saatua ionipitoisuuden arvoa voidaan hyödyntää myöhemmin myös aggregaattihiukkasten varautumisen mallinnuksen yhteydessä.

Hiukkasten sähköiset häviöt varaajassa

Tutkitun laitteen varaajassa hiukkaset altistuvat koronapurkauksen sähkökentälle sekä purkauksen muodostamien ionien aiheuttamalle sähkökentälle. Sähköisesti varatut hiukkaset kokevat sähköisen voiman, joka voi siirtää hiukkasia virtauksesta varaajan seinille. Häviöiden arviointi on haastavaa, sillä varaajan tai ionien muodostamat sähkökentät eivät ole sylinterisymmetrisessä geometriassa homogeenisia. Hiukkasten varaustila vaikuttaa niiden kokemien sähköisten voimien suuruuteen siten, että suuremmalla varausluvulla olevat hiukkaset kokevat suuremman sähköisen voiman ja täten myös suuremmat säh-

köiset häviöt kuin muuten vastaavat hiukkaset pienemmällä varausluvulla. Hiukkasten viipymäaika varaajan sähkökentässä vaikuttaa häviöiden suuruuteen: lyhyellä viipymäajalla hiukkaset kokevat häviöitä aiheuttavan sähköisen voiman vain lyhyen aikaa. Toisaalta lyhyellä viipymäajalla myös hiukkasten saama varaus ja täten myös häviöitä aiheuttava sähköinen voima on pienempi. Yksinkertaisella tarkastelulla (olettaen sähköisten häviöiden aiheuttavan suurimman osan häviöistä) varattujen hiukkasten läpäisyn ja niiden varausluvun tulon P_n onkin havaittu yleensä pysyvän kohtalaisen vakiona (esim. Virtanen et al. (2001), Rostedt ja Keskinen (2018) mukaan). Työssä tutkitun laitteen sähköisiä häviöitä käsitellään tarkemmin varaajan esittelyn ja kokeellisten tulosten yhteydessä.

Varausjakauma

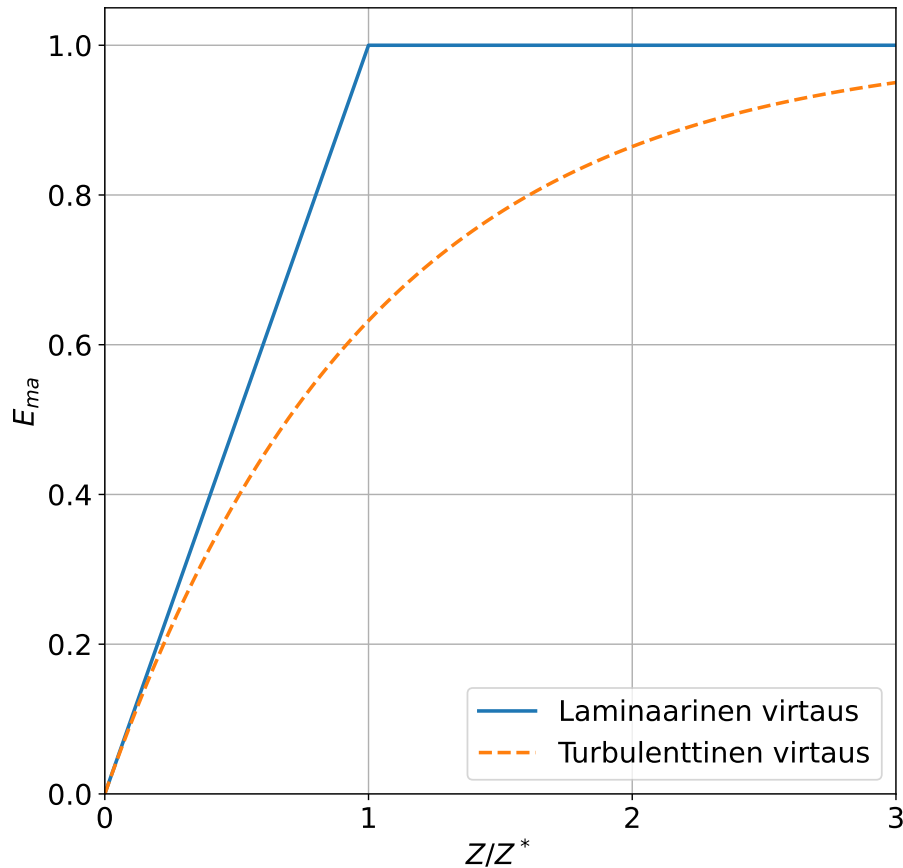
Varaajan tuottaman keskimääräisen varausluvun tunteminen hiukkaskoon funktiona on usein riittävän tarkka tieto kun halutaan mallintaa kerättyjen hiukkasten aiheuttaman sähkövirran ja niiden lukumäärän suhdetta. Pienillä hiukkaskoilla merkittävä osa hiukkasista voi kuitenkin olla neutraaleja, jolloin keskimääräinen varausluku voi jäädä alle yhden. Tällöin esimerkiksi liikkuvuusanalysaattorin toimintaa tarkastellessa tulisi huomioida hiukkasten varausjakauma, sillä sähköistä mittaustulokseen käytettäessä vain varatuilla hiukkasilla on merkitystä mittaustulokseen. Esimerkiksi laitteessa oleva ioniloukku on käytännössä liikkuvuusanalysaattori, joka vaikuttaa vain sähköisesti varattuihin hiukkasiin. Keskivarauksen käyttö vääristäisi ioniloukulle mallinnettua läpäisyä.

Fuchsin rajoittavan pallon malli yhdistettynä lähde-nielu tarkasteluun pyrkii mallintamaan hiukkasten saamaa varausjakamaa, joten menetelmä soveltuu paremmin erityisesti pienten hiukkaskokojen tarkasteluun kuin esimerkiksi vain keskivarausta mallintava Whiten malli. Fuchsin mallin varausjakaumien on havaittu poikkeavan kokeellisesti mitatuista jakaumista erityisesti suurilla hiukkasilla (Jidenko et al., 2020), mutta se arvioi kuitenkin myös suurten hiukkasten keskivarausta riittävän tarkasti. Työn kokeellisessa osiossa esitetään varaajan mitattuja varausjakaumia pallomaisille hiukkasille muutamalla hiukkaskoolla.

2.5.3 Ioniloukku

Tässä työssä tutkittu sensori hyödyntää sähkökenttää hiukkasten lukumäärävasteen muokkaamiseen. Sähkökenttää on hyödynnetty varattujen hiukkasten liikkuvuuden tutkimiseen jo 1900-luvun alusta (Flagan, 1998). Sähköisessä liikkuvuusanalysaattorissa varatut hiukkaset altistetaan sähkökentälle, joka saa ne kerääntymään toiselle elektrodille niiden varauksen merkistä riippuen. Työssä tutkitussa laitteessa sähkökentällä poistetaan varaajan tuottamat ionit, jotka muuten vääristäisivät hiukkasten kuljettaman virran mittaukseen perustuvaa lukumäärävastetta. Laitteen ioniloukku voidaan mallintaa niin sanottuna nollannen kertaluokan (integraiva) liikkuvuusanalysaattorina. Tällainen liikkuvuusanalysaattori

Kuvassa 2.4 on esitetty laitteen ioniloukkua vastaavan liikkuvuusanalysoijan keräystehokkuus sähköisen liikkuvuuden ja rajaliikkuvuuden suhteen funktiona.



Kuva 2.4. Nollannen kertaluokan liikkuvuusanalysoijan keräystehokkuus

Kuvasta 2.4 huomataan, että turbulenttisen virtauksen keräystehokkuus kasvaa hitaasti, eikä kaikkia suurenkaan sähköisen liikkuvuuden hiukkasia kerätä. Ionien liikkuvuusko-ko on pieni, mistä johtuen niillä on suuri sähköinen liikkuvuus ja ne voidaan poistaa virtauksesta tehokkaasti esitetyn kaltaisella liikkuvuusanalysoijalla. Ionien poisto on välttämätöntä sillä niiden kuljettama varaus näkyisi muuten varaajan jälkeen sijoitetussa mit-tausasteessa samalla tavalla kuin hiukkasten kuljettama varaus. Ennen varaajaa näytteen sisältämien ionien varausjakauma voidaan olettaa neutraaliksi, joten varaajan jälkeisten ionien mittaaminen vääristäisi merkittävästi hiukkasten lukumäärän mittaustulosta.

Kuvassa 2.4 esitetty keräystehokkuus esitetty hiukkasten sähköisen liikkuvuuden ja ra-jaliikkuvuuden suhteen. Sähköinen liikkuvuus riippuu yhtälön 2.28 mukaan hiukkasten mekaanisesta liikkuvuudesta ja varausluvusta. Kahdella eri kokoisella, eli mekaaniselta liikkuvuudeltaan eroavalla hiukkasella voi olla sama sähköinen liikkuvuus jos niiden va-

rausluvut eroavat. Tutkitun laitteen kannalta liikkuvuusanalysointilaitteen läpäisyn mallintaminen edellyttää varaajan tuottaman varausjakauman tuntemista, jota tarkastellaan myöhemmässä osiossa.

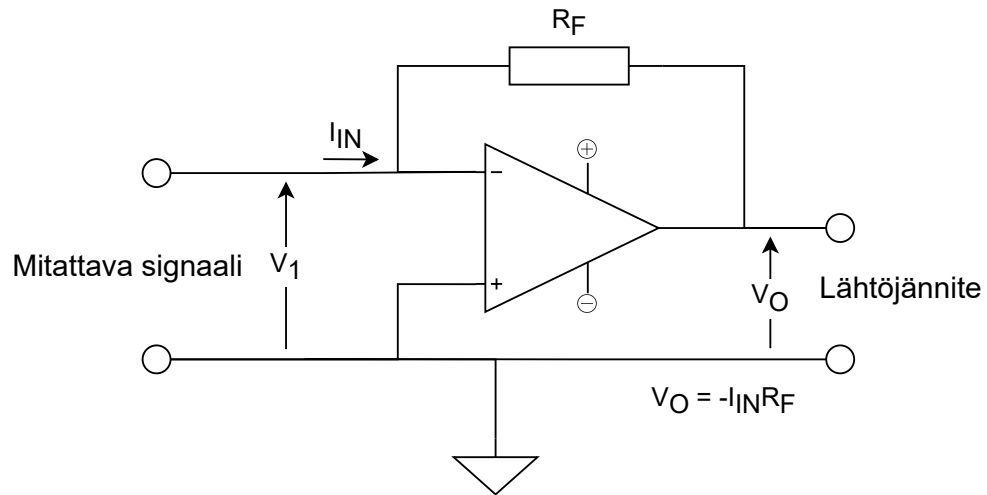
2.5.4 Sähkövirran mittaaminen

Sähköiseen detektioon perustuvat aerosolimittalaitteet mittaavat hiukkasten kuljettamaa varausta, eli ne eivät kykene suoraan mittaamaan esimerkiksi hiukkasten lukumäärää aerosolissa. Jos hiukkasten varausjakauma tunnetaan, voidaan niiden lukumäärä kuitenkin epäsuorasti laskea mitatusta virrasta. Yksinkertaisin varauksen mittaamiseen perustuva instrumentti on Faradayn häkkiin perustuva aerosolielektrometri (engl. Faraday cup aerosol electrometer tai Faraday cage aerosol electrometer). Aerosolielektrometri käsitellään tarkemmin kokeellista mittaustarkastelua käsittelevässä osiossa.

Hiukkasten kuljettama varaus on aina jokin alkeisvarauksen moninkerta. Tämän osoitti ensimmäisenä Robert Millikan kuuluisilla öljypisarakokeillaan, joissa hän havaitsi varatun öljypisaran saman suuruudessa sähkökentässä kokeman sähköisen voiman olevan aina jonkin yksikön moninkerta. Millikanin kokeista johdettiin ensimmäinen arvio alkeisvaraukselle.

Varatun hiukkasen törmätessä johteeseen sen sähkövaraus siirtyy johteen pintavaraukseksi. Varauksen johteessa aiheuttama sähkövirta voidaan mitata elektrometrillä kun johde yhdistetään maapotentiaaliin. Tässä työssä käsitelty sensori perustuu osittaiseen hiukkasten keräämiseen diffuusion avulla. Pienet hiukkaset joiden diffuusiokerroin on suuri kerätään todennäköisemmin kuin suuret hiukkaset joiden diffuusiokerroin on pieni. Keräinosan ja mittaustekniikan rakenne käsitellään tarkemmin myöhemmässä osiossa. Myös hiukkasten keräämistä täysin välttäviä sähköisiä mittaustekniikoita on esitetty: esimerkiksi Rostedt et al. (2009) ja Fierz et al. (2014). Rostedt et al. esittämässä instrumentissa mitataan laitteessa varattujen hiukkasten mukana poistuvan virran suuruutta. Fierz et al. esittämä instrumentti perustuu varaajan pulssittamiseen: tällöin aerosolin varauksella muuttuu jatkuvasti aiheuttaen mitattavia induktiovirtoja sensoriin kulkiessaan sen läpi. Nämäkin menetelmät hyödyntävät elektrometriä virranmittausmittalaitteena.

Modernit puolijohdevahvistimiin perustuvat elektrometrit ovat käytännössä äärimmäisen herkkiä yleismittareita. Elektrometrin mittauspään resistanssi on kuitenkin suurempi kuin tavallisen yleismittarin, usein jopa yli $100\text{T}\Omega$. Suuri mittauspään resistanssi mahdollistaa jopa 1 fA virtojen mittaamisen tarkasti. (Keithley, 2013) Elektrometri voidaan kytkeä mittaamaan virtaa takaisinkytkentävastuksen avulla. Virta kulkee täysin takaisinkytkentävastuksen (R_F) läpi jos oletetaan vahvistin ideaaliksi. Aerosolien mittaamisessa käytetyt elektrometrit koostuvat yleensä yhdestä tai useammasta vahvistinasteesta ja mahdollisesti analogi-digitaalimuunnimesta (AD-muunnin). Kuvassa 2.5 on esitetty negatiivisesti takaisinkytketyn operaatiovahvistimen avulla toteutettu elektrometrikytkentä.



Kuva 2.5. Elektrometrikytkentä virranmittaukseen. Mukailten Keithley (2013).

Kytkenän ulostulojännite V_O on verrannollinen syötettyyn virtaan I_{IN}

$$V_O = -I_{IN}R_F. \quad (2.54)$$

Takaisinkytkentävastus valitaan arvoltaan suureksi, jolloin pienikin virta kytkennän sisäänmenossa aiheuttaa suuren muutoksen kytkennän lähtöjännitteessä. Mittaamalla kytkennän lähtöjännite voidaan yhtälön 2.54 mukaisesti päätellä mitatun signaalin virran suuruus. Virranmittauksen tarkkuutta rajoittaa kuitenkin lämpökohina. Kohina on verrannollinen lämpötilaan ja lämpötilan laskeminen huoneen lämpötilasta lähelle absoluuttista nollapistettä pienentää takaisinkytkentävastuksen lämpökohinasta johtuvaa kohinatasoa noin kymmenesosaan. (Keithley, 2013) Muita virranmittauksen virhelähteitä ovat kytkennässä käytetyn operaatiovahvistimen tulojen biasvirta ja ominaistaso (offset) sekä lämpötilavaihtelun aiheuttamat muutokset kytkennän toiminnassa. Todellisen operaatiovahvistimen tulot eivät ikinä vastaa toisiaan täydellisesti ja niiden välille muodostuu pieni ominaisjännite V_{os} . Kaupallisten metallioksidipuolijohdeteknologiaan perustuvien operaatiovahvistimien sisäänmenot ovat suojattu diodeilla sähköstaattisilta purkauksilta. Nämä suojausdiodit ovat estobiasoituja, mutta lämpöliikkeen vaikutuksesta pieni virta kulkee myös estosuunnassa diodin pn-liitoksen läpi. Operaatiovahvistimen tulon biasvirta syntyykin käytännössä vahvistimen sisäisten suojausdioiden vuotovirrasta. Kun operaatiovahvistimen tulojen tasoero V_{OS} ja biasvirta I_B huomioidaan yhtälö 2.54 saa muodon

$$V_O = -I_{IN}R_F + V_{OS} - I_B R_F. \quad (2.55)$$

Operaatiovahvistimen epäideaalisuuksista johtuvat yhtälön 2.55 kaksi viimeistä termiä eivät riipu mitattavasta virtasignaalista I_{IN} . Sisäänmenosignaalin I_{IN} ollessa nolla, operaatiovahvistimella havaitaan kuitenkin pieni lähtöjännite. Tämä nolatilanteen jännite täy-

tyy huomioida elektrometrillä tehtävissä mittauksissa. On huomattava, että kaikki nollatilanteen muutokset näkyvät mittaustilanteessa samalla tavalla kuin tulosignaalin muutos, mistä johtuen elektrometrin nollatasoa on tarkasteltava säännöllisesti erillisillä nollamittauksilla.

Lämpötilamuutokset ovat usein merkittävin nollatilanteen muutoksen aiheuttaja, sillä kytkennän vastusten resistanssit ja operaatiovahvistimen tulojen ominaistaso sekä biasvirta ovat kaikki lämpötilariippuvia tekijöitä. Taulukossa 2.1 on esitetty erilaisten operaatiovahvistimien epäideaalisuuksia kuvaavia suureita 25 °C lämpötilassa.

Taulukko 2.1. Esimerkkejä erilaisten matalan biasvirran operaatiovahvistimien ominaisuuksista (Texas Instruments, 2014; Texas Instruments, 2013; Analog Devices, 2017)

	TI ¹ LMP7721	TI LMC662	AD ² LTC6268
Tulon biasvirta (fA)	3	2	3
Tulojen ominaistaso (μV)	50	1000	200
Ominaistason ajautuma ($\mu V/^\circ C$)	-1.5	1.3	4

Tulon biasvirran suuruus riippuu lämpötilasta voimakkaasti: nyrkkisääntönä jokainen 10 °C nousu lämpötilassa kaksinkertaistaa virran pn-liitoksen läpi. Vahvistimen bias-virtaa lämpötilan T funktiona voidaan arvioida yhtälöllä

$$I_B(T) \approx I_B(T_0) \cdot 2^{(T-T_0)/10}, \quad (2.56)$$

kun tunnetaan biasvirta referenssilämpötilassa T_0 . Tästä johtuen mitä suurempi tulon biasvirta on huoneenlämpötilassa, sitä suurempi on lämpötilamuutoksen aiheuttama ajautuma. (Franco, 2015; Rostedt, 2018) Aerosolielektrometrissä pyritään yleensä tekemään mahdollisimman herkkä, jotta instrumentilla voidaan mitata matalia hiukkaspitoisuuksia. Elektrometrin operaatiovahvistimen biasvirta asettaa alarajan sähköisten mittalaitteiden lukumääräresoluutiolle kun lämpötilan vaikutus huomioidaan. Tämä tarkoittaa femtoampeeri-luokan virranmittaustarkkuutta, mistä johtuen käytännön rajoitteeksi diffuusiovaraajaan perustuviissa sähköisissä detektiomenetelmissä muodostuu usein laitteen virtausmäärä. Työssä tutkitun laitteen virtausmäärällä femtoampeerin virta vastaa noin 200 #/cm³ pitoisuutta yhden alkeisvarauksen hiukkasille jos kaikki hiukkasten kuljettama varaus mitattaisiin. Oletus on kuitenkin tutkitun laitteen kannalta huono, sillä myöhemmin havaitaan laitteen keräimen keräävän 20 nm hiukkasista noin 60-80 % ja 100 nm hiukkasista noin 10-20 %. Toisaalta tarkastelussa tulee huomioida varaustehokkuuden riippuvuus hiukkaskoosta: laitteen tyypillisillä käyttöparametreilla 20 nm hiukkasten keskimääräinen

¹Texas Instruments

²Analog Devices

varausluku on noin 0.6 ja 100 nm hiukkasten noin 4. Näillä summittaisilla arvioilla laitteen pienimmäksi havaittavaksi pitoisuudeksi (1fA vastaava havaittu virta) saadaan 20 nm hiukkaskoolla noin 400-600 #/cm³ ja 100 nm hiukkaskoolla 300 - 500 #/cm³.

3. HIUKKASLUKUMÄÄRÄANTURIN RAKENNE JA MALLINNUS

Tässä luvussa esitetään työssä tutkitun hiukkasanturin mittausteknisesti tärkeimmät osat ja sovelletaan niihin aiemmin esiteltyä teoriaa. Kunkin osan vaikutus anturin vasteeseen pyritään mallintamaan teoreettisesti. Myöhemmissä osioissa teoreettisen mallin tuloksia verrataan kokeellisiin mittaustuloksiin.

3.1 Diffuusiovaraajan ja diffuusiokeräimen yhdistelmään perustuva hiukkasanturi

Työssä tutkittu anturi on yksinkertaistettavissa kahteen pääkomponenttiin: diffuusiovaraajaan ja diffuusiokeräimeen. Ideaalitulanteessa näiden komponenttien hiukkaskokoriippuvuudet kumoavat toisensa ja anturin kokonaisvaste on hiukkaskoosta riippumaton.

Anturin kokonaisvasteen tutkimisen kannalta on mielekästä jakaa myös mallinnus näihin pääkomponentteihin ja nämä edelleen pienempiin osiin mahdollisilta osin. Näin saadaan kattava kuva kunkin komponentin vaikutuksesta anturin vasteeseen ja ilmiöitä voidaan tutkia komponenttitasolla. Esimerkiksi erilaisesta hiukkasten morfologiasta johtuva ero anturin kokonaisvasteessa selittyy varaustehokkuuden riippuvuudella morfologiasta, mikä havaitaan sekä tässä osiossa esitetyssä varaajan mallinnuksessa että myöhemmissä kokeellisissa mittauksissa.

Työssä tutkittu anturi on kehitetty dieselajoneuvojen hiukkassuodattimien tarkastukseen katsastusasemakäytössä (Melas et al., 2023; Vasilatou et al., 2023), mutta sitä on sovellettu myös polttoainekäyttöisten lisälämmittimien mittauksiin (Karjalainen et al., 2021). Osa tähän diplomityöhön liittyvistä kokeellisista mittaustuloksista on esitetty jo aiemmassa julkaisussa jossa tutkittiin erityisesti käyttöpaineen merkitystä anturin vasteeseen (Laakkonen et al., 2023). Tällaisten tulosten yhteydessä on mainittu alkuperäinen lähde.

3.2 Kriittinen aukko ja haihdutuskammio

Laitteen virtaushallinta on toteutettu ennen anturia sijaitsevalla haihdutuskammion sisäisellä kriittisellä aukolla jonka lämpötila pidetään vakaana haihdutuskammion avulla. Au-

kossa virtaus on kriittistä, eli virtausnopeus on yhtä suuri kuin äänen nopeus kaasussa joka rajoittaa kaasun virtauksen vakioarvoon aukon jälkeisestä paineesta riippumatta. Kriittisen virtauksen ehtona pidetään yleensä painesuhdetta

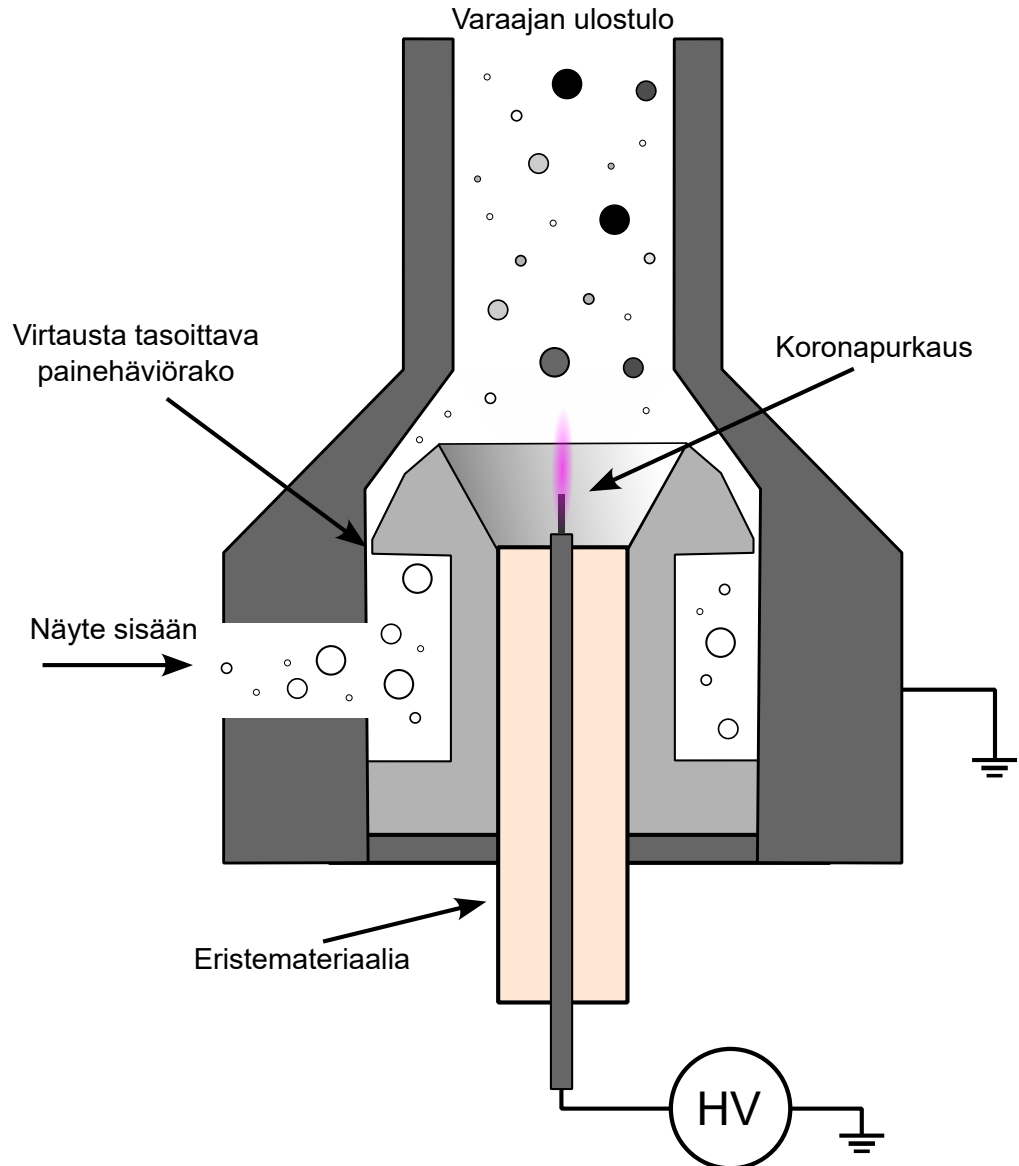
$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, \quad (3.1)$$

missä P on aukon jälkeinen paine, P_0 on aukon yläpuolinen paine ja γ on kaasun adiabattivakio. Ilmalle $\gamma = 1.4$, jolloin kriittisen virtauksen ehtona on $P \approx 0.53P_0$.

Kun aukon jälkeistä painetta lasketaan, tilavuusvirtaus anturin läpi kasvaa mutta massa- virtaus ei, olettaen että aukon yläpuoliset olosuhteet säilyvät vakioina. Aukon yläpuolisiin olosuhteisiin vaikuttaa kaasun lämpötila ja paine, mutta aukon ollessa lämpötilavakioitu muutokset yläpuolisissa olosuhteissa ovat pieniä, kun oletetaan aukon yläpuolisen paineen olevan lähellä normaalia ilmanpainetta. Kriittisen tilavuusvirtauksen tarkempi käsittely sivuutetaan tässä. Anturin tyypillinen käyttövirtaus on noin 1.8 standardilitraa minuutissa. Standardilitra voidaan määritellä sinä tilavuusvirtauksena, jota kaasun massavirtaus vastaa standardiolosuhteissa. Tästä johtuen standardilitraa voidaan pitää massavirtausta kuvaavana suureena, vaikka sen yksikkö kuvaakin tilavuusvirtausta. Haihdutus- kammion vaikutusta ei käsitellä tämän työn yhteydessä tarkemmin.

3.3 Diffuusiovaraaja

Sensorin sisältämä varaaja on tyypiltään unipolaarinen diffuusiovaraaja, joka perustuu koronapurkauksen tuottamiin ioneihin. Varaajan rakenne on esitetty kuvassa 3.1. Koronalanka sijaitsee varaajan alaosassa, siten että hiukkaset johdetaan sen ohi varaajaputken reunalla sijaitsevan annulaarisen raon kautta. Ennen varausalueelle tuontia kaasun virtausprofiili on määrittelemätön ja se riippuu kanavistosta ennen varaajaa. Annulaarisen raon aiheuttama paine-ero symmetrisoi kaasun virtauksen varausalueelle tultaessa. Varaajan aerosolille altistuvat osat ovat valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Koronaneulan materiaalina varaajassa käytetään volframilankaa, jonka halkaisija on 0.1 mm. Koronaneula on kiinnitetty johtimeen, joka on eristetty varaajan rungosta polyeteerietteriketoneista (PEEK) valmistetulla eristeellä.



Kuva 3.1. Yksinkertaistettu poikkileikkauskuva työssä tutkitun sensorin varaajan rakenteesta. Hiukkasten väri kuvaa niiden varauslukua, siten että tummalla väritetyt hiukkaset ovat suuremmalla varausluvulla kuin vaaleat hiukkaset. Kuvan lähtötilanteessa hiukkaset ovat neutraaleja.

Varausprosessin kannalta merkittäviä ionien ominaisuuksia ovat ionien terminen keskinopeus c_i , ionien sähköinen liikkuvuus Z_i , ionien vapaa matka λ_i ja ionien diffuusiokerroin D_i .

Laitteen varaaja sijaitsee kriittisen aukon jälkeen, jolloin se toimii alipaineolosuhteissa. Varaajan tuottamien ionien liikkuvuus Z_i on suurempi kuin normaalissa ilmanpaineessa (Mason ja McDaniel, 1988; Biskos et al., 2005b):

$$Z_i = Z_{i,ref} \cdot \frac{P_{ref}}{P}, \quad (3.2)$$

missä $Z_{i,ref}$ on referenssiliikkuvuus, P_{ref} on referenssiolosuhteiden paine ja P on tarkas-

telutilanteessa vallitseva paine. Vastaava riippuvuus on myös ionin vapaalla matkalla λ_i ja ionin diffuusiokertoimella D_i (Biskos et al., 2005b):

$$\lambda_i = \lambda_{i,ref} \cdot \frac{P_{ref}}{P} \quad (3.3)$$

ja

$$D_i = D_{i,ref} \cdot \frac{P_{ref}}{P}. \quad (3.4)$$

Esitellyistä ionien ominaisuuksista vain ionien terminen keskivauhti on paineesta riippumaton. Varausmallien esittelyn yhteydessä mainittiin, että yleensä ionien ominaisuuksille käytetään keskimääräisiä arvoja, jotka edustavat hyvin kaikkia varaajan tuottamia ioneja. Paine voi vaikuttaa varaajan tuottamien erilaisten ionien keskinäisiin osuuksiin ja sitä kautta myös ionien keskimääräiset ominaisuudet voivat erota eri toimintapaineissa. Yksinkertaisuuden vuoksi työssä kuitenkin käytetään kirjallisuudessa usein käytettyjä Puin (1976) esittämiä arvoja, jotka on esitetty taulukossa 3.1 myös eri paineille.

Taulukko 3.1. Ionien ominaisuudet eri toimintapaineissa

Suure	Ref (1013 mbar)	1000 mbar	400 mbar	200 mbar	50 mbar
$c_i(m/s)$	239	239	239	239	239
$Z_i(m^2/Vs)$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$3.55 \cdot 10^{-4}$	$7.09 \cdot 10^{-4}$	$2.84 \cdot 10^{-3}$
$\lambda_i(nm)$	14.5	14.8	36.7	73.4	294
$D_i(m^2/s)$	$3.57 \cdot 10^{-6}$	$3.62 \cdot 10^{-6}$	$9.04 \cdot 10^{-6}$	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$7.23 \cdot 10^{-5}$

Laitteen massavirtauksen ollessa rajoitettu kriittisen aukon avulla myös varaajan tilavuusvirtaus Q_{ch} ja hiukkasten keskimääräinen viipymäaika $t_{res,ch}$ riippuvat paineesta:

$$Q_{ch} = Q_{ref} \cdot \frac{P}{P_{ref}} \quad (3.5)$$

ja

$$t_{res,ch} = \frac{V_{ch}}{Q_{ch}} = \frac{V_{ch}}{Q_{ref}} \cdot \frac{P}{P_{ref}}, \quad (3.6)$$

missä V_{ch} on varaajan tilavuus. Tilavuusvirtaus on kääntäen verrannollinen ja viipymäaika on suoraan verrannollinen varaajan toimintapaineeseen.

Peekin laki kertoo näkyvän koronapurkauksen syttymiseen tarvittavan sähkökentän voimakkuuden:

$$E_P = E_R \delta_R \left(1 + \frac{k_R}{\sqrt{r \delta_R}}\right), \quad (3.7)$$

missä E_R ja k_R ovat kokeellisia vakioita ($3.1 \cdot 10^6 V/m$ ja $0.0308 m^{1/2}$), r on purkauselekt-

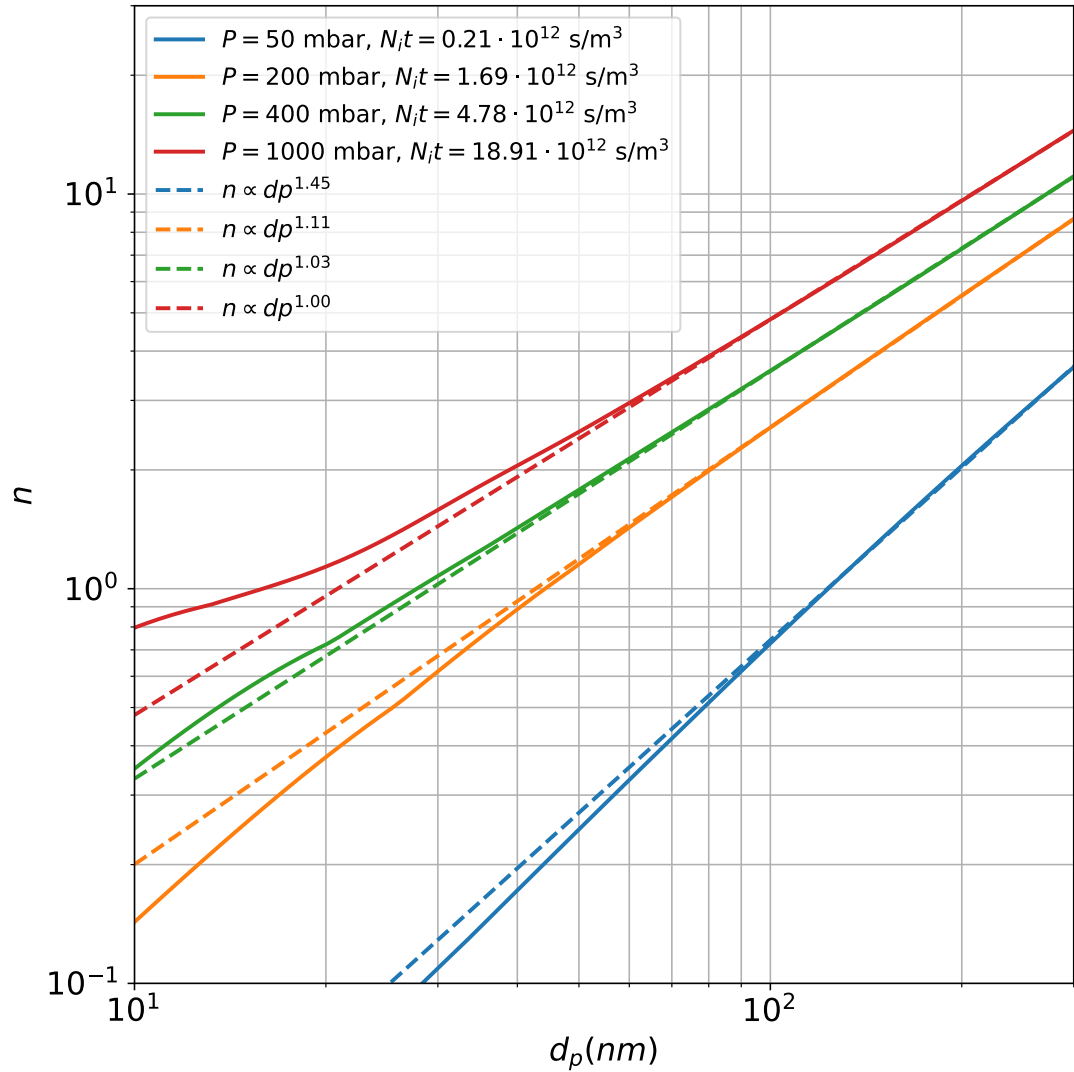
rodin säde ja δ_R on ilman tiheyden huomioiva tekijä:

$$\delta_R = \frac{\rho}{\rho_{ref}}, \quad (3.8)$$

missä ρ_{ref} on ilman tiheys normaaliolosuhteissa. Tiheys on suoraan verrannollinen paineeseen, joten sähkökentän voimakkuuden relaatio paineeseen on noin $E \propto \sqrt{P}$. Tarkka relaatio riippuu myös esimerkiksi purkauselektrodin säteestä r . Yhtälössä 2.49 esiintyvistä suureista myös Z_i riippuu paineesta. Näiden tekijöiden yhteisvaikutuksesta johtuen myös yhtälön 2.49 ionipitoisuuden riippuvuus paineesta on $N_i \propto P^{0.5}$. On huomattava, että varaajan todellinen ionipitoisuus ei välttämättä täysin noudata tätä riippuvuutta, sillä yhtälössä 2.49 esiintyvä sähkökentän voimakkuus voi poiketa Peekin lain antamasta arvosta varaajan tuottamien ionien tilavarauksen muodostaman sähkökentän takia.

Mallinnetaan varaajan toimintaa Fuchsin rajoittavan pallon ionivuon ja lähde-nielu prosessin avulla eri toimintapaineissa. Kuvassa 3.2 on esitetty mallinnettu keskimääräinen varausluku hiukkaskoon funktiona. Varausalueen geometriana on oletettu varaajan fysikaalisia mittoja vastaava sylinteri, jonka säde on 6 mm ja pituus 22 mm. Varaajan massavirtauksena on kuvan 3.2 käytetty todellista laitetta vastaavaa 1.85 standardilitraa minuutissa, joka vastaa kyseistä tilavuusvirtausta standardiolosuhteissa. Alipaineolosuhteissa tilavuusvirtaus varaajan läpi on kuitenkin suurempi ja hiukkasten viipymäaika varaajassa täten pienempi.

Unipolaarisen diffuusiovaraajan keskimääräinen varausluku noudattaa yleensä jollakkin hiukkaskokoalueella riippuvuutta $n \propto a \cdot d_p^b$. Kuviin 3.2 ja 3.4 on piirretty tätä vastaavat sovitteet. Erityisesti pienet hiukkaskoot poikkeavat tästä käytöksestä esimerkiksi peilivarausilmästä ja pienistä varausluvuista johtuen. Sovite on kuitenkin hyödyllinen kun halutaan tarkastella varaajan vastetta hiukkasen ominaisuuksien suhteen: potenssitermi olisi ideaalissa lukumäärävasteessa $b = 0$, eli varaajan varausluku ei riippuisi hiukkaskoosta. Toisaalta esimerkiksi $b = 2$ tarkoittaa, että hiukkasten keskimääräinen varaus on verrannollinen niiden pinta-alaan. Diffuusiovaraajan hiukkaskoosta riippuvaa lukumäärävastetta hyödynnetäänkin usein keuhkocodepositoituvaa pinta-alaa (LDSA) mittaavissa sähköisissä antureissa (Fierz et al., 2014; Salo et al., 2021), sillä vaste voidaan virittää samankaltaiseksi kuin keuhkocodepositoituvan pinta-alan hiukkaskokoriippuvuus.



Kuva 3.2. Varaajan keskimääräinen varausluku hiukkaskoon funktiona. Ionipitoisuus on sovitettu myöhemmin esitettyihin mittaustuloksiin, $N_i = 7.5 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{P}$, missä paine yksikössä mbar. Viipymäaika on laskettu varaajan fysikaalisilla mitoilla. Kuvaajan selitteestä käy ilmi paineen vaikutus ionipitoisuuden ja viipymäajan tuloon $N_i t$.

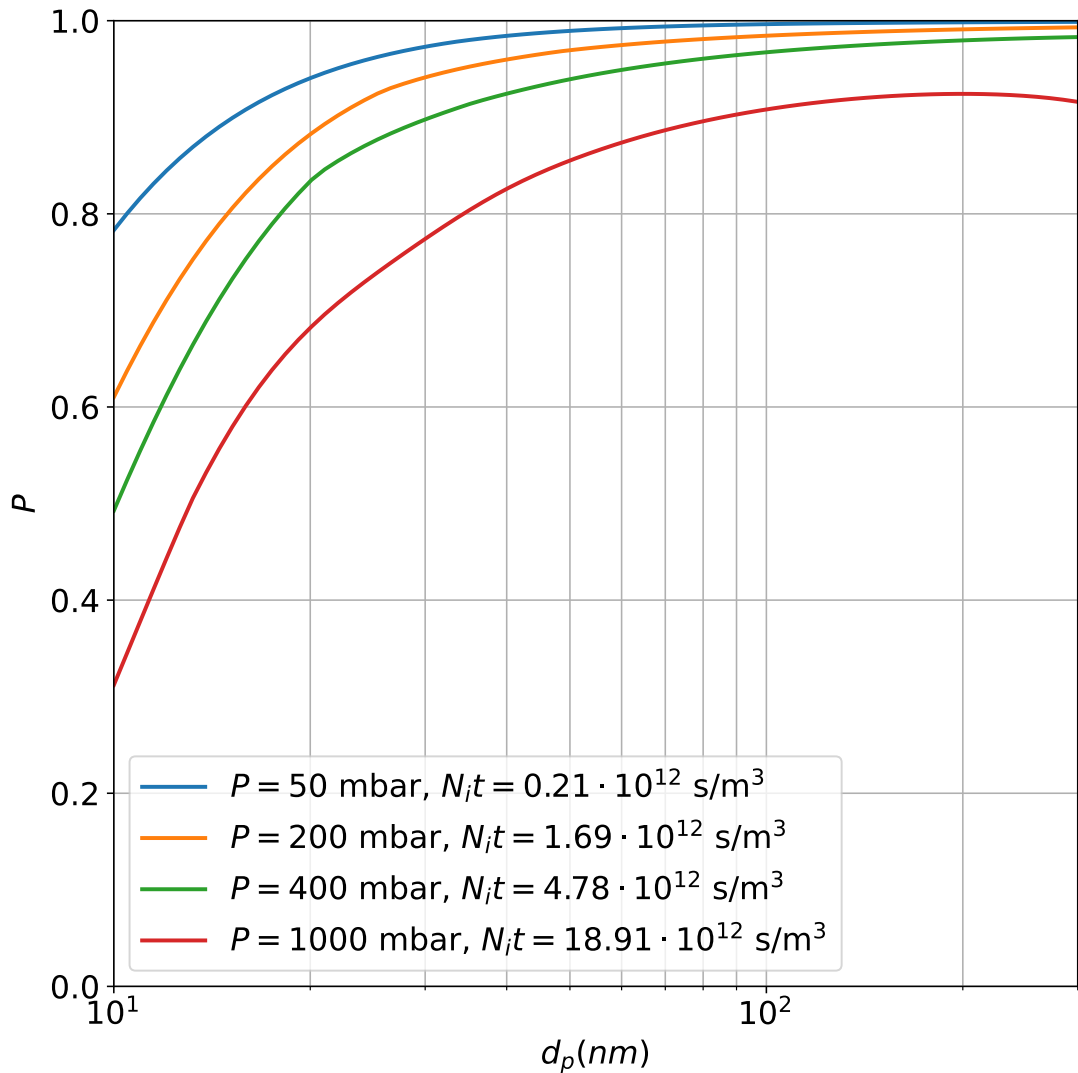
Pelkän keskimääräisen varausluvun mittaaminen ja täten mallin validointi on haastavaa, sillä kokeellisissa mittauksissa hiukkaset kokevat aina häviöitä esimerkiksi diffuusiosta ja sähköisistä voimista johtuen. Varaajan läpäisyn mittaaminen hiukkasten varaustilasta riippumatta on kuitenkin kokeellisesti mahdollista. Sähköiset häviöt riippuvat hiukkasten varaustilasta, joten on mielekästä yhdistää varaajan häviöiden mallinnus varausprosessin mallinnukseen. Tuloksena saadaan varaajan läpäisy P , keskimääräinen varausluku n ja näiden tulo Pn , joista P ja Pn voidaan kohtuullisen helposti mitata. Yksinkertaisen turbulenttisen virtauksen sähkösuodattimen keräystehokkuus on (Hinds ja Zhu, 2022):

$$E = 1 - \exp\left(-\frac{k_g V_{TE}}{Q}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{k_g Z E}{Q}\right), \quad (3.9)$$

missä k_g on geometriasta riippuva vakiotermi. Jos ionien tilavarauksen aiheuttaman sähkökentän voimakkuuden oletetaan olevan verrannollinen niiden ionipitoisuuteen N_i , saadaan läpäisyksi

$$P_{ch} = \exp\left(-\frac{k_g k_E Z N_i}{Q}\right), \quad (3.10)$$

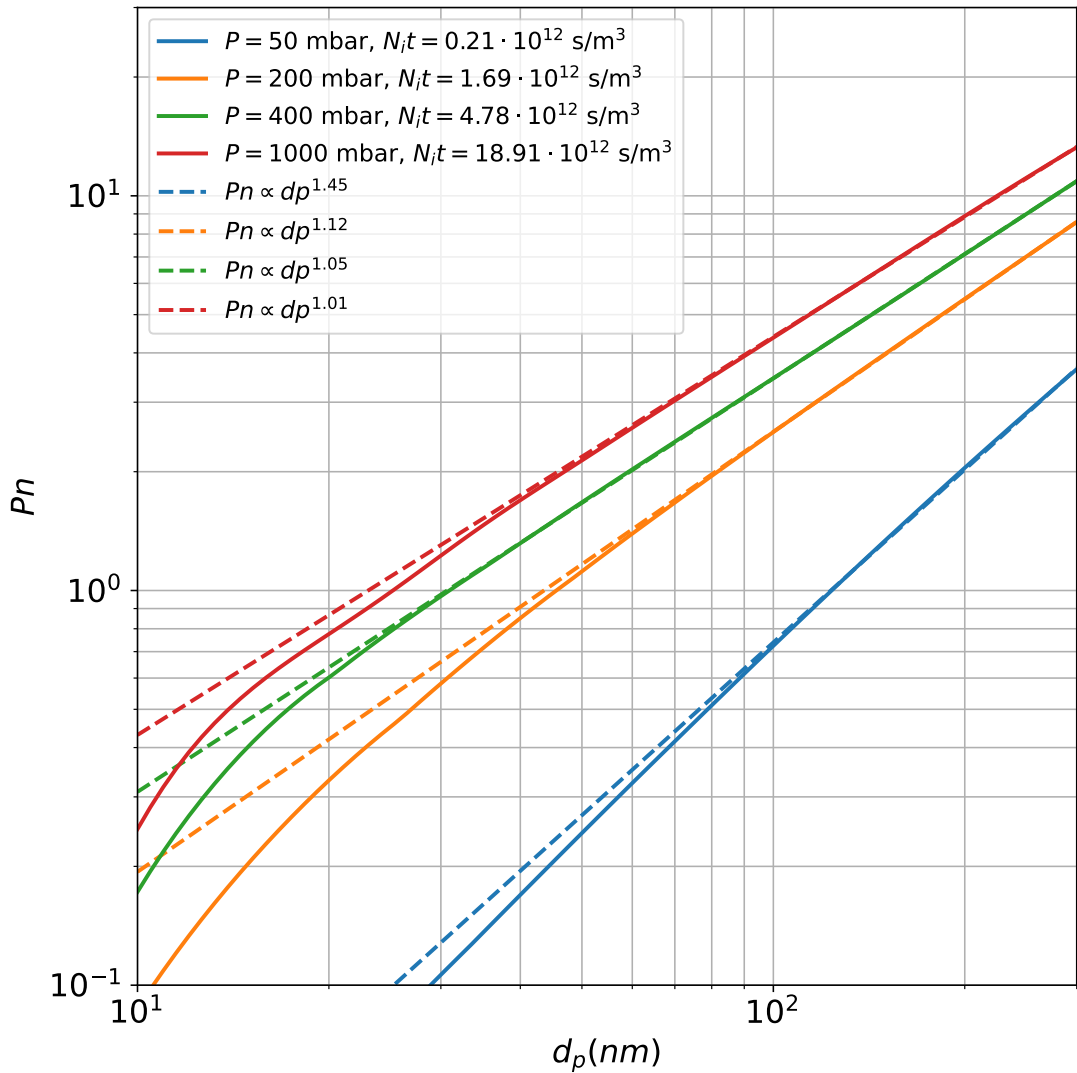
missä k_E on ionipitoisuuden ja sähkökentän voimakkuuden suhdetta kuvaava vakiotermi. Vakiot k_g ja k_E voidaan yhdistää ja sovittaa mittaustulosten perusteella. Edellä esitettyyn malliin aiheutuu virhettä lähtöoletuksista, sillä ionipitoisuus ja ionien aiheuttama sähkökenttä varausalueella eivät välttämättä ole homogeenisia joten eri radoilla liikkuvat hiukkaset varautuvat eri tavalla ja kokevat myös erilaiset sähköiset häviöt. Malli ei huomioi varaajan koronaneulan jännitteen aiheuttamaa sähkökenttää, mutta oletettaman käyttö on perusteltua kun tarkastellaan esimerkiksi Biskos et al. (2005a) esittämää mallinnusta erään koronavaraajan sähkökentästä: ionipitoisuus huomioiden sähkökenttä on kohdalaisen homogeeninen muualla kuin neulan välittömässä läheisyydessä. Toisaalta tässä työssä tutkittu varaaja ei edusta Biskos et al. (2005a) käsittelemää varaajaa joten tarkempi varaajan mallinnus numeerisen laskennan ja simulaation avulla olisi suotavaa. Kuvassa 3.3 on esitetty varaajan mallinnettu läpäisy hiukkaskoon funktiona. Mallissa on laskettu kunkin hiukkaskoon saamien varauslukujen läpäisy erikseen, mutta kuvassa on esitetty vain keskimääräinen läpäisy.



Kuva 3.3. Varaajan keskimääräinen läpäisy hiukkaskoon funktiona. Mallissa on huomioitu vain sähköiset häviöt kunkin hiukkaskoon saamille varausluvuille. Hiukkasten varausluku on sama kuin kuvassa 3.2. Vakiotermi on sovitettu myöhemmin esitettyihin mittaustuloksiin, $k_g k_E = 1.5 \cdot 10^{-13}$

Sähköisten häviöiden oletettiin aiheuttavan valtaosan hiukkashäviöistä varaajassa, joten muita kuin sähköisiä häviöitä ei tutkittu. Kuvan 3.3 käyrät muistuttavat aiemmin esitettyä liikkuvuusanalysointin läpäisykäyrää, mutta koska kuvan 3.3 x-akseliksi on valittu hiukkasen liikkuvuusluku, muotoon vaikuttaa myös kunkin hiukkaskoon erilaisesta varausjakaumasta johtuvat erilaiset sähköiset liikkuvuudet. Tämä näkyy esimerkiksi 1000 mbar läpäisykäyrässä siten, että yli 200 nm hiukkaskoolla läpäisy alkaa heikentyä johtuen suuren varausluvun aiheuttamasta suuresta sähköisestä liikkuvuudesta. Kuvassa 3.4 on esitetty läpäisyn P ja keskimääräisen varausluvun n tulo Pn . Tämä suure on olennainen varaajan läpi kulkeneen aerosolin sähköistä mittauksen kannalta, sillä vain varaajan läpäisevät hiukkaset voidaan myöhemmin sähköisesti mitata ja toisaalta niillä täytyy olla

riittävä sähköinen varaus.



Kuva 3.4. Varaajan Pn . Käytetyt laskentaparametrit ovat samat kuin kuvissa 3.2 ja 3.3.

Kuvan 3.4 perusteella paine vaikuttaa varaajan Pn -tuloon merkittävästi, mikä on oletettavaa viipymääjan ja ionien ominaisuuksien muuttuessa paineen funktiona.

Kun tunnetaan varaajan tilavuusvirtaus Q ja hiukkasten lukumääräpitoisuus N , voidaan varaajasta lähtevien hiukkasten kuljettama sähkövirta laskea

$$I_{ch} = PnNeQ. \quad (3.11)$$

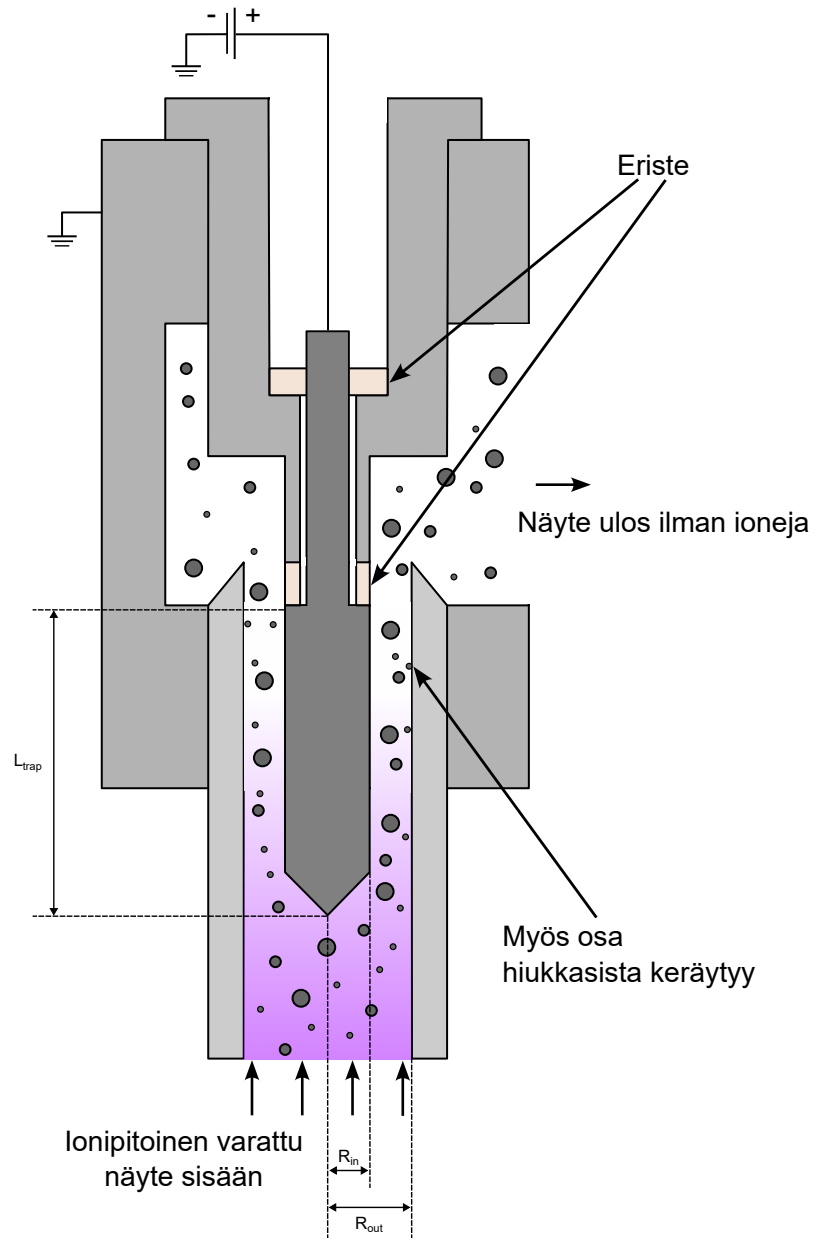
Toisaalta varaajalle voidaan ilmoittaa myös usein käytetty virta-lukumäärävaste:

$$R_{ch} = \frac{I}{N} = PnEQ. \quad (3.12)$$

R_{ch} yksikkö on virran ja tilavuuden tulo, yleensä esimerkiksi $f \text{ Acm}^3$.

3.4 Ioniloukku

Tutkitussa sensorissa on sijoitettu nollannen kertaluokan liikkuvuusanalysointori heti varaajan jälkeen ja sen pääasiallinen tarkoitus sensorissa on poistaa varaajan tuottamat ionit, joiden kuljettama varaus näkyisi muuten myöhemmällä mittausasteella näytteen sisältämästä hiukkaspitoisuudesta riippumatta. Ioniloukku voidaan kuitenkin hyödyntää myös laitteen hiukkasvasteen muokkaamiseen poistamalla näytteestä suuren sähköisen liikkuvuuden hiukkaset. Keräystehokkuutta voidaan säätää sähkökentän voimakkuudella, eli käytännössä ioniloukun elektrodiin johdetun jännitteen arvolla. Osa hiukkasista on kuitenkin aina neutraaleja, jolloin niillä ei ole sähköistä liikkuvuutta eikä ioniloukulla ei ole vaikutusta niihin. Neutraalit hiukkaset eivät kuitenkaan aiheuta mitattavaa sähköistä signaalia kerääntyessään myöhemmälle mittausasteelle, joten neutraalit hiukkaset eivät vääristä mittaustulosta. Neutraalien hiukkasten osuus on kuitenkin tunnettava, jotta havaittu virtasignaali voidaan muuttaa hiukkaslukumääräksi. Työssä tutkitun laitteen ioniloukun rakenne on esitetty kuvassa 3.5.



Kuva 3.5. Yksinkertaistettu poikkileikkauskuva työssä tutkitun sensorin ioniloukun rakenteesta. Liukuväri kuvaa näytteen ionipitoisuutta, mutta ei edusta todellista ionijakaumaa.

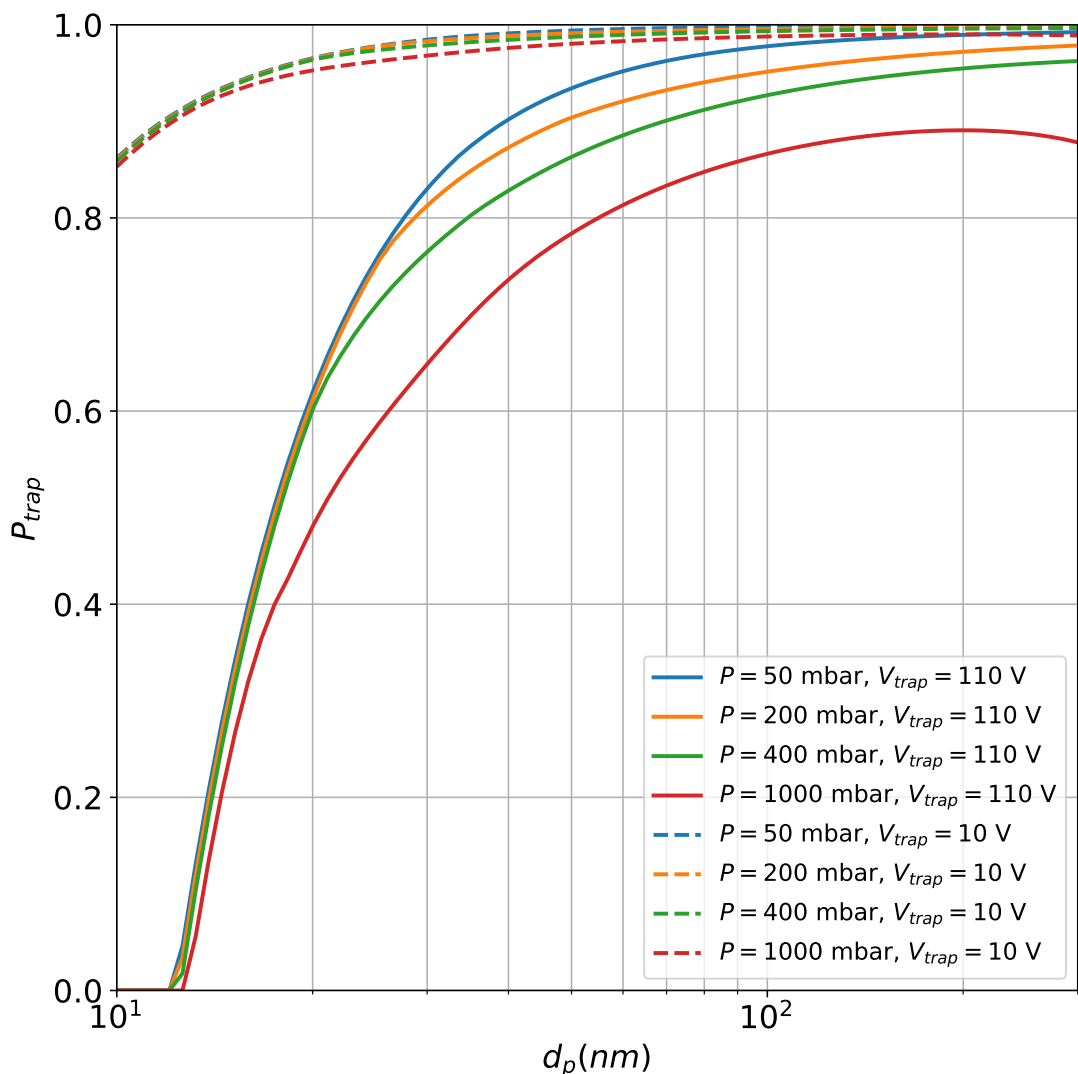
Ioniloukun fysikaaliset mitat on esitetty taulukossa 3.2.

Taulukko 3.2. Ioniloukun fysikaaliset mitat

Mitta	Symboli kuvassa 3.5	Arvo (mm)
Sisäelektrodin säde	R_{in}	3
Ulkoelektrodin säde	R_{out}	6
Pituus	L_{trap}	22

Ioniloukun toimintaan vaikuttaa sen mitoituksen lisäksi kaasun tilavuusvirtaus analysaattorin läpi ja sähkökentän voimakkuus luokittelualueella. Lämpäisyfunktion tutkimista varten täytyy tuntea myös hiukkasten varaustila. Kokeellisissa mittauksissa tämä tarkoittaa käytännössä tunnetun varaustilan testiaerosolin käyttöä ja tai laitteen varaajan hyödyntämistä, kun varaajan vaste tunnetaan.

Ioniloukun keräystehokkuutta voidaan mallintaa yksinkertaisena liikkuvuusanalysaattorina yhtälön 2.51 mukaisesti. Kuvassa 3.6 on esitetty geometrialtaan ioniloukkua vastaavan liikkuvuusanalysaattorin läpäisy hiukkasen liikkuvuuskoon funktiona kahdella eri käyttöjännitteellä (10V ja 110V) eri paineissa huomioiden aiemmin esitellyn varaajamallinnuksen Pn -tulo.



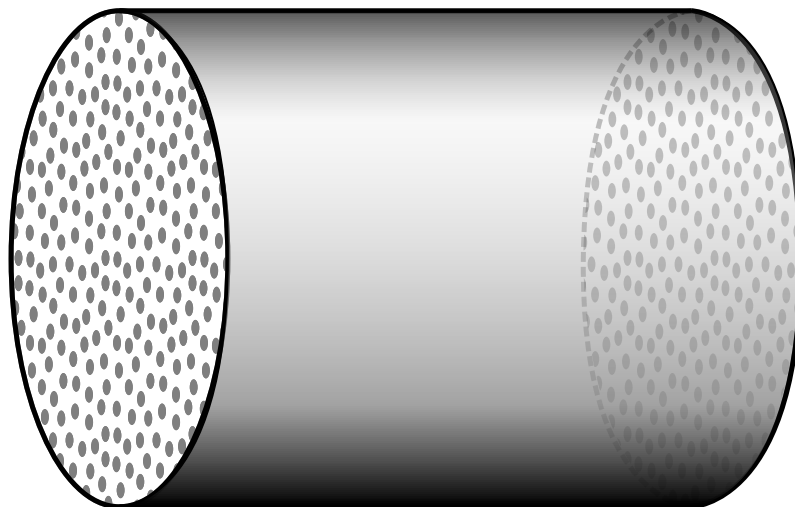
Kuva 3.6. Ioniloukkua vastaavan liikkuvuusanalysaattorin läpäisy hiukkasen liikkuvuuskoon funktiona eri toimintaparametreilla kun varaajan tuottama varausjakauma huomioidaan.

Kuten aiemmin varaajan sähköisten häviöiden mallinnuksen yhteydessä mainittiin, hiukkasten varaustilalla on suuri merkitys myös ioniloukun läpäisyn kannalta. Pienellä sähkökentän voimakkuudella läpäisy on samankaltainen kaikilla tarkastelluilla paineilla.

3.5 Diffuusiokeräin

Laite kerää mitattavaksi vain osan varaajan varaamista hiukkasista. Keräysmekanismi perustuu diffuusion, jonka teoreettinen tausta esittiin osiossa 2.2.2. Diffuusioliikkeen voimakkuus ja täten myös keräimen keräystehokkuus riippuu hiukkasten liikkuvuudesta, joka puolestaan on kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon yhtälön 2.11 mukaisesti. Diffuusiokeräimistä käytetään aerosoliteknikassa myös nimitystä diffuusiopatterit. Diffuusiokeräimen teoreettinen toiminta yli yhden nanometrin kokoisille hiukkasille tunnetaan hyvin, mutta erittäin pienille hiukkasille kokeellisten tulosten on joissakin tapauksissa havaittu poikkeavan teoriasta. (Knutson, 1999b)

Kanavatyyppisen diffuusiopatterin toiminta perustuu virtauksen jakoon useampaan pieneen kanavaan, joilla on yleensä sama pituus. Virtausmäärä ja deponitioon vaadittava radiaalinen etäisyys yksittäisessä kanavassa ovat tällöin pieniä, mikä vahvistaa diffuusion merkitystä hiukkasten kerääntymisessä kanavan seinille. Tilanne on analoginen kokonaisvirtauksen kulkemiselle kaikkien kanavien kokonaispituuden läpi. Laitteen diffuusiokeräimen efektiivinen pituus vastaa yli 200 metrin pituista putkea, mutta on fyysiseltä pituudeltaan vain 60 mm. Sekundäärisiä kerääntymismekanismia keräimessä ovat esimerkiksi gravitaation aiheuttama sedimentaatio, inertiaalinen deponitio ja tilavarauksen aiheuttama sähköinen kerääntyminen. Tässä työssä tarkasteluilla hiukkaskoilla gravitaatio ja inertiaalimiöiden vaikutus voidaan sivuuttaa merkityksettömänä, mutta tilavaraus voi olla merkityksellinen erityisesti suurilla hiukkaspitoisuuksilla. Kuvassa 3.7 on esitetty yksinkertaistettu kuva laitteen diffuusiokeräimestä.



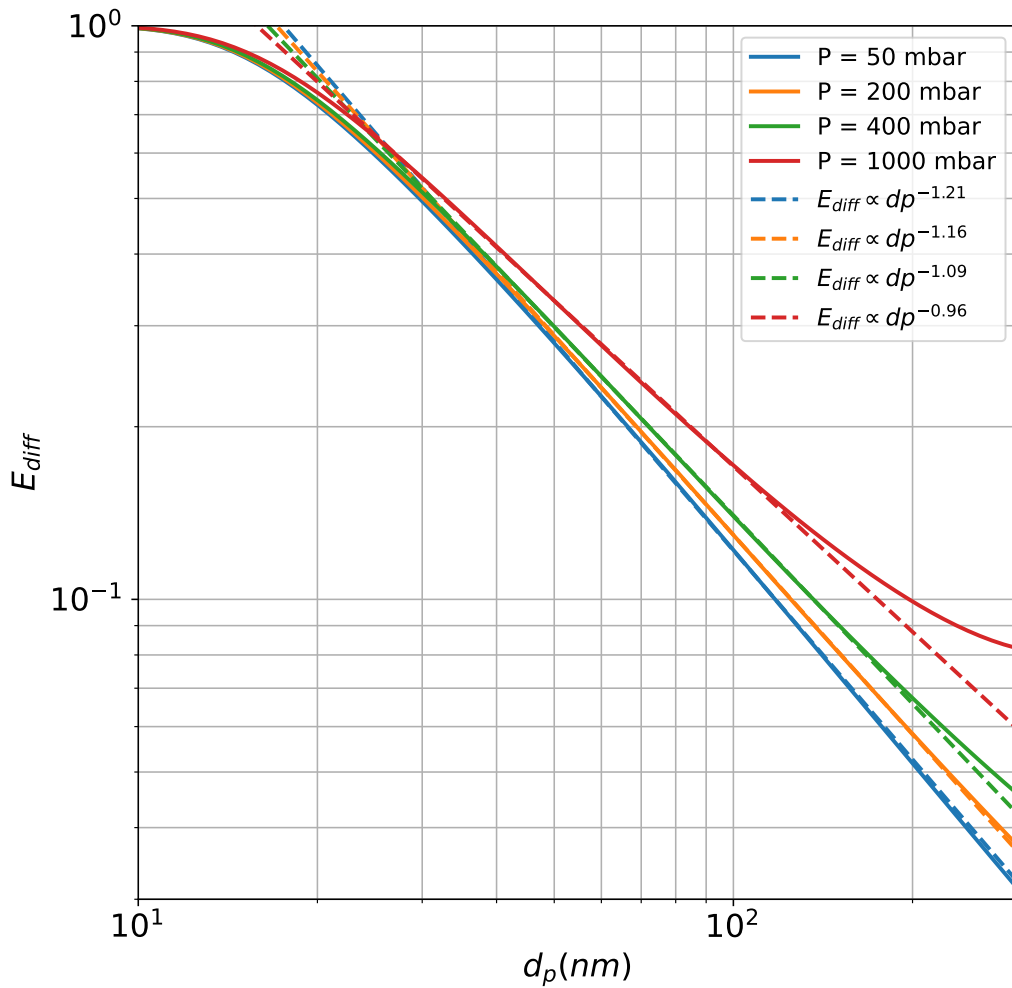
Kuva 3.7. Yksinkertaistettu diffuusiokeräimen kaaviokuva

Keräimen fysikaaliset mitat on esitetty taulukossa 3.3.

Taulukko 3.3. Diffuusiokeräimen fysikaaliset mitat

Mitta	Arvo
Sylinterin halkaisija	60 mm
Keräimen pituus	60 mm
Kanavien lukumäärä	3650
Kanavien lukumäärätiheys	$1.291 \frac{1}{mm^2}$

Diffuusiokeräin on sijoitettu laitteen varaajan ja ioniloukun jälkeen, jolloin sille kerääntyvät varatut hiukkaset voidaan havaita sähköisesti. Massavirran ollessa rajoitettu kriittisellä aukolla keräimen tilavuusvirtaus kasvaa paineen laskiessa. Hiukkasten liukukorjauskertoimen kuitenkin riippuu ilmamolekyylien vapaasta matkasta, joka kasvaa paineen laskiessa. Liukukorjauskertoimen ja tilavuusvirtauksen riippuvuuksien suhde aiheuttaa muutoksen diffuusiokeräimen toiminnassa paineen funktiona. Kuvassa 3.8 on esitetty keräimen keräystehokkuus hiukkaskoon funktiona eri paineissa. Keräystehokkuus E_{diff} on laskettu yhtälöistä 2.19 ja 2.20 kullekin hiukkaskoolle ja paineelle erikseen. Menetelmä on sama kuin Laakkonen et al., 2023 käyttämä.



Kuva 3.8. Diffuusiokeräimen keräystehokkuus hiukkaskoon funktiona eri paineissa.

Kuvassa 3.8 on havainnollistettu keräystehokkuuden paineriippuvuutta. Pienillä hiukkasilla paineen vaikutus keräystehokkuuteen on pieni, mutta merkitys kasvaa hiukkaskoon kasvaessa. Myös diffuusiokeräimen keräystehokkuus noudattaa aiemmin varaajan yhteydessä esitettyä riippuvuutta $E_{diff} \propto ad_p^b$ tietyllä hiukkaskokoalueella. Kuvassa 3.8 on esitetty sovite kullekin paineelle erikseen. Gormleyn ja Kennedyn diffuusiomallin mukainen keräystehokkuus poikkeaa sovitteesta pienillä ja suurilla hiukkaskoilla, mutta soviteen kautta on helppo hahmottaa keräystehokkuuden kokoriippuvuuden muutos paineen lasiessa. Laitteessa ominaisuutta hyödynnetään kompensoimaan varaajan hiukkaskoosta riippuvaa vastetta siten, että hiukkasten lukumäärävaste olisi mahdollisimman riippumaton hiukkaskoosta.

Laitteen elektrometri koostuu yksinkertaisesta operaatiovahvistinkytkenästä, joka on yhdistetty diffuusiokeräimeen. Diffuusiokeräin on sähköisesti eristetty maadoituksesta, joten

kaikki keräimelle kerääntyvä varaus poistuu elektrometrin mittaamana.

3.6 Laitteen hiukkaslukumäärävaste

Laitteen hiukkaslukumäärävaste riippuu aiemmin esitellyistä komponenteista: varaajasta, ioniloukusta sekä diffuusiokeräimestä. Laitteen kokonaisvaste R voidaan esittää keräytyvien hiukkasten kuljettaman virran ja todellisen lukumääräpitoisuuden suhteena.

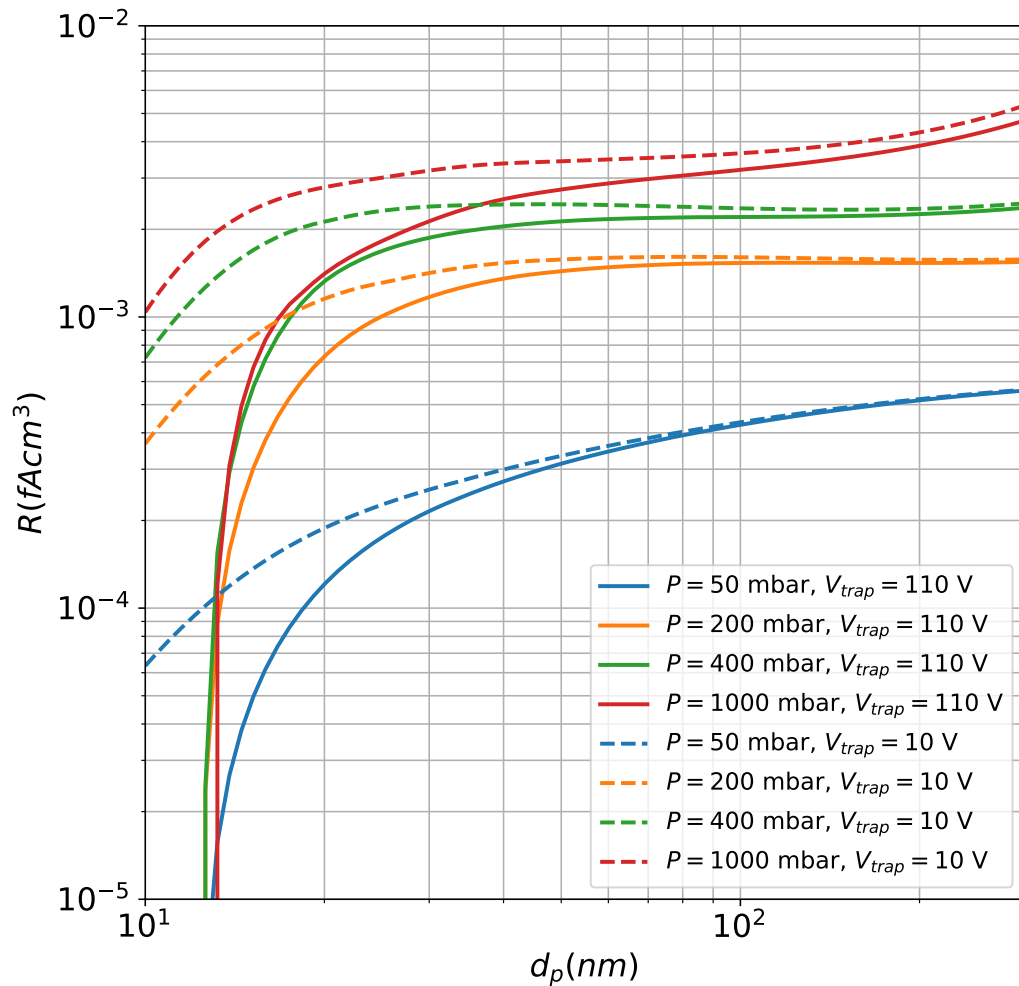
$$R = \frac{I_{diff}}{N} \quad (3.13)$$

Kerätty virta I_{diff} syntyy aiemmin esitettyjen mallien komponenteista. I_{diff} voidaan esittää varaajan vasteen R_{ch} , ioniloukun läpäisyn P_{trap} ja diffuusiokeräimen keräystehokkuuden E_{diff} tulona, jolloin laitteen kokonaisvaste on

$$R = R_{ch}P_{trap}E_{diff} = P_{ch}P_{trap}E_{diff}\bar{n}eQ, \quad (3.14)$$

missä P_{ch} on varaajan läpäisy, \bar{n} on hiukkasen keskimääräinen varausluku, e on alkeisvarauksen suuruus ja Q on tilavuusvirtaus laitteen läpi. Tässä yhteydessä tilavuusvirtauksen redusointi normaaliolosuhteisiin mahdollistaa myös vasteen laskemisen normaaliolosuhteissa kunhan kriittisen aukon jälkeisten komponenttien mallinnuksessa on otettu huomioon tilavuusvirtauksen muutos. Redusointi on mielekäästä sillä täten laskettu vaste kuvaa tilannetta ennen laitteen kriittistä aukkoa, mikä on yleensä mittaustapahtuman haluttu tulos.

Kuvassa 3.9 on esitetty laitteen kokonaisvaste hiukkaskoon funktiona eri toimintaparametreilla.



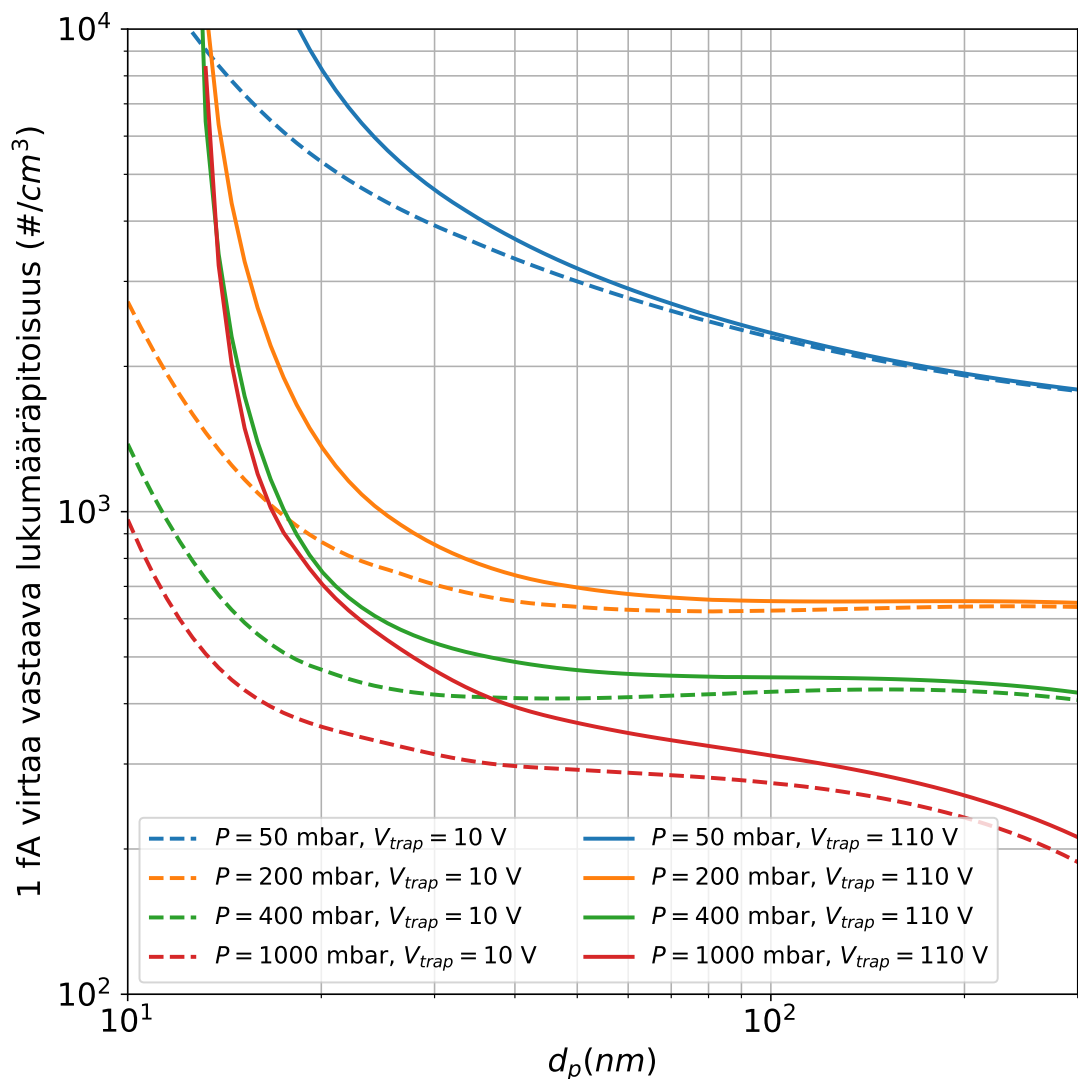
Kuva 3.9. Laitteen mallinnettu kokonaisvaste.

Kuvan 3.9 perusteella laitteelle on löydettävissä sellaiset toimintaparametrit, jossa sen lukumäärävaste on lähes hiukkaskoosta riippumaton tarkastellulla hiukkaskokoalueella. Laitteen vaste on tällöin muunnettavissa lukumääräpitoisuudeksi yhdellä muuntokertoimella, eikä hiukkaskokoa tarvitse tuntea jos sen voidaan olettaa sijaitsevan tarkastelualueella. Esimerkiksi 400 mbar paineella kuvan 3.9 vaste kokoriippumattomalla osuudella on noin $0.002 fAcm^3$, mikä voidaan kertoa muuntokertoimella $500 \frac{1}{fA}$. Tällöin tuloksena saadaan lähes hiukkaskoosta riippumaton lukumääräpitoisuusvaste.

Virranmittauksen resoluutio asettaa käytännössä rajan laitteen herkkyydelle. Kuvan 3.9 perusteella virtavaste on heikompi pienemmällä paineella. Lisäksi 50 mbar paineella vaste ei enää ole yhtä tasainen kuin 400 ja 200 mbar paineilla, mikä johtuu varaajan vasteen hiukkaskokoriippuvuuden kasvusta suuremmaksi kuin diffuusiokeräimen keräystehokkuuden kyky kompensoida sitä kyseisellä paineella. Tämän takia laitteen toimintapai-

ne kannattaa valita mahdollisimman suureksi, mutta kuitenkin riittävän pieneksi kompensoimaan varaajan hiukkaskokoriippuvuutta. Käytännössä tämä tarkoittaa 400 mbar toimintapainetta, sillä tällöin kriittinen aukko voidaan sijoittaa ennen varaajaa kun näyte otetaan ilmanpaineesta. Tällöin kriittisen virtauksen ehto täyttyy vielä 800 mbar ympäristön ilmanpaineessa ja laitteen voidaan olettaa toimivan oikein käytännössä missä tahansa normaalisti esiintyvissä olosuhteissa.

Osiassa 2.5.4 tarkasteltiin arvioitiin laitteen mittausrésoluutiota muutamalla hiukkaskoollla. Mallinnetun kokonaisvasteen avulla voidaan kuitenkin helposti tarkastella mikä hiukkaspitoisuus vastaa osiassa 2.5.4 laitteen mittausrésoluutiona käytettyä 1 fA virtaa. Tämä onnistuu kuvan 3.9 vasteen käänteisluvun tarkastelulla, mikä on esitetty kuvassa 3.10.



Kuva 3.10. Laitteen mallinnettu herkkyys / mittausrésoluutio.

Kuva 3.10 tukee aiempaa päätelmää varaajan toimintapaineen valinnasta hiukkaspitoisuuden mittausrésoluution kannalta.

4. KOKEELLISET MITTAUKSET

Tässä luvussa esitellään mitattavat suureet ja esitetään kokeellisissa mittauksissa käytetyt mittausjärjestelyt. Tulokset ja virhetarkastelu käsitellään seuraavassa luvussa.

4.1 Mittalaitteet

Tässä osiossa esitellään kokeellisissa mittauksissa käytettyjen mittalaitteiden toimintaperiaatteita ja mahdollisia rajoitteita.

4.1.1 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte (DMA, engl. Differential Mobility Analyzer) on hiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen perustuva aerosolin kokoluokittelulaite. Siinä missä aiemmin työssä käsitelty integroiva (nollannen kertaluokan) liikkuvuusanalysointilaitte luokittelee hiukkaset vain analysointilaitteen rajaliikkuvuutta suuremmalla ja pienemmällä sähköisellä liikkuvuudella oleviin hiukkasiin, DMA:lle voidaan määrittää tietty sähköinen liikkuvuus, jota suuremmalla ja pienemmällä sähköisellä liikkuvuudella olevat hiukkaset poistetaan näytevirtauksesta. Yleisesti käytetyin DMA-tyyppi on käytännössä sylinterisymmetrinen koaksiaalikonkondensaattori. Luokittelualueella keskielektrodin ja ulkoputken välillä on sylinterisymmetrinen sähkökenttä jonka voimakkuus E riippuu elektrodien geometriasta, niiden välisestä potentiaalierosta V ja radiaalisesta tarkasteluetaisuudesta r :

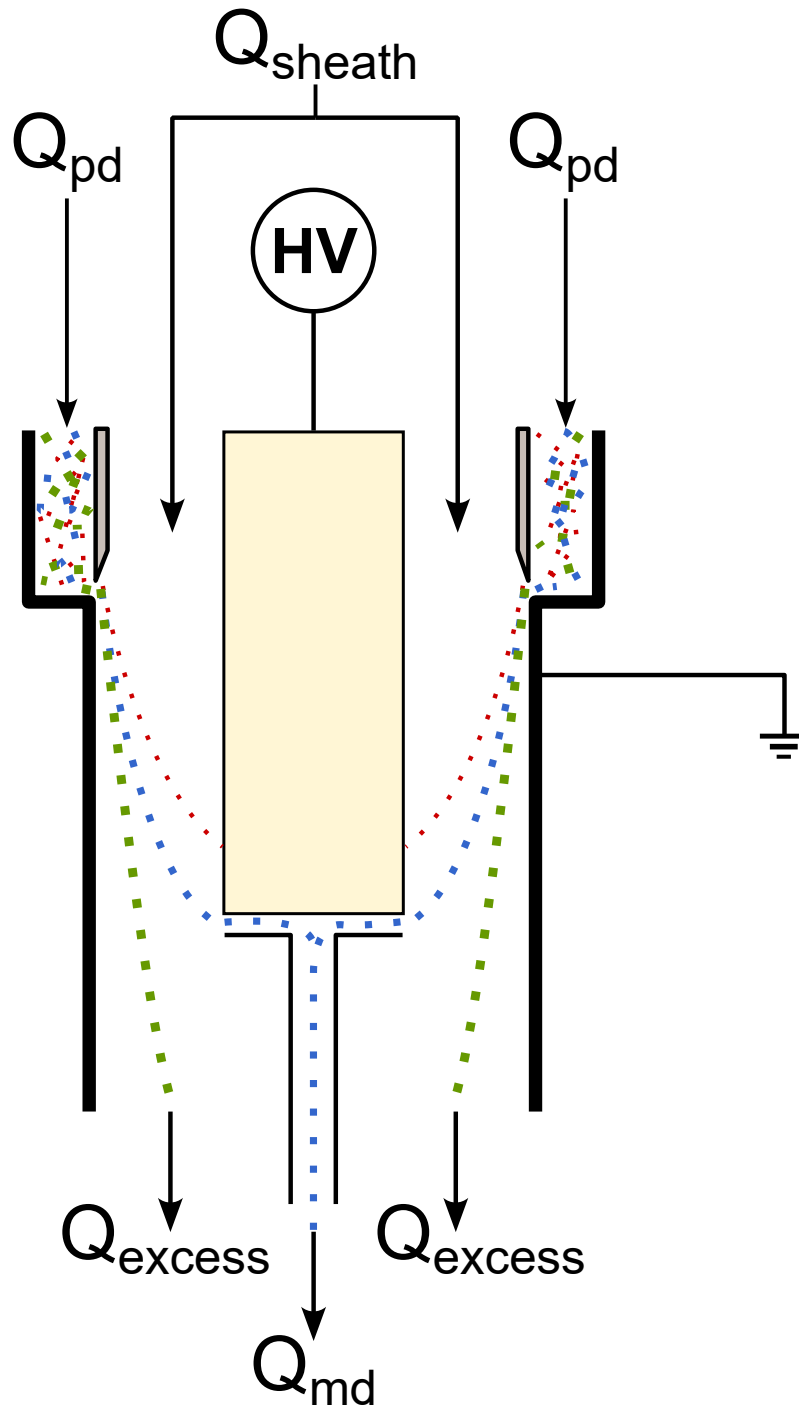
$$E = \frac{V}{r \ln \frac{R_{out}}{R_{in}}}, \quad (4.1)$$

missä R_{in} on sisäelektrodin säde ja R_{out} on ulkoelektrodin säde. Hiukkasten aksiaalinen nopeus voidaan olettaa yhtä suureksi kuin kaasun virtausnopeus. Virtausprofiili DMA:n elektrodien välissä oletetaan yleensä täysin kehittyneeksi annulaarisen kanavan virtausprofiiliksi.

DMA:n virtausjärjestelyssä aerosoli tuodaan luokittelualueelle kapealta virtauspinta-alan kaistalta yhdessä puhtaasta ilmasta koostuvan suojavirtauksen kanssa. Hiukkasten radiaalinen nopeuskomponentti riippuu vain sähkökentän niihin aiheuttamasta nopeudesta. Suuren sähköisen liikkuvuuden hiukkaset kerääntyvät keskielektrodille. Keräysalueen

lopuksi virtaus jaetaan taas kahteen osaan: poistovirtaukseen joka sisältää pienen sähköisen liikkuvuuden hiukkaset ja DMA:n ulostulovirtaukseen, joka sisältää tietyn sähköisen liikkuvuuskaistan hiukkaset. Ulostulovirtaukseen päätyvät vain ne hiukkaset joiden sähköinen liikkuvuus on riittävän pieni etteivät ne keräydy keskielektrodille, mutta myös riittävän suuri etteivät ne päädy poistovirtaukseen.

Kuvassa 4.1 on esitetty poikkileikkauskuva DMA:lle tyypillisestä rakenteesta.



Kuva 4.1. Yksinkertaistettu poikkileikkauskuva DMA:n toiminnasta.

Tammet (1970) on käsitellyt kattavasti liikkuvuusanalyysointiteorian ja esittänyt erilaisia mahdollisuuksia toteuttaa differentiaalinen liikkuvuusanalyysointiteoria esimerkiksi jaettujen elektrodien avulla, jolloin virtausjakoa ei tarvita. Jaettujen elektrodien analyysointiteoria perustuu kuitenkin luokiteltujen hiukkasten sähköiseen havaitsemiseen jo analyysointiteorian sisällä, mistä johtuen sitä ei voida hyödyntää erillisenä luokittelulaitteena kuten virtausjakoilla toteutettua DMA:ta. Myös kuvasta 4.1 poikkeavia virtausgeometrioita on esitetty (esimerkiksi radiaalinen DMA, Zhang et al. (1995)), mutta sylinterisymmetrisen koaksiaali-DMA suojavirtauksella on yleisesti käytetyin DMA-tyyppi. Ilman läpilyöntijännite rajoittaa DMA:n käytettävyyssuoraa. DMA:n elektrodien välinen etäisyys on useimmissa rakenteissa noin 1 cm, mikä käytännössä tarkoittaa noin 10kV maksimijännitettä. DMA:n luokittelukaistaan voidaan käyttöjännitteen lisäksi vaikuttaa luokittelualueen pituudella ja kaasun virtausnopeudella luokittelualueen läpi. Hiukkasten diffuusiosta johtuva liike laajentaa DMA:n luokittelukaistaa, mikä nähdään yleensä huonona ominaisuutena. DMA:n ulostulon halutaan yleensä edustavan mahdollisimman monodisperssiä hiukkaskokojakautusta, mutta diffuusion vaikutuksesta erityisesti pieniä hiukkasia luokiteltaessa luokittelukaistan laajentuminen rajoittaa DMA:lla saavutettavaa pienintä monodisperssiä hiukkaskokoa.

Sylinterisymmetriselle koaksiaali-DMA:lle karakteristinen sähköinen liikkuvuus Z^* on

$$Z^* = \frac{(Q_{sheath} + Q_{excess}) \ln \frac{R_{out}}{R_{in}}}{4\pi V L}, \quad (4.2)$$

missä Q_{sheath} on suojaileman tilavuusvirtaus, Q_{excess} on poistoilman tilavuusvirtaus ja L on luokittelualueen pituus. Karakteristinen sähköinen liikkuvuus kuvaa sen hiukkasen sähköistä liikkuvuutta, joka tulee luokittelualueelle virtauksen Q_{pd} keskeltä ja päättyy luokittelun ulostulovirtauksen Q_{md} keskelle. Luokiteltuun virtaukseen päättyy hiukkasia sähköiseltä liikkuvuusväliltä $[Z^* - \Delta Z, Z^* + \Delta Z]$, missä ΔZ on

$$\Delta Z = Z^* \frac{Q_{pd} + Q_{md}}{Q_{sheath} + Q_{excess}}. \quad (4.3)$$

DMA:ta voidaan käyttää epäsymmetrisillä virtauksilla, mutta yksinkertaisimmassa ja yleisimmässä tapauksessa virtaukset asetetaan siten, että $Q_{pd} = Q_{md}$ ja $Q_{sheath} = Q_{excess}$. Tällöin yhtälöt 4.2 ja 4.3 saavat muodot

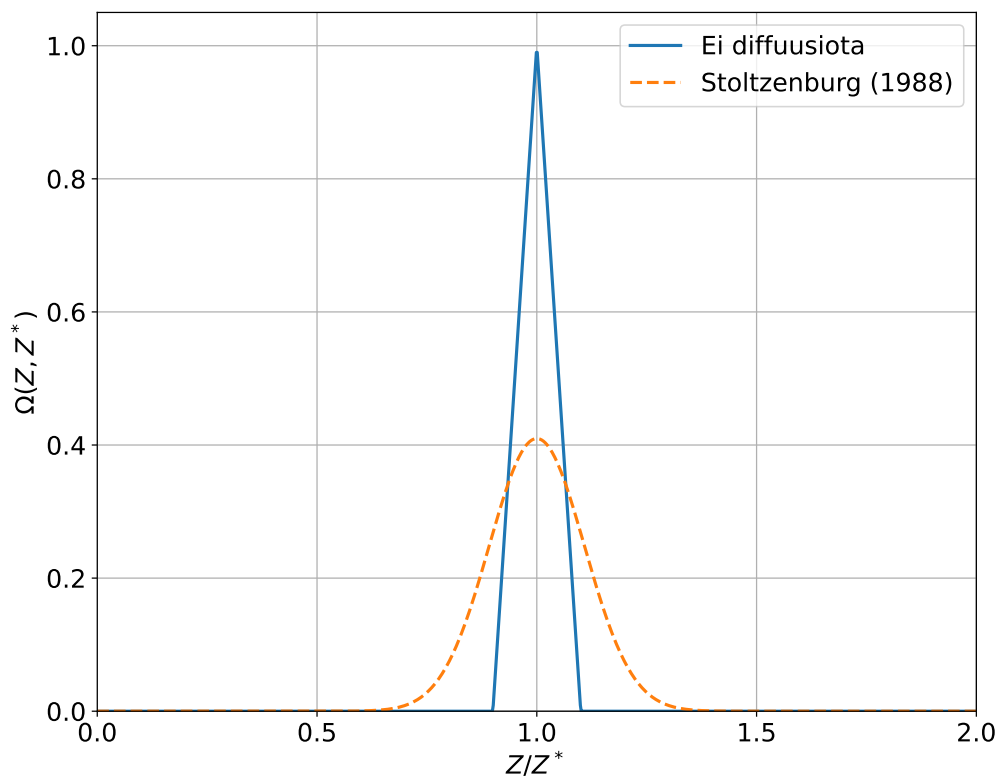
$$Z^* = \frac{Q_{sheath} \ln \frac{R_{out}}{R_{in}}}{2\pi V L} \quad (4.4)$$

ja

$$\Delta Z = Z^* \frac{Q_{pd}}{Q_{sheath}}. \quad (4.5)$$

DMA:n luokittelualueen osuutta hiukkasista kuvataan sen siirtofunktiolla $\Omega(Z, Z^*)$. Siirto-

funktio esittää todennäköisyyden, jolla tietyn sähköisen liikkuvuuden hiukkaset tulevat luokitelluksi. Jos diffuusion vaikutus oletetaan merkityksettömäksi, siirtofunktio on muodoltaan kolmio, jonka kärki on karakteristisen sähköisen liikkuvuuden Z^* kohdalla. Stoltzenburg (1988, Flagan (1998) mukaan) esitti teoreettisen käsittelyn diffuusion aiheuttamalle siirtofunktion vääristymälle. Kuvassa 4.2 on esitetty teoreettiset siirtofunktiot ilman diffuusiota ja Stoltzenburgin käsittelyllä. Stoltzenburgin teoria on käsitelty kattavasti esimerkiksi oppikirjoissa (esimerkiksi Flagan (2011)) ja artikkeleissa (esimerkiksi Flagan (1998)). Stoltzenburgin esittämää teoriaa ei laajuudestaan johtuen toisteta tässä, mutta kuva 4.2 havainnollistaa diffuusion merkitystä DMA:ssa erityisesti pieniä hiukkasia luokiteltaessa.



Kuva 4.2. DMA:n teoreettiset siirtofunktiot virtaussuhteella $Q_{pd}/Q_{sheath} = 0.1$. Stoltzenburgin mallissa $\sigma = 0.1$.

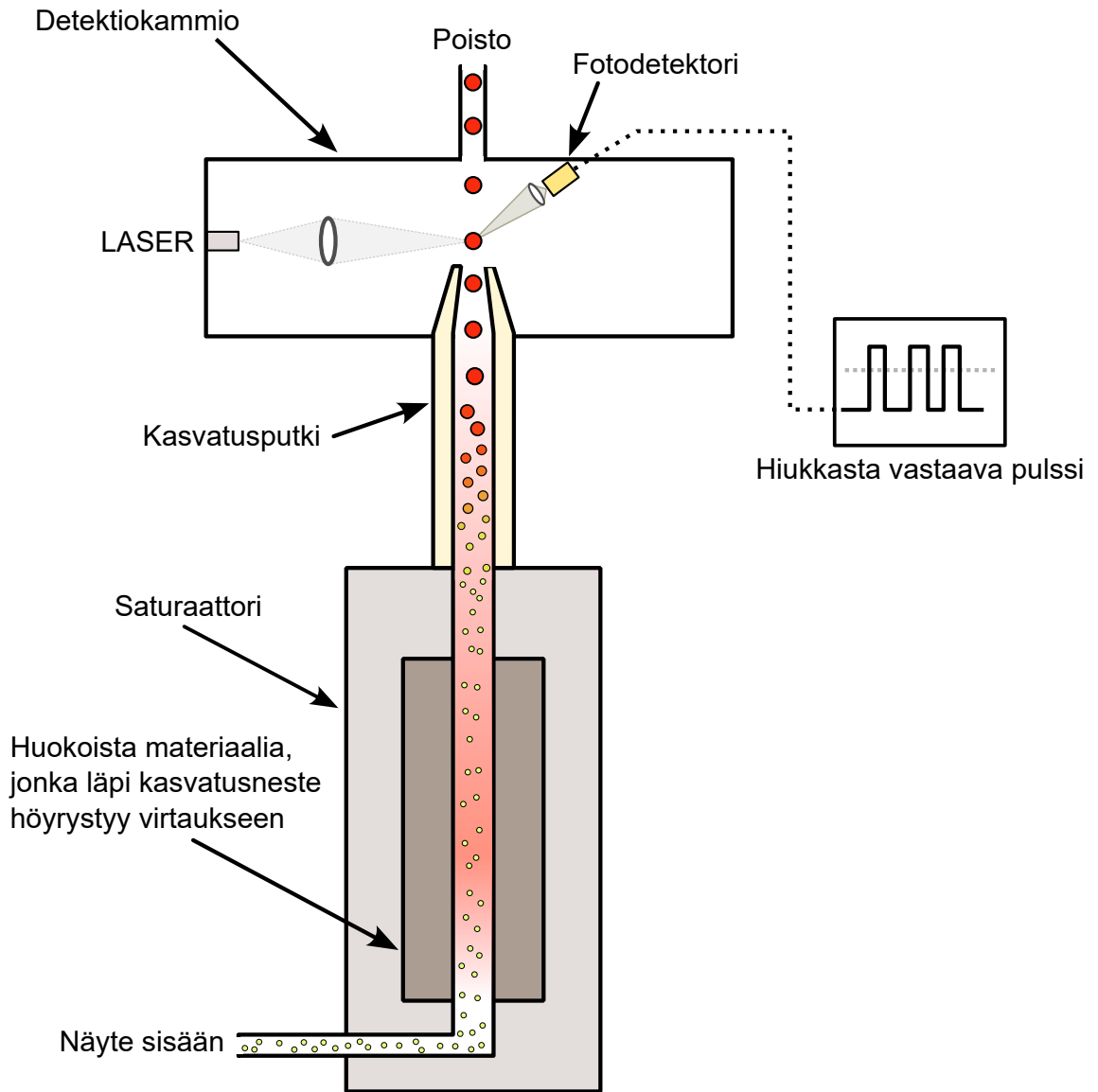
DMA luokittelee hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden perusteella. Yhtälön 2.29 mukaan sähköinen liikkuvuus on hiukkasen sähköisen varauksen ja koon funktio. Jos hiukkasten varaustila tunnetaan ennen niiden luokittelua DMA:lla, voidaan DMA:ta käyttää hiukkaskokoanalysointina. DMA:n yleisin käyttötapa on saattaa luokiteltava aerosoli tunnettuun varaustilaan esimerkiksi radioaktiivisen neutraloijan avulla. Tällöin DMA toimii kokoluokittelijana, joka mahdollistaa esimerkiksi tunnetun hiukkaskoon monodisperssin jakauman tuottamisen polydisperssistä hiukkaskokojakaumasta tai hiukkaskokojakau-

man mittauksen kun DMA:n luokittelemaa aerosolia mitataan hiukkaslaskurilla.

4.1.2 Kondensaatiohiukkaslaskuri

Valon sirontaan perustuvien optisten hiukkaslaskureiden pienin havaitsema hiukkaskoko on noin 300 nm, joskin viimeaikoina on esitelty joitakin laseria valonlähteenä käytäviä laitteita, joiden pienin havaitsema hiukkaskoko on jopa 100 nm. (Hinds ja Zhu, 2022) Tästä rajoitteesta johtuen optisia menetelmiä ei voida sellaisenaan käyttää UFP-kokoluokan hiukkasten havaitsemiseen. Optiset laskurit pystyvät kuitenkin sellaisenaan luokittelemaan hiukkasia myös niiden koon mukaan, sillä valon sirontamekanismit riippuvat voimakkaasti hiukkasen koosta.

Kondensaatiohiukkaslaskuri (CPC, engl. Condensation Particle Counter) on laite, joka kasvattaa yksittäiset hiukkaset noin 10 µm kokoisiksi ja laskee ne kasvatuksen jälkeen optisesti. CPC:ssä näyte ensin saturoidaan tunnetuissa olosuhteissa yleensä vesi- tai alkoholihöyryllä. Tämän jälkeen saturoitu näyte jäähdytetään, jolloin näyte päätyy supersaturaatio-tilaan. Supersaturaatiossa höyry pyrkii tiivistymään nesteeksi hiukkasten pinnoille, kasvattaen niiden kokoa. Kasvatuksessa hiukkasten lukumäärä säilyy samana. Kaikki hiukkaset altistuvat samalle supersaturaatio-olosuhteelle saman ajan, mistä johtuen hiukkaset kasvavat lähes saman kokoisiksi niiden alkuperäisestä koosta riippumatta. Optisten laskureiden kyky havaita hiukkasten määrän lisäksi myös niiden kokoa siis menetetään CPC-laitteiston kasvatuksen myötä. Supersaturaatiotaso CPC:ssä on tyypillisesti 200 - 400 %. Näin suurella supersaturaatiolla saadaan kasvatettua jopa 2 nm hiukkaset. (Hinds ja Zhu, 2022) Kuvassa 4.3 on esitetty CPC:n rakenne ja toimintaperiaate.



Kuva 4.3. CPC:n toimintaperiaate. Kuvassa ei ole esitetty laitteen virtaussäätöä, joka toteutetaan yleensä detektiokammion jälkeisellä kriittisellä aukolla. Kriittisen aukon vaatima alipaine tuotetaan joko laitteen sisäisellä tai ulkoisella alipainepumpulla.

Kuvan 4.3 CPC-laitteistossa näyte johdetaan lämmitettyyn saturaattoriin, jossa se höyrystyy näytevirtaukseen. Höyryllä saturoitu näyte saatetaan supersaturaatioolosuhteisiin kasvatusosassa, jolloin höyry tiivistyy hiukkasten pinnalle saaden ne kasvamaan optisesti havaittaviksi. CPC:n hiukkasdetektioon käytetään yleensä valon sirontaan perustuvia menetelmiä. Sirontaan perustuvat menetelmät kykenevät laskemaan yksittäisiä hiukkasia ja myös usean hiukkasen samanaikaista sirontaa voidaan käyttää kun hiukkaspitoisuus on liian suuri yksittäishiukkaslaskentaan. Yksittäishiukkaslaskennan hiukkaspitoisuuden ylärajana pidetään noin $10^4 \frac{\#}{cm^3}$ hiukkaspitoisuutta (Hinds ja Zhu, 2022). Tätä suuremmalla hiukkaspitoisuudella detektioalueelle päätyy usein samanaikaisesti enemmän kuin yksi hiukkanen, mistä johtuen sirontapulssi voi olla muodoltaan epämääräinen ja useat hiukkaset lasketaan vain yhtenä hiukkasena. Ilmiötä kutsutaan koindisidenssiksi. Koindisidens-

sin vaikutuksesta yksittäishiukkaslaskentaa toteuttavat CPC:t ja optiset yksittäishiukkaslaskurit aliarvioivat suuria pitoisuuksia. Tässä työssä käytetty CPC on yksittäishiukkaslaskuri, mistä johtuen mitatut pitoisuudet pyrittiin pitämään matalana koinsidenssivirheiden välttämiseksi.

CPC:t ja optiset hiukkaslaskurit laskevat havaittujen hiukkasten lukumäärää c ajassa t . Kun tunnetaan tilavuusvirtaus Q laitteen läpi, voidaan myös hiukkaspitoisuus N määrittää:

$$N = \frac{c}{Qt}. \quad (4.6)$$

Useimmat CPC:t toimivat ennalta määrätyllä tilavuusvirtauksella ja ilmoittavat suoraan hiukkaspitoisuuden mittaustuloksena.

4.1.3 Aerosoliektrometri

Osiassa 2.5.4 esitettiin aerosoliteknisiä sähköisen virranmittauksen periaatteita. Työn kohteellisessa mittausjärjestelyssä hyödynnettiin Faradayn häkkiin perustuvaa aerosoliektrometriä. Siinä aerosoli johdetaan metalliseen Faradayn häkkiin, jonka sisällä on hiukkaset keräävä suodatin. Gaussin lain mukaan Faradayn häkkiin indusoituu yhtä suuri varaus kuin siihen johdettujen hiukkasten kuljettamien varausten summa. Häkkiin yhdistetty elektrometri mittaa indusoituneen virran suuruutta. On huomattava, että suodatinmateriaalin ei tarvitse olla johtavaa materiaalia, mutta Faradayn häkin on koostuttava johtavasta materiaalista, esimerkiksi metalliverkosta, jonka läpi hiukkaset voivat kulkea mahdollisimman pienin häviöin. Suodatinmateriaalin täytyy kerätä kaikki hiukkaset Faradayn häkin sisälle. Suodattimen läpäisevät varatut hiukkaset aiheuttaisivat Faradayn häkistä poistuessaan kerättyihin verrattuna vastakkaismerkkisen induktiovirran häiriten mittaus-signaalia. Sähkövirta kuvaa johtimen poikkipinta-alan läpi kulkevan sähkövarauksen suuruutta aikayksikössä. Ideaalinen Faradayn häkkiin perustuva aerosoliektrometri mittaa vain hiukkasten siihen kuljettamaa varausta. Kun tunnetaan tilavuusvirtaus Q häkin läpi, voidaan mitatusta virrasta I päätellä Faradayn häkkiin kerätyn varauksen suuruus tilavuusyksikössä, eli aerosolin tilavaraustiheys ρ :

$$\rho = \frac{I}{Q}. \quad (4.7)$$

Tilavaraustiheyden SI-järjestelmän mukainen yksikkö on Cm^{-3} . Jos edelleen tunnetaan hiukkasten varaustila, voidaan tilavaraustiheydestä päätellä hiukkasten lukumääräpitoisuus N . Kuvataan hiukkasten varaustilaa niiden keskimääräisen varausluvun \bar{n} ja alkeisvarauksen e tulona, jolloin

$$N = \frac{\rho}{\bar{n}e}. \quad (4.8)$$

Tilavaraustiheys on hyödyllinen käsite esimerkiksi hiukkasten sähköisiä häviöitä tarkastellessa, mutta yhtälö 4.8 voidaan esittää myös muodossa

$$N = \frac{I}{neQ}. \quad (4.9)$$

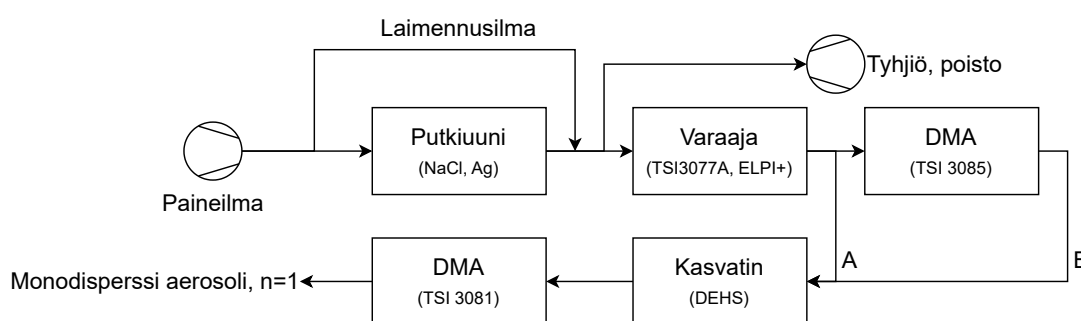
Edellä esitetyistä suureista sähkövirta I ja tilavuusvirtaus Q ovat mittalaitteilla tarkasti mitattavia suureita. Alkeisvarauksen suuruus on SI-järjestelmässä tarkasti määritetty luonovakio, joten yhtälön 4.9 suurimman epävarmuuden aiheuttaja on yleensä hiukkasten keskimääräisen varausluvun suuruus. Yhtälössä 4.9 on oletettu kaikkien varattujen hiukkasten kerääntyvän ja olevan havaittavissa elektrometrille. Hiukkahäviöiden vaikutus on tyypillisesti hyvin pieni ja ne kohdistuvat hyvin pieniin (<5 nm) sekä hyvin suuriin (>1 μm) hiukkasiin diffuusion ja gravitaatiodeposition vaikutuksesta (esim. Järvinen et al., 2018), mistä johtuen häviöitä ei otettu huomioon tämän työn tarkastelussa.

4.1.4 Single Charged Aerosol Reference (SCAR)

Aerosolimittalaitteiden karakterisoinnissa usein käytetty menetelmä on hyödyntää tunnetun sähköisen liikkuvuuden hiukkasia esimerkiksi laitteen läpäisyn tutkimiseen hiukkaskoon funktiona. Hiukkaskoon lisäksi hiukkasten varaustila vaikuttaa niiden sähköiseen liikkuvuuteen eikä tunnettu sähköinen liikkuvuus täten takaa tunnettua hiukkaskokoa: suuri hiukkanen jolla on useamman alkeisvarauksen suuruinen varaus voi olla sähköiseltä liikkuvuudeltaan samanlainen kuin pienempi hiukkanen jolla on esimerkiksi yhden alkeisvarauksen suuruinen varaus. Yli-Ojanperä et al. (2010) kehittivät menetelmän (SCAR, Single Charged Aerosol Reference), jossa tuotetaan vain yhden alkeisvarauksen hiukkasia. SCAR:n etuna pelkkään tunnettuun sähköiseen liikkuvuuteen perustuviin menetelmiin on hyvin määritetty hiukkaskoko ja hiukkasten varaustila. Tällöin edellä esitettyä Faradayn häkki -aerosolielektrometriä voidaan käyttää erittäin tarkkana lukumääräpitoisuuden aerosolireferenssinä, kuten Yli-Ojanperä et al. alunperin esittivät. Tämän työn kokeellisessa järjestelyssä hyödynnetään SCAR:n kykyä tuottaa hyvin määritetyjä testiaerosoleja, mutta tuotetun hiukkaspitoisuuden mittaamiseen käytetään CPC:tä.

SCAR:n pääkomponentit ovat nano hiukkaskasvattori, varaaja, DMA ja kasvatuslaitteisto. Hiukkaskasvattorilla tuotetaan hiukkaskooltaan pieni lähtöjakauma (<20nm). Pienten hiukkasten varaustehokkuus on heikko ja ne saavat korkeintaan yhden alkeisvarauksen suuruisen varauksen. Suurin osa lähtöjakaumasta jää varautumatta. Varaajan jälkeen hiukkasista valitaan kapea sähköinen liikkuvuuskaista yhden alkeisvarauksen hiukkasia DMA:lla. DMA:n jälkeinen monodisperssi jakauma kasvatetaan höyrystys-tiivistys -laitteistolla haluttuun hiukkaskokoon, jonka jälkeen se voidaan edelleen luokitella DMA:lla, sillä hiukkaset säilyttävät varauslukunsa kasvatuksessa. Tuloksena on hyvin määritetty monodisperssi vain yhden alkeisvarauksen hiukkasia sisältävä jakauma.

Alkuperäisessä SCAR-laitteistossa Yli-Ojanperä et al. käyttivät DMA:ta luokitellakseen lähtöjakaumasta vain kerran varatut hiukkaset kasvatuslaitteistolle. Kun DMA:lla valitaan sähköinen liikkuvuuskoke, joka on hiukkasten sähköisen liikkuvuusjakauman moodia suurempi, pienenee monesti varattujen hiukkasten todennäköisyys päätyä DMA:n ulostuloon: useimmat usean alkeisvarauksen hiukkaset sijaitsevat sähköisen liikkuvuusjakauman moodia pienemmällä hiukkaskoolla. Laitteistopuutteista johtuen osassa tämän työn mittauksia johdettiin koko varaajan jälkeinen jakauma kasvatuslaitteistoon. Tämän johdosta usean alkeisvarauksen hiukkasten määrä oli todennäköisesti suurempi kuin alkuperäisen SCAR-laitteiston kaltaisella järjestelyllä. Lähtöjakauma oli kuitenkin niin pieni, että usean alkeisvarauksen hiukkasten määrä on edelleen hyvin pieni, alle 1% hiukkasten lukumäärästä. Kuvassa 4.4 on esitetty mittauksissa käytetty SCAR-järjestely.



Kuva 4.4. Yksinkertaistettu kaavio mittauksissa käytetystä SCAR-laitteistosta. Kuvasta puuttuvat DMA:n suojailmavirtausjärjestelyt, suurjännitelähteet ja virtaussäätimet.

SCAR-laitteiston generaattorina käytettiin putkiuunia, jossa höyrytetään ydinhiukkasmateriaalia. Poistuessaan uunista kaasu jäädytetään ja höyry tiivistyy pallomaisiksi hiukkasiksi. Ydinmateriaalina hiukkasille käytettiin suolaa (NaCl) ja hopeaa (Ag). Kantokaasuna kaikissa mittauksissa toimi puhdas ilma. Varaajana mittauksissa hyödynnettiin Kr-85 neutraloijaa (TSI 3077A). Kasvatuslaitteisto koostui dietyyliheksyyliisobakaaatilla (DEHS, tunnetaan myös nimellä dioktyyliisobakaaatti, lyh. DOS) kyllästetystä sintratusta elementistä joka oli lämmitetyn putken sisällä. Hiukkaskokojakaumaa säädettiin kasvattimen lämpötilalla. DEHS soveltuu laitteiston kasvatusaineeksi hyvin matalan höyrynpaineensa ansiosta, sillä DEHS-kasvatettujen hiukkasten hiukkaskoko ei enää huoneenlämpötilassa muutu mittauksen aikana. Esimerkiksi alkoholilla tai vedellä kasvatettuna hiukkasiin tiivistynyt neste saattaisi haihtua hiukkasen pinnalta nopeasti ja hiukkaskoko voisi muuttua merkittävästi mittauksen aikana. Kasvatetut hiukkaset koostuvat ydintä lukuunottamatta puhtaasti kasvatusnesteestä, mistä johtuen niiden muoto voidaan olettaa pallomaisiksi ja bulkkimateriaalin ominaisuudet samaksi kuin kasvatusnesteellä. Pienimpiin hiukkaskokoihin käytettiin vain luokiteltuja ydinhiukkasia ilman kasvatusnesteestä. Myös ydinhiukkaset voidaan olettaa pallomaisiksi.

SCAR-laitteistoa käytettiin myös kiinteiden suola- ja hopeahiukkasten tuottamiseen kor-

keammilla uunin lämpötiloilla kuin ydinhiukkasten tuotossa ja ohittamalla kasvatuslaitteisto. Tässä tapauksessa SCAR:n etu hyvin yhden alkeisvarauksen varaustilasta menetetään, mutta monesti varattujen hiukkasten osuus voidaan silti määrittää mittauksissa käytetyn neutraloijan varaustehokkuuden avulla.

4.1.5 Miniature Inverted Soot Generator (MISG)

Nokihiukkasten vaste voi morfologiansa ja materiaalinsa takia poiketa merkittävästi usein käytetyistä pallomaisista kalibrointiaerosoleista. Polttomoottorin nokipäästöjä vastaavien aerosolien tuotto laboratorio-olosuhteissa on välttämätöntä näiden ilmiöiden kokeellisen tutkimisen kannalta. Nokiaerosoleja voidaan tuottaa esimerkiksi kipinägeneraattorilla, esisekoitetun kaasun tuottamalla liekillä ja diffuusioliekillä. Jing (1999) esittämä diffuusioliekkiin perustuva kaupallinen nokigeneraattori, Combustion Aerosol Standard (CAST, Jing Ltd.) on laboratoriomittauksissa käytetyin nokiaerosoligeneraattori. CAST-tyyppisissä generaattoreissa palamisprosessi tukahdutetaan syöttämällä tyypeä palavaan propaaniliekkiin, jolloin nokihiukkaset poistuvat typpikaasun kantamana hapettumatta liekissä (Ess ja Vasilatou, 2018). Stipe et al. (2005) esittivät käänteiseen diffuusioliekkiin (ylhäältä alaspäin suunnattu) perustuvan nokigeneraattorin, jonka tuottamaa jakaumaa voidaan säätää polttoaineen ja palamiseen käytetyn ilman seossuhteella. Alhaalta ylöspäin tapahtuvassa palamisessa kuumen kaasun noste sekoittaa palamisprosessia mikä johtaa epävakaiseen nokigeneraatioon, mutta käänteisellä liekillä ilmiö ei ole yhtä merkittävä ja generaattori on vakaa. Tässä työssä käytetty käänteisliekkiin perustuva polttoaineenaan propaanikaasua käyttävä nokigeneraattori, Miniature Inverted-flame Soot Generator (MISG, Argonaut Scientific), on hyvin karakterisoitu nokiaerosolien lähde laboratorioskäyttöön (Kazemimanesh et al., 2018; Bischof et al., 2019). Polttoaineen ja ilman määrää säädetään tarkoilla massavirtaussäätimillä, mistä johtuen generaattori on hyvin vakaa nokiaerosolin lähde. Nokigeneraattorilla tuotettu aerosoli laimennettiin hiukkasvapaalla ilmalla ja haihtuvat yhdisteet poistettiin mitattavasta aerosolista haihdutuskammioilla ennen mittausta.

4.2 Mittausjärjestelyn kuvaus

Kokeellisten mittausten tarkoituksena oli validoida laitteen vasteelle osiossa 3 johdettu malli. Kokeellinen lähestymistapa toteutettiin samankaltaisina kokonaisuuksina kuin mallinnus: laitteen diffuusiovaraajan, ioniloukun ja diffuusiokeräimen ominaisuudet pyrittiin mittaamaan toisistaan riippumattomina kokonaisuuksina, jolloin niiden vasteita voidaan verrata sellaisenaan mallinnettuihin vasteisiin. Menetelmällä voidaan tarkentaa mahdollisten erojen syitä huomattavasti tarkemmin kuin pelkkää laitteen kokonaisvastetta tarkastelemalla.

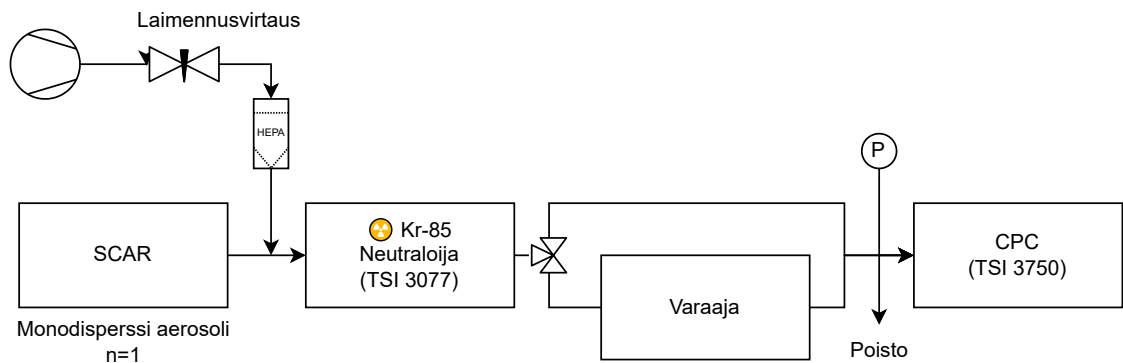
Laitteen vastetta tutkittiin SCAR-järjestelyn tuottamien DEHS-hiukkasten lisäksi putkiuu-

nin tuottamalla suolakidehiukkasilla sekä MISG-generaattorin tuottamalla noella. Suolakidehiukkasten kokoa säädettiin uunin höyrystymislämpötilaa ja koagulaatioaikaa säätämällä. MISG-generaattorin hiukkaskokojakaumaa säädettiin ilman ja polttoaineen seossuhteella.

4.2.1 Varaajan P, Pn ja varausjakaumat

Varaajan läpäisy P mitattiin neutraaleille hiukkasille kuvan 4.5 mukaisella järjestelyllä. SCAR-laitteiston kasvatusytiminä käytettiin suola- HIUKKASIA , joiden koko kasvatettiin DEHS:llä 30 - 140 nm kokoluokkaan.

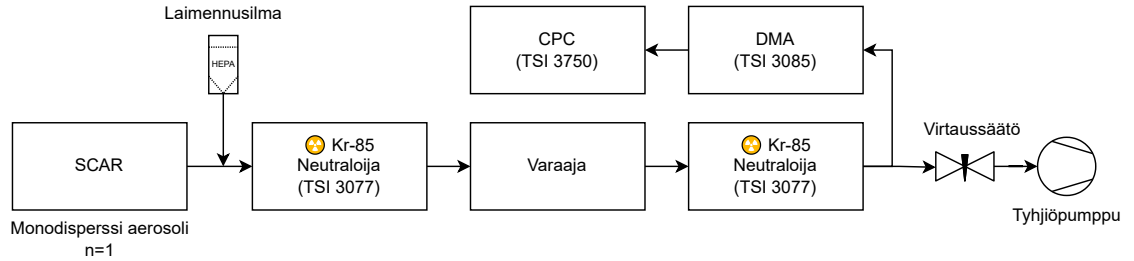
Lukumäärämittalaitteena järjestelyssä käytetty CPC rajoittaa mittauksen tällä järjestelyllä vain ympäristön ilmanpaineeseen, eli läpäisyä ei voida mitata alipaineolosuhteissa. Järjestely mahdollistaa sähköisten häviöiden mittaamisen erikseen muista häviöistä, kun läpäisy mitataan myös varaajan ollessa pois päältä.



Kuva 4.5. Varaajan läpäisyn mittausjärjestely

Kuvassa ennen varaajaa sijaitsevalla kolmitieventtiilillä voidaan valita ohjataanko näyte varaajan läpi vai ohitetaanko varaaja kokonaan. Varaajan läpäisy saadaan varaajan läpi ja sen ohi mitatun lukumääräpitoisuuden suhteena.

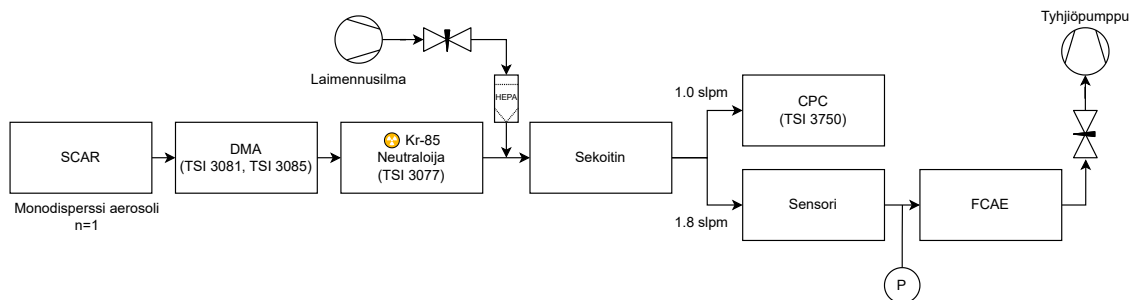
Varaajan varausjakaumia mitattiin lähes samanlaisella mittausjärjestelyllä. Erona kuvan 4.5 järjestelyyn on lisätty toinen DMA ennen lukumäärää mittaavaa CPC:tä. Järjestely on esitetty kuvassa 4.6.



Kuva 4.6. Varausjakaumien mittausjärjestely

SCAR:n tuottama monodisperssi testiaerosoli neutraloidaan, minkä jälkeen se varataan sensorin varaajalla. Hiukkasten koko ei muutu prosessissa, mutta varaaja tuottaa niille varausjakauman. Varausjakauma vastaa sähköisten liikkuvuuskojien jakaumaa, joka voidaan mitata luokittelemalla hiukkaset varaajan jälkeisellä DMA:lla ennen niiden lukumääräpitoisuuden mittaamista CPC:llä. Kuvan 4.6 järjestelyllä ei voida mitata neutraalien hiukkasten osuutta. Mitatut hiukkaskoot pyrittiin valitsemaan siten, että teoreettisen mallin mukaan neutraalien hiukkasten osuus jää pieneksi ($< 1\%$).

Varaajan P_n mitattiin yhdessä keräimen keräystehokkuuden E_{diff} kanssa kuvan 4.7 mukaisella järjestelyllä.



Kuva 4.7. Varaajan P_n ja keräimen E_{diff} mittaukseen käytetty mittausjärjestely

Kuvan 4.7 järjestelyssä varaajan tuottama kokonaisvirta saadaan mitattua keräimelle kerätyn virran I_{diff} ja keräimen jälkeen sijoitetun aerosoliektrometrin mittaaman virran I_{FCAE} summana. CPC mittaa sensoriin sisäänmenevää kokonaispitoisuutta, jolloin

$$P_n = \frac{I_{diff} + I_{FCAE}}{NeQ}, \quad (4.10)$$

missä e on alkeisvarauksen suuruus, Q on sensorin tilavuusvirtaus CPC:n olosuhteissa ja N on CPC:n mittaama lukumääräpitoisuus.

Mittauksessa täytyy kuitenkin käyttää ioniloukkuja poistamaan varaajan tuottamat ionit, sillä niillä olisi vaikutusta sähköiseen mittaukseen varaajan jälkeen. Tästä johtuen mitattava P_n on todellisuudessa varaajan P_n -tulon sekä ioniloukun läpäisyn P_{trap} tulo.

4.2.2 Ioniloukun läpäisy

Kuvan 4.7 järjestelyä voidaan käyttää myös ioniloukun läpäisyn tutkimiseen poistamalla DMA:n jälkeinen neutraloija ja asettamalla laitteen varaaja pois päältä. Tällöin hiukkasilla on yhden alkeisvarauksen suuruinen varaus ja ioniloukun jälkeen mitattu kokonaisvirta $I_{diff} + I_{FCAE}$ voidaan muuntaa lukumääräpitoisuudeksi

$$N_{virta} = \frac{I_{diff} + I_{FCAE}}{eQ}. \quad (4.11)$$

Lukumääräpitoisuus poikkeaa kuvan 4.7 järjestelyn CPC:n mittaamasta pitoisuudesta laitteessa tapahtuvien häviöiden takia. Läpäisy saadaan tällöin virrasta mitatun pitoisuuden N_{virta} ja CPC:n mittaaman pitoisuuden N_{CPC} suhteena:

$$P_{trap} = \frac{N_{virta}}{N_{CPC}}. \quad (4.12)$$

Ioniloukusta ja mittausjärjestelystä johtuvat muut kuin sähköiset häviöt voidaan mitata mittaamalla läpäisy elektrodit maadoitettuna. Eri käyttöjännitteillä mitattua läpäisyä voidaan tällöin korjata maadoitetun ioniloukun läpäisyllä, jolloin mittaustuloksessa huomioidaan vain ioniloukun aiheuttamat sähköiset häviöt. Ioniloukun muut kuin sähköiset häviöt voidaan olettaa merkityksettömiksi, mutta käsittelyllä saadaan kuitenkin tarkempi arvio pelkästään sähköisistä häviöistä hyvin pienellä lisävaivalla mittauksissa.

Kuvan 4.5 mittausjärjestelyllä voidaan tarkastella myös ioniloukun läpäisyä varaajan varaamalla hiukkasilla. SCAR:n tuottama monodisperssi testiaerosoli neutraloidaan ja varataan sen jälkeen laitteen varaajalla. Ioniloukku on laitteessa sijoitettu heti varaajan jälkeen (ei merkitty kuvaan) ja sen jännitettä ohjataan ulkoisella jännitelähteellä. Läpäisy varaajan varaamille hiukkasille saadaan kuten yhden alkeisvarauksen hiukkasilla, vertailukohtana on siis tilanne jossa ioniloukun elektrodit ovat maadoitettu.

4.2.3 Diffuusiokeräimen keräystehokkuus

Myös diffuusiokeräimen keräystehokkuus voidaan määrittää kuvan 4.7 järjestelyllä. Keräystehokkuus saadaan keräimeltä mitatun virran ja kokonaisvirran suhteena

$$E_{diff} = \frac{I_{diff}}{I_{diff} + I_{FCAE}}, \quad (4.13)$$

kun oletetaan hiukkahäviöt keräimen ja sen jälkeen sijoitetun elektrometrin välissä merkityksettömiksi.

4.2.4 Laitteen kokonaisvaste

Laitteen kokonaisvaste voidaan määrittää kuvan 4.7 järjestelyllä keräimeltä mitatun virran I_{diff} ja CPC:n lukumääräpitoisuuden N suhteena

$$R = \frac{I_{diff}}{N}. \quad (4.14)$$

4.2.5 Mittausepävarmuudet ja virheen tarkastelu

Koska suurin osa aiemmin tässä osiossa esitetyistä laskennallisista suureista riippuu useasta tekijästä, on mittausepävarmuuksista syntyvän virheen tarkastelu luonnollinen tapa varmistaa mitattujen tulosten tarkkuus. Myöhemmin esitetyissä tuloksissa on pyritty arvioimaan virhelähteitä ja kuvaamaan niiden aiheuttamaa epävarmuutta kuvaajissa esiintyvillä virhepalkeilla.

Hiukkasen liikkuvuuskoon virhearviona on käytetty luokitteluun hyödynnetyn DMA:n läpäisyfunktioita. Liikkuvuuskoon virheenä pidetään kaikissa sovellettavissa mittauksissa Stoltzenburgin DMA-mallin mukaisen läpäisyfunktion puoliarvoveyettä. Olosuhdevaihteluiden (ympäristön paine ja lämpötila) vaikutus tuloksiin oletettiin pieneksi, mistä johtuen tulokset on laskettu soveltuvien osien kutakin mittausta vastaavissa keskiarvo-olosuhteissa eikä mahdollisen osuhdevaihtelun aiheuttamaa virhettä ole huomioitu tuloksissa. Ioniloukulle esitetyissä tuloksissa jännitteen virheeksi arvioitiin 2% asetusarvosta.

Laskennallisille suureille, jotka riippuvat muista suoraan mitatuista tuloksista sovellettiin keskivirheen kasautumislakia:

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=0}^n \left(\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)^2 \Delta x_i^2}, \quad (4.15)$$

missä $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ on tarkasteltu funktio tai laskennallinen suure joka riippuu muuttujista x_i ja Δx_i on kunkin muuttujan kokeellinen keskivirhe. Osiossa 4 esitetyistä tuloksista läpäisy ja keräystehokkuuden mittaukset, Pn-arvon määrittäminen sekä anturin kokonaisvasteen mittausten virhe on laskettu tällä menetelmällä. Kuvaajien tulkinnessa tulee huomioida akselien skaalaus: logaritmisesti skaalatulla asteikolla saman suuruiset virhepalkit tarkoittavat saman suuruisia suhteellisia virhettä.

5. MITTAUSTULOKSET

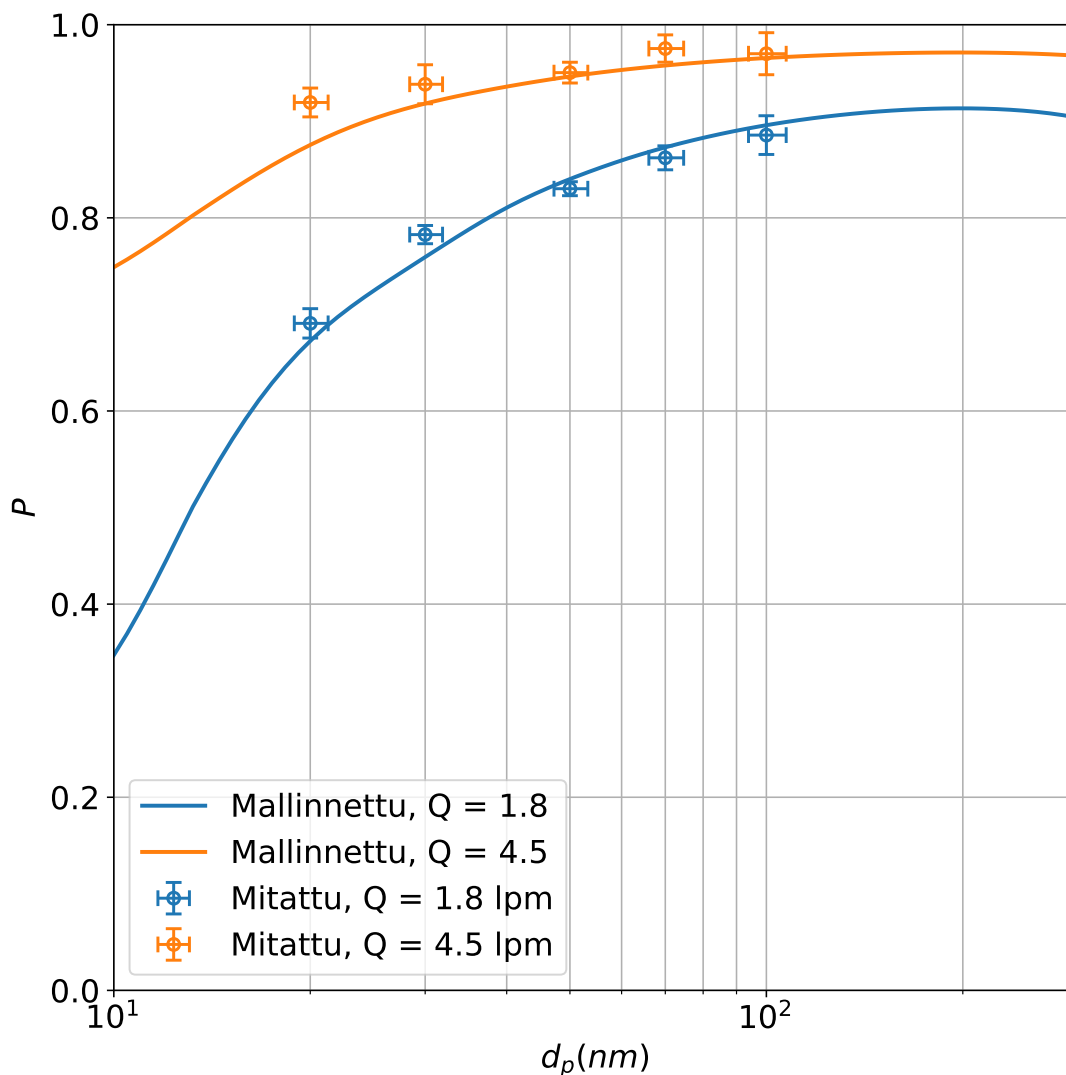
Tässä osiossa esitetään osiossa 4.2 esitellyillä mittausjärjestelyillä mitatut tulokset ja verrataan niitä osiossa 3 johdettuihin malleihin. Mittaustuloksista on poistettu selvät karkeat virheet ja esitetyjä tuloksia on suodatettu lasketun mittausepävarmuuden avulla. Alle 1.5 fA sähkövirran mittaamiseen perustuvia tuloksia ei ole esitetty kuvissa suuren mittausepävarmuutensa vuoksi.

5.1 Varaaja

Tässä osiossa käsitellään laitteen varaajaan liittyviä mittaustuloksia ja vertaillaan niitä osiossa 3.3 johdettuun malliin.

5.1.1 Varaajan läpäisy

Varaajan sähköisten häviöiden mallinnuksen validointi toteutettiin mittaamalla varaajan läpäisy osion 4.2.1 mukaisesti kuvan 4.5 mittausjärjestelyllä. Mittausjärjestelystä johtuen läpäisyä ei voitu mitata alipaineolosuhteissa. Läpäisy mitattiin kahdella eri virtauksella viidellä eri hiukkaskoolla. Mittaus ei kata koko tutkittua hiukkaskokoaluetta, mutta sitä voidaan silti käyttää häviömallinnuksen arviontiin. Mallinnuksessa käytettiin osiossa 3.3 esitettyä varaajamallia huomioiden myöhemmin varaajan P_n -tuloksissa huomioitu korjaus ionipitoisuuden paineriippuvuuteen. Mittaustulokset ja mallinnettu läpäisy on esitetty kuvassa 5.1.



Kuva 5.1. Varaajan mitattu ja mallinnettu.

Mittaustulos ei ole kattava otos tarkastellusta hiukkaskokoalueesta ja läpäisymallin arviointi tulosten avulla jää täten kevyeksi. Mallinnettu läpäisy näyttää pääosin kuvaavan mitattua läpäisyä. Erityisesti pienillä hiukkasilla havaittavan mallinnetun läpäisyn jyrkkä heikkeneminen jää kuitenkin vahvistamatta esitetystä mittaustuloksista.

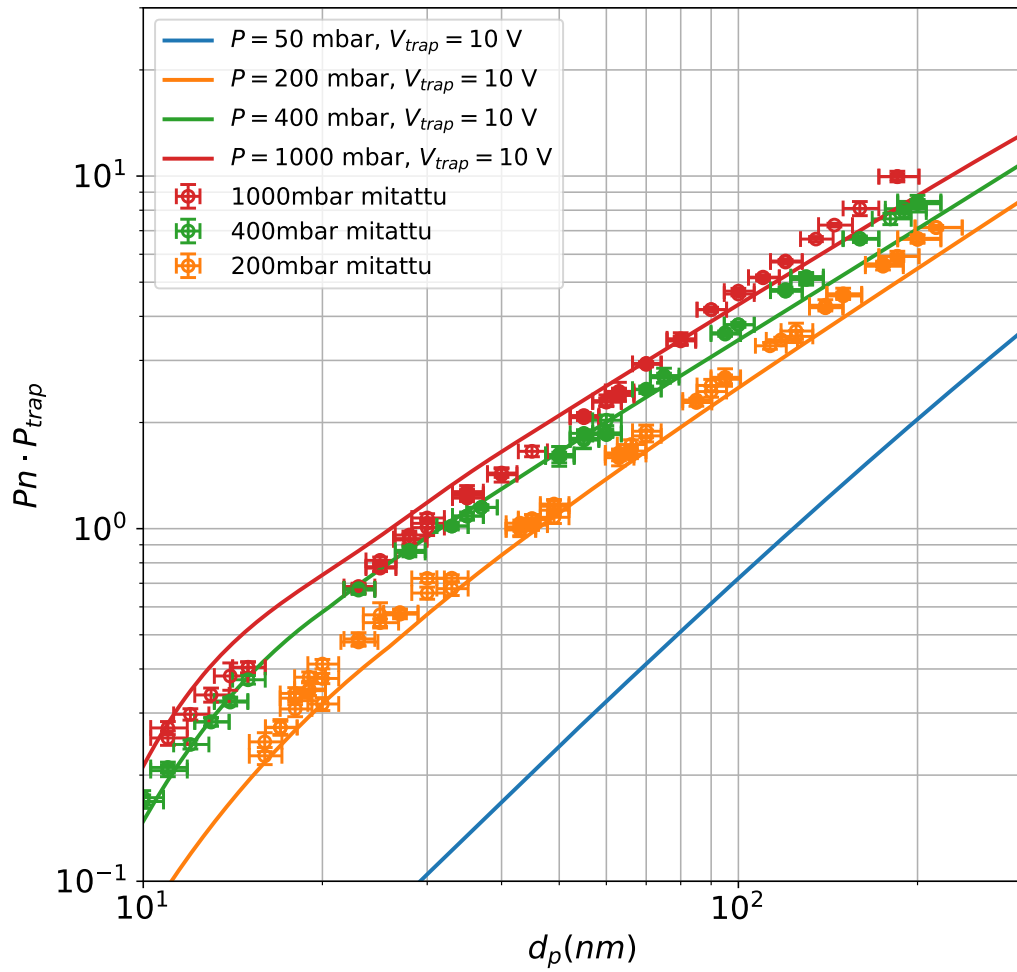
Mitattaessa läpäisyä pienillä hiukkaskoilla (<20 nm) läpäisy vaikutti yllättäen kasvavan. Alle 13 nm hiukkasilla varaajan jälkeen mitattu pitoisuus oli jopa suurempi kuin varaajaan syötetty (neutraali) hiukkaspitoisuus, mikä aiheutti epäilyksen itse mittausjärjestelyn toimivuudesta. Syötettäessä varaajaan hiukkasvapaata ilmaa myös varaajan jälkeen havaittu pitoisuus oli 0, eli varaaja itsessään ei tuottanut havaittavia hiukkasia puhtaasta ilmasta. Ioniloukulla ei ollut mitattavaa vaikutusta havaintoon, eli varaajan ionit eivät todennäköisesti ole syynä havaittuun ilmiöön.

Nestemäisillä hiukkasilla Rayleigh'n rajan ylittävä varausluku saa hiukkasen hajoamaan,

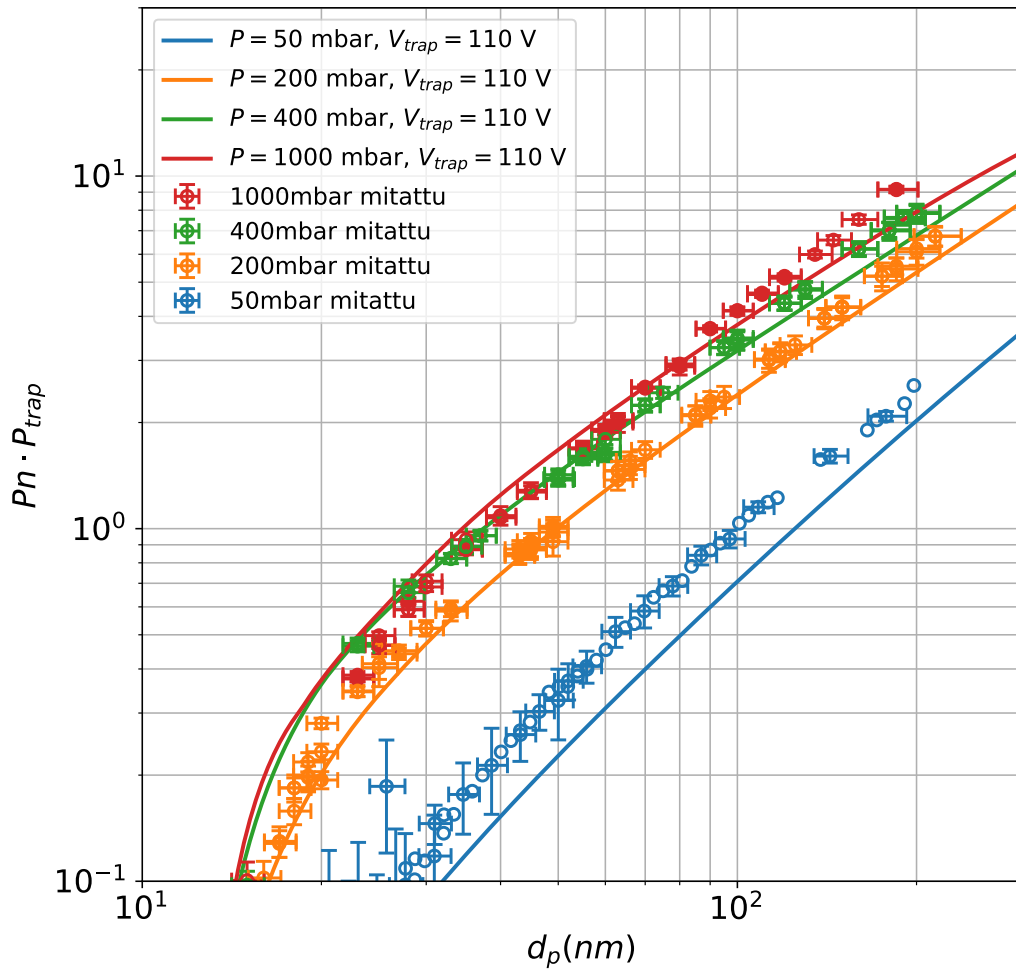
mutta mittauksessa käytettiin kiinteitä suola hiukkasia. Kiinteiden hiukkasten tapauksessa tämä viittaa mittauksissa käytetyn CPC:n laskentatehokkuuden riippuvan voimakkaasti hiukkasten varaustilasta kun valmistajan ilmoittama laskentatehokkuus on alle 100 %. Ilmiö on tunnistettu kirjallisuudessa (esim. Kangasluoma ja Attoui (2019)). Mittauksissa käytetyn CPC:n nimellinen d_{50} -arvo on 7 nm, mutta laskentatehokkuus saavuttaa 100 % arvon vasta lähellä 20 nm hiukkaskokoa. Mittapisteet joissa CPC:n ilmoitettu laskentatehokkuus on alle 100 % (<20 nm) päätettiin hylätä tarkastelusta. Ero kuvan 5.1 mitatun ja mallinnetun läpäisyn välillä on suurimmillaan noin 3 prosenttiyksikköä.

5.1.2 Varaajan läpäisyn ja keskimääräisen varausluvun tulo

Varaajan P_n -mittaus toteutettiin osion 4.2.1 mukaisesti. Mittauksessa ioniloukkaa käytettiin ionien poistoon ja laitteen vasteen muokkaamiseen kahdella nimellisjännitteellä. Tämä on huomioitu mallinnetuissa tuloksissa ottamalla huomioon myös ioniloukun läpäisy. Kuvissa 5.2 ja 5.3 on esitetty mitattu ja mallinnettu P_n -tulo korjattuna ioniloukun läpäisyllä P_{trap} . Kuvissa 5.2 ja 5.3 ionipitoisuus $N_i = 7.5 \cdot 10^{12} \cdot P^{0.5}$ ja massavirta $Q_{std} = 1.85 l/min$.



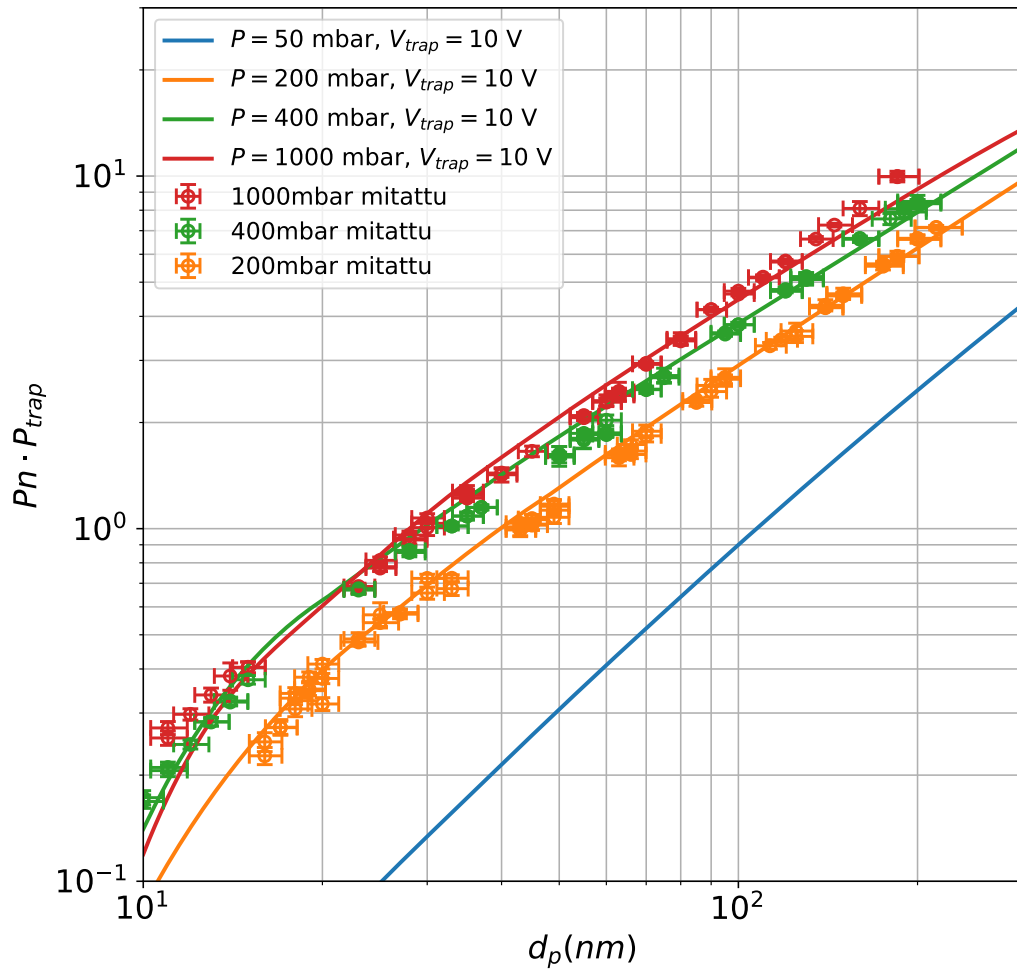
Kuva 5.2. Varaajan P_n -tulo korjattuna ioniloukun läpäisyllä kun $V_{trap} = 10$ V. DEHS-hiukkasilla mitatut pisteet on esitetty alunperin julkaisussa Laakkonen et al., 2023.



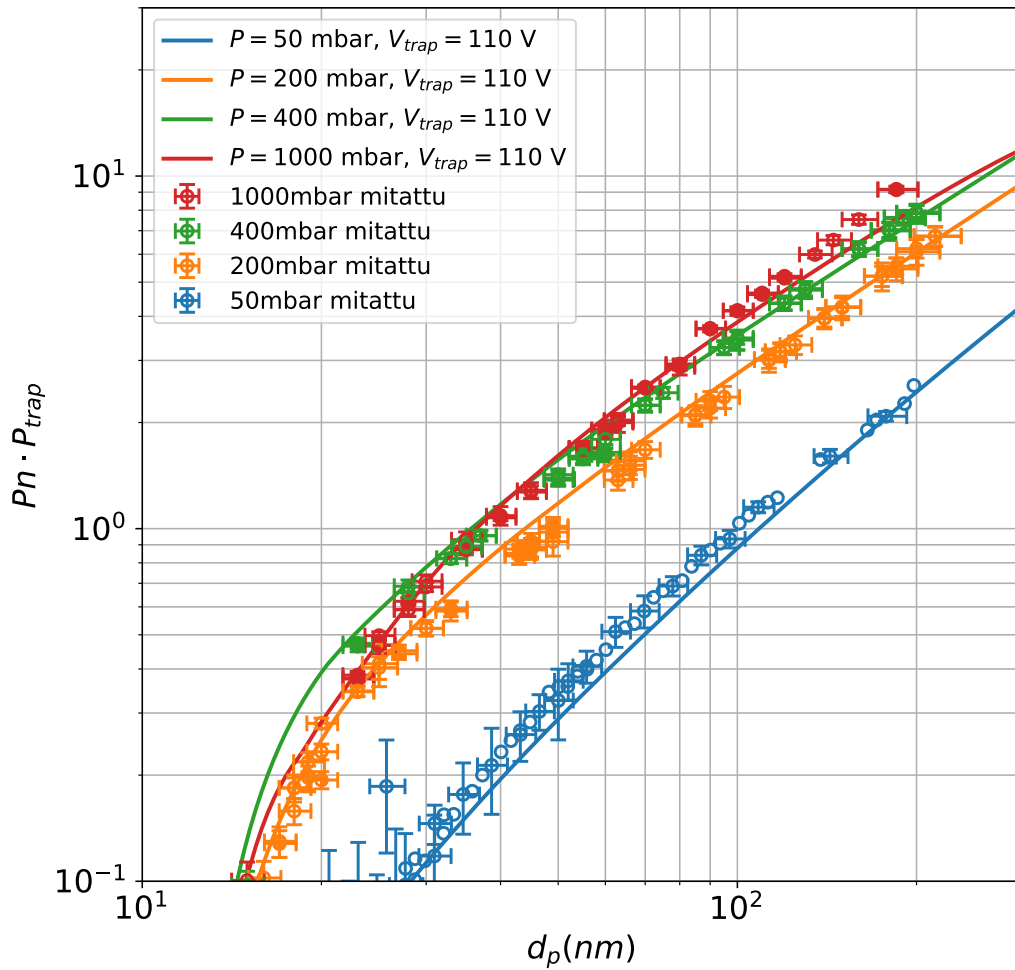
Kuva 5.3. Varaajan Pn -tulo korjattuna ioniloukun läpäisyllä kun $V_{trap} = 110$ V. DEHS-hiukkasilla mitatut pisteet on esitetty alunperin julkaisussa Laakkonen et al., 2023.

Mallinnettu Pn tulo poikkeaa selvästi 50 mbar tilanteessa mitatusta, mutta muilla paineilla suurin ero mittaustulosten ja mallinnetun Pn välillä on 25 %. Vain suurimmilla hiukkaskoilla mitatut 1000 mbar Pn -tulot ovat suurempia kuin mallinnetut, kun taas lähes kaikki 200 mbar mitatut arvot ovat suurempia kuin mallinnetut. 400 mbar mittausta on lähimpänä mallinnettua. Poikkeamassa havaittu trendi viittaa jonkin paineriippuvan termin riippuvuuden olevan todellisuudessa erilainen kuin mallissa käytetty.

Fuchsin varausmallin laskennan toteutus osoittautui varsin hitaaksi, joten parametrien tarkempi sovittaminen mittaustuloksiin on haastavaa. Yritys ja erehdys -menetelmällä havaittiin kuitenkin, että malli sopii mittaustuloksiin huomattavasti paremmin jos ionipitoisuuden riippuvuudeksi muutetaan $N_i \propto P^{0.57}$. Tämä vaikuttaa Pn -tulon kumpaankin tekijään, sillä häviöiden oletettiin riippuvan ionipitoisuudesta varausalueella. Kuvissa 5.4 ja 5.5 on esitetty mallin tulokset vain tällä muutoksella.



Kuva 5.4. Varaajan Pn -tulo korjattuna ioniloukun läpäisyllä kun $V_{trap} = 10$ V. Ionipitoisuus $N_i \propto P^{0.57}$. DEHS-hiukkasilla mitatut pisteet on esitetty alunperin julkaisussa Laakkonen et al., 2023.

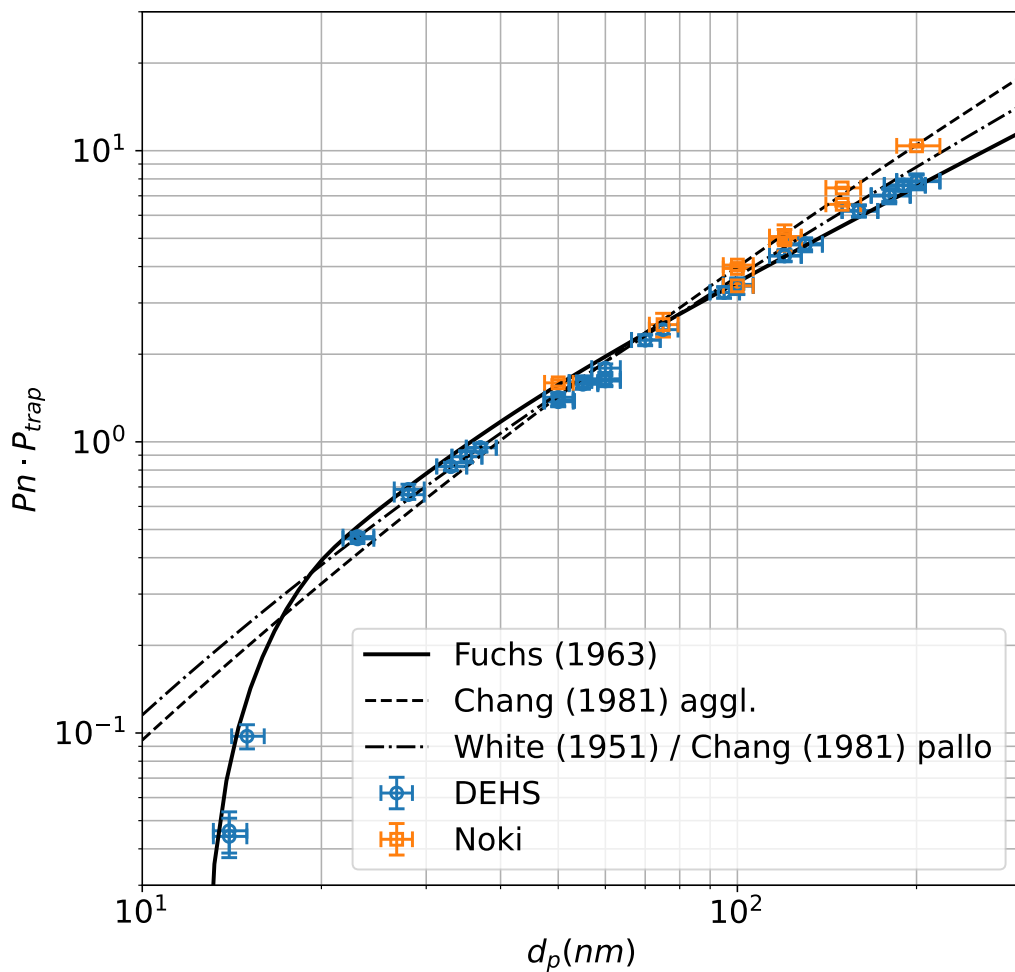


Kuva 5.5. Varaajan Pn -tulo korjattuna ioniloukun läpäisyllä kun $V_{trap} = 110V$. Ionipitoisuus $N_i \propto P^{0.57}$. DEHS-hiukkasilla mitatut pisteet on esitetty alunperin julkaisussa Laakkonen et al., 2023.

Kuvien 5.4 ja 5.5 perustella ionipitoisuuden paineriippuvuuden muutoksella malli näyttää huomioivan paineriippuvuuden kohtalaisen hyvin. On huomioitava, että vaikka korjauksella mallinnettu tulos on lähempänä mitattua, ei tämä osoita mallin virheen johtuvan nimenomaan ionipitoisuudesta. Vastaava korjaus olisi mahdollista tehdä myös varaajan viipymäaikaan sillä käytetyssä mallissa ionipitoisuuden ja viipymäajan tuloa $N_i t$ voidaan käyttää yhtenä tekijänä. Keskimääräisen viipymäajan muutoksen poikkeama paineen funktiona selittyy varaajan virtausdynamiikan muutoksilla tilavuusvirtauksen kasvaessa.

Erityisesti suurilla hiukkaskoilla 1000 mbar mittaustulos on suurempi kuin mallinnettu. Muilla paineilla vastaavaa ei havaita. Eräs selittävä tekijä on Fuchsin rajoittavan pallon malli: se toimii hyvin varauksen transitoialueella ($\lambda_i \approx d_p$), mutta jatkumoalueella ($\lambda_i \ll d_p$) tulisi käyttää jatkumoalueen varausmalleja. Ionin vapaa matka λ_i on kääntäen

verrannollinen paineeseen. Normaaliolosuhteissa ionien vapaalle matkalle esitetään kirjallisuudessa arvoja väliltä 10 - 20 nm, mikä tarkoittaa että 1000 mbar toimintapaineessa suurten (>200 nm) hiukkasen varautumista voisi käsitellä jatkumoalueen teorioilla. Vastaavasti 50 mbar toimintapisteessä ionien vapaa matka on satojen nanometriä kokoluokkaa ja tarkastelulla hiukkaskokoalueella kannattaisi käyttää vapaan molekyylialueen varausmalleja. 200mbar ja 400mbar paineilla ionien vapaa matka on noin 30 - 80 nm, jolloin transitoalueen mallien käyttö on perusteltua. Tämä selittää osaltaan miksi malli poikkeaa mittaustuloksista vähiten juuri 200 mbar ja 400 mbar toimintapaineissa.



Kuva 5.6. Varaajan mitattu ja mallinnettu P_n -tulo erityyppisillä hiukkasilla 400 mbar käytönpaineessa. Whiten ja Changin mallissa ionipitoisuus on sovitettu pienimpien hiukkasten mittaustuloksen perusteella, sillä näissä pisteissä ollaan lähimpänä mallien edustamaa vapaa molekyylialueetta.

Kuvan 5.6 perusteella Fuchs ja Whiten mallit kuvaavat pallomaisten hiukkasten varautumista koko tarkastellulla hiukkaskokoalueella melko hyvin. Whiten ja Changin mallit ker-

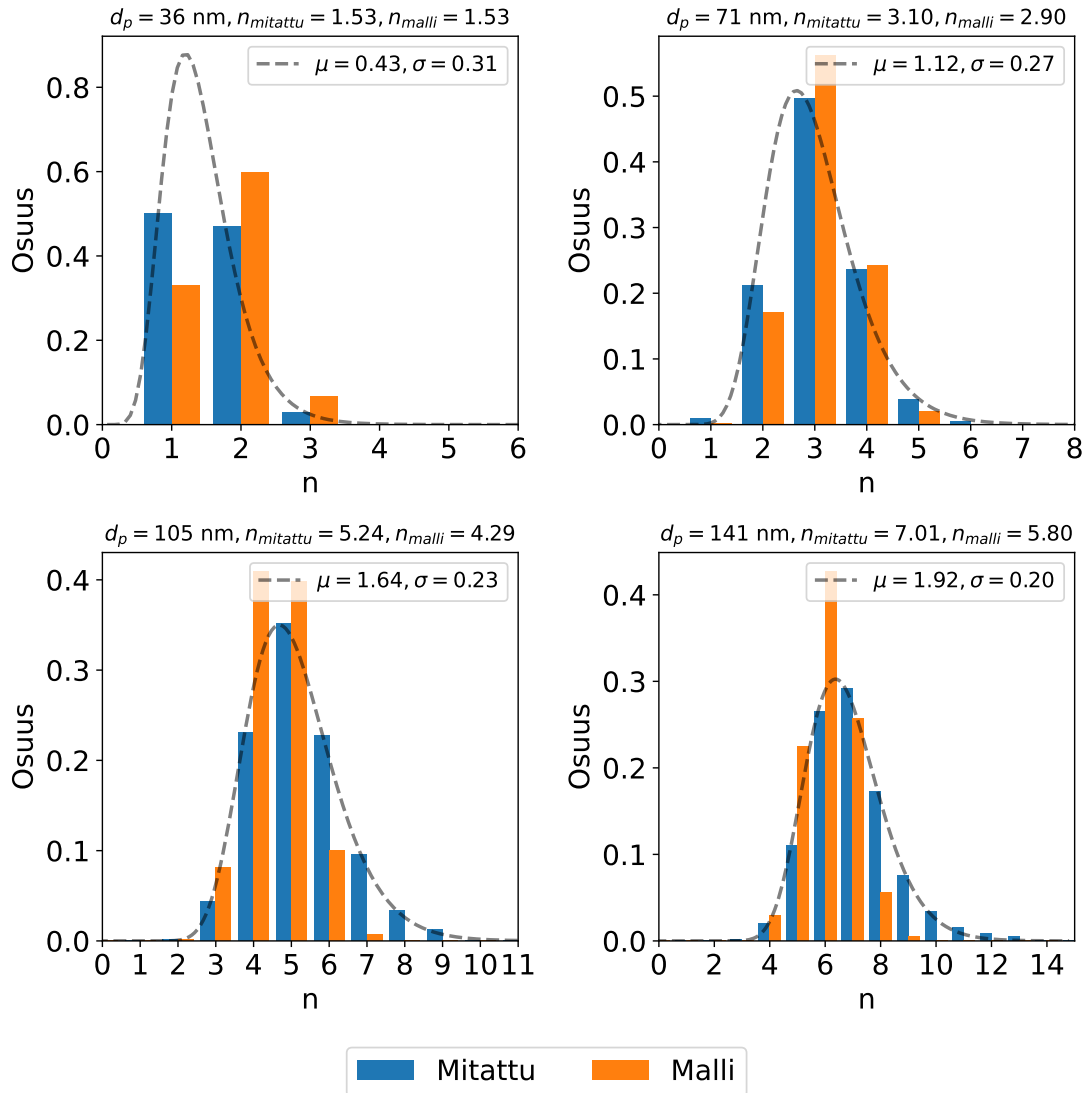
toivat vain hiukkasen keskivaruksen, mistä johtuen ioniloukun ja sähköisten häviöiden aiheuttamat muutokset P_n -tulossa pienillä hiukkaskoilla saavat mallin poikkeamaan mitaustuloksista merkittävästi. Changin (1981) agglomeraattimallissa on hyödynnetty Cao et al. (2015) esittämää kapasitanssia DLCA-agglomeraateille (ks. osio 2.5.2). Primäärihiukkasen koon on oletettu korreloivan liikkuvuuskokoon seuraavasti:

$$d_{prim} = (9.25nm) \left(\frac{d_p}{100nm} \right)^{0.35}. \quad (5.1)$$

Yhtälön 5.1 korrelaation havaittu pätevä yleisesti palotapahtuman seurauksena syntyneelle noelle (Olfert ja Rogak, 2019; Sipkens et al., 2023). Yhtälön eksponenttitermi 0.35 on noelle tyypillinen arvo. Tulon ensimmäinen termi kuvaa primäärihiukkasten kokoa 100 nm liikkuvuuskoolla. Mittauksissa käytetyn generaattorin primäärihiukkasen koosta löytyy heikosti kirjallisuustietoa ja tässä työssä käytetty luku on arvio muista samalla generaattoriyksilöllä tehdyistä mittauksista. Changin agglomeraattimallin ja Whiten pallomaisille hiukkasille johdettujen mallien P_n -tulon risteäminen noin 70nm hiukkaskoossa johdetaan primäärihiukkasten liikkuvuuskorriippuvuudesta. Huomattakoon, että vaikka kuvan 5.6 mallissa primäärihiukkasten koko hieman muuttuu liikkuvuuskoon funktiona, Changin mallin mukainen agglomeraattien varaustehokkuus on huomattavasti tehokkaampi vaikka primäärihiukkasten koko oletettaisiin riippumattomaksi liikkuvuuskoosta.

5.1.3 Varausjakaumat

Varaajan tuottamia varausjakaumia mitattiin muutamalla hiukkaskoolla osion 4.2.1 mukaisesti kuvan 4.6 mittausjärjestelyllä. Hiukkaskoot valittiin siten, että neutraalien hiukasten osuus voidaan olettaa merkityksettömäksi. Mittaus suoritettiin ympäristön ilmanpaineessa tilavuusvirtauksella 4.5 l/min. Varausjakauman mallinnus on toteutettu osiossa 3.3 esitetyn teorian mukaisesti. Mallinnuksessa on huomioitu varaajan sähköiset häviöt. Mittaustulokset ja mallinnus on esitetty kuvassa 5.7.

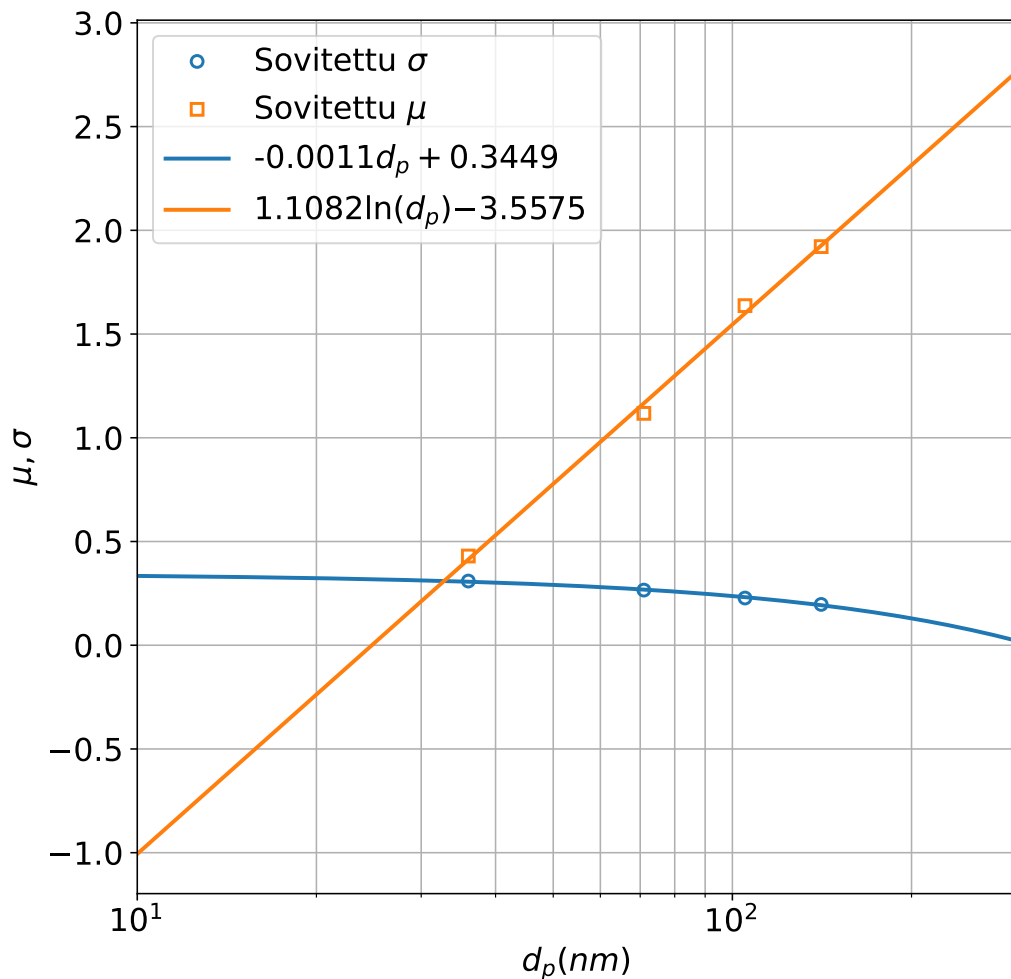


Kuva 5.7. Mitatut ja mallinnetut varausjakaumat.

Aiemmin työssä on käsitelty pääosin vain keskimääräisiä varauslukuja. Pienellä hiukkas-koolla mallinnettu varausjakauma poikkeaa mitatusta, mutta keskimääräinen varausluku on sama. Suuremmilla hiukkasilla mitattu varausjakauma on leveämpi kuin mallinnettu. Tämä on yleisesti havaittu Fuchsin varausmallin ominaisuus, jonka on esitetty johtuvan yhden N_{it} -tulon käytöstä mallinnuksessa (Jidenko et al., 2020). Hiukkaset voivat virtaus-dynamiikan ja sähkökentän vaikutuksesta kokea erilaisia lentoratoja varaajassa. Tällöin hiukkaset altistuvat eri suuruisille N_{it} -tuloille, mikä selittää mallinnusta leveämmän va-rausjakauman.

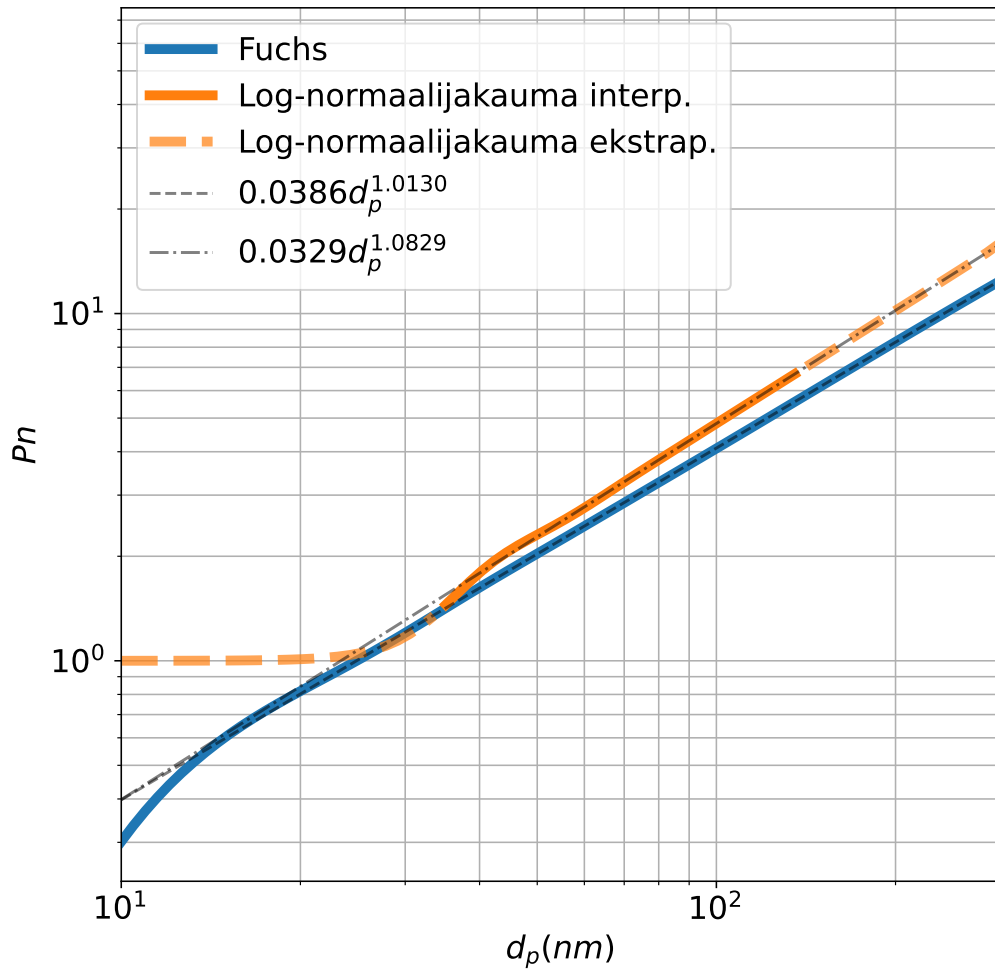
Osittain ilmiötä selittää myös mittausjärjestelyn jälkimmäisen DMA:n resoluutio: suuril-la varausluvuilla on todennäköistä että DMA:n resoluutio ei ole riittävä yhden varauksen erolla olevien hiukkasten erotteluun. Resoluutiosta johtuvien ilmiöiden tarkastelu vaatii DMA:n läpäisyn mallinnusta, mitä ei nähty tarpeelliseksi tämän työn puitteissa. Mitatut va-

rausjakaumat vaikuttavat noudattavan log-normaalijakaumaa. Sovitetut log-normaalijakaumat parametreineen on esitetty kuvassa 5.7. Sovitettujen jakaumien parametreja interpolamalla voidaan kokeellisia tuloksia hyödyntäen määrittää log-normaalijakauma myös muille kuin mitatuille hiukkaskoille. Ekstrapolointi etenkin pienille hiukkaskoille on haastavaa, sillä varauslukujen todellisuudessa diskreetti jakauma voi aiheuttaa virhettä ekstrapolointiin. Kuvassa 5.8 on esitetty sovitettujen jakaumien parametrit hiukkaskoon funktiona ja niihin tehdyt sovitteet.



Kuva 5.8. Mitattujen varausjakaumien log-normaalijakaumasovitteiden parametrien hiukkaskokoriippuvuus.

Kuvassa 5.8 on esitetty potenssifunktiosovitteet jakaumien parametreihin. Sovitteiden avulla interpoloituja log-normaalijakaumia on verrattu Fuchsin rajoittavan pallon mallin antamiin varausjakaumiin kuvassa 5.9 P_n -arvon tarkastelun avulla.

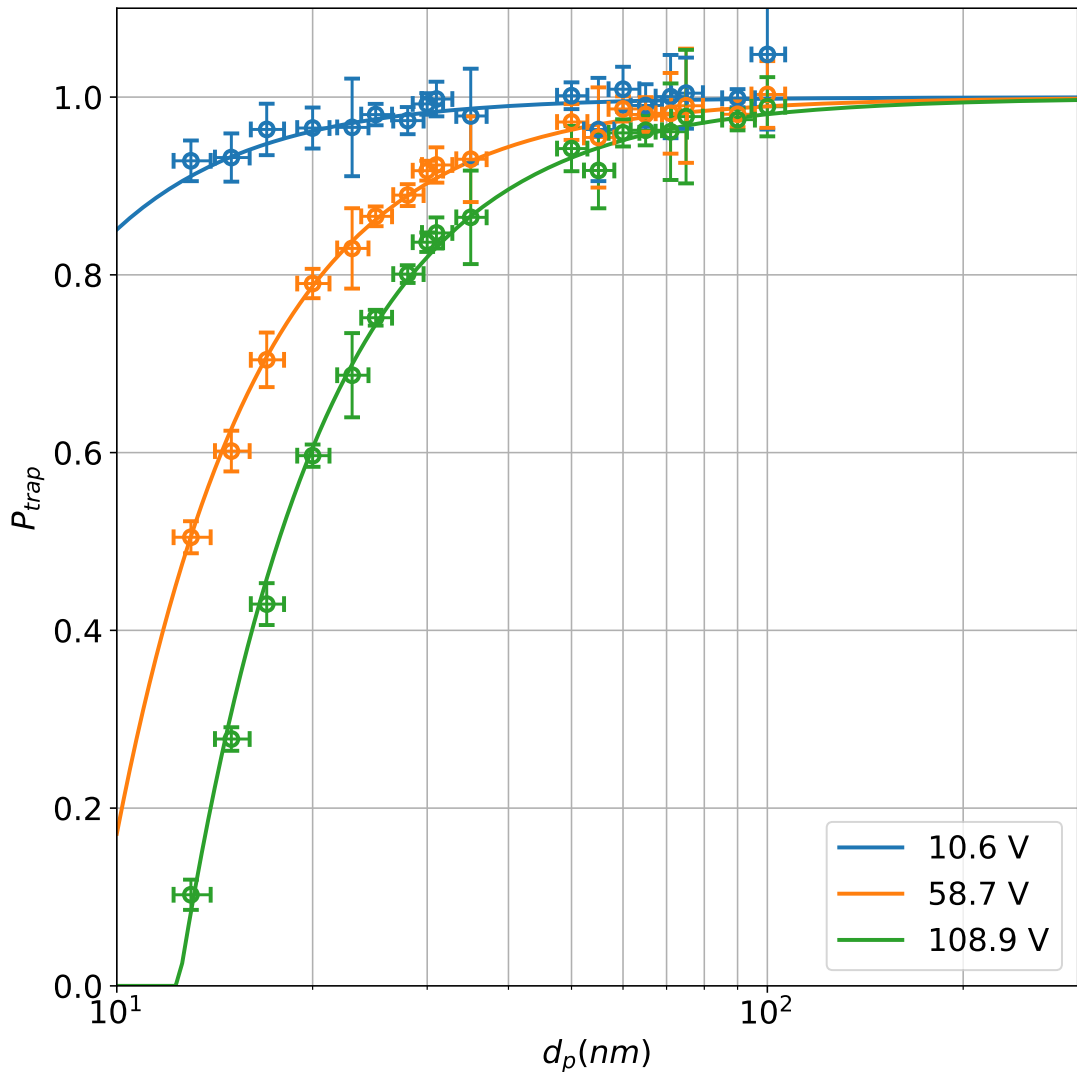


Kuva 5.9. Fuchsin rajoittavan pallon mallin ja log-normaali interpoloinnin P_n hiukkaskoon funktiona.

Kuvan 5.9 alle 36 nm (pienen mitattu varausjakauma) ekstrapoloituista jakaumista laskettua P_n -arvoa ei tule pitää todellisuutta vastaavana, sillä log-normaalijakauman käyttö rajoittaa sovitteiden soveltuvuuden vain niille hiukkaskoille joilla ei esiinny neutraaleja hiukkasia (log-normaalijakauma ei ole määritelty nollassa). Tästä johtuen pienin P_n -arvo jakaumasovitteista laskettuna on 1. Sovitteista laskettu P_n noudattaa samankaltaista d_p -riippuvuutta kuin Fuchsin mallin P_n (ad_p^b), mutta termit a ja b eroavat hieman osion 3.3 mallin vastaavista. Tarkastelu kuitenkin osoittaa osion 3.3 varaajamallin soveltuvan hyvin ainakin hiukkasten keskimääräisen varausluvun määrittämiseen.

5.2 Ioniloukku

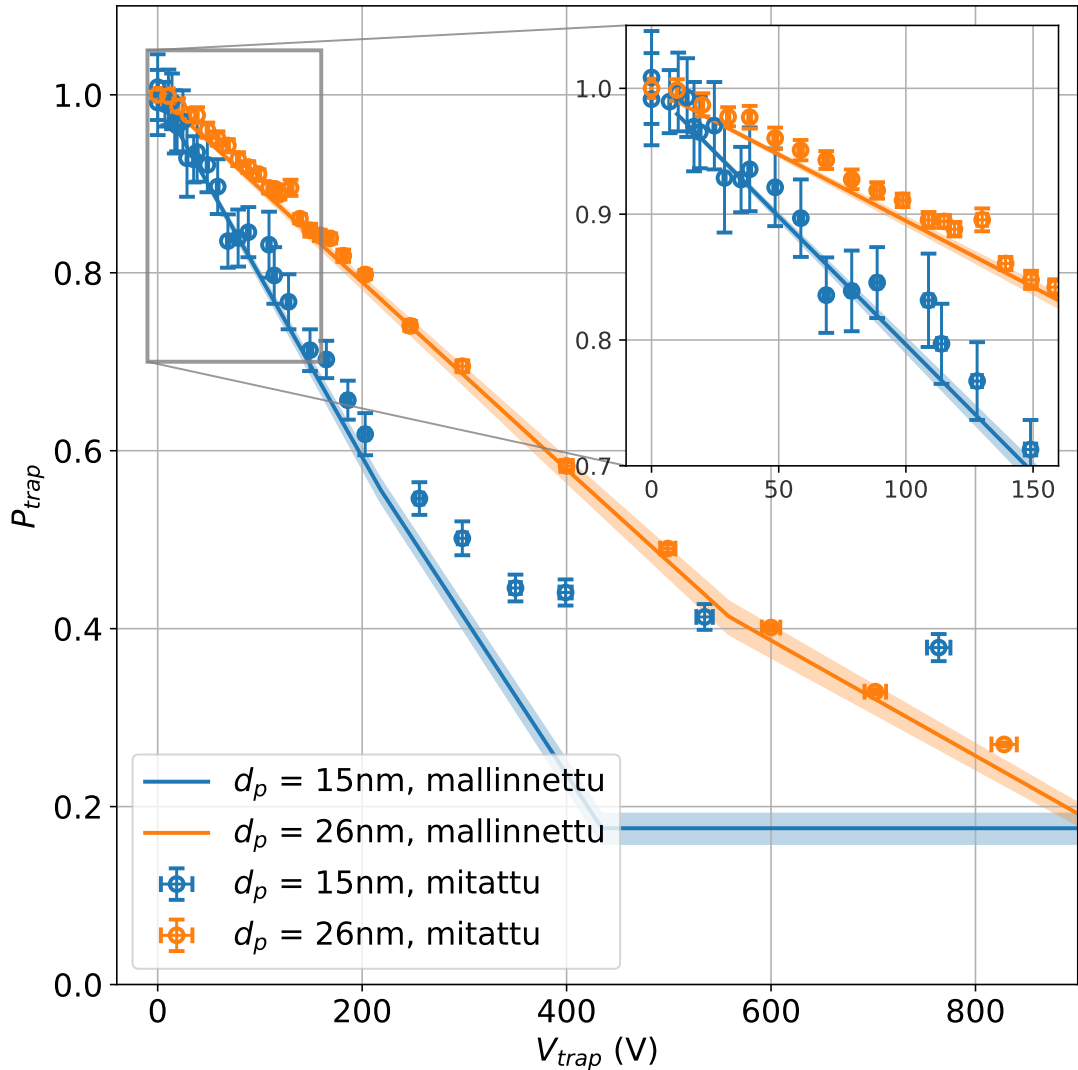
Kuvassa 5.10 on esitetty kerran varatuilla hiukkasilla mitattu ioniloukun läpäisy. Yhtenäisellä viivalla on esitetty aiemmin osiossa 3.4 johdettu malli ioniloukkua vastaavan liikkuusanalysointiloukun läpäisylle. Mallinnuksessa on huomioitu hiukkasten varaustila, eli kaikilla hiukkaskoilla on oletettu olevan yksi alkeisvaraus.



Kuva 5.10. Ioniloukun läpäisy yhden alkeisvarauksen hiukkasille eri jännitteillä.

Kuvan 5.10 perusteella osion 3.4 teoreettinen malli kuvaa kerran varattujen hiukkasten läpäisyä hyvin. Mittaus toteutettiin osion 4.2.2 mukaisesti kuvan 4.7 mittausjärjestelyllä. Ioniloukun mallinnuksen vastaaminen mittauksien kanssa on merkittävää, sillä tämä tarkoittaa että aiemmin esitettyjen varaajan P_n -mittausten yhteydessä mallinnettu $P_n \cdot P_{trap}$ ei ole merkittävästi vääristynyt ioniloukun läpäisystä johtuvasta korjaustermistä P_{trap} . Täten P_n -mittausten pieni poikkeaminen mallista johtuu todennäköisesti P -termistä.

Kuvassa 5.11 on esitetty 15nm ja 26nm monodisperssien hiukkasten mitattu ja mallinnettu läpäisy laitteen omalla varaajalla varattuna. Mallinnettuna varausjakaumana käytetään osiossa 3.3 esitetyn varausmallin tuottamaa jakaumaa.



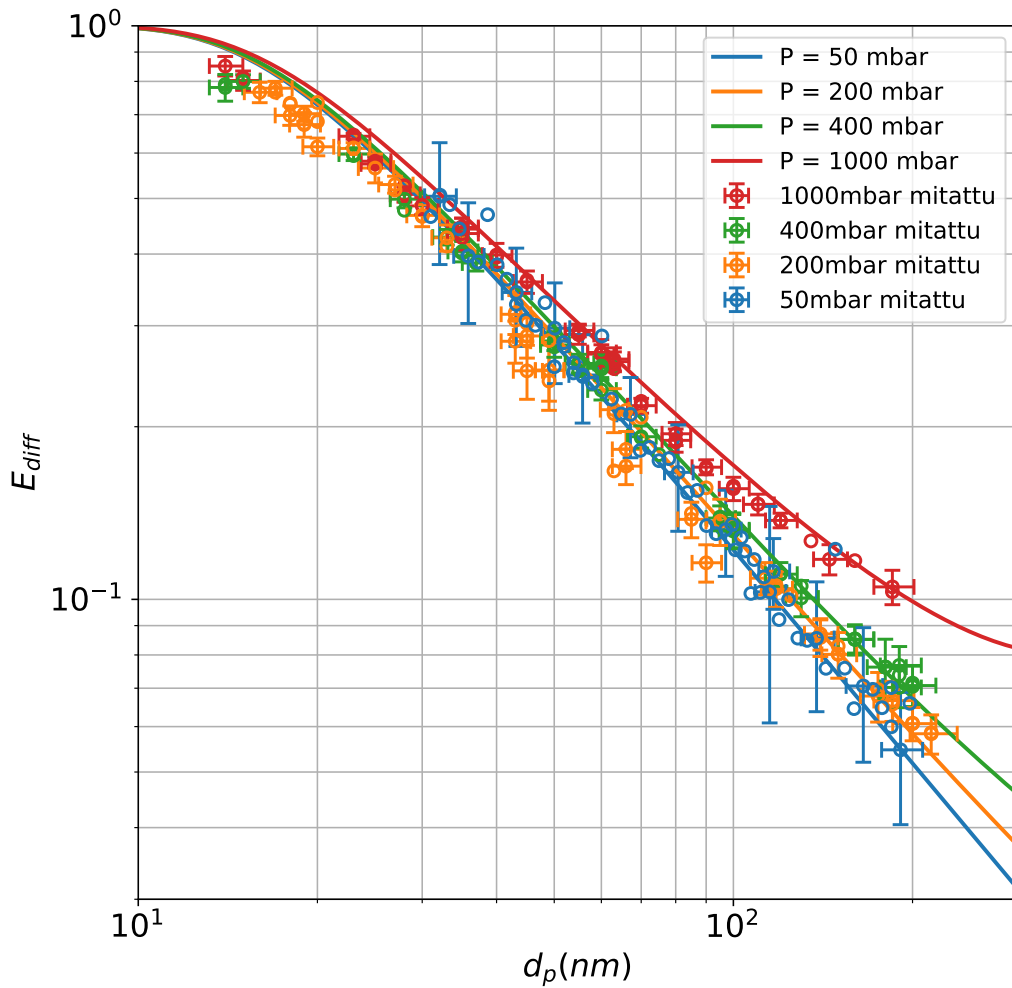
Kuva 5.11. Ioniloukun läpäisy monodisperssille aerosolille laitteen varaajalla varattuna liikkuvuusanalysointijärjestelmän jännitteen funktiona. Taustaväritetty osuus kuvaa mallinnetun läpäisyn rajoja kun DMA:n epävarmuus luokitellulle hiukkaskoolle huomioidaan.

Myös kuvan 5.11 perusteella ioniloukun ja varaajan mallit kuvaavat laitteen toimintaa melko hyvin. Mittaus suoritettiin 4.5 l/min virtauksella ympäristön ilmanpaineessa osion 4.2.2 mukaisesti kuvan 4.5 mittausjärjestelyllä. Virtaus ja paine on huomioitu varausjakauman laskennassa. 15nm hiukkasten todellinen varausjakauma todennäköisesti poikkeaa mallinnettusta jonkin verran, mistä johtuen erityisesti suurilla jännitteillä mitatun ja mallinnetun läpäisyn ero kasvaa. Neutraalien hiukkasten osuus on todennäköisesti suurempi kuin mallinnettu, mistä johtuen mitattu läpäisy suurilla jännitteillä on korkeampi kuin mallinnettu. 26nm hiukkasilla mallinnettu läpäisy vastaa mittaustuloksia hyvin. Teoreettisesti

läpäisy tasoittuu neutraaleja hiukkasia vastaavaan vakiotasoon, mutta 15 nm hiukkasilla havaitaan loiva läpäisytehokkuuden heikkeneminen ioniloukun jännitteen kasvaessa. Tämä voi olla seurausta ioniloukun aiheuttamista muutoksista varaajan sähkökentässä, mistä johtuen kuvassa 5.11 esitettyjä tuloksia suurille jännitteille tulee tulkita lähinnä kuriositeettina. Pienillä jännitteillä ioniloukku ei vaikuta varaajan sähkökenttään merkittävästi. Ioniloukkua käytetään laitteessa tavallisesti 10-140 V jännitteellä ja kuvan 5.11 perusteella mallinnettu läpäisy vastaa mitattua läpäisyä hyvin tällä jännitealueella. 26 nm hiukkasilla havaitaan muutos keräystehokkuuskäyrän jyrkkyydessä noin 550 V jännitteellä ja vastaavan ilmiön voidaan mitatuista tuloksista tulkita tapahtuvan myös 15nm hiukkasilla noin 230 V jännitteellä. Ilmiö johtuu hiukkasten varausjakaumasta: suurilla jännitteillä kerätään tehokkaasti kaikkien varauslukujen hiukkasia, mutta jännitteen laskiessa yhä suurempi osa kerätyistä hiukkasista on korkeammalla varausluvulla. Ominaisuutta voitaisiin hyödyntää esimerkiksi varausjakauman tai hiukkaskoon arviointiin, mutta menetelmien tarkempi käsittely sivuutetaan työn kannalta epäoleellisena seikkana.

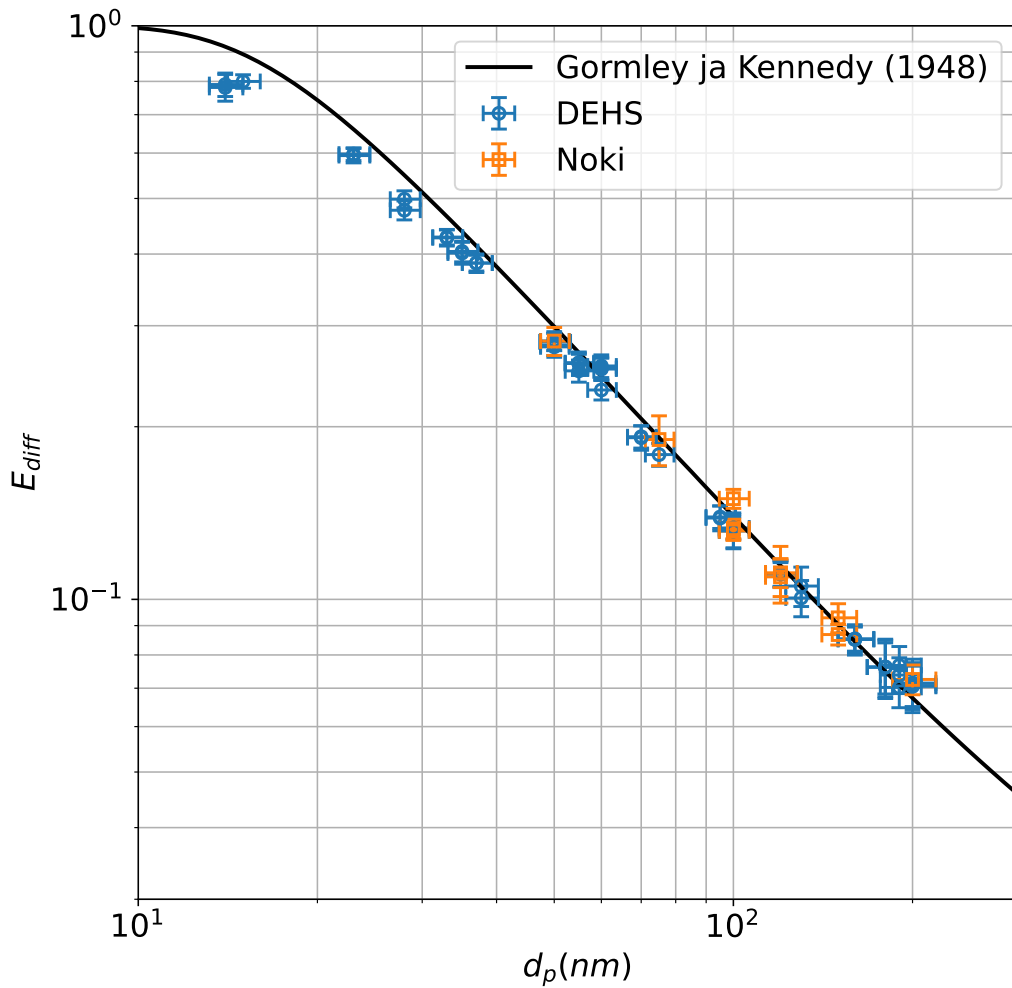
5.3 Diffuusiokeräimen keräystehokkuus

Diffuusiokeräimen keräystehokkuus mitattiin osion 4.2.3 mukaisesti kuvan 4.7 mittausjärjestelyllä. Diffuusiokeräimen malli on esitetty osiossa 3.5. Mittaustulokset ja mallinnettu keräystehokkuus on esitetty kuvassa 5.12.



Kuva 5.12. Diffuusiokeräimen DEHS-hiukkasille mitattu ja mallinnettu keräystehokkuus hiukkaskoon funktiona eri toimintapaineilla. Osa virhepalkeista on piilotettu kuvaajan paremman luettavuuden vuoksi. Mitatut pisteet on esitetty alunperin julkaisussa Laakkonen et al., 2023.

Kuvan 5.12 perusteella mallinnettu keräystehokkuus vastaa mitattua keräystehokkuutta kohtalaisen hyvin hiukkaskoalueella 30 - 200 nm. Pienemmillä hiukkasilla mallinnettu keräystehokkuus on suurempi kuin mitattu. Ilmiötä voi selittää epäideaalisuudet keräimen rakenteessa: esimerkiksi kanavien koko voi vaihdella hieman, jolloin suuremmista kanavista kulkee suurempi virtaus ja keräystehokkuus kyseisissä kanavissa on pienempi. 200 mbar mittauspisteissä havaitaan selvästi suurempaa hajontaa kuin muissa paineissa, mutta trendi on kuitenkin mallinnetun keräystehokkuuden mukainen. Kuvassa 5.13 on esitetty lisäksi noella mitattu keräystehokkuus kun anturin käyttöpaine on 400 mbar. Nokiaerosoli tuotettiin osiossa 4.1.5 esitellyllä nokigeneraattorilla ja luokiteltiin DMA:lla sähköisen liikkuvuuskokonsa mukaan.

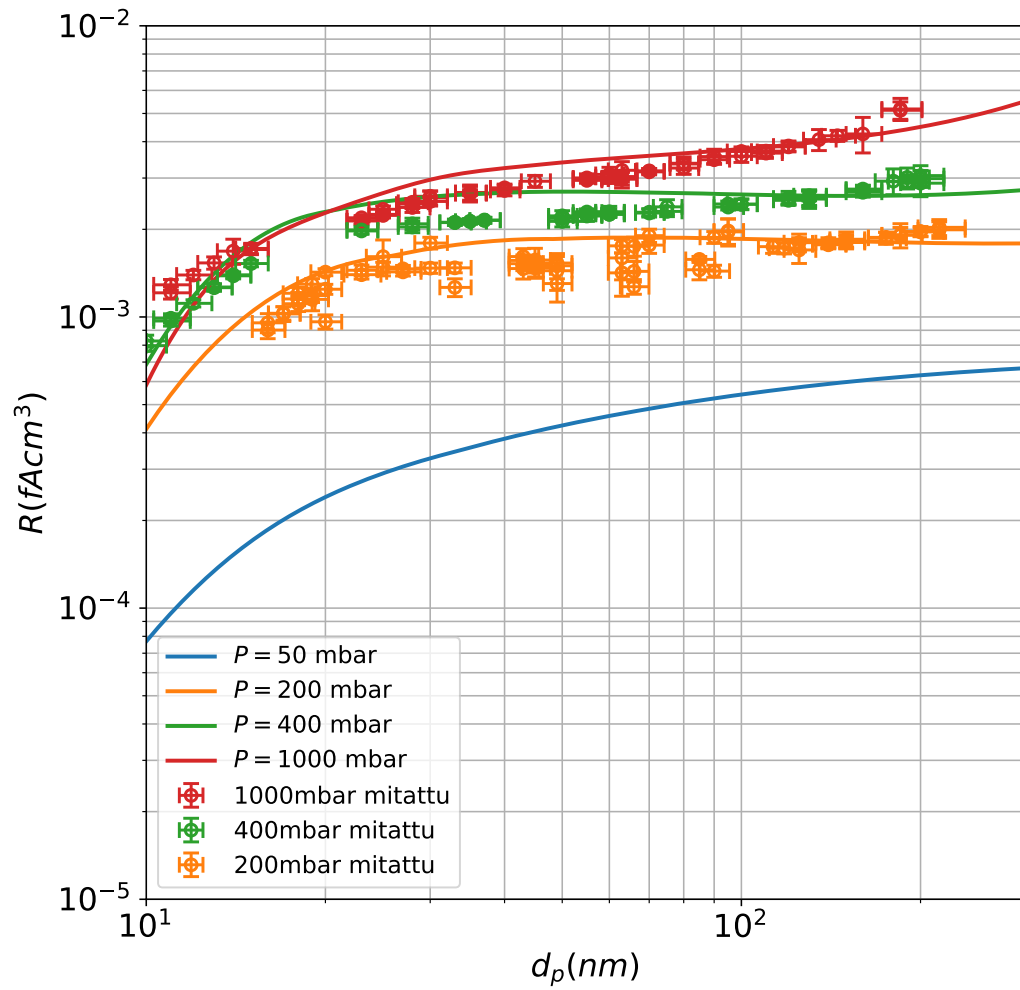


Kuva 5.13. Diffuusiokeräimen mitattu keräystehokkuus erityyppisillä hiukkasilla 400 mbar paineessa.

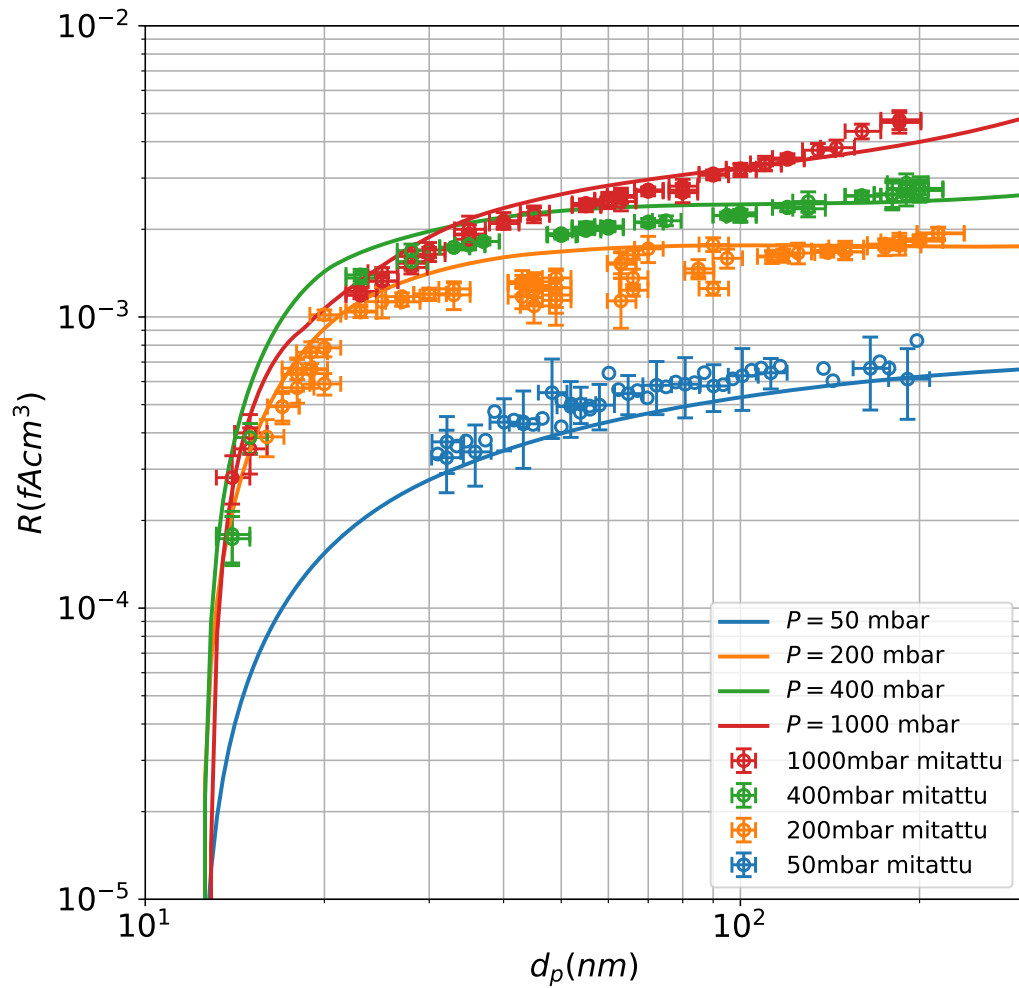
Kuvan 5.13 perusteella hiukkasen morfologian vaikutus keräystehokkuuteen on pieni. Tämä on odotettavissa, sillä diffuusio riippuu lähtökohtaisesti hiukkasen liikkuvuuskoosta ja kuvan 5.13 x-akseli kuvaa kunkin mittauspisteen hiukkaselle määritettyä liikkuvuuskokoa. Keräimen epäideaalinen käytös pienen liikkuvuuskoon hiukkasilla malliin verrattuna käy vielä paremmin ilmi kuvasta 5.13.

5.4 Lukumäärävaste

Anturin lukumäärävaste mitattiin osion 4.2.4 mukaisesti kuvan 4.7 mittausjärjestelyllä eri paineissa. Mittaustulokset ja osion 3.6 mukaan mallinnettu vaste on esitetty kuvissa 5.14 ja 5.15 ioniloukun jännitteille 10 V ja 110 V. Mallinnuksessa on huomioitu osiossa 5.1 esitetty ionipitoisuuden paineriippuvuuden korjaus.



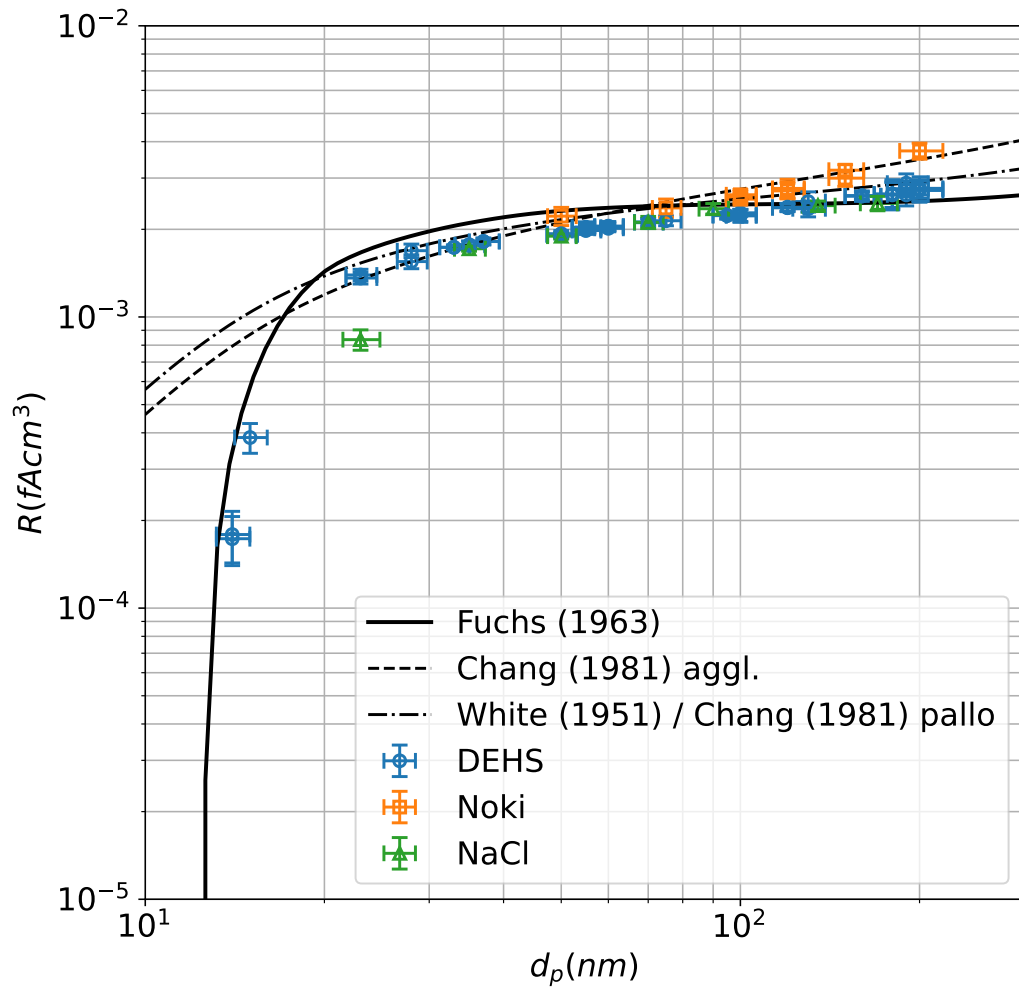
Kuva 5.14. Kokonaisvaste DEHS-hiukkasille ioniloukun jännitteellä $V_{trap} = 10V$. Mitatut pisteet on esitetty alunperin Laakkonen et al., 2023 julkaisussa.



Kuva 5.15. Kokonaisvaste DEHS-hiukkasille ioniloukun jännitteellä $V_{trap} = 110V$. Mitatut pisteet on esitetty alunperin Laakkonen et al., 2023 julkaisussa.

Kuvien 5.14 ja 5.15 perusteella mallinnettu kokonaisvaste vaikuttaa kuvaavan laitteen toimintaa melko hyvin. Eroja mittaustulosten ja mallinnetun vasteen välillä voidaan selittää tarkastelemalla mallin komponenttien vastaavuutta mittaustuloksiin nähden.

Tähän asti esitetyt tulokset ja mallit anturin kokonaisvasteelle on johdettu pallomaisille hiukkasille. Anturin kokonaisvastetta on mitattu myös NaCl- ja nokiagglomeraattihiukkasilla. Mittausjärjestely on sama kuin kuvassa 4.7, mutta SCAR:n sijaan hiukkaslähteenä käytettiin NaCl tapauksessa SCAR-järjestelyä korkeammilla lämpötiloilla, jolloin höyrystynyt suola muodostaa suurempia kiinteitä hiukkasia. DEHS-kasvatuslaitteistoa ei käytetty näissä mittauksissa. Nokimittaukset suoritettiin myös kuvan 4.7 mittausjärjestelyllä, mutta testiaerosoli tuotettiin osiossa 4.1.5 esitellyllä nokigeneraattorilla. Hiukkasten varaustilasta ei täten ole yhtä kattavaa varmuutta kuin SCAR-mittauksissa. Kuvassa 5.16 on esitetty anturin mitattu kokonaisvaste eri tyyppisille hiukkasille.



Kuva 5.16. Kokonaisvaste ioniloukun jännitteellä $V_{trap} = 110V$ eri hiukkastyypeille 400 mbar käyttöpaineessa.

DEHS- ja NaCl-hiukkaset voidaan olettaa pallomaisiksi ja kuvassa 5.16 esitetty Fuchsin varausmalliin perustuva anturin vastemalli kuvaa näiden käyttäymistä kohtalaisen hyvin. Whiten varausmallia käyttävä kokonaisvasteen malli osuu mittaustuloksiin paremmin tietyillä hiukkaskoilla, mutta tämä on osittain sattumaa: malli vaikuttaa kompensoivan diffuusiokeräimen mallinnuksen epätarkkuutta. Whiten ja Changin mallit eivät huomioi hiukkasten varausjakamaa, joka on olennaista varaajan ja ioniloukun läpäisyn kannalta. Tästä johtuen mallit poikkeavat mittaustuloksista pienillä hiukkasilla.

6. YHTEENVETO

Työssä tutkittiin diesel-pakokaasun kiinteiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden mittaamiseen kehitettyä anturia. Anturin kannalta olennaiset aerosolifysiikan ilmiöt ja niihin liittyvä teoria esiteltiin osiossa 2. Esitellyn teorian avulla johdettiin teoreettinen malli anturin kunkin komponentin (varaaja, ioniloukku ja keräin) vaikutuksesta mittaustulokseen osiossa 3. Teoreettinen malli pyrittiin johtamaan hyvin määritellyille pallomaisille hiukkasille ja laajentamaan koskemaan erityisesti diesel-pakokaasussa esiintyviä fraktaalaisia nokiagglomeraatteja. Anturin komponenttien vaikutusta tutkittiin kokeellisesti osiossa 4 esitellyillä mittausjärjestelyillä. Mittaustulokset on esitetty osiossa 5, minkä yhteydessä teoreettista mallia vertailtiin mittaustuloksiin.

Työssä tutkittiin anturin vastetta monodispersillä testiaerosolilla käyttäen erilaisia laitteen toimintaparametrien arvoja. Hiukkasten morfologian vaikutusta pyrittiin arvioimaan mallinnuksessa huomioimalla niiden erilaiset varaustehokkuudet laajentamalla erityisesti anturin diffuusiovaraajalle johdettu teoria koskemaan myös ei-pallomaisia hiukkasia. Morfologia ei tässä työssä esitetyn teorian ja mittausten perusteella vaikutta muiden komponenttien vasteeseen merkittävästi.

Suurimpana ongelmana ei-pallomaisille hiukkasille johdetussa mallissa on varauksen jatkumoalueen ilmiöiden sivuuttaminen, sillä suurin osa tarkastellusta hiukkaskokoalueesta on transioalueella, jossa sekä vapaa molekyylialueen, että jatkumoalueen ilmiöt vaikuttavat hiukkasten varautumiseen. Tilanteeseen kuuluisi täten soveltaa transioalueen malleja, mutta kirjallisuus ei tunne hyvin määriteltä ja laajasti validoitua transioalueen varausmallia ei-pallomaisille hiukkasille. Pallomaisille hiukkasille työssä noudatettiin Fuchsin transioalueelle johtamaa varausmallia joka mittaustulosten perusteella kuvaa varaajan toimintaa hyvin. Fuchsin mallin sovellettavuutta kokeiltiin erillisillä varausjakaumamittauksilla. Mitatut varausjakaumat poikkeavat hieman mallinnetuista varausjakaumista suurilla hiukkaskoilla, mutta tämä on mallille kirjallisuudessa tunnistettu ominaisuus. Alipaineolosuhteissa varaaja on kuitenkin lähempänä vapaa molekyylialuetta, jolloin työssä sovellettu Changin ei-pallomaisten hiukkasten varausmalli kuvaa myös aggregaattien varautumista kohtalaisen hyvin. Morfologian vaikutuksen tutkiminen yleisemmin vaatisi hiukkasen morfologian tarkkaa määrittämistä esimerkiksi elektronimikroskooppikuvista. Palotapah-tuman seurauksena syntyneiden nokiaggregaattien on kuitenkin kirjallisuudessa havaittu olevan morfologialtaan hyvin samankaltaisia niiden lähteestä riippumatta, joten työssä

tehty oletama mitatun noen rakenteesta on hyväksyttävä.

Varaajan sähköisiä häviöitä kuvattiin yksinkertaisella sähkösuodatinmallilla, joka mittaustulosten perusteella antaa riittävän tarkan arvion varaajan häviöistä. Laitteen ioniloukkua tarkasteltiin teoreettisesti annulaarisena liikkuvuusanalysointina. Mittaustulosten perusteella ioniloukun fysikaalisilla mitoilla laskettu läpäisy antaa tarkan arvion ioniloukun toiminnasta. Tämän jälkeen ioniloukun läpäisyä tarkasteltiin joillakin hiukkaskoilla suurilla käyttöjännitteillä varaajamallin validointia varten. Mallinnuksessa oletettiin aiemmin johdetun varausmallin mukainen varausjakauma ja mittaukset toteutettiin varaamalla hiukkaset laitteen varaajalla. Pienellä hiukkaskoolla mitatun läpäisyn havaittiin olevan suurempi kuin teoreettinen läpäisy, mikä johtunee mallinnetun varausjakaumien eroavuudesta todelliseen varaajan tuottamaan varausjakaumaan verrattuna.

Laitteen diffuusiokeräimen keräystehokkuus mallinnettiin teoreettisesti ja mallin toimintaa validoitiin kokeellisilla mittauksilla. Kokeellisista mittaustuloksista käy ilmi keräimen epäideaali toiminta, jolloin malli ei täysin kuvaa sen keräystehokkuutta erityisesti pienimmillä tarkastelluilla hiukkaskoilla. Keräimen toiminta on teoreettisesti morfologiasta riippumaton kun tarkastellaan tietyn liikkuvuuskoon hiukkasia. Mittaustulokset tukevat teoriaa: erityyppisillä saman liikkuvuuskoon hiukkasilla ei havaittu eroa keräystehokkuudessa.

Laitteelle johdettu kokonaisvasteen malli kuvaa laitteen toimintaa kohtalaisen hyvin ja sitä voidaan pienin muutoksin käyttää myös laitteen vasteen mallintamiseen polydisperssille hiukkaskokojakaumalle. Malli huomioi paineen muutoksesta johtuvan kokonaisvasteen muutoksen hyvin. Mittaustulosten ja mallinnuksen perusteella ajatus kokonaisvasteen lukumääräriippuvuuden minimoinnista painetta laskemalla on toimiva menetelmä ja anturin vaste on tarkastellulla hiukkaskokoalueella lähes hiukkaskokoriippumaton pallomaisilla hiukkasilla, kun ioniloukun häviöitä ei huomioida. Aggregaattihiukkasille vasteen hiukkaskokoriippuvuutta on kuitenkin havaittavissa ja sen korjaaminen vaatisi todennäköisesti varaajan ja keräimen käyttöä eri toimintapaineissa.

LÄHTEET

- Analog Devices (2017). *LTC6268/6269 500MHz Ultra-Low Bias Current FET Input Op Amp*. URL: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/62689f.pdf>.
- Bischof, Oliver F. et al. (2019). "Characterization of the miniaturized inverted flame burner as a combustion source to generate a nanoparticle calibration aerosol". *Emission Control Science and Technology* 6.1, 37–46. DOI: 10.1007/s40825-019-00147-w.
- Biskos, G., K. Reavell ja N. Collings (2005a). "Electrostatic characterisation of Corona-wire aerosol chargers". *Journal of Electrostatics* 63.1, 69–82. DOI: 10.1016/j.elstat.2004.07.001.
- (2005b). "Unipolar diffusion charging of aerosol particles in the transition regime". *Journal of Aerosol Science* 36.2, 247–265. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2004.09.002.
- Boveroux, François et al. (2019). "Feasibility Study of a new test procedure to identify high emitters of particulate matter during Periodic Technical Inspection". *SAE Technical Paper Series*. DOI: 10.4271/2019-01-1190.
- Cao, Leo N.Y. et al. (2015). "The capacitance and charge of agglomerated nanoparticles during sintering". *Journal of Aerosol Science* 83, 1–11. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2015.01.002.
- Chang, Jen-Shih (1981). "Theory of diffusion charging of arbitrarily shaped conductive aerosol particles by unipolar ions". *Journal of Aerosol Science* 12.1, 19–26. DOI: 10.1016/0021-8502(81)90006-9.
- Cohen, Aaron J et al. (2017). "Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: An analysis of data from the global burden of diseases study 2015". *The Lancet* 389.10082, 1907–1918. DOI: 10.1016/s0140-6736(17)30505-6.
- Dhaniyala, Suresh et al. (2011). "Instruments based on electrical detection of aerosols". English. Teoksessa: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications: Third Edition*. Toim. Pramod Kulkarni, Paul A. Baron ja Klaus Willeke. ei ut-numeroa 16.11.2013
Contribution: organisation=fys,FACT1=1. Wiley, s. 393–413. ISBN: 978-470-38741-2.
- Dockery, Douglas W. et al. (1993). "An association between air pollution and mortality in six U.S. cities". *New England Journal of Medicine* 329.24, 1753–1759. DOI: 10.1056/nejm199312093292401.
- Drayton, Paul Jeffrey (1997). *Experimental and theoretical studies of aerosol agglomerates*. California Institute of Technology. DOI: 10.7907/r246-6h84.

- Eggersdorfer, M.L. et al. (2012). "Mass-mobility characterization of flame-made zro2 aerosols: Primary particle diameter and extent of aggregation". *Journal of Colloid and Interface Science* 387.1, 12–23. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.078.
- Ess, Michaela N. ja Konstantina Vasilatou (2018). "Characterization of a new miniCAST with diffusion flame and premixed flame options: Generation of particles with high EC content in the size range 30 nm to 200 nm". *Aerosol Science and Technology* 53.1, s. 29–44. DOI: 10.1080/02786826.2018.1536818.
- Fierz, Martin et al. (2014). "Aerosol measurement by induced currents". *Aerosol Science and Technology* 48.4, 350–357. DOI: 10.1080/02786826.2013.875981.
- Flagan, Richard C. (1998). "History of Electrical Aerosol Measurements". *Aerosol Science and Technology* 28.4, s. 301–380. DOI: 10.1080/02786829808965530. eprint: <https://doi.org/10.1080/02786829808965530>. URL: <https://doi.org/10.1080/02786829808965530>.
- (2011). "Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization". Teoksessa: luku 15, s. 339–364. ISBN: 9781118001684. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118001684.ch15>.
- Franco, Sergio (2015). *Design with operational amplifiers and Analog Integrated Circuits*. McGraw-Hill.
- Fuchs, N. A. (1963). "On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere". *Geofisica Pura e Applicata* 56.1, 185–193. DOI: 10.1007/bf01993343.
- Giechaskiel, Barouch et al. (2020). "Comparisons of laboratory and on-road type-approval cycles with idling emissions. implications for periodical technical inspection (PTI) sensors". *Sensors* 20.20, s. 5790. DOI: 10.3390/s20205790.
- Gopalakrishnan, Ranganathan et al. (2013). "The unipolar diffusion charging of arbitrary shaped aerosol particles". *Journal of Aerosol Science* 64, 60–80. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.06.002.
- Gormley, P. G. ja M. Kennedy (1948). "Diffusion from a Stream Flowing through a Cylindrical Tube". *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences* 52, s. 163–169. ISSN: 00358975. URL: <http://www.jstor.org/stable/20488498> (viitattu 20. 02. 2023).
- Health Effects Institute (tammikuu 2013). *Understanding the health effects of ambient ultrafine particles*. URL: <https://www.healtheffects.org/system/files/Perspectives3.pdf>.
- Hinds, William C. (1999). *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley.
- Hinds, William C. ja Yifang Zhu (2022). *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles: Third Edition*. Wiley.
- Hoppel, William A. ja Glendon M. Frick (1986). "Ion—aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment". *Aerosol Science and Technology* 5.1, 1–21. DOI: 10.1080/02786828608959073.

- Huhtala, Janne (2022). "Varausjakauma aerosolin liikkuvuusmittauksessa: Hiukkassen-sorin virtasuhteen ja vasteen arviointi keskivarauksen ja varausjakauman perusteella". URL: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tuni-202204284102>.
- Jidenko, N. et al. (2020). "Post-corona unipolar chargers with tuneable aerosol size-charge relations: Parameters affecting ion dispersion and particle trajectories for Charger designs". *Aerosol Science and Technology* 55.1, 12–23. DOI: 10.1080/02786826.2020.1817310.
- Jing, Lianpeng (1999). "Standard Combustion Aerosol Generator (SCAG) for Calibration Purposes". Teoksessa: *3rd ETH Workshop "Nanoparticle Measurement", ETH Hönggerberg Zürich*. URL: http://www.sootgenerator.com/documents/Pub-ETH-Workshop1999_Ji.pdf.
- Järvinen, A., J. Keskinen ja J. Yli-Ojanperä (2018). "Extending the Faraday Cup aerosol electrometer based calibration method up to 5 μm ". *Aerosol Science and Technology* 52.8, 828–840. DOI: 10.1080/02786826.2018.1472742.
- Kangasluoma, Juha ja Michael Attoui (2019). "Review of sub-3 nm condensation particle counters, calibrations, and Cluster Generation Methods". *Aerosol Science and Technology* 53.11, 1277–1310. DOI: 10.1080/02786826.2019.1654084.
- Karjalainen, Panu et al. (2021). "Fuel-operated auxiliary heaters are a major additional source of vehicular particulate emissions in cold regions". *Atmosphere* 12.9, s. 1105. DOI: 10.3390/atmos12091105.
- Kazemimanesh, Mohsen et al. (2018). "A novel miniature inverted-flame burner for the generation of soot nanoparticles". *Aerosol Science and Technology* 53.2, 184–195. DOI: 10.1080/02786826.2018.1556774.
- Keithley (2013). *Low level measurements handbook: Precision DC current, voltage and resistance measurements*. Keithley.
- Kittelson, David B. (1998). "Engines and nanoparticles". *Journal of Aerosol Science* 29.5-6, 575–588. DOI: 10.1016/s0021-8502(97)10037-4.
- Knutson, E (elokuu 1999a). "History of Diffusion Batteries in Aerosol Measurements". *Aerosol Science & Technology* 31, s. 83–128. DOI: 10.1080/027868299304192.
- Knutson, Earl O. (1999b). "History of diffusion batteries in aerosol measurements". *Aerosol Science and Technology* 31.2–3, 83–128. DOI: 10.1080/027868299304192.
- Kulkarni, Pramod, Paul Baron ja Klaus Willeke (heinäkuu 2011a). "Fundamentals of Single Particle Transport". Teoksessa: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications: Third Edition*, s. 15 –30. ISBN: 9781118001684. DOI: 10.1002/9781118001684.ch2.
- Kulkarni, Pramod et al. (heinäkuu 2011b). "Nonspherical Particle Measurement: Shape Factor, Fractals, and Fibers". Teoksessa: s. 507 –547. ISBN: 9781118001684. DOI: 10.1002/9781118001684.ch23.

- Laakkonen, Elmeri et al. (2023). "Effect of operation pressure on the response of epnc particle number concentration sensor". *IEEE Sensors Journal*, 1–1. DOI: 10.1109/jsen.2023.3329519.
- Laframboise, J.G. ja Jen-Shih Chang (1977). "Theory of charge deposition on charged aerosol particles of arbitrary shape". *Journal of Aerosol Science* 8.5, 331–338. DOI: 10.1016/0021-8502(77)90020-9.
- Lelieveld, J. et al. (2015). "The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale". *Nature* 525.7569, 367–371. DOI: 10.1038/nature15371.
- Li, Yu et al. (2017). "Association of long-term near-highway exposure to ultrafine particles with cardiovascular diseases, diabetes and hypertension". *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14.5, s. 461. DOI: 10.3390/ijerph14050461.
- Lorelei de Jesus, Alma et al. (2020). "Long-term trends in PM_{2.5} mass and particle number concentrations in urban air: The impacts of mitigation measures and extreme events due to changing climates". *Environmental Pollution* 263, s. 114500. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114500.
- Maricq, M. Matti (2008). "Bipolar diffusion charging of soot aggregates". *Aerosol Science and Technology* 42.4, 247–254. DOI: 10.1080/02786820801958775.
- Mason, Edward A. ja Earl W. McDaniel (1988). *Transport properties of ions in gases*. American Society for Mass Spectrometry.
- Melas, Anastasios et al. (2023). "Laboratory measurements with solid particle number instruments designed for periodic technical inspection (PTI) of vehicles". *Measurement* 215, s. 112839. DOI: 10.1016/j.measurement.2023.112839.
- Ntziachristos, Leonidas et al. (2016). "Implications of diesel emissions control failures to emission factors and road transport nox evolution". *Atmospheric Environment* 141, 542–551. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.07.036.
- Ohlwein, Simone et al. (2019). "Health effects of ultrafine particles: A systematic literature review update of epidemiological evidence". *International Journal of Public Health* 64.4, 547–559. DOI: 10.1007/s00038-019-01202-7.
- Olfert, Jason ja Steven Rogak (2019). "Universal relations between soot effective density and primary particle size for common combustion sources". *Aerosol Science and Technology* 53.5, 485–492. DOI: 10.1080/02786826.2019.1577949.
- Pey, Jorge et al. (2009). "Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a western Mediterranean City". *Atmospheric Environment* 43.29, 4407–4415. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.05.024.
- Platt, S. M. et al. (2017). "Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped Diesel Cars". *Scientific Reports* 7.1. DOI: 10.1038/s41598-017-03714-9.
- Pui, David You-Hong (1976). *Experimental study of diffusion charging of Aerosols*. ERDA.

- Rivas, Ioar et al. (2020). "Source apportionment of particle number size distribution in urban background and traffic stations in four European cities". *Environment International* 135, s. 105345. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105345.
- Rogak, Steven N ja Richard C Flagan (1992). "Bipolar diffusion charging of spheres and agglomerate aerosol particles". *Journal of Aerosol Science* 23.7, 693–710. DOI: 10.1016/0021-8502(92)90037-v.
- Rostedt, A. ja J. Keskinen (2018). "Flow rate-independent electrical aerosol sensor". *Aerosol Science and Technology* 52.11, 1283–1292. DOI: 10.1080/02786826.2018.1498586.
- Rostedt, Antti (helmikuu 2018). *Diffusion Charging-Based Aerosol Instrumentation: Design, Response Characterisation and Performance*. English. Tampere University of Technology. Publication. Tampere University of Technology. ISBN: 978-952-15-4084-4.
- Rostedt, Antti et al. (2009). "Non-collecting electrical sensor for particle concentration measurement". *Aerosol and Air Quality Research* 9.4, 470–477. DOI: 10.4209/aaqr.2009.03.0023.
- Rönkkö, Topi et al. (2013). "Effects of gaseous sulphuric acid on diesel exhaust nanoparticle formation and characteristics". *Environmental Science & Technology* 47.20, 11882–11889. DOI: 10.1021/es402354y.
- Rönkkö, Topi et al. (2017). "Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.29, 7549–7554. DOI: 10.1073/pnas.1700830114.
- Salo, Laura et al. (2021). "Concentrations and size distributions of particle lung-deposited surface area (LDSA) in an underground mine". *Aerosol and Air Quality Research* 21.8, s. 200660. DOI: 10.4209/aaqr.200660.
- Shin, Weon Gyu et al. (2010). "The effect of particle morphology on unipolar diffusion charging of nanoparticle agglomerates in the transition regime". *Journal of Aerosol Science* 41.11, 975–986. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2010.07.004.
- Sipkens, Timothy A. et al. (2023). "Overview of methods to characterize the mass, size, and morphology of soot". *Journal of Aerosol Science*, s. 106211. ISSN: 0021-8502. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2023.106211>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850223000769>.
- Sorensen, C. M. (2011). "The mobility of Fractal Aggregates: A Review". *Aerosol Science and Technology* 45.7, 765–779. DOI: 10.1080/02786826.2011.560909.
- Stipe, Christopher B. et al. (2005). "Inverted co-flow diffusion flame for producing soot". *Review of Scientific Instruments* 76.2, s. 023908. DOI: 10.1063/1.1851492.
- Su, Lipeng et al. (2020). "Validation of unipolar diffusion charging models for spherical and agglomerated nanoparticles". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 721.1, s. 012017. DOI: 10.1088/1757-899x/721/1/012017.
- Tammet, Hannes (1970). *The aspiration method for the determination of atmospheric-ion spectra*. Israel Program for Scientific Translations.

- Texas Instruments (2013). *LMC662 CMOS Dual Operational Amplifier*. URL: <https://www.ti.com/lit/gpn/LMC662>.
- (2014). *LMP7721 3-Femtoampere Input Bias Current Precision Amplifier*. URL: <https://www.ti.com/lit/gpn/LMP7721>.
- Vasilatou, Konstantina et al. (2023). "Effects of the test aerosol on the performance of periodic technical inspection particle counters". *Journal of Aerosol Science* 172, s. 106182. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2023.106182.
- Virtanen, Annele K. et al. (2004). "Effect of engine load on diesel soot particles". *Environmental Science & Technology* 38.9, 2551–2556. DOI: 10.1021/es035139z.
- Wen, H.Y., G.P. Reischl ja G. Kasper (1984a). "Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles—I. Charging theory". *Journal of Aerosol Science* 15.2, 89–101. DOI: 10.1016/0021-8502(84)90029-6.
- (1984b). "Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles—II. charge and electrical mobility measurements on linear chain aggregates". *Journal of Aerosol Science* 15.2, 103–122. DOI: 10.1016/0021-8502(84)90030-2.
- White, H. J. (1951). "Particle Charging in Electrostatic Precipitation". *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers* 70.2, s. 1186–1191. DOI: 10.1109/T-AIEE.1951.5060545.
- Yli-Ojanperä, Jaakko et al. (2010). "Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR)". *Journal of Aerosol Science* 41.8, 719–728. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2010.04.012.
- Zhang, Shou-Hua et al. (1995). "Radial Differential Mobility Analyzer". *Aerosol Science and Technology* 23.3, 357–372. DOI: 10.1080/02786829508965320.