



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**PAXTON JUUTI**  
**AEROSOLISYNTESISIN TUOTTAMIEN NANOHIUKKASTEN**  
**REAALIAIKAINEN MONITOROINTI**

Diplomityö

Tarkastajat: Prof. Jorma Keskinen ja  
Prof. Jyrki Mäkelä  
Tarkastajat ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 08.10.2014

# TIIVISTELMÄ

**PAXTON JUUTI:** Aerosolisynteesin tuottamien nanohiukkasten reaaliaikainen monitorointi

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, IX + 53 sivua

Kesäkuu 2015

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Prof. Jorma Keskinen ja Prof. Jyrki Mäkelä

Avainsanat: aerosoli, efektiivinen tiheys, alipaineimpaktori, liikkuvuusanalysointilaite

Nanomateriaaleja on mahdollista tuottaa kaasufaasin kautta aerosolisynteesillä, jonka yhteydessä on tärkeää monitoroida tuotantoprosessia optimaalisen materiaalin tuottamiseksi. Aerosolihiukkasten pienten kokojen takia on monitorointiin käytettävä aerosolimittalaitteita. Kaupallisesti saatavat laitteet ovat kuitenkin kalliita tai ne eivät mittaa reaaliaikaisesti. Jos halutaan monitoroida aerosolihiukkasten rakennetta kuvaavaa efektiivistä tiheyttä on vielä käytettävä kahta eri laitetta, joiden tuloksista se voidaan laskea. Tässä työssä esitellään tämän ongelman ratkaisemiseksi reaaliaikainen monitorointilaite DENSMO.

Teorialtaan DENSMO pohjautuu SMPS-ELPI tiheyssovitukseen, jossa aerosolihiukkasten sähköisen liikkuvuuskoon ja aerodynaamisen koon rinnakkain mittaamisella saadaan selville niiden efektiivinen tiheys. Laitteena DENSMO on yksinkertaistumpi versio liikkuvuus-ELPI:stä, jossa ELPI:n ylimpien asteiden tilalle on sijoitettu liikkuvuusanalysointilaite. DENSMO:ssa sähköistä liikkuvuuskokoa mitataan myös liikkuvuusanalysointilaitteella ja aerodynaamista kokoa yhdellä alipaineimpaktorilla. Aerosolihiukkaset mitataan niiden mukanaan tuoman varauksen perusteella, joka niille saadaan aikaiseksi pienoiskoronavaraajalla.

DENSMO:n toimintaa testattiin viidestä eri materiaalista tuotetuilla aerosolihiukkasilla, joista kaksi on nestemäisiä ja kolme kiinteitä huoneenlämpötilassa. Nestemäiset aerosolihiukkaset koostuivat dioktyylisebacaatista ja rikkihaposta. Kiinteät puolestaan natriumkloridista, titaniasta ja hopeasta. Näiden materiaalien avulla voitiin tuottaa aerosolihiukkasia, joiden tiheys on  $\sim 1 - 10 \text{ g/cm}^3$ . Liikkuvuuskoon puolesta DENSMO:a testattiin noin 20 - 200 nm välisellä alueella. Referensseihin verrattuna DENSMO:n todettiin näyttävän koko mittausalueellaan keskimäärin liikkuvuuskoon 10 %, aerodynaamisen koon 27 %, efektiivisen tiheyden 29 % ja kokonaislukumääräpitoisuuden 36 % tarkkuudella.

## ABSTRACT

**PAXTON JUUTI:** Realtime monitoring of aerosol synthesis produced nanoparticles  
Tampere University of Technology  
Master of Science Thesis, IX + 53 pages  
June 2015  
Master's Degree Programme in Science and Engineering Technology  
Major: Advanced engineering physics  
Examiners: Prof. Jorma Keskinen ja Prof. Jyrki Mäkelä  
Keywords: aerosol, effective density, low pressure impactor, mobility analyser

Nanomaterials can be manufactured via gas phase by utilizing aerosol synthesis methods. During aerosol synthesis, it is vitally important to monitor the production process to achieve optimal quality material. Due to aerosol particles small size one must use aerosol instrumentation for monitoring. But commercially available instruments are expensive or they do not measure in real-time. If one also want's to monitor aerosol particles effective density, which gives information about the structure of aerosol particles, two different instruments are required to measure data from which one can calculate the effective density. In this thesis, DENSMO monitoring instrument is presented as a solution to this problem.

The working principle of DENSMO is based on SMPS-ELPI density fitting procedure, in which the simultaneous measurement of mobility and aerodynamic diameters is used to produce a value for effective density. As an instrument DENSMO is a simplified version of a modified mobility ELPI, in which the upper impactor stages have been replaced with a mobility analyser. The mobility diameter in DENSMO is also measured with a mobility analyser and the aerodynamic diameter with a low pressure impactor. Aerosol particle detection is based on the electrical measurement of the charge carried by said particles. The charge is applied to the aerosol particles with a miniature corona charger.

DENSMO's operation was tested with five different material aerosol particles. Two of these were liquid and three solid in room temperature. The liquid aerosol particles were made from dioctyl sebacate and sulfuric acid, and the solid ones from sodium chloride, titanium oxide and silver. With the use of these materials, a density range from  $\sim 1 - 10 \text{ g/cm}^3$  and mobility diameter range from 20 to 200 nm was investigated. Based on the comparison to references, DENSMO's accuracy as a monitoring device was measured to be 10 % for mobility diameter, 27 % for aerodynamic diameter, 29 % for effective density and 36 % for total number concentration.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriossa EU:n Buonapart-E hankkeen (Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 280765) puitteissa loppuvuoden 2014 ja alkuvuoden 2015 aikana.

Suuret kiitokset professori Jorma Keskiselle ja professori Jyrki Mäkelälle opettavaisesta ja mielenkiintoisesta työpaikasta aerosolifysiikan laboratoriossa, sekä tätä työtä koskevista kommentteista ja sen tarkastamisesta. Kiitokset Juha Harralle kaikista käytännön opeista, joita olen saanut viimeisen parin vuoden aikana ja Anssi Arffmannille avusta tämän työn yhteydessä kohtaamieni ongelmien ratkaisemisessa. Antti Rostedt ja Veli-Pekka Plymiä haluan kiittää DENSMO:sta, joka ei fyysisesti olisi olemassa ilman heitä, sekä Joni Kalliokoskea perehdytyksestä virtaussimuloinnin ihmeelliseen maailmaan. Lisäksi kiitokset koko aerosolilaboratorion väelle parhaasta työympäristöstä, jota kukaan voisi kuvitella.

Sannia haluan kiittää loputtomasta kärsivällisyydestä ja suomen kielioppisääntöjen paremmasta taitamisesta sekä perhettäni tuesta ja kannustuksesta valitsemallani polulla.

Tampereella 03. kesäkuuta 2015

Paxton Juuti

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Teoria . . . . .	4
2.1 Aerosolien ominaisuuksia . . . . .	4
2.1.1 Vapaa matka . . . . .	4
2.1.2 Dimensiottomat luvut ja liukukorjauskerroin . . . . .	5
2.1.3 Aerosolihiukkaset kaasuvirtauksessa . . . . .	6
2.1.4 Mekaaninen ja sähköinen liikkuvuus . . . . .	7
2.1.5 Diffuusio . . . . .	8
2.1.6 Terminaalinen asettumisnopeus . . . . .	8
2.2 Hiukkasjakaumat . . . . .	9
2.2.1 Log-normaali jakauma . . . . .	9
2.2.2 Jakaumien momentit . . . . .	10
2.3 Aerosolihiukkasten varautuminen . . . . .	12
2.4 Aerosolihiukkasten tiheys . . . . .	12
3. DENSMO-monitorointilaitte . . . . .	15
3.1 Pieniskoronavaraaja . . . . .	15
3.2 Liikkuvuusanalysointilaitte . . . . .	17
3.3 Alipaineimpaktori ja suodatinaste . . . . .	18
3.4 Muut laitteen osat . . . . .	20
4. Mittausjärjestelyt . . . . .	21
4.1 Kalibrointilaitteisto . . . . .	21
4.2 Synteesilaitteistot . . . . .	22
4.2.1 Hopean generointi . . . . .	22
4.2.2 Titanian generointi . . . . .	23
4.2.3 Natriumkloridin generointi . . . . .	23
4.2.4 Dioktyylisebakaanin ja rikkihapon generointi . . . . .	24
4.3 Referenssilaitteisto . . . . .	25
5. Kalibrointi ja laitesimulointi . . . . .	26

5.1	Kalibroitikäyrät . . . . .	26
5.1.1	Pienoiskoronavaraajan kalibointi . . . . .	26
5.1.2	Liikkuvuusanalysointin kalibointi . . . . .	27
5.1.3	Alipaineimpaktorin kalibointi . . . . .	29
5.2	Kohinan aiheuttaman virheen arviointi . . . . .	31
5.3	Käyttöalueiden optimointi . . . . .	34
5.4	Liikkuvuusanalysointin mallintaminen . . . . .	36
6.	Mittaustulokset ja analyysi . . . . .	39
6.1	Liikkuvuuskoon mittaus . . . . .	39
6.2	Aerodynaamisen koon mittaus . . . . .	40
6.3	Efekttiivisen tiheyden mittaus . . . . .	41
6.4	Lukumääräpitoisuuden mittaus . . . . .	43
6.5	Reaaliaikaisia mittauksia . . . . .	44
7.	Yhteenveto . . . . .	47
	Lähteet . . . . .	50

## LYHENTEET JA SYMBOLIT

### Lyhenteet

APM	Aerosolihiukkasmassa-analysointilaitte (engl. Aerosol Particle Mass analyser)
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CMD	Lukumäärämediaani (engl. Count Mean Diameter)
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte (engl. Differential Mobility Analyser)
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
Ex	Poisto (engl. Exhaust)
FCE	Faraday-ilmaisim (engl. Faraday Cup Electrometer)
GSD	Geometrinen keskihajonta ( $\sigma_g$ , engl. Geometric Standard Deviation)
LFS	Nesteliekkiruisku (engl. Liquid Flame Spray)
MMD	Massamediaani (engl. Mass Median Diameter)
SCAR	Kerran varattuja hiukkasia tuottava aerosolireferenssi (engl. Single Charged Aerosol Reference)
SMPS	Skannaava liikkuvuusokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)

### Kirjaintunnukset

$\gamma$	Adiabaattivakio
$\eta$	Keräystehokkuus
$\eta(d_a)$	Alipaineimpaktorin keräystehokkuus
$\eta(d_b)$	Liikkuvuusanalysointilaitteen keräystehokkuus
$\Lambda$	Sähköisten häviöiden soviteparametri
$\lambda$	Kaasumolekyylien vapaa matka
$\lambda_0$	Referenssi vapaa matka
$\mu$	Kaasun dynaaminen viskositeetti
$\mu_r$	Referenssikaasun dynaaminen viskositeetti
$\rho$	Tiheys
$\rho_0$	Veden tiheys 1 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{bulk}$	Bulkkitiheys
$\rho_{eff}$	Efekttiivinen tiheys
$\rho'_{eff}$	Simuloitu efekttiivinen tiheys
$\rho_g$	Kaasun tiheys
$\sigma_g$	Geometrinen keskihajonta (GSD)

$\tau$	Relaksaatioaika
$\chi$	Muototekijä
$A$	Alipaineimpaktorin suuttimen poikkipinta-ala
$B$	Mekaaninen liikkuvuus
$C_c$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$C_D$	Kitkakerroin
$D$	Diffuusiokerroin
$D_f$	Fraktaalidimensio
$D_{fm}$	Massa-liikkuvuuseksponentti
$d_{50}$	Alipaineimpaktorin katkaisukoko
$d_A$	Hatch-Coathe muunnosyhtälöstä saatava halkaisija
$d_a$	Aerosolihiukkasen aerodynaaminen koko
$d'_a$	Simuloitu aerosolihiukkasen aerodynaaminen koko
$d_b$	Aerosolihiukkasen liikkuvuuskoko
$d'_b$	Simuloitu aerosolihiukkasen liikkuvuuskoko
$d_c$	Esteen karakteristinen mitta
$d_e$	Aerosolihiukkasen tilavuusekvivalenttihalkaisija
$d_g$	Kaasumolekyylin halkaisija
$d_m$	Keskimääräisen massan halkaisija
$d_p$	Aerosolihiukkasen halkaisija (engl. Particle diameter)
$d_s$	Keskimääräisen pinta-alan halkaisija
$dn/dx$	Pitoisuusgradientti
$e$	Alkeisvaraus, $1,0622 \cdot 10^{-19} C$
$F_D$	Stokesin kitkavoima
$F_E$	Sähkökentän aerosolihiukkaseen kohdistama voima
$g$	Putoamiskiihtyvyys $9,81 \text{ m/s}^2$
$I_1$	Liikkuvuusanalysointorin keräyselektrodilta mitattu virta
$I_2$	Alipaineimpaktorin keräyslevyltä mitattu virta
$I_3$	Suodatinasteelta mitattu virta
$I_i$	Elektrometrin $i$ :nnes kanava
$I_{tot}$	Kokonaisvirta
$J$	Hiukkasvuo
$Kn$	Knudsenin luku
$k_B$	Boltzmannin vakio
$\dot{m}$	Massavirta
$N$	Hiukkasten lukumääräpitoisuus
$n$	Hiukkasten lukumäärä
$n_{ave}$	Aerosolihiukkasten keskimääräinen varausluku
$n_c$	Aerosolihiukkasen varausluku



$P$	Paine
$P_c$	Varaajan läpäisy
$P_0$	Referenssipaine
$P_1$	Alipaineimpaktorin yläpaine
$P_2$	Suodatinasteen yläpaine
$p$	Jakauman momentti
$P_n$	Varaajan varaustehokkuus
$R$	Yleinen kaasuvakio
$Re$	Reynoldsin luku
$S$	Sutherlandin vakio
$s$	Alipaineimpaktorin keräystehokkuuden jyrkkyyttä kuvaava termi
$s_d$	Aerosolihiukkasen pysähtymismatka
$Stk$	Stokesin luku
$Stk_{50}$	Alipaineimpaktorin katkaisua vastaava Stokesin luku
$T$	Lämpötila
$T_0$	Referenssilämpötila
$U$	Jännite
$V$	Kaasuvirtauksen jettinopeus
$V_0$	Kaasuvirtauksen nopeus
$V_{TS}$	Aerosolihiukkasen terminaalinopeus
$v$	Kaasuvirtauksen ja aerosolihiukkasen välinen nopeus
$Q$	Kaasun tilavuusvirtaus
$Z$	Sähköinen liikkuvuus

# 1. JOHDANTO

Aerosoli on kahden komponentin materiaalisuspensio. Muita suspensioita ovat esimerkiksi vaahdot, geelit ja kolloidit. Aerosolin ensimmäinen komponentti koostuu kaasusta ja toinen kiinteistä tai nestemäisistä hiukkasista. Kaasu pystyy kuljettamaan hiukkasia mukanaan, ellei niihin vaikuta jokin muu ulkopuolinen voima. Aerosolin ominaisuuksiin vaikuttavat sekä kaasun että sen mukana kulkevien hiukkasten ominaisuudet, esimerkiksi hiukkasten kykyyn pysyä kaasussa vaikuttaa niiden koko, joka on tyypillisesti aerosolin tapauksessa 1 nm ja 100  $\mu\text{m}$ :n välistä (Hinds, 1999). Tavanomaisista bulkkimateriaaleista poiketen materiaaliominaisuudet muuttuvat, kun yksittäisten hiukkasten kokoa pienennetään ja tämän katsotaan johtuvan pinta-alan ja tilavuuden suhteen muuttumisesta (Gurav et al., 1993). Se, että aerosolihiukkasten kokoa muuttamalla voidaan vaikuttaa niiden ominaisuuksiin lisää aerosolien käytön haluttavuutta materiaalien tuotantometodina. Aerosolihiukkaset kelluvat myös puhtaasti kaasuvirtauksessa tuottaen helpommin kontaminaatiovapaita materiaaleja. Tämä myös osaltaan vaikuttaa aerosolisynteesimenetelmien haluttavuuteen materiaalien tuotannossa. Nanokokoisissa rakenteissa on myös paljon enemmän aktiivista pinta-alaa, joka vähentää tarvittavan kokonaismateriaalin määrää.

Kuten muidenkin materiaalien, myös aerosolihiukkasten tuottamisen yhteydessä on optimaalisen lopputuloksen saamiseksi suoritettava laadunvalvontaa jo tuotantoprosessin aikana. Reaaliaikaisen monitoroinnin avulla voidaan saada tietoa muuttuneista olosuhteista tuotantoprosessin alkaessa ja sen aikana, jonka ansiosta voidaan prosessiparametreja muuttamalla korjata tilanne ennen kuin pilataan suuri määrä jo valmistettua materiaalia tai vain tuotetaan siitä ei-halutunlaista. Makroskooppisten kappaleiden reaaliaikaiseen valvontaan voidaan käyttää monia tavanomaisia menetelmiä silmämääräisestä valvonnasta erilaisiin koneellisiin menetelmiin, mutta aerosolihiukkasten pienten koon takia niiden valvontaan on käytettävä aerosolimitalaitteita tai elektronimikroskopioita. Näistä kahdesta vaihtoedosta reaaliaikaiseen valvontaan soveltuvat vain aerosolimitalaitteet. Elektronimikroskopioita suoritetaan tyypillisesti näyte kerrallaan ja vaikka aerosolivirtaus saataisiinkin kulkemaan elektronimikroskoopin läpi, on sen avulla tutkittu materiaalitulavuus liian pieni nopean ja kokonaisvaltaisen kuvan muodostamiseksi aerosolista.

Yksi materiaalien perusominaisuuksista on sen bulkkitiheys, joka kuvastaa massan ja tilavuuden suhdetta. Aerosolin efektiivinen tiheys puolestaan pitää sisällään myös tietoa aerosolihiukkasten muodosta ja koostumuksesta. Reaaliaikaisen monitoroinnin kannalta efektiivinen tiheys on tärkeä aerosolin ominaisuus, sillä sen poikkeama bulkkitiheydestä kertoo monista aerosolihiukkasten morfologiaan vaikuttavien tekijöiden läsnäolosta. Bulkkitiheyttä vastaavalla efektiivisen tiheyden arvolla aerosolihiukkaset ovat täysin pyöreitä ja koostuvat vain yhdestä materiaalista. Aerosolihiukkasten morfologiaan ja koostumukseen vaikuttavat prosessit, jotka voidaan havaita efektiivisen tiheyden arvon muutoksena, ovat kemiallisia ja fysikaalisia, kuten hapettuminen ja muut materiaalia muokkaavat reaktiot, sekä agglomeroituminen ja frakmentoituminen.

Nykyiset kaupalliset aerosolimittalaitteet ovat kykenevät mittaamaan monia eri ominaisuuksia aerosolihiukkasista, kuten niiden kokoa (SMPS (Wang ja Flagan, 1990), EEPS (Johnson et al., 2004), ELPI (Keskinen et al., 1992)), massaa (APM (Ehara et al., 1996)) ja lukumäärää (CPC (Aitken, 1888)). Efektiivisen tiheyden mittaamiseen ei ole vain yhtä aerosolimittalaitetta, vaan sen tuottamiseksi tarvitaan kahdesta eri laitteesta saatavat mitatut ominaisuuden arvot. Tällaisia laitekombinaatioita ovat esimerkiksi SMPS ja ELPI, SMPS ja APM, sekä EEPS ja ELPI. Tällaisten laitteiden sijoittaminen monelle tuotantolinjalle tulee kuitenkin nopeasti hyvin kalliiksi, ja erityisesti silloin, kun halutaan saada tietoa aerosolihiukkasten efektiivisestä tiheydestä on käytettävä useampaa kuin yhtä aerosolimittalaitetta jokaisella tuotantolinjalla. Reaaliaikaisen monitorointitiedon saamiseksi on myös valittava sellaiset laitteet, jotka eivät tuota mittaustulostaan keskiarvoistamalla tai skannaamalla mitta-alueensa yli. Tämän työn tarkoituksena on esitellä laite, joka vastaa tähän ongelmaan.

Tässä työssä tutustutaan aerosolihiukkasten morfologiaan vaikuttaviin tekijöihin ja teoriaan hiukkasten karakterisoinnin takana. Teorian käsittely aloitetaan aerosolifysiikan perusteista, kattaen aerosolin kaasu sekä sen sisältämät hiukkaset yksittäisinä kappaleina ja lukumäärästatistisena jakaumana. Tarkoituksena on pohjustaa aerosolihiukkasten efektiivisen tiheyden ja reaaliaikaisen monitoroinnin taustalla olevia lainalaisuuksia. Näiden tietojen avustamana voidaan esitellä vaihtoehtoinen reaaliaikainen monitorointilaitte aerosolisynteesin tuottamien nanohiukkasten monitorointiin niiden tuotannon aikana.

Tämä monitorointilaitte on DENSMO (Density monitor). Sen toiminta perustuu teoriaosiossa käsiteltyihin lainalaisuuksiin ja sitä voidaan myös mallintaa niiden avulla. DENSMO:sta käydään läpi sen rakenne ja yksittäisten osien merkitys monitorointilaitteen toiminnan kannalta, joiden toimintaa mallinnetaan kohinan siedon testaamiseksi ja optimaalisten käyttöalueiden rajaamiseksi. Laitteen sisältämää

liikkuvuusanalysointia myös mallinnetaan sen sähkökentän ja kaasun virtauskentän osilta. Tämän mallinnuksen avulla pyritään tarkistamaan laitteen ideaalinen toiminta, sekä paikantamaan se alue liikkuvuusanalysointilaitteesta, jossa sähköiset häviöt tapahtuvat. Kokonaisuudessaan laite kalibroidaan aerosolimenetelmiä hyödyntäen SCAR:lla (Yli-Ojanperä et al., 2010) tuotetun testiaerosolin avulla. Kalibroidun laitteen testaamiseksi syntetisoitujen aerosolien tuottamiseen käytetyt laitteistot sekä vertailutulosten mittaamiseen käytetyt laitteistot esitellään mittausjärjestelyt osiossa luvussa 4.

Työn loppupuolella luvussa 6 DENSMO:lla saatuja mittaustuloksia verrataan valittujen referenssilaitteiden avulla mitattuihin tuloksiin. Tuotetuista aerosoleista mitataan niiden liikkuvuuskokoa, aerodynaamista kokoa, efektiivistä tiheyttä ja kokonaislukumääräpitoisuutta. Tulosten esittelyn jälkeen työssä pohditaan DENSMO:n suorituskykyä referenssilaitteisiin verrattuna ja sen toimivuutta reaaliaikaisena monitorointilaitteena.

## 2. TEORIA

### 2.1 Aerosolien ominaisuuksia

#### 2.1.1 Vapaa matka

Makroskooppisesti tarkasteltuna kaasut, kuten ilma tai puhdas typpi, ovat jatku-  
moaineita. Tämä tarkoittaa sitä, että niiden yksittäisten rakenneosasten (atomien  
ja molekyylien) vaikutusta ei tarvitse ottaa huomioon siinä liikkuvia kappaleita  
tarkasteltaessa. Yksittäistä kaasumolekyyliä tutkittaessa on taas selvää, että muiden  
molekyylien vaikutus siihen on otettava huomioon. Aerosolihiukkaset sijaitsevat  
näillä molemmilla alueilla sekä niiden välissä olevalla transitioalueella, jossa yk-  
sittäisten kaasumolekyylien vaikutus kasvaa aerosolihiukkasen koon pienentyessä.  
Yksi tapa tarkastella kaasumolekyylien vaikutusta aerosolihiukkasiin on tutkia kaa-  
sumolekyylien välisiä matkoja. Kaasumolekyylit ovat alituisessa liikkeessä, joten  
niiden välisten matkojen sijaan käytetään matkaa, jonka kaasumolekyyli ehtii kulkea  
ennen kuin se törmää toiseen kaasumolekyyliin. Tätä kutsutaan vapaaksi matkaksi  
 $\lambda$ , joka voidaan laskea termodynamiikan avulla seuraavasti

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P \pi d_g^2}, \quad (2.1)$$

jossa  $k_B$  on Boltzmannin vakio,  $T$  lämpötila,  $P$  kaasun paine ja  $d_g$  kaasumolekyylin  
törmäyshalkaisija (CRC, 2009). Vapaamatka voidaan laskea myös semiempiirisestä  
kaavasta

$$\lambda = \lambda_0 \left( \frac{T}{T_0} \right) \left( \frac{p_0}{p} \right) \left( \frac{1 + S/T_0}{1 + S/T} \right), \quad (2.2)$$

jossa  $\lambda_0$ ,  $T_0$  ja  $p_0$  ovat referenssivapaamatka, lämpötila ja paine vastaavasti tietylle  
kaasulle ja  $S$  on Sutherlandin vakio. Ilmalle nämä vakioiden arvot ovat  $\lambda_0 = 66,4$  nm,  
 $T_0 = 293,15$  K,  $p_0 = 101$  kPa ja  $S = 110,4$  K, referenssin ollessa huoneenlämpötilassa  
ja paineessa (Baron ja Willeke, 2011).

### 2.1.2 Dimensiottomat luvut ja liukukorjauskerroin

Kaasumolekyylien vapaamatkan ja niiden välissä kulkevan aerosolihiukkasen halkaisijan suhde kuvaa sitä, miten kaasu vaikuttaa aerosolihiukkasen liikkeeseen. Se kertoo myös miten aerosolihiukkanen kokee kaasumolekyylien törmäykset. Tämä suhde on dimensioton Knudsenin luku  $Kn$ , joka voidaan laskea kaavasta

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p}, \quad (2.3)$$

jossa  $d_p$  on aerosolihiukkasen halkaisija. Knudsenin luvun avulla voidaan määritellä kolme selvää aluetta kuvaamaan, miten aerosolihiukkaset kokevat ympäröivän kaasun. Jatkumoalueeksi kutsutaan tilannetta, jossa aerosolihiukkanen on jatkuvasti kaasumolekyylien törmäilyjen alaisena. Tämä vaatii sen, että aerosolihiukkasen halkaisija on paljon kaasumolekyylien vapaamatkaa suurempi, joten  $Kn \ll 1$ . Vapaaksi molekyylialueeksi puolestaan kutsutaan tilannetta, jossa aerosolihiukkasen halkaisija on lähellä ympäröivien kaasumolekyylien kokoa, jonka seurauksena se törmäilee niihin yksitellen ja  $Kn \gg 1$ . Näiden alueiden välissä on kuvaavasti transitioalue, jossa kaasumolekyylien törmäily ei tapahdu jatkuvasti eikä yksitellen ja  $\sim 1 < Kn < \sim 50$ . (Hinds, 1999; Otto et al., 1999)

Aerosolihiukkasen ollessa vapaa molekyyl- ja transitioalueella pääsee se ns. liukumaan kaasumolekyylien välistä, joka pienentää kaasun aerosolihiukkaseen kohdistavaa voimaa. Tämän korjaamiseen käytetään Cunninghamin liukukorjauskerrointa  $C_c$ , jonka arvo voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$C_c = 1 + Kn[1,17 + 0,525 \cdot \exp(-0,195 \cdot Kn)]. \quad (2.4)$$

Aerosolihiukkasten ollessa alle 100 nm kokoisia on korjauskertoimen vaikutus huomattavaa ja sen käyttöä edellytetään oikeiden tulosten saamiseksi. (Hinds, 1999)

Aerosolihiukkasen liikkuessa kaasun läpi siihen kohdistuu voima, joka aiheutuu kaasun sisäisestä kitkasta sen eri kerrosten välillä. Kaasun kitkaominaisuuksia kuvaa sen dynaaminen viskositeetti  $\mu$ , jonka kasvaessa kaasu pystyy paremmin vastustamaan muodonmuutosta, kun siihen kohdistetaan voima.

$$\mu = \mu_r \left( \frac{T_0 + S}{T + S} \right) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (2.5)$$

jossa  $\mu_r = 18,203 \cdot 10^{-6}$  Pa s, (Baron ja Willeke, 2011)

Kaasun ja aerosolihiukkasen väliseen vuorovaikutukseen liittyy toinenkin dimensioton suure, Reynoldsin luku  $Re$ , joka saadaan inertiaali- ja viskoosienvoimien suhteesta kaavalla

$$Re = \frac{\rho_g v d_p}{\mu}, \quad (2.6)$$

jossa  $\rho_g$  on kaasun tiheys ja  $v$  on kaasuvirtauksen ja nanohiukkasen välinen nopeus. Reynoldsin luku kuvaa kaasuvirtauksen laatua aerosolihiukkasen ympärillä, eli onko se laminaarista vai turbulenttia, joka vaikuttaa kaasuvirtauksen kykyyn kohdistaa voimaa aerosolihiukkaseen. Kaasuvirtaus aerosolihiukkasen ympärillä on laminaarista, kun  $Re < 1$  ja muuttuu turbulentiksi luvun kasvaessa. Kaasuvirtauksen turbulenssua sitä ympäröivässä kanavassa kuvataan myös Reynoldsin luvulla, jota ei pidä sotkea tähän aerosolihiukkasen ja kaasuvirtauksen väliseen Reynoldsin lukuun. (Hinds, 1999)

### 2.1.3 Aerosolihiukkaset kaasuvirtauksessa

Reynoldsin luvun ollessa pieni, ja kaasuvirtauksen ollessa laminaarista, on aerosolihiukkasen inertiaalisten voimien vaikutus olematon sen liikkeeseen suhteessa kaasun viskooseihin voimiin. Tällöin sanotaan aerosolihiukkasen olevan Stokesin alueella ja kaasuvirtauksen aerosolihiukkaseen kohdistama kitkavoima  $F_D$  saadaan Stokesin laista

$$F_D = 3\pi\mu v d_p, \quad (2.7)$$

joka on käytettävissä kun  $Re < 1,0$ , muuten sitä on korjattava kitkakertoimella  $C_D$ , joka saadaan kaavasta

$$C_D = \frac{24}{Re}. \quad (2.8)$$

Mahdollisen kitkakertoimella korjaamisen lisäksi alle 100 nm aerosolihiukkasia käsiteltäessä on kitkavoimaa korjattava myös liukukorjauskertoimella, koska vastoin Stokesin lain lähtöoletusta kaasumolekyylien nopeus ei ole nolla aerosolihiukkasen pinnalla, jolloin kitkavoimaksi saadaan

$$F_D = \frac{3\pi\mu v d_p}{C_c}. \quad (2.9)$$

Kaasuvirtauksen kaareutuessa aerosolihiukkaset pyrkivät jatkamaan suoraviivaista matkaansa, jolloin ne poikkeavat virtaviivoista kunnes kaasun viskoosit voimat ohjaavat nanohiukkasen liikkeen takaisin kaasuvirtauksen suuntaiseksi. Sitä kuinka hyvin aerosolihiukkanen pystyy seuraamaan kaasuvirtauksen virtaviivoja kuvaa

Stokesin luku  $Stk$ , joka voidaan laskea kaavasta

$$Stk = \frac{s_d}{d_c} = \frac{\tau V_0}{d_c}, \quad (2.10)$$

jossa  $s_d$  on aerosolihiukkasen pysähtymismatka,  $d_c$  esteen karakteristinen mitta,  $\tau$  aerosolihiukkasen relaksaatioaika ja  $V_0$  on häiritsemättömän kaasuvirtauksen nopeus. Mitä lähempänä nollaa Stokesin luku on, sitä täydellisemmin aerosolihiukkasen seuraa kaasuvirtauksen virtaviivoja. Yhdessä Stokesin ja Reynoldsin lukujen avulla voidaan määrittää aerosolihiukkasen ja sitä ympäröivän kaasun käyttäytyminen esteen lähellä. (Hinds, 1999).

### 2.1.4 Mekaaninen ja sähköinen liikkuvuus

Aerosolihiukkasen liikkeen ylläpitämiseksi tarvitaan voima, jonka suuruus määräytyy nopeudesta sekä aerosolihiukkasen ja väliaineen ominaisuuksista. Aerosolihiukkaselle on hyödyllistä määrittää mekaaninen liikkuvuus  $B$ , joka kuvaa tarvittavan voiman suuruutta aerosolihiukkasen nopeuden ylläpitämiseksi

$$B = \frac{v}{F_D} = \frac{C_c}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.11)$$

Sähkökenttä puolestaan aiheuttaa positiivisesti varattuun aerosolihiukkaseen voiman  $F_E$  sähkökentän potentiaalın negatiivisen gradientin suuntaan, jonka suuruus saadaan kaavasta

$$F_E = n_c e E, \quad (2.12)$$

jossa  $n_c$  on aerosolihiukkasen varausluku,  $e$  on alkeisvaraus ja  $E$  on sähkökentän voimakkuus. Huomattavaa tässä voimassa on se, ettei se ole riippuvainen aerosolihiukkasen koosta. Kuten edellä, tätä voimaa voidaan käyttää määrittämään aerosolihiukkaselle sähköinen liikkuvuus  $Z$

$$Z = \frac{v}{E} = \frac{n_c e C_c}{3\pi\mu d_b}, \quad (2.13)$$

jossa  $d_b$  on liikkuvuuskoko. Sähköinen ja mekaaninen liikkuvuus voidaan yhdistää edelleen kaavalla (Hinds, 1999)

$$Z = neB. \quad (2.14)$$



### 2.1.5 Diffuusio

Virtauksen aiheuttamien voimien sekä sähköisten voimien lisäksi aerosolihiukkaset voivat liikkua diffuusion avulla, joka seuraa ympäröivän kaasun törmäilystä johtuvasta Brownin liikkeestä, jossa nanohiukkaset näyttävät liikkuvan täysin satunnaisesti. Fickin 1. lain avulla voidaan laskea aerosolihiukkasten vuo  $J$  pinnan läpi alenevan pitoisuusgradientin suuntaan, kun liike aiheutuu yksin Brownin liikkeestä.

$$J = -D \frac{dn}{dx}, \quad (2.15)$$

jossa  $D$  on diffuusiokerroin ja  $dn/dx$  on pitoisuusgradientti suuntaan  $x$ . Diffuusiokerroin voidaan laskea Stokes-Einstein yhtälöstä

$$D = \frac{k_B T C_c}{3\pi\mu d_p} = k_B T B. \quad (2.16)$$

Diffuusion vaikutus aerosolihiukkasten liikkeeseen on sitä suurempi, mitä pienemmistä aerosolihiukkasista on kyse (Hinds, 1999).

### 2.1.6 Terminaalinen asettumisnopeus

Aerosolihiukkaselle saadaan aikaiseksi tasainen liike, kun siihen kohdistuva nettovoima on nolla. Tällainen tilanne saadaan aikaan, kun aerosolihiukkanen on putoavassa liikkeessä ja maan vetovoima on yhtä suuri kuin kaasun aerosolihiukkaseen kohdistama kitkavoima. Tällöin aerosolihiukkanen liikkuu terminaalinopeudellaan  $V_{TS}$ . Sama terminaalinopeus voidaan määritellä eri tiheys-morfologia parin omaaville aerosolihiukkasille. Aerodynaamisen koon määritelmän mukaisesti päädytään kahden seuraavaan yhtälöön,

$$V_{TS} = \frac{\rho_p d_e^2 g C_c}{18\mu\chi} = \frac{\rho_0 d_a^2 g C_c}{18\mu}, \quad (2.17)$$

jossa  $\rho_p$  on hiukkasen tiheys,  $\rho_0$  on veden tiheys ( $1 \text{ g/cm}^3$ ),  $d_e$  on hiukkasen tilavuusekvivalentti halkaisija,  $d_a$  on aerodynaaminen halkaisija,  $\chi$  on hiukkasen dynaaminen muototekijä ja  $g$  on putouskiihtyvyyys. Dynaaminen muototekijä on korjauskerroin Stokesin lain voimaan, joka ottaa huomioon aerosolihiukkasen ei-pallomaisesta muodosta johtuvan poikkeaman sen suuruuteen. Tällaisen epäsäännöllisen hiukkasen todellinen halkaisija on vaikea määritellä, mutta tilavuusekvivalentti halkaisija ei

ole. Tilavuusekvivalentti halkaisija saadaan pallosta, jolla on sama tilavuus kuin epäsäännöllisellä aerosolihiukkasella. (Hinds, 1999; Seinfeld ja Pandis, 2006)

## 2.2 Hiukkasjakaumat

Yksittäisiä aerosolihiukkasia käsiteltäessä voidaan käyttää vain yhtä halkaisijan arvoa laskettaessa sille ominaisuuksia. Aerosoleja käsiteltäessä puolestaan sen sisältämiä hiukkasia voi olla lukumäärällisesti kymmenistä hiukasta aina miljardeihin kuutiosenttimetrissä. On tiettyjä erikoistilanteita, joissa voidaan katsoa tämän lukumääräpopulaation omaavan lähes saman suuruisen halkaisijan ja tällöin sitä kutsutaan monodisperssiksi lukumääräkokojakaumaksi. Useammin kuitenkin aerosolihiukkasilla on toisistaan eroavat halkaisijat, jolloin muodostuu leveämpi lukumääräkokojakauma, jonka ääripäät voivat erota muutamia kertaluokkia toisistaan. Tällaista lukumääräkokojakaumaa kutsutaan polydispersiksi. (Hinds, 1999)

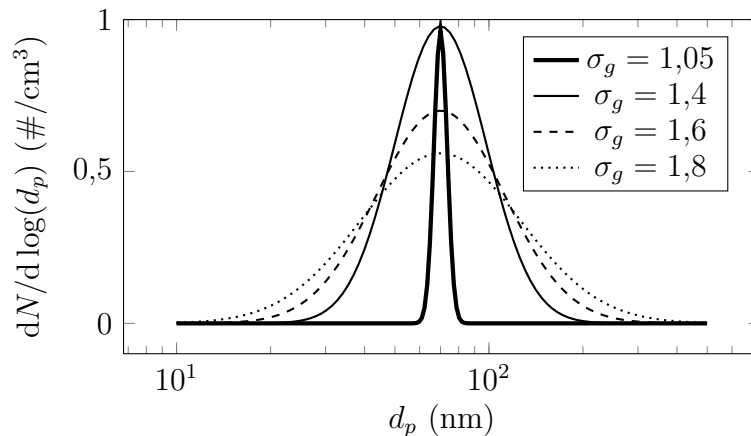
### 2.2.1 Log-normaali jakauma

Aerosolihiukkasjakaumilla on taipumus muodostaa moodinsa suhteen epäsymmetrisiä log-normaaleja kokojakaumia, joissa jakauman isoja hiukkasia kuvaava oikea laita jatkuu lineaarisella asteikolla vasenta laitaa kauemmaksi. Jakauman muoto korjataan symmetriseksi logaritmisella hiukkaskokoakselilla, jolle on havaittu hyvä käytännön vastaavuus mitattuihin aerosolikokojakaumiin, ja jolle on olemassa hyödyllisiä tunnuslukuja helpottamaan sen käyttöä. Log-normaali hiukkaskokojakauma saadaan generoitua seuraavalla lausekkeella

$$\frac{dN}{d \log(d_p)} = \frac{n}{\sqrt{2\pi} \log(\text{GSD})} \exp\left(-\frac{(\log(d_p) - \log(\text{CMD}))^2}{2 \log(\text{GSD})^2}\right), \quad (2.18)$$

jossa  $dN/d \log(d_p)$  on hiukkasten lukumäärä tietyssä hiukkaskokosektiossa,  $n$  on hiukkaskokojakauman lukumääräpitoisuus, GSD on geometrinen keskihajonta, jolle voidaan käyttää myös  $\sigma_g$ , ja CMD on hiukkaskokojakauman lukumäärämediaani, joka on log-normaalille jakaumalla sama kuin normaalien jakauma geometrinen keskihalkaisija. Käytettävyyden kannalta huomattavaa on, että tällaisen jakauman voi määrittää yksiselitteisesti vain kolmella parametrilla;  $n$ , CMD ja GSD. (Heitzenberg, 1994)

Kuvassa 2.1 on esimerkkejä log-normaaleista hiukkaskokojakaumista, joissa kaikissa CMD on 70 nm. Sillä havainnollistetaan polydisperssien ja monodisperssin jakauman



**Kuva 2.1** Geometrisen keskihajonnan vaikutus log-normaaliin lukumääräjakaumaan. Lukumääräjakaumat, joiden GSD on 1,05 ja 1,4, on normeerattu saman korkuisiksi ja lukumääräjakaumissa, joiden GSD on 1,4; 1,6 ja 1,8, on sama lukumääräpitoisuus.

eroja, sekä kuinka keskihajonta vaikuttaa sen muotoon (Chen ja Chein, 2006; Rosati et al., 2003). Keskihajonta kertoo kuinka laajalle hiukkaskokoalueelle lukumääräkokojakauma on levittäytynyt ja sen arvon avulla voidaan laskea rajat ( $\text{CMD}/\sigma_g^2 - \text{CMD} \cdot \sigma_g^2$ ), joiden sisällä on 95% hiukkasista. Tästä voidaan myös nähdä, että GSD on oltava suurempi kuin 1.

### 2.2.2 Jakaumien momentit

Hiukkaskokojakauma esitetään yleensä lukumääräjakaumana, jossa jakauma kuvaa lukumäärän jakautumista eri hiukkaskoille. Koska aerosolihiukkaset ovat kolmiulotteisia kappaleita, on tarpeellista pystyä muuttamaan lukumääräjakaumat, joissa lukumäärä on aerosolihiukkasen halkaisijan ensimmäisen potenssin funktio ( $d_p^1$ ), esimerkiksi pinta-alan ( $d_p^2$ ), massan ( $d_p^3$ ) tai muun aerosolihiukkasen ominaisuuden funktioksi. Log-normaalin hiukkaskokojakauman käytettävyyden säilyttämiseksi on järkevää muuttaa CMD, jonka molemmilla puolilla on sama lukumäärä nanohiukkasia, muuksi mediaaniksi tai keskiarvokooksi. Tämän muunnoksen voi tehdä Hatch-Coathe muunnosyhtälöä käyttäen

$$d_A = \text{CMD} \cdot \exp\left(\frac{p}{2} \ln^2(\text{GSD})\right), \quad (2.19)$$

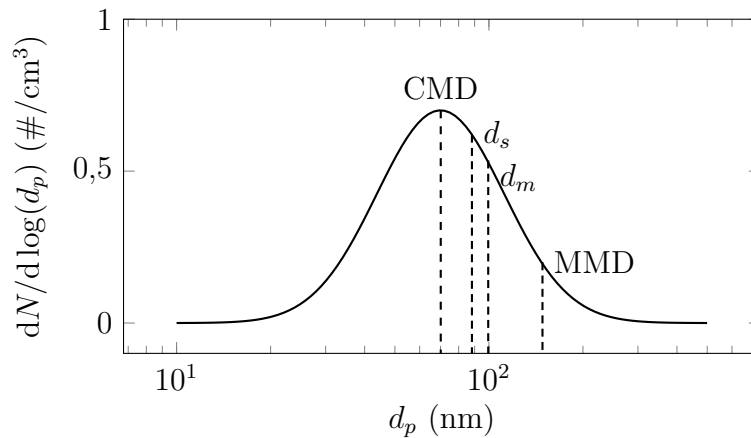
jossa  $d_A$  on haluttu halkaisija,  $p$  on halutun jakauman momentti, jonka arvoja on esitetty taulukossa 2.1 (Hatch ja Choate, 1929).

Kuvassa 2.2 on esitettyä esimerkijakaumalla, miten muut keskiarvokoot sijoit-

Kohde halkaisija	$d_A$	$p$
Lukumäärämediaani	CMD	0
Keskimääräisen pinta-alan halkaisija	$d_s$	2
Keskimääräisen massan halkaisija	$d_m$	3
Massamediaani	MMD	6

**Taulukko 2.1** Hatch-Coathe muunnosyhtälöön tarvittavan momentin arvoja ja niitä vastaavat keskimääräiset hiukkasten halkaisijat.

tuvat alkuperäiseen lukumäärämediaaniin nähden. Aerosolijakaumien mittaamisen



**Kuva 2.2** Keskimääräisten halkaisijoiden paikat esimerkki hiukkaskokojakaumassa.

kannalta on vielä yksi tärkeä muunnos alkuperäisestä hiukkaskokojakaumasta, jossa muutetaan hiukkasten lukumäärän, niiden kantamaksi virraksi. Muunnoksen potenssi ei kuitenkaan ole yksiselitteinen, vaan riippuu hiukkasten varaamistavasta ja on määritettävä tilannekohtaisesti.

Keskimääräisten hiukkaskokojen avulla voidaan helposti laskea hiukkaskokojakaumille niiden integraalisuureita, joita monet aerosolimittalaitteet ja menetelmät mittaavat. Yleisiä tällaisia suureita ja niiden mittaamiseen käytettäviä laitteita ja menetelmiä ovat esimerkiksi kokonaisvirta (FCE), pinta-ala (BET), lukumäärä (CPC) ja massa (suodatinkeräys). Näiden avulla saadaan mitattua myös hiukkaskoon funktiona, jos mittaus toistetaan kokovalituille hiukkasille kokonaisen hiukkaskokojakauman yli. On myös laitteita, jotka mittaavat suoraan hiukkaskoon funktiona valittua ominaisuutta, esimerkiksi lukumäärää (SMPS,EEPS), virtaa (ELPI) ja massaa (APM).

## 2.3 Aerosolihiukkasten varautuminen

Aerosolihiukkasille pitää saada sähköinen varaus, jotta niitä voidaan liikuttaa sähkökentällä tai mitata sähkövirtaan perustuvilla mittaussmenetelmillä. Varautumis- mekanismeja on muutamaa päätyyppiä: staattinen-, liekki-, kenttä- ja diffuusiovarautuminen. Staattinen varautuminen tapahtuu mekaanisen kontaktin ansiosta, jossa aerosolihiukkanen on kosketuksessa pinnan kanssa ja vaihtaa varauksia sen kanssa. Liekkivarautuminen tapahtuu korkeissa lämpötiloissa kaasun termisen ionisaation johdosta syntyneiden ionien avulla tai aerosolihiukkasesta termisesti irronneiden ionien tai elektronien ansiosta. Kenttävarautumisessa voimakas sähkökenttä ajaa kaasun vapaita ioneja kohti aerosolihiukkasia ja diffuusiovarautumisessa ilman ionit ajautuvat diffuusion saattamana aerosolihiukkasten pinnoille varaten ne. Ioneja voidaan puolestaan tuottaa radioaktiivisen säteilyn, UV-säteilyn, koronapurkauksen tai liekin avulla, joista koronapurkaus tuottaa unipolaarisen varausjakauman ja muut bipolaarisen varausjakauman. Sähköisen mittauksen kannalta on parempi varata aerosolihiukkaset vain toisella polarisaatiolla, jotta kokonaisvirta ei kumoutuisi vastakkaismerkkisten polarisaatioiden vuoksi tai sähkökentässä puolet aerosolihiukkasista liikkuisi eri suuntaan. Kohti tunnettua tilaa aerosolihiukkaset ajautuvat, kun kaasun ioneilla ei ole riittävästi nopeutta liikkua aerosolihiukkasen varauksesta aiheutuvaa sähkökenttää vastaan päästäkseen sen pinnalle. Se, minkä tasapainotilan aerosolihiukkanen saavuttaa, riippuu varausolosuhteista, mutta erityisesti aerosolihiukkasen pinta-alasta. (Hinds, 1999)

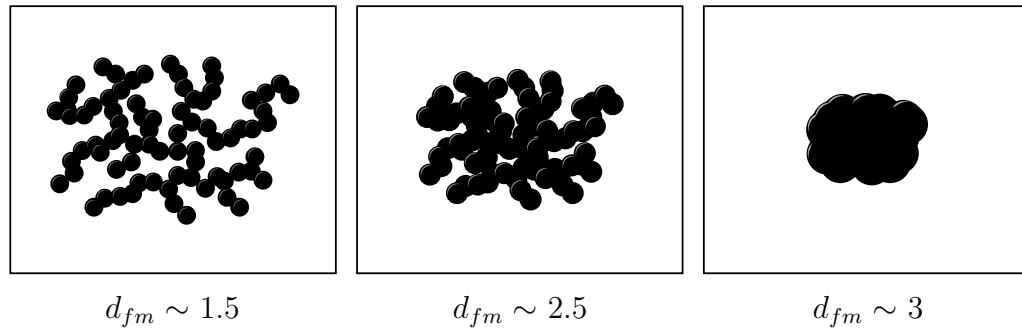
## 2.4 Aerosolihiukkasten tiheys

Aerosolihiukkasille määritetyn terminaalinopeuden kaavassa 2.17 käytettiin aerosolihiukkasen tiheyden ja halkaisijan valintaan kahta eri lähestymistapaa, joilla saadaan sama terminaalinopeus. Aerosolihiukkasen tilavuusekvivalentti halkaisija  $d_e$  on sama kuin sen sähköinen liikkuvuushalkaisija  $d_b$ , kun kyseessä on pallomainen hiukkanen tai jos sitä kompensoidaan dynaamisen muototekijän  $\chi$  avulla. Dynaaminen muototekijä voidaan yhdistää myös hiukkasen tiheyteen  $\rho_p$ , jolloin aerosolihiukkaselle voidaan ratkaista seuraava kaava

$$\rho_{eff} = \rho_0 \frac{C_c(d_a)d_a^2}{C_c(d_b)d_b^2}, \quad (2.20)$$

jossa  $\rho_{eff}$  on hiukkasen efektiivinen tiheys, joka pitää aerosolihiukkasten muodon vaikutuksen sisällään (Kelly ja McMurry, 1992; Ristimäki et al., 2002).

Aerosolihiukkasen efektiivinen tiheys voidaan määrittää myös hiukkaskokojakauman ja massapitoisuuden avulla, jolloin hyödynnetään tavanomaisen tiheyden määritelmää.



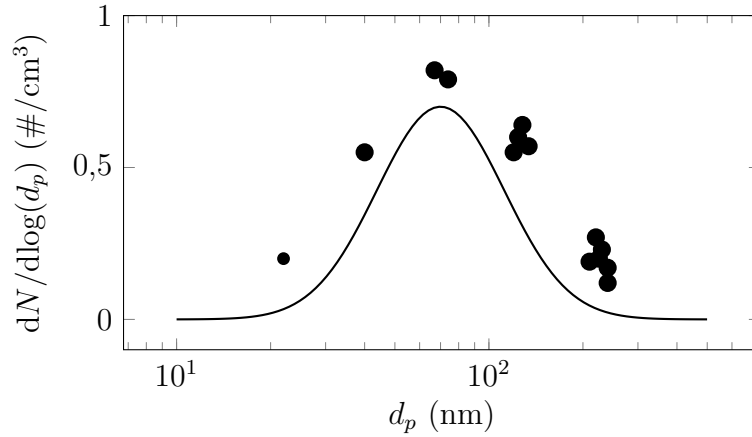
**Kuva 2.3** Hiukkasten massa-liikkuvuuseksponentin arvon havainnollistus esimerkkihiukkasilla. Kuvasarja kuvaa myös hiukkasen sintraantumista kohti pallomaista morfologiaa, jolloin massa-liikkuvuuseksponentti arvo kasvaa kohti 3:sta.

Pallomaisille ja nestemäisille aerosolihiukkasille puolestaan voidaan olettaa materiaalin bulkkitiheys, koska aerosolihiukkasen morfologialla ei silloin ole vaikutusta. Aerosolimenetelmistä poiketen nanohiukkasten efektiivinen tiheys voidaan määrittää myös mikroskopian avulla, jossa fraktaalien tapaisille hiukkaisille määritetään fraktaalidimensio (Brasil et al., 1999). Aerosolien tapauksessa fraktaalidimension sijasta käytetään massa-liikkuvuuseksponenttia. Massa-liikkuvuuseksponentti ja efektiivinen tiheys voidaan liittää toisiinsa seuraavan kaavan avulla

$$\rho_{eff} \propto d_b^{d_{fm}-3}, \quad (2.21)$$

jossa  $d_{fm}$  on massa-liikkuvuuseksponentti (Skillas et al., 1998; Skillas et al., 1999). Massa-liikkuvuuseksponentin ja hiukkasen morfologian suhdetta on havainnollistettu kuvassa 2.3, jossa on havainnollistus hiukkasen koalesoitumisesta yksittäisistä primäärihiukkasista koostuvasta agglomeraatista kohti pallomaista hiukkasta. Massa-liikkuvuuseksponentti voi saada arvoja väliltä 1-3, jossa 1 kuvastaa täysin yhdessä, 2 täysin kahdessa ja 3 täysin kolmessa ulottuvuudessa kasvavaa aerosolihiukkaspopulaatiota aerosolihiukkasten koon funktiona.

Fraktaalien tapaiset aerosolihiukkaset muodostuvat yksittäisistä primäärihiukkasista, jotka ovat syntyneet kondensoitumalla, nukleoitumalla tai kemiallisesti, joko kaasusta tai nesteestä. Nämä primäärihiukkaset muodostavat ryppäitä diffuusioliikkeen avulla ja koaguloitumalla muiden primäärihiukkasten tai niiden jo muodostamien ryppäiden kanssa. Tämän jälkeen, jos lämpötila on tarpeeksi korkea, voi agglomeraatti sulautua, jolloin sen morfologia alkaa tiivistyä kohti palloa. Nestemäisillä aerosolihiukkasilla tämä tapahtuu samaan aikaan koagulaation kanssa, jonka takia nestemäisillä hiukkasilla voidaan lähes aina olettaa olevan bulkkitiheys. Samankokoisista primäärihiukkasista muodostuneet kiinteät aerosolihiukkaset puolestaan omaavat



**Kuva 2.4** Havainnollistus primäärihiukkasista koagulaation vaikutuksesta muodostunut hiukkaskokojakauma, jossa mallihiukkaset kuvaamassa mahdollista morfologiaa kyseisen kokoiselle hiukkaselle.

tiheysprofiilin hiukkaslukumääräjakauman sisällä, koska jakauma sisältää primäärihiukkasia, pieniä hiukkasryppäitä ja isoja agglomeraatteja, jolloin jakauman sisällä efektiivisen tiheyden arvo laskee kohti isompia aerosolihiukkasten halkaisijoita kaavan 2.21 mukaisesti. Tätä on havainnollistettu kuvassa 2.4, jossa efektiivisen tiheyden arvo on vakio kahden ensimmäisen pallomaisen hiukkasen kohdalla, jonka jälkeen agglomeraatit alkavat kasvaa ja efektiivinen tiheys laskea.

### 3. DENSMO-MONITOROINTILAITE

DENSMO (Density monitor) on aerosolihiukkasten tuotannon monitorointiin suunniteltu laite, joka koostuu kolmesta pääosasta: pienoiskoronavaraajasta, liikkuvuus-analysointilaitteesta ja alipaineimpaktorista, sekä niitä tukevista komponenteista. Laitteen DENSMO perustuu aerosolihiukkasista sarjassa mitattaviin liikkuvuuskokoon ja aerodynaamiseen kokoon, joiden avulla efektiivinen tiheys voidaan määrittää, kuten SMPS ja ELPI laiteparilla (Ristimäki et al., 2002; Keskinen et al., 2006). DENSMO:a edeltävä laite efektiivisen tiheyden mittaamiseksi on liikkuvuus-ELPI, jossa ELPI:n varaaajan jälkeen sijoitetaan liikkuvuusanalysointilaitteiden paikalle ja tämän avulla saadaan määritettyä liikkuvuusmediaani nyt vähempikanavaisen virtasignaalin lisäksi (Rostedt et al., 2009). SMPS ja ELPI laiteparista poiketen liikkuvuus-ELPI kykenee reaaliaikaiseen mittaamiseen, mutta vaatii silti ELPI:n.

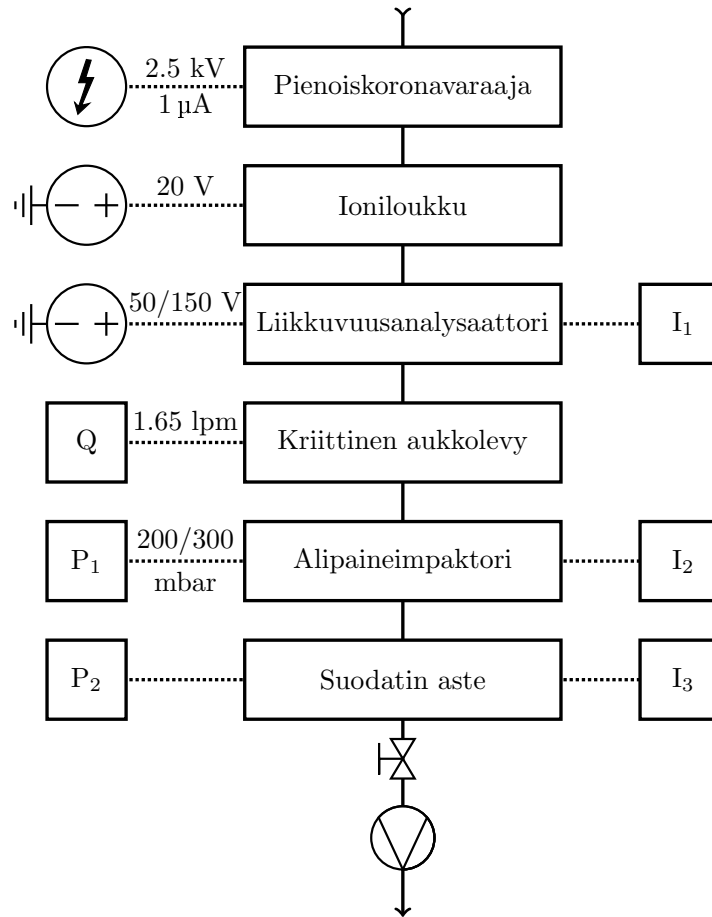
Kuvassa 3.1 on esitettyä vuokaavio aerosolin kulkeutumisreitistä DENSMO:n läpi, sekä sen rakenne yleisesti. Kaaviosta löytyvät myös mitä DENSMO:n osia kolme sen elektrometriä ja kaksi painemittaria mittaavat.

Tässä kappaleessa käydään läpi kaikki osat ja niiden merkitys laitteen toiminnan kannalta, ensin kolme pääosaa: pienoiskoronavaraaja, liikkuvuusanalysointilaitteet ja alipaineimpaktori, jonka jälkeen loput toimintaa tukevat komponentit, kuten ioniloukku ja kriittinen aukko.

#### 3.1 Pienoiskoronavaraaja

Sähköiseen mittaukseen perustuvan aerosolimittalaitteen ensivaatimuksena on, että aerosolihiukkaset ovat sähköisesti varattuja. Pienoiskoronavaraajan tarkoituksena on saattaa aerosolihiukkaset tunnettuun unipolaariseen varausjakaumaan, jolloin niistä mitattu virta voidaan yhdistää aerosolihiukkasten lukumäärään. DENSMO:n pienoiskoronavaraaja perustuu Harran (2010) toteuttamaan ja suunnittelemaan varaaajaan, joka pienen rakenteensa puolesta sopii myös alle 100 nm aerosolihiukkasten varaamiseen.





**Kuva 3.1** Vuokaavio DENSMO:n rakenteesta ja niitä määrittelevien parametrien arvot. Vuokaavioon on myös sijoitettuna elektrometriä mittaamat virrat  $I_{1-3}$  ja alipaineimpaktorin, sekä suodatinasteen yläpaineita mittaavat painemittarit  $P_{1-2}$ .

Varaajan toiminta perustuu sylinterisymmetriseen rakenteeseen ja korkeaan jännitteeseen, joka tuotetaan  $+2,5$  kV ja  $1 \mu\text{A}$  tasavirtalähteellä. Korkeajännite johdetaan koronaneulaan, jonka ympärille muodostuu voimakas sähkökenttä, joka saa aikaan ilman ionisoitumisen tuottaen koronapurkauksen. Sylinterisymmetrisen rakenteensa vuoksi tämän kentän voimakkuus kuitenkin putoaa nopeasti estäen ionipurkauksen pääsyn varaajan ulkokuoreen, joka johtaisi läpilyöntiin. Koronaneulasta vapautuneet elektronit törmäävät kaasun molekyyleihin tuottaen positiivisia ioneja, jotka sähkökentän vaikutuksesta liikkuvat pois neulan lähetyviltä kohti varaajan seinää ja varaavat kenttävarautumimekanismilla kaasuvirrassa kulkevat aerosolihiukkaset. (Hinds, 1999)

Jotta varaajaa voidaan käyttää sähköiseen mittaukseen, ensin on tiedettävä sen varaustehokkuus- eli  $Pn$ -käyrä, joka koostuu kahdesta osasta: aerosolihiukkasten läpäisystä  $P$  ja niiden keskimääräisestä varausluvusta  $n'_{ave}$ . Läpäisy kertoo kuinka suuri osa varaajaan tulevasta tietyistä aerosolihiukkasista pääsee sen läpi

eikä kerääntä sähkökentän tai diffuusion vaikutuksesta sen seinämille tai koronaneulaan. Keskimääräinen varausluku taas puolestaan kertoo keskiarvon varaajan varausjakaumasta hiukkaskoon funktiona, jossa ei eroteta samankokoisia, mutta eri varauksen omaavia hiukkasia. Varaajan  $Pn$  voidaan määrittää seuraavalla kaavalla (Marjamäki et al., 2000)

$$Pn = \frac{I}{NeQ}, \quad (3.1)$$

jossa  $I$  on kokonaisvirta ja  $Q$  tilavuusvirtaus.  $Pn$  siis suhteuttaa varaajan jälkeen mitatun kokonaisvirran ja siihen saapuneen aerosolin kokonaislukumääräpitoisuuden toisiinsa.

## 3.2 Liikkuvuusanalysointilaite

DENSMO:n ensimmäinen sähköinen mittaosio on liikkuvuusanalysointilaite (Tammet, 1970), joka kerää ohuessa kanavassa kulkevia varattuja aerosolihiuksia sylinterisymmetrisellä sähkökentällä. Sähkökenttä ajaa aerosolihiuksia kohti keräyselectrodi ja kerää niitä sähköiseen liikkuvuuteen ja liikkuvuusanalysointilaitteen dimensioihin perustuvan kaavan mukaisesti (Fuchs, 1964)

$$\eta = \frac{2\pi ZUL}{Q \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)}, \quad (3.2)$$

jossa  $\eta$  on liikkuvuusanalysointilaitteen keräystehokkuus,  $U$  on sen elektrodien yli oleva jännite, joita tässä työssä ovat 50 ja 150 V,  $L$  on elektrodien pituus,  $r_i$  on elektrodien välisen kanavan sisäsäde ja  $r_o$  ulkosäde. Liikkuvuusanalysointilaitteen mitat ovat 31,9 mm, 21,5 mm ja 26,5 mm vastaavasti. Tähän kaavaan voidaan sijoittaa sähköinen liikkuvuus 2.13, jolloin saadaan liikkuvuusanalysointilaitteen keräystehokkuus liikkuvuuskoon funktiona  $\eta(d_b)$

$$\eta(d_b) = \frac{2n_{ave}eULC_c}{3\mu Q \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right) d_b}, \quad (3.3)$$

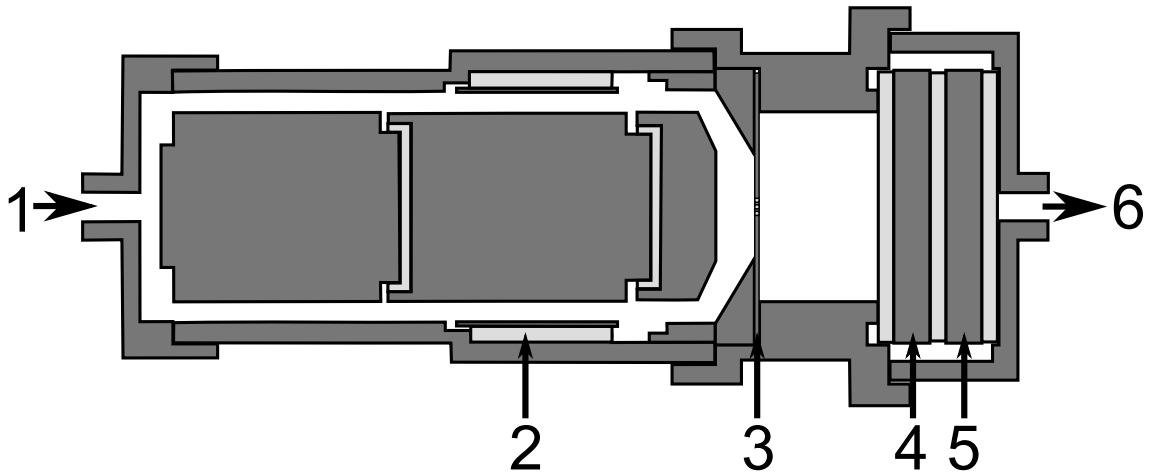
jossa  $n_{ave}$  on varattujen aerosolihiuksien keskimääräinen varausluku, jonka arvo on 1 tai suurempi. Liikkuvuusanalysointilaitteen keräystehokkuus on siis noin kääntäen verrannollinen aerosolihiuksien liikkuvuuskokoon. Muiden termien ollessa vakioita tai tunnettuja liikkuvuuskoon funktioita, liikkuvuusanalysointilaitteen keräystehokkuus voidaan muuttaa suoraan aerosolihiuksien liikkuvuusko'iksi.

Liikkuvuusanalysointilaitteen keräystehokkuus kuvaa myös kerätyn virran osuutta, joka

saadaan kolmen elektrometrin mittaamasta virrasta seuraavasti

$$\eta(d_b) = \frac{I_1}{I_{tot}}, \quad (3.4)$$

jossa  $I_1$  on liikkuvuusanalysaattorin sisäsylinteriltä mitattu virta ja DENSMO:sta mitattu kokonaisvirta on  $I_{tot}$ , joka pitää sisällään kaikkien kolmen elektrometrin mittaaman virran.



*Kuva 3.2 DENSMO:n aerosolihiukkasten karakterisointialueiden poikkileikkaus. 1.Sisääntulo, 2.liikkuvuusanalysaattori, 3.kriittinen aukko, 4.alipaineimpaktori, 5.suodatinaste ja 6.ulostulo. Aerosoli kulkeutuu sisääntulon jälkeen järjestyksessä kaikkien osien läpi, jotka keräävät hiukkaset niiden ominaisuuksien perusteella. Laitteen ulostulosta aerosolista on jäljellä vain sen kaasukomponentti.*

Kuvasta 3.2 nähdään miten sisääntulon jälkeen aerosoli jakautuu sylinterisymmetriseen kanavaan, jossa on ensin laminarisointialue ja sen jälkeen liikkuvuusanalysaattorin jännite- ja keräyselektrodit.

### 3.3 Alipaineimpaktori ja suodatinaste

Liikkuvuusanalysaattorista poiketen alipaineimpaktorit keräävät hiukkasia perustuen niiden aerodynaamiseen kokoon. Tämä vaatii siis kaasuvirtauksen jyrkän kääntämisen, että aerosolihiukkaset saataisiin poikkeutettua siitä. Kaasuvirtauksesta poikenneet aerosolihiukkaset kerätään pinnalle, josta niiden kantama virta voidaan mitata. Alipaineimpaktorissa tämä toteutetaan suuttimilla, joita tässä työssä käsiteltävässä suutinlevyissä on 12 0,3 mm halkaisijaltaan olevaa pyöreää suutinta. Ne on kohdistettu keräyslevyyn, johon aerosolihiukkaset impaktoituvat suuttimien kiihdyttämästä kaasuvirtauksesta.

Alipaineimpaktorin katkaisu on se aerodynaaminen koko, jolla se kerää 50% sen sisään

tulevista aerosolihiukkasista. Alipaineimpaktorin toiminta on määritelty Stokesin luvulla 2.10, josta saadaan sen katkaisulle

$$Stk_{50} = \frac{s}{d_c} = \frac{V\tau}{D/2} = \frac{\rho_p V C_c}{9\mu D} d_{50}^2, \quad (3.5)$$

jossa  $V$  on kaasuvirtauksen suuttimessa saama jettinopeus,  $D$  on suuttimen halkaisija ja  $d_{50}$  on 50% keräystehokkuutta vastaava hiukkaskoko (Hinds, 1999). Alipaineimpaktorin suuttimessa adiabaattiselle kaasuvirtaukselle muodostuvaa suihkun nopeutta voidaan skaalata suuttimen ylä- ja alapaineen funktiona seuraavasti,

$$V = \frac{\dot{m}}{\rho_g A} \left[ \frac{P_1}{P_2} \right] \left[ 1 - V^2 \left( \frac{\gamma - 1}{2\gamma RT} \right) \right], \quad (3.6)$$

jossa  $\dot{m}$  on kaasun massavirta,  $A$  on suuttimen poikkipinta-ala,  $P_1$  ja  $P_2$  ovat suuttimen ylä- ja alapaine vastaavasti,  $\gamma$  on kaasun adiabaattivakio ja  $R$  on yleinen kaasuvakio (Hering, 1987). Jos alipaineimpaktori toimii ideaalisesti, voi sitä käyttää useassa käyttöpaineessa vain yhden paineen katkaisun ja keräystehokkuuskäyrän kalibroinnin jälkeen.

Kalibroitimitattuun alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyrään ei ole teoriaan pohjautuvaa käyrää niin kuin liikkuvuusanalysointorin tapauksessa, vaan siihen sovitetaan seuraava funktio

$$\eta(d_a) = \left[ 1 + \left( \frac{d_{50}}{d_a} \right)^{2s} \right]^{-1}, \quad (3.7)$$

jossa  $s$  on sovitteen jyrkkyyttä kuvaava parametri (Winklmayr et al., 1990). Alipaineimpaktorin suunnittelulla ja keräyslevyn materiaalilla on vaikutettu sen keräystehokkuuskäyrän muotoon, joka on haluttu saada loivaksi (ELPI:stä poiketen (Arffman et al., 2014)) yhdellä alipaineimpaktorilla tehtävän mittauksen mitta-alueen laajentamiseksi. Tämän aikaansaamiseksi on keräyslevyn materiaaliksi valittu sintrattu alumiini (Ristimäki et al., 2002), jolla on myös mahdollista kerätä suurempi pitoisuus keräyslevylle, ennen kuin se vaikuttaa alipaineimpaktorin katkaisuun (Gulijk et al., 2003). Suuttimen etäisyydellä keräyslevystä on myös vaikutettu keräystehokkuuskäyrän jyrkkyyteen, jota lisäämällä on tuotettu eroa nopeuskenttään keräyslevyn pinnalla (Arffman et al., 2012). Tässä työssä käsiteltävän alipaineimpaktorin suuttimien etäisyys keräyslevystä on noin 1 cm.

Kuten liikkuvuusanalysointorinkin tapauksessa, myös alipaineimpaktorin keräyste-

hokkuus kuvaa kerätyn virran osuutta

$$\eta(d_a) = \frac{I_2}{I_2 + I_3}, \quad (3.8)$$

jossa  $I_2$  on alipaineimpaktorin keräyslevyltä mitattu virta ja  $I_3$  on virta, joka mitataan alipaineimpaktorin perässä olevalta metalliverkkosuodattimelta (Marjamäki et al., 2002). Suodatinaste kerää loput tiettyä liikkuvuuskokoa suuremmat ja tiettyä aerodynaamista kokoa pienet aerosolihiukkaset, jotka ovat päässeet liikkuvuusanalysointin ja alipaineimpaktorin ohi.

### 3.4 Muut laitteen osat

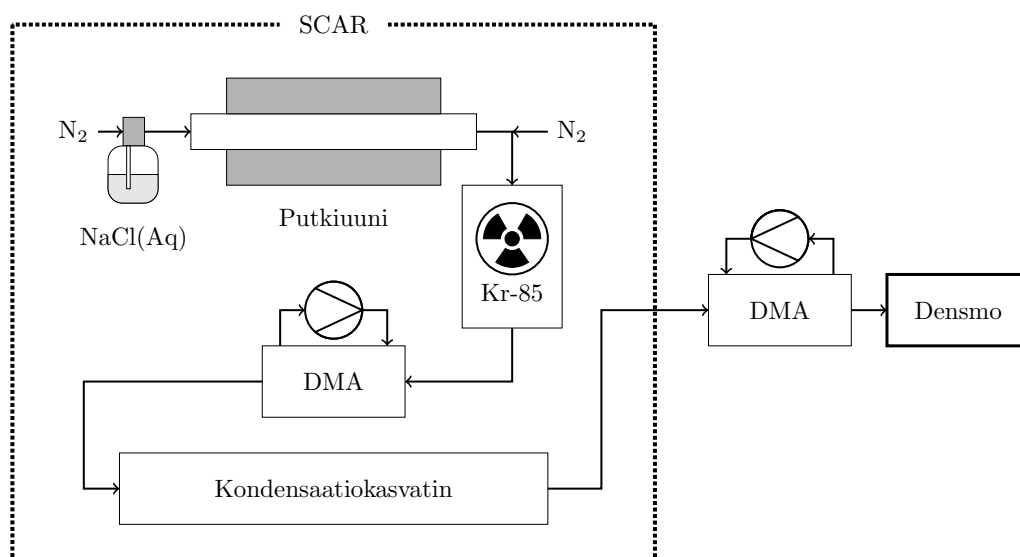
DENSMO:n toiminnan kannalta tärkeitä osia on edellä mainittujen lisäksi vielä kaksi. Ensimmäinen näistä on ioniloukku, joka löytyy välittömästi pienoiskoronavaraajan jäljestä. Sen tehtävänä on poistaa pienijännitteisellä sähkökentällä kaikki mahdolliset ionit, jotka ovat vielä kaasuvirtauksen mukana. Tämä estää niitä tuomasta virhesignaalia ensimmäisen elektrometrin lukemaan. Ioniloukku on rakenteeltaan sylinterisymmetrinen putki, jonka keskellä on kuparijohdin, johon johdetaan 20 V jännite. Tämä saa aikaan liikkuvuusanalysointin kaltaisen tilanteen, mutta niin huonolla keräystehokkuudella, että se jaksaa kerätä vain suuren liikkuvuuden omaavat ionit (Harra, 2010).

Toinen toiminnan kannalta tärkeä osa on liikkuvuusanalysointin ja alipaineimpaktorin välissä sijaitseva kriittinen aukkolevy, joka koostuu kolmesta 0,3 mm kriittisestä aukosta. Kriittisen aukkolevyn tarkoituksena on kuristaa virtausta, niin että alipainetason alitettua 53% toisen puolen paineesta on kaasun virtaus saavuttanut ääninopeuden aukkoissa. Tällöin alipaineen lisääminen ei nopeuta kaasun virtausta ja vakio tilavuusvirtaus on saavutettu (Hinds, 1999). Tämä mahdollistaa alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyrän skaalaamisen paineen funktiona, ilman että vaikutetaan muiden DENSMO:n osien toimintaan muuttamalla tilavuusvirtausta. Tässä työssä käsiteltävä kriittinen aukkolevy kuristaa virtauksen 1,65 litraan minuutissa.

## 4. MITTAUSJÄRJESTELYT

### 4.1 Kalibrointilaitteisto

DENSMO:n, kuten muidenkin aerosoleja mittaavien laitteiden, karakterisointiin on käytettävä hyvin tunnettua aerosolia. Tämä tarkoittaa sähköiseen aerosolihiukkask jakauman mittaukseen perustuvan laitteen tapauksessa monodisperssiä ja kerran varattua aerosolia. Tällaisen aerosolin tuottamiseen käytettiin kalibrointiin tarkoitettua SCAR-laitteistoa (Yli-Ojanperä et al., 2010). Kuvassa 4.1 on esitettyä tässä työssä hyödynnetty SCAR:in sisältämä kalibrointilaitteisto. Kalibrointilaitteistossa



**Kuva 4.1** SCAR:ia hyödyntävä DENSMO:n kalibrointiin käytetty laitteisto. Laitteistolla tuotetaan kerran varattuja ja kapean hiukkaskokojakauman omaavaa aerosolia, joka koostuu natriumkloridiytimistä, joiden koko määrätään tiivistetyn DOS:n määrällä.

aerosolin tuotto alkaa pirsrottimesta (Topas, ATM220), jossa on vedestä ja natriumkloridista koostuva liuos (NaCl@Aq 1 g/l), joka pirskotetaan paineistetulla tyypellä 900°C putkiuuniin. Putkiuunin tarkoituksena on haihduttaa pisarat kokonaan kaasufaasiin, jotta ne voivat muodostaa pieniä natriumkloridihiukkasia kaasuvirtauksen viilentyessä uunin jälkeen. Lämpötilan laskiessa natriumkloridin höyrynpaine kasvaa

voimakkaasti pakottaen sen muodostamaan aerosolihiukkasia homogeenisella nukleatiolla. Aerosolia laimennetaan myös putkiuunin jälkeen typellä, jotta vesi ei pääsisi enää tiivistymään ja liuottamaan tuotettuja natriumkloridihiuksia sekä estämään natriumkloridihiuksien koagulaatiota.

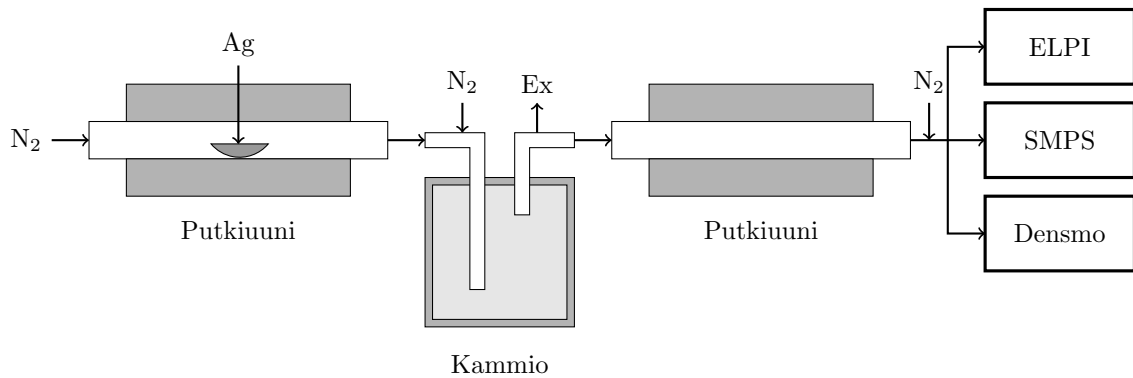
Tämän jälkeen aerosoli neutraloidaan radioaktiiviseen krypton isotooppiin (Kr-85) perustuvalla lähteellä ja kokovalitaan differentiaalisella liikkuvuuskokoanalyysaattorilla (DMA). Tämä aerosolihiuksien kokovalintaprosessi tuottaa monodisperssin hiukkaskokojakauman, jossa lähes kaikilla hiukkasilla on vain yksi varaus. Natriumkloridihiuksia on tässä vaiheessa vain yhden kokoisia ja niitä pitää kasvattaa hallitusti, jotta laitteella voidaan tuottaa kalibrointiaerosolia laajemmalla hiukkaskokoalueella. Tämä aerosolihiuksien kasvatus tapahtuu kondensaatiokasvattimessa, jossa dioktyylisebacaattia (DOS) kuumennetaan ja haihdutetaan aerosolin sekaan, joka saadaan tiivistymään aerosolihiuksien pinnalle hallitulla lämpötilan laskulla ilman, että se tuottaa homogeenisella nukleatiolla lisää hiukkasia kuten haluttiin aikaisemmin natriumkloridin kanssa tapahtuvan. Suurimpien hiuksien tuottamisen yhteydessä kasvatusprosessi leventää aikaisemmin monodisperssin hiukkaskokojakauman polydispersiksi ( $GSD \sim 1,3$ ) ja se joudutaan uudelleen kokovalitsemaan DMA:lla.

## 4.2 Synteesilaitteistot

Kalibroinnin jälkeen DENSMO:n käyttöä monitorointilaitteena testattiin mittaamalla aerosolihiukkasia laajoilta liikkuvuuskoko- ja tiheysalueilta. Näiden aerosolien tuottamiseen käytetyt laitteistot esitellään seuraavaksi.

### 4.2.1 Hopean generointi

Hopeananohiuksien tuottamiseen käytettiin kolmiosaista synteesimenetelmää, jossa hopeaa höyrystetään ja nukleoidaan, sitten koagulooidaan ja lopuksi sintrataan haluttuun morfologiaan (Harra et al., 2012). Kuvassa 4.2 on esitettyinä tässä työssä käytetty laitteisto hopeananohiuksien tuottamiseen ja mittaamiseen. Kiinteiden aerosolihiuksien tuottamisessa voidaan vaikuttaa niiden koon lisäksi, siihen ovatko ne yksittäisiä pallomaisia vai agglomeroituneita hiukkasia. Tässä työssä tuotetun aerosolin tapauksessa nämä molemmat alkavat suuresta määrästä pieniä primäärihiukkasia, jotka tuotetaan putkiuunilla. Putkiuunissa bulkkiohopeaa höyrystetään kaasufaasiin ja annetaan homogeenisesti nukleoitua nopeasti viilenevässä kaasuvirtauksessa. Nämä primäärihiukkaset ohjataan viipymäaikakammioon, jossa ne kasvavat agglomeraateiksi koagulaatiolla. Niiden kokoon voidaan vaikuttaa muuttamalla aerosolin lukumääräpitoisuutta tai sen viipymäaikaa kammiossa. Viipymäaikaan ja lukumääräpitoisuuteen



**Kuva 4.2** Hopeananahiukkasten tuottamiseen, sintraamiseen ja mittaamiseen käytetty laitteisto. Bulkkihopea on sijoitettuna alumiinioksidista valmistettuun veneeseen, joka on sijoitettuna ensimmäisen uunin puoleen väliin. Uunin puolivälissä sen läpi kulkeva aerosolivirtaus saavuttaa maksimilämpötilansa (Jeong ja Choi, 2003).

vaikutettiin lisäämällä tai vähentämällä typpilaimennusta ennen kammiota. Tuotetut agglomeraatit ohjataan kammion jälkeen, joko suoraan mitattavaksi tai niitä voidaan käsitellä toisella putkiuunilla. Jälkimmäisessä putkiuunissa hopeananahiukkaset saadaan hallitusti ja asteittain koalesoitumaan agglomeraateista kohti pallomaisia hiukkasia uunin lämpötilan funktiona. Hopeananahiukkasten morfologian muutoksen yhteydessä, myös niiden efektiivinen tiheys muuttuu ja lähenee kohti hopean bulkkitiheyttä.

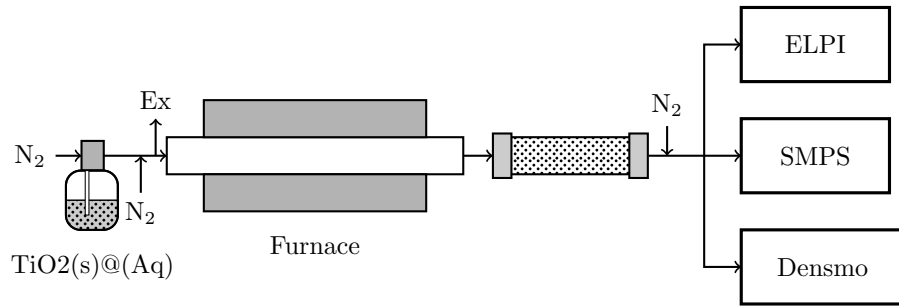
#### 4.2.2 Titanian generointi

Titaanidioksidinanihiukkasten (titania,  $\text{TiO}_2$ ) tuottamiseen käytettiin titania-agglomeraattien ja veden suspensiota, joka pirskotettiin typpikaasuvirtaukseen. Suspension titania-agglomeraatit tuotettiin nesteliekkiruiskutuksella (LFS (Tikkanen et al., 1997; Mäkelä et al., 2006)), jotka kerättiin sähkökentän avulla metallilevyille. Metallilevyn pinnalta aerosolihiukkaset kerättiin pois raaputtamalla tuottaen jauhetta. Pirskotuksen jälkeen titania-agglomeraattien morfologiaan voitiin vaikuttaa putkiuunilla tuottaen agglomeraatteja, pallomaisia hiukkasia ja näiden välimuotoja. Putkiuunin jälkeen nanohiukkasten pinnoilta poistettiin vesi käyttäen silikageelikuivainta. Kuvassa 4.3 on esitettyä tämä titaniananihiukkasia sisältävän aerosolin tuottamiseen ja mittaamiseen käytetty laitteisto.

#### 4.2.3 Natriumkloridin generointi

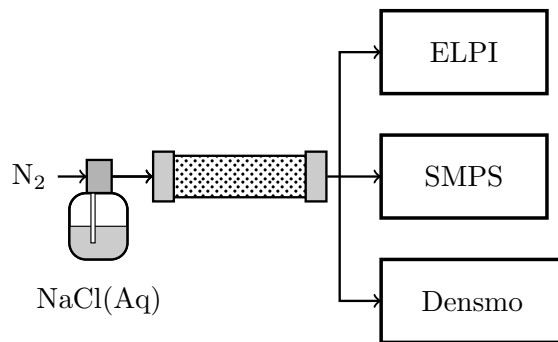
Natriumkloridihhiukkasten tuottamiseen käytettiin pirskotus-kuivaus metodia, jossa natriumkloridin ja veden liuos pirskotetaan kuivaimeen (Gurav et al., 1993). Kui-





**Kuva 4.3** Nesteliikkiruiskutuksella tuotettuja  $\text{TiO}_2$  agglomeraatteja sisältävän dispersion pirsrottamiseen, kuivaamiseen ja sintraamiseen käytetty laitteisto.

vaimessa natriumkloridi-ioneja sisältävät vesipisarot kuivuvat jättäen jälkeensä natriumkloridista muodostuneen residuaalihiukkasen. Tämä laitteisto on yksinkertaisuudessaan esitettynä kuvassa 4.4. Tuotettujen nanohiukkasten kokoon vaikutettiin muuttamalla natriumkloridin massapitoisuutta vesiliuoksessa välillä 0,1-2 g/l.



**Kuva 4.4** natriumkloridin nanohiukkasten tuottamiseen ja mittaamiseen käytetty laitteisto.

#### 4.2.4 Dioktyylisebakaanin ja rikkihapon generointi

Esitelyjen synteesilaitteistojen ja niiden tuottamien materiaalien lisäksi tässä työssä mitattiin DOS- ja rikkihaponanohiukkasista koostuvia aerosoleja. DOS-nanohiukkaset tuotettiin homogeenisella nukleaatiolla kuplittamalla ilmaa astiassa olevan DOS:n läpi ja höyrystämällä se lämmitetyssä pystyputkessa. Rikkihaponanohiukkaset puolestaan tuotettiin potentiaalisessa aerosolimassa kammiossa (PAM, (Kang et al., 2007)), jossa rikkidioksidi hapettuu otsonin vaikutuksesta korkean höyrönpaineen rikkihapoksi, joka muodostaa ilman veden kanssa rikkihaponanohiukkasia.

### 4.3 Referenssilaitteisto

DENSMO:n mittaustulosten referenssinä käytettiin SMPS ja ELPI mittalaitteita rinnakkain. Näillä kahdella laitteella saadaan mitattua aerosolin sisältämistä nanohiukkasista niiden kokonaislukumääräpitoisuus, liikkuvuuskokojakauma, aerodynaaminen hiukkaskokojakauma sekä efektiivinen tiheys. Nämä laitteet valittiin referenssiksi, koska ne toimintaperiaatteeltaan mittaavat samoja suureita kuin DENSMO ja tuottavat kokonaiset hiukkaskokojakaumat. Hiukkaskokojakaumista voidaan varmistaa jakaumien log-normaalius sekä se, että ne eivät sisällä kahta tai kolmea moodia vastoin DENSMO:n toimintaperiaatetta. Kokonaislukumääräpitoisuus ja liikkuvuuskoko saadaan SMPS:sta ja hiukkasten aerodynaaminen koko ELPI:sta. Efektiivinen tiheys puolestaan saadaan simuloimalla SMPS:sta saadun liikkuvuuskokojakauman avulla ELPI:n asteiden virrat sen varaajan  $Pn$ -käyrän ja asteiden keräystehokkuuskäyrien avulla ja minimoimalla tuotettu pienimmän neliösumman virhe efektiivisen tiheyden avulla (Virtanen et al., 2004; Ristimäki et al., 2002).

## 5. KALIBROINTI JA LAITESIMULOINTI

### 5.1 Kalibrointikäyrät

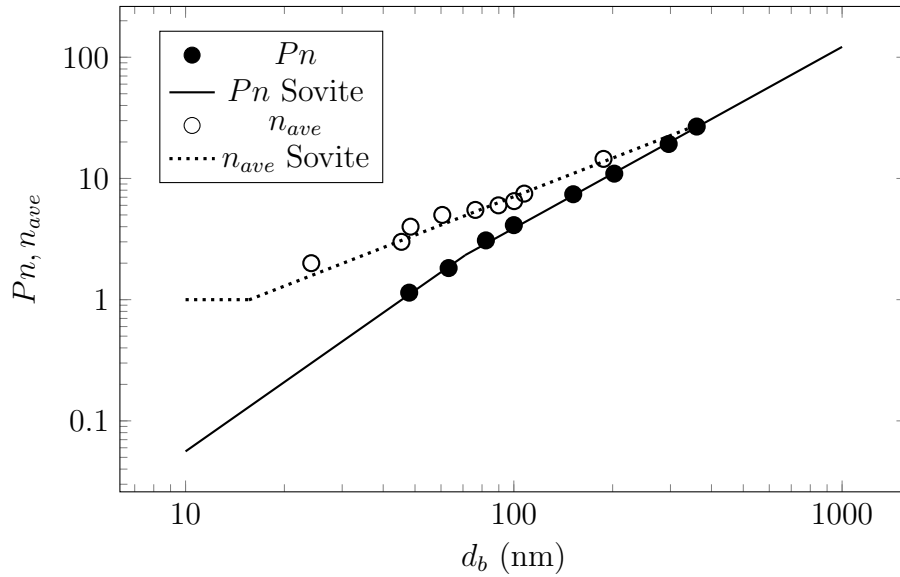
#### 5.1.1 Pienoiskoronavaraajan kalibrointi

Pienoiskoronavaraajan varaustehokkuuskalibroimiseksi tarvitaan referenssiaerosolia, jonka yksittäiset hiukkaset ovat kerran varautuneita. Tästä aerosolista saadaan sähköisellä mittauksella laskettua aerosolin kokonaislukumääräpitoisuus, joka voitaisiin myös mitata suoralla lukumäärän mittauksella esimerkiksi CPC:n avulla. Nämä kerran varatut aerosolihiuksaset varattiin pienois-koronavaraajalla uudestaan eri polariteetillä, jolloin niiden keskimääräinen varausluku kasvaa ja osa hiukkasista häviää pienois-koronavaraajan seinille. Nyt tunnetusta kokonaislukumääräpitoisuudesta ja varatun aerosolin tuottamasta kokonaisvirrasta saadaan kaavan 3.1 mukaisesti  $Pn$ . Kalibrointilaitteistolla tuotetusta aerosolista saadut mittaustulokset ovat esitettynä kuvassa 5.1.

Varaustehokkuusmittauksiin on sovitettuna kaksiosainen potenssifunktio, joista ensimmäinen on alle ja toinen yli 71 nm liikkuvuuskoille. Tässä työssä varaustehokkuus kuvaa varaustehokkuuden riippuvuutta aerosolihiuksasten liikkuvuuskoosta.  $Pn$ -käyrän sovitteeksi saatiin

$$Pn(d_b) = \begin{cases} 7,05 \cdot 10^{-4} \cdot d_b^{1,90}, & d_b \leq 71 \text{ nm}, \\ 3,96 \cdot 10^{-3} \cdot d_b^{1,496}, & 71 \text{ nm} < d_b. \end{cases} \quad (5.1)$$

Pienois-koronavaraajalla tuotettujen varattujen aerosolihiuksasten keskimääräisen varausluvun mittaukset suoritettiin DOS-hiukkaskokojakaumille. Näihin hiukkaskokojakaumien tuottamiin keräystehokkuuksien arvoihin sovitettiin liikkuvuusanalysointorin keräystehokkuuskäyrä pisteittäin käyttämällä kaavan 3.3 keskimääräistä varauslukua soviteparemetrina. Tällä sovitteella saadaan kerrallaan yhdelle mittapisteelle liikkuvuusanalysointorin keräystehokkuuden avulla sen keskimääräinen varausluku, joka kertoo tietylle lukumäärämedianille sen saavuttaman korotetun varausluvun.



**Kuva 5.1** Mittaustuloksiin sovitettu minikoronavaraajan  $P_n$ -käyrä, sekä keskimääräisen varaustuloksen mittaamisen tuottamat datapisteet ja niihin sovitettu potenssifunktio. Keskimääräinen varaustulokkuus ei saa arvoa alle 1:sen, koska DENSMO mittaa vain varattuja hiukkasia, joten keskimääräinen varaustulokkuus on vain varattujen hiukkasten ominaisuus.

Näistä soviteista saadaan usealla mittapisteellä keskimääräinen varaustulokkuus liikkuvuuskoon funktiona, jonka avulla saadaan liikkuvuusanalysointin keräystehokkuus monesti varatulle aerosolille. Tämä sovite pätee vain kyseessä olevalla pienoiskoronavaraajalla varatulle aerosolille. Nämä datapisteet ja niihin sovitettu moniosainen potenssifunktio löytyvät kuvasta 5.1. Keskimääräisen varaustuloksen soviteeksi saatiin

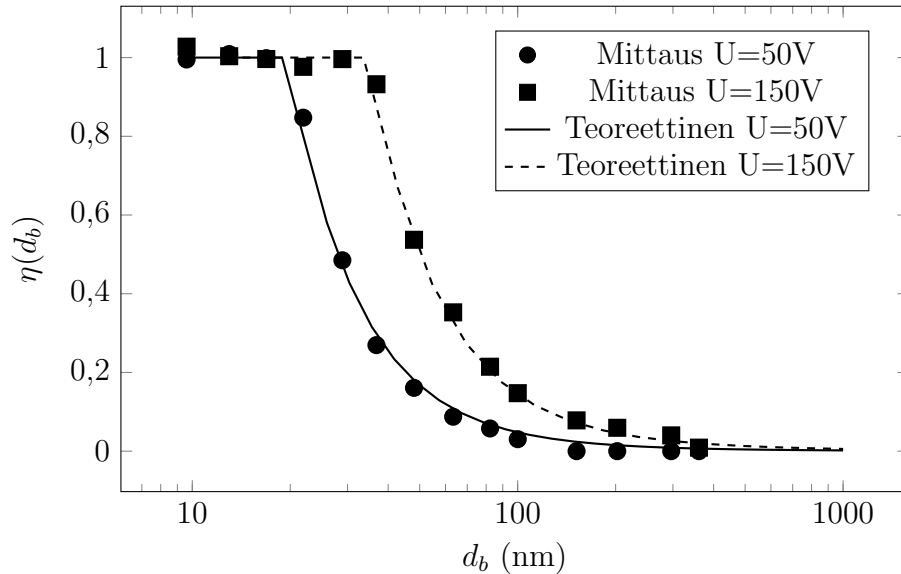
$$n_{ave}(d_b) = \begin{cases} 1, & d_b \leq 15,6 \text{ nm}, \\ 5,47 \cdot 10^{-2} \cdot d_b^{1,056}, & 15,6 < d_b \leq 361,0 \text{ nm}, \\ 3,96 \cdot 10^{-3} \cdot d_b^{1,496}, & 361,0 \text{ nm} \leq d_b. \end{cases} \quad (5.2)$$

Sovite on kolmiosainen, koska varattujen hiukkasten keskimääräinen varaustulokkuus ei voi olla alle 1:n varaamattomien hiukkasten poislukemisen vuoksi ja varaajan läpäisy  $P_c$  ei voi olla yli 1, koska varaajan ei oleteta tuottavan hiukkasia. Datapisteiden puuttuessa yli 200 nm alueella on oletettu varaajan läpäisyn olevan  $\sim 1$ , jolloin  $n_{ave}$  ja  $P_n$  ovat sama käyrä niiden risteämiskohdasta eteenpäin.

### 5.1.2 Liikkuvuusanalysointin kalibrointi

Liikkuvuusanalysointin keräystehokkuus kalibroitiin kahdella eri käyttöjännitteellä,  $U = 50$  ja  $150$  V. Useamman käyttöjännitteen kalibroiminen mahdollistaa

DENSMO:lla mittaamisen laajemmalla liikkuvuuskoalueella. Kalibroinnilla tuotetut mittapisteet ja niihin sovitetut teoreettiset liikkuvuusanalysointin keräystehokkuuskäyrät ovat esitettynä kuvassa 5.2. Mittaustulosten ja teoreettisten keräystehokkuuskäyrät

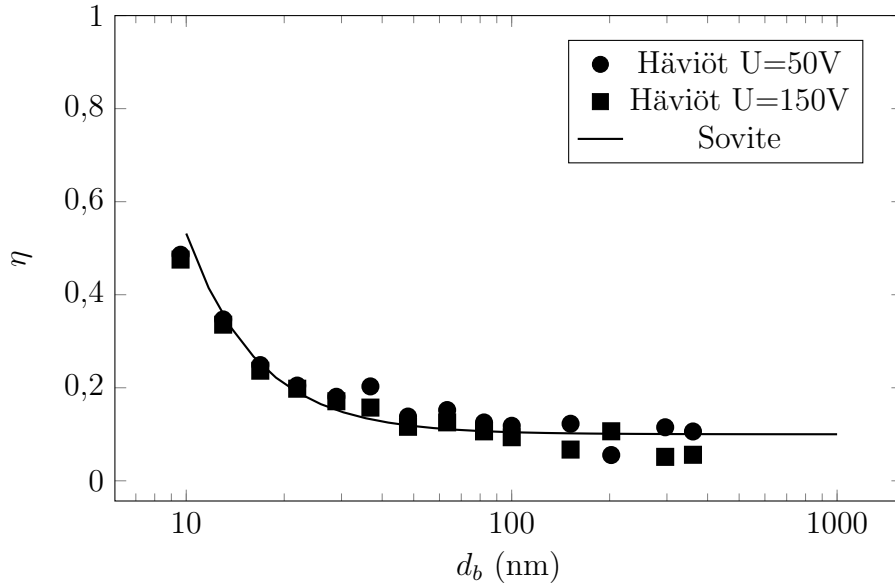


**Kuva 5.2** Liikkuvuusanalysointin keräystehokkuuskäyrien kalibrointitulokset, sekä niihin sovitetut teoreettiset keräystehokkuuskäyrät.

hokkuuskäyrien välillä ei ole huomattavaa poikkeavuutta. Tästä voidaan päätellä, että laite toimii teorian mukaisesti, eikä mahdollisilla sähköisillä hajakentillä ole vaikutusta liikkuvuusanalysointin toimintaan. Liikkuvuusanalysointin teorian mukaisen toiminnan ansiosta sen keräystehokkuuskäyrä tunnetaan käyttöjännitteen funktiona, joten sitä voidaan käyttää muillakin kuin vain kahdella aikaisemmin esitetyillä kalibroituilla käyttöjännitteillä.

Liikkuvuusanalysointin tuottamat sähköiset häviöt mitattiin myös liikkuvuuskoon funktiona molemmille käyttöjännitteille. Häviöt ovat tämänkaltaisessa sylinterisymmetrisessä liikkuvuusanalysointissa välttämättömiä, koska aerosolihiukkasista kerääväällä sähkökentällä on laitteen rakenteesta johtuvat kaareutuvat reunat. Sähköisten häviöiden mittaamisesta saadut mittapisteet ja niihin sovitetut keräystehokkuuskäyrät ovat nähtävissä kuvassa 5.3. Tuloksiin sovitettiin liikkuvuusanalysointin keräystehokkuuskäyrän kaltainen funktio, koska kyseessä on sähköinen häviökomponentti ja se skaalautuu sähköisen liikkuvuuden funktiona kuten liikkuvuusanalysointin keräystehokkuuskin. Keräystehokkuuskäyrän sovittamiseen mittaustuloksiin käytettiin soviteparametrinä  $\Lambda$ :a

$$\Lambda = \frac{UL}{\ln(r_o/r_i)}, \quad (5.3)$$



**Kuva 5.3** Liikkuvuusanalysoijan häviöiden kalibrointitulokset, sekä soviteparametrin avulla tuotettu sovitekäyrä.

koska varsinaisten dimensioiden määrittämiselle ei ole tarvetta, eikä fysikaalista vastaavuutta. Jännitteen vaikutuksen todettiin olevan minimaalista näiden kahden kalibroidun käyttöjännitteen välissä, joten se sisällytettiin soviteparametriin. Soviteparametrin arvoksi saatiin käytetylle liikkuvuusanalysoijalle ja kalibroittujen käyttöjännitteiden väliselle alueelle 0,75 Vm.

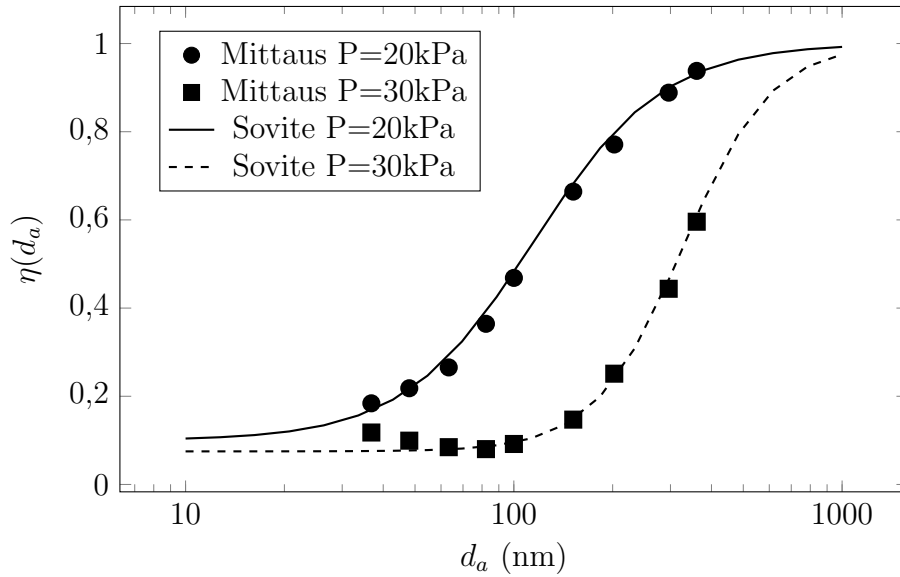
### 5.1.3 Alipaineimpaktorin kalibrointi

Alipaineimpaktori kalibroitiin myös kahdella eri käyttöparametrin arvolla  $P_1 = 200$  ja 300 mbar, jotka määräytyvät sen yläpaineen arvoista. Kuvassa 5.4 on esitettyä kalibrointitulokset ja niihin sovitetut kaavan 3.7 mukaiset käyrät. Taulukossa 5.1 on listattuna sovitteiden määrittämiseen tarvittavien parametrien arvot.

P(mbar)	$dp_{50}$ (nm)	$s$	$D$
200	114,8	1,1	0,1
300	309,0	1,6	0,075

**Taulukko 5.1** Alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyrien sovitteiden parametrit.

Alipaineimpaktorille tyypilliset pienten hiukkasten sekundaariset keräysmekanismit, jotka aiheutuvat diffuusion ja peilivarautumisen johdosta (Virtanen et al., 2001;



**Kuva 5.4** Impaktoriastian keräystehokkuuskäyrien kalibrointitulokset, sekä niihin sovitetut teoreettiset keräystehokkuuskäyrät.

Järvinen et al., 2014) otettiin huomioon seuraavalla funktiolla

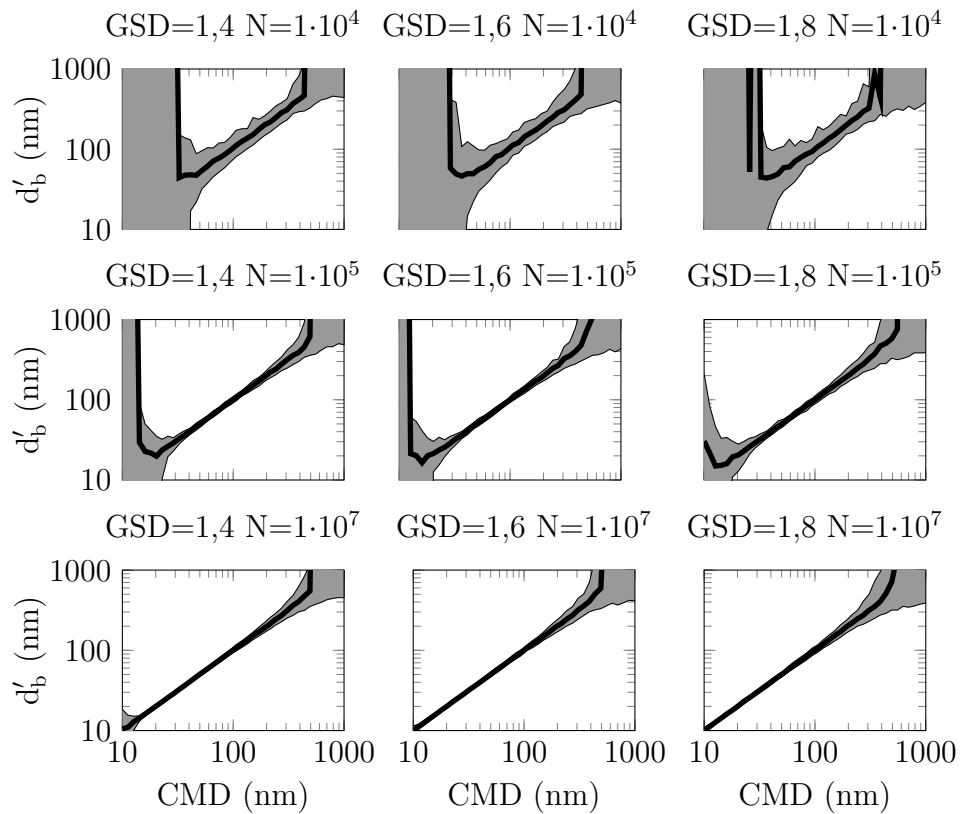
$$\eta'(d_a) = (1 - D) \cdot \eta(d_a) + D, \quad (5.4)$$

joka korjaa alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyrää häviötekijällä  $D$ . Funktio nostaa keräystehokkuuskäyrää vaikuttamatta kuitenkaan sen muotoon.

Sekundäärinen keräyksen huomioon ottavien keräystehokkuuskäyrien ja mitattujen pisteiden välillä on hyvä yhteensopivuus, mutta alipaineimpaktorin paineen skaalaus  $Stk_{50}$ :n avulla ei onnistu. Se saa 200 ja 300 mbar:n käyttöpaineissa arvot 1,0896 ja 1,9310 vastaavasti. Koska alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyrää on tarkoituksenmukaisesti levennetty kasvattamalla suutinlevyn matkaa keräyslevystä, eivät alipaineimpaktorissa tuotetut kaareutuvat virtauskentät eri käyttöpaineilla ole verrattavissa toisiinsa. Tämä nähdään toisistaan poikkeavista  $Stk_{50}$ :n arvoista, jonka seurauksena kaavan 3.5 avulla ei voida päätellä katkaisua skaalaamalla suuttimien jettinopeutta paineen funktiona. Tämä voi johtua alipaineimpaktorin suuttimien pitkästä matkasta keräyslevyyn suhteessa niiden halkaisijaan, joka on keräystehokkuuskäyrän leventämiseksi asetettu tavallista suuremmaksi. Hyvin suunnitelluilla pyöreäsuuttimisilla alipaineimpaktoreilla suuttimien halkaisijan suhde keräyslevyn etäisyyteen suuttimista tulisi olla 1 ja 5 välissä (Hinds, 1999). Toinen mahdollinen syy  $Stk_{50}$ :n arvojen poikkeavuuteen on se, että 200 mbar paine on lähellä rajaa, jolla suuttimet muuttuvat kriittisiksi aukoiksi. Tällöin vain alipaineimpaktorin alapaine muuttuu ja paineen pudotus alipaineimpaktorin yli ei pysy täysin vakiona.

## 5.2 Kohinan aiheuttaman virheen arviointi

Sähköisten mittausten yhteydessä on otettava huomioon sille tyypillinen virtasignaalin kohina, joka aiheutuu aerosolihiukkasten epätasaisesta saapumisesta keräyslevyille, sekä elektrometriä nollatason vaeltamisesta. Laitteen mittaamassa signaalissa eritellen tässä työssä kaksi eri kohinan lajia: absoluuttinen ja suhteellinen kohina. Absoluuttisella kohinalla tarkoitetaan tiettyjen rajojen sisällä tapahtuvaa virtasignaalin muutosta, riippumatta siitä mitä absoluuttiarvoa sillä hetkellä mitataan. Suhteellinen kohina puolestaan on suoraan riippuvainen mitattavan signaalin määrästä ja on jokin prosenttiosuus siitä. Näiden kohinoiden arvot on otettu DENSMO:n mittaamasta nollatason poikkeamasta sekä kokonaisvirran funktiona. Mitatut kohinan arvot on esitettyinä taulukossa 5.2.



**Kuva 5.5** Simuloidun liikkuvuuskoon riippuvuus kohinasta yksikkötiheyksisellä aerosolilla lukumäärämediaanin funktiona eri geometrisen keskihajonnan ja kokonaislukumääräpietoisuuden arvoilla. Kohinan aiheuttamien maksimi- ja minimiarvojen välistä aluetta on kuvattu harmaalla ja musta viiva vastaa 60:n simulaation tuottamaa keskiarvoa.

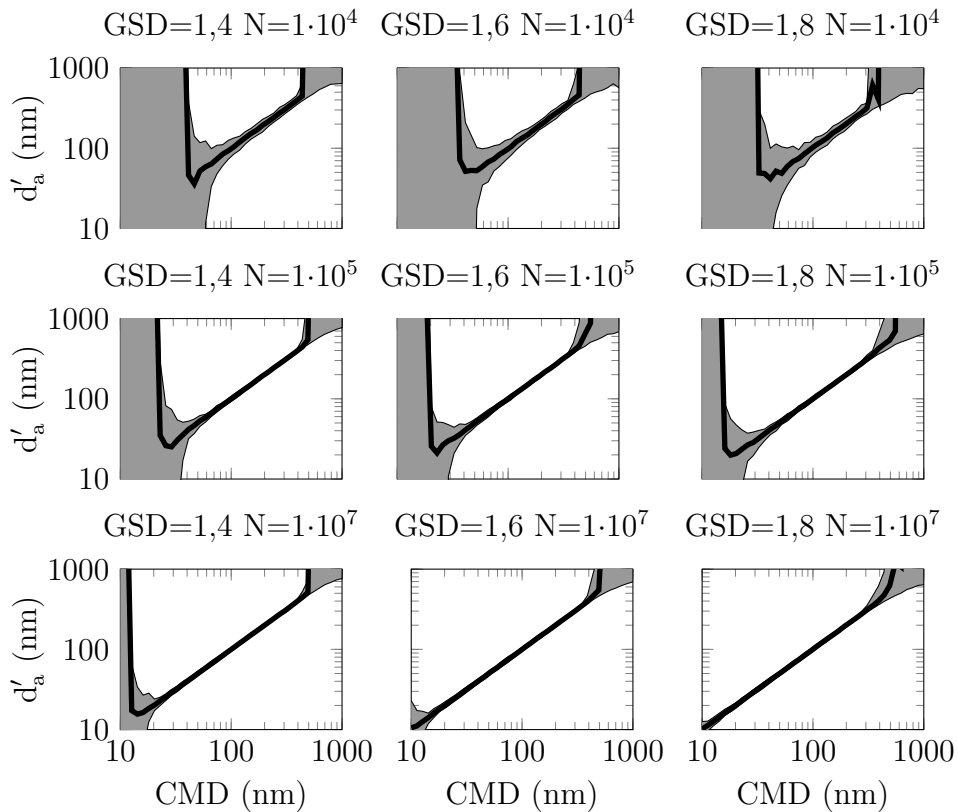
Kohina aiheuttaa muutosta virran arvoihin, joka puolestaan vaikuttaa mitattuihin keräystehokkuuksiin. Virhe, joka tehdään mitattuihin liikkuvuuskoon ja aerodynaamisen koon arvoihin, on siis riippuvainen liikkuvuusanalysoijan ja alipainepaktorin keräystehokkuuskäyrien muodosta. Suurin muutos, jonka kohina voi ai-



Laatu	Määrä
Suhteellinen kohina	+5 %
Absoluuttinen kohina	+10 fA

**Taulukko 5.2** Kohinan lajit ja niiden aiheuttamat poikkeamat mitattavaan virtaan.

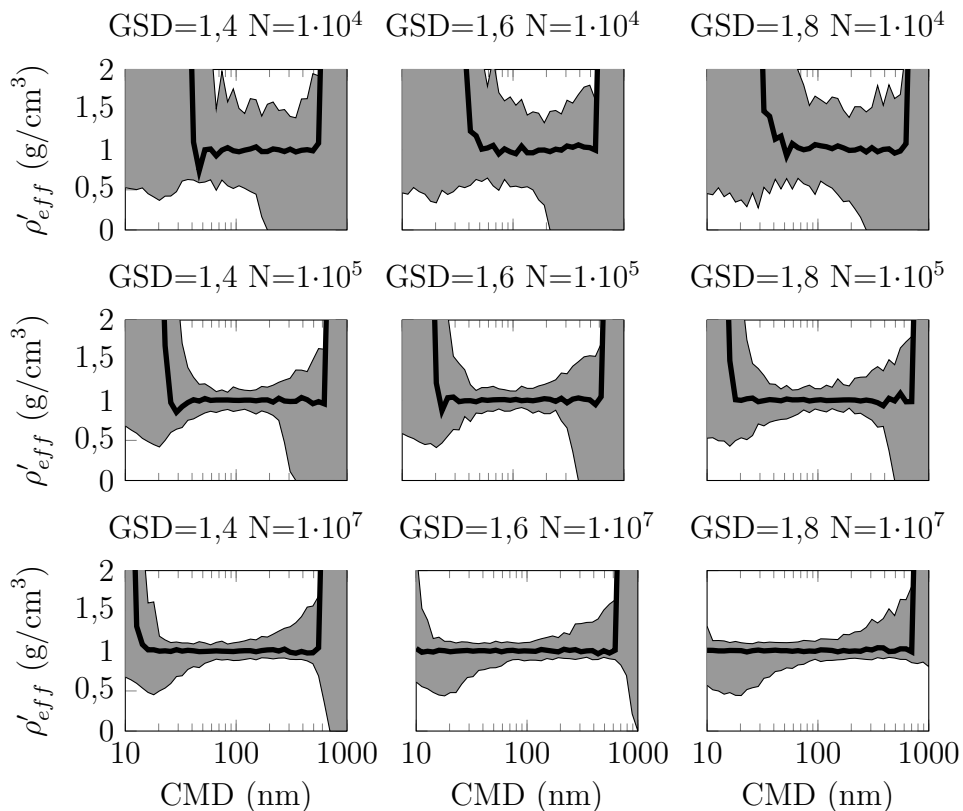
heuttaa, tapahtuu niillä hiukkaskoon arvoilla, joilla keräystehokkuuskäyrät ovat loivimmillaan. Käytännössä siis pienillä ja suurilla keräystehokkuuksien arvoilla. Kohinan vaikutusta mittaustuloksiin arvioitiin simuloimalla. DENSMO:n tuottamat



**Kuva 5.6** Simuloidun aerodynaamisen koon riippuvuus kohinasta yksikkötiheyksisellä aerosolilla lukumäärämediaanin funktiona eri geometrisen keskihajonnan ja kokonaislukumääräpitoisuuden arvoilla. Kohinan aiheuttamien maksimi- ja minimiarvojen välistä aluetta on kuvattu harmaalla ja musta viiva vastaa 60:n simulaation tuottamaa keskiarvoa.

virrat voidaan simuloida tunnetulle aerosolille käyttäen kalibroinnilla saatuja käyriä. Aerosolin tuottamat virrat voidaan simuloida, kun tiedetään sen GSD, CMD,  $\rho_{eff}$  ja  $N$ . Näihin simuloituihin virran arvoihin lisätään suhteellista ja absoluuttista kohinaa, jonka jälkeen aikaisempaa simulaatiota käytetään hyväksi kohinan muuttamien virran arvojen muuttamiseksi takaisin aerosolia kuvaaviksi parametreiksi. Tämä inversio toteutetaan pienimmän neliösumman virheen avulla, jossa aerosolia kuvaavat parametrit CMD,  $\rho_{eff}$  ja  $N$  ovat minimointifunktion muuttujia. GSD:n

arvo oletetaan vakioksi, joka täytyy tehdä itse laitetta käytettäessäkin, koska sen arvoa ei DENSMO:lla saada mitattua. Käytännössä aerosolia kuvaavia parametreja muutetaan kunnes niillä simuloidaan kohinan muuttamat virran arvot. Kuvissa 5.5, 5.6 ja 5.7 on esitettyä kohinan vaikutus yksikkötiheyksisen aerosolin simuloituihin liikkuvuuskokoon  $d'_b$ , aerodynaamiseen kokoon  $d'_a$ , sekä efektiiviseen tiheyteen  $\rho'_{eff}$  vastaavasti. Kohinan simuloinnissa käytettiin liikkuvuusanalysointilaitteen jännitettä  $U = 50$  V ja alipaineimpaktorin yläpaineen arvoa  $P_1 = 200$  mbar.

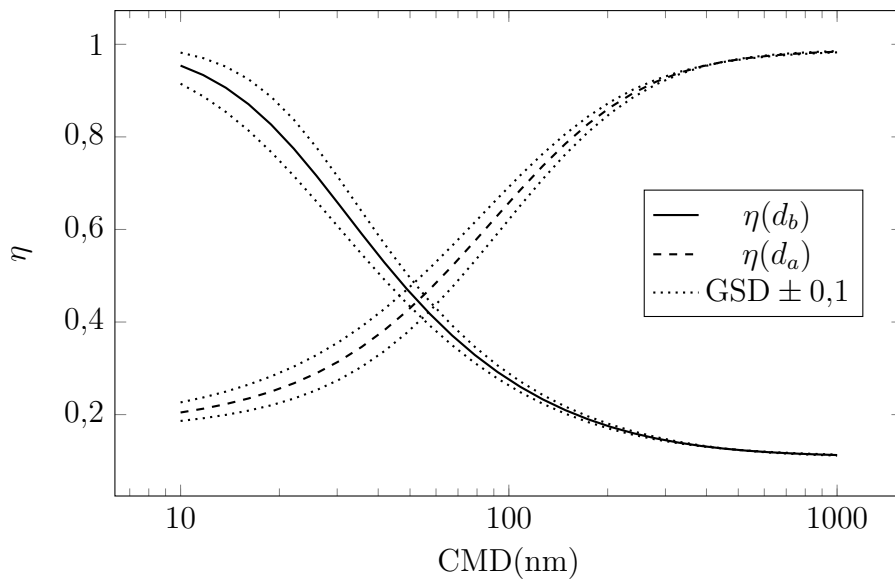


**Kuva 5.7** Simuloidun efektiivisen tiheyden riippuvuus kohinasta yksikkötiheyksisellä aerosolilla lukumäärämediaanin funktiona eri geometrisen keskihajonnan ja kokonaislukumääräpitoisuuden arvoilla. Kohinan aiheuttamien maksimi- ja minimiarvojen välistä aluetta on kuvattu harmaalla ja musta viiva vastaa 60:n simulaation tuottamaa keskiarvoa.

Kuvista nähdään, että jakaumien leveydellä ei ole suurta merkitystä, kun aerosolin geometrisen keskihajonta on tyypillisen polydisperssin jakauman luokkaa. Kokonaispitoisuudella puolestaan on selvä vaikutus ainakin maksimi- ja minimiarvojen vaihteluun. Keskiarvoistettu signaali puolestaan kestää paremmin kohinaa. Tämä oli odotettavissa, koska kohinan määrän vaihtelu on tasaisesti jakautunutta käytetyssä simulointimenetelmässä. Suhteellisen kohinan arvo tuotettiin satunnaislukugeneraattorilla jokaiselle 60:lle mittapisteelle väliltä  $\pm 5$  %, joiden keskiarvo lähenee 0 % mittapisteen lukumäärän kasvaessa. Simuloitujen hiukkaskokojen ääripäissä ei signaalin keskiarvoistuksellakaan enää saada pelastettua mittausta. Kohinan

vaikutuksen simuloinneista saadaan arvioitua elektrometrin yksittäisen kanavan mittaamalle virralle minimiarvo, sekä rajat liikkuvuusanalysointin ja alipaineimpaktorin keräystehokkuuksille, joilla saadaan luotettavia tuloksia myös reaaliaikaisissa mittauksissa.

Kohinan simuloinnin yhteydessä ei otettu huomioon geometrisen keskihajonnan mahdollista muutosta tai poikkeamaa oletusarvosta, joka voidaan tehdä olettamalla se käyttötilanteessa väärin. Tätä muutosta ja sen vaikutusta mitattuihin keräystehokkuuksien arvoihin on havainnollistettu kuvassa 5.8. Geometrisen keskihajonnan



**Kuva 5.8** Hiukkaskokojakauman geometrisen keskihajonnan muutoksen vaikutus liikkuvuusanalysointin ja alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyriin lukumäärämediaanin funktiona.

muutos vaikuttaa mittauksen yhteydessä tehtyyn virheeseen sitä enemmän mitä pienemmällä lukumäärämediaanin arvolla hiukkaskokojakauma sijaitsee.

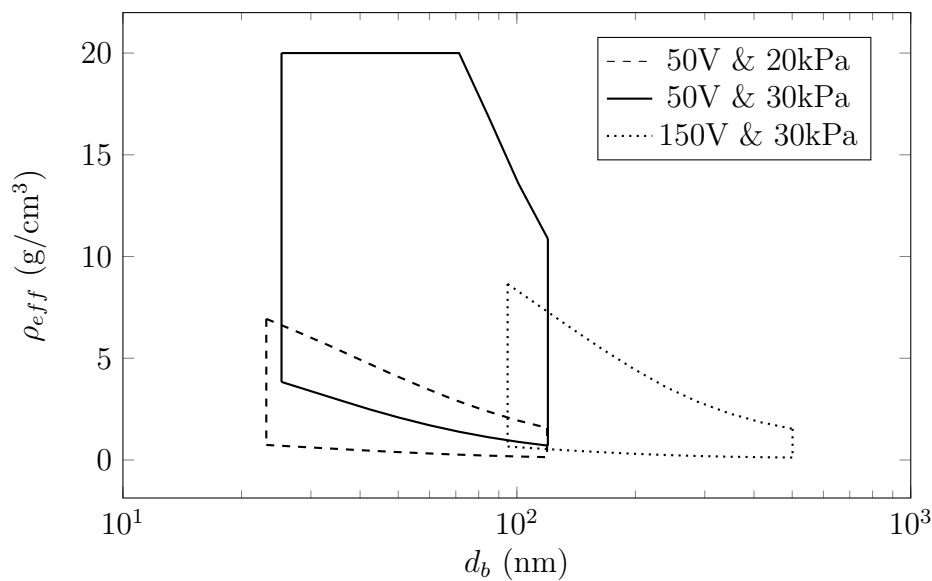
### 5.3 Käyttöalueiden optimointi

DENSMO:n käyttöalueisiin voidaan vaikuttaa muuttamalla liikkuvuusanalysointin elektrodien välistä jännitettä, sekä alipaineimpaktorin yläpainetta muuttamalla. Käyttöalueiden rajat saadaan kohinan simuloinnin avulla määritetyillä keräystehokkuuksien raja-arvoilla. Nämä arvot ja minimikokonaispitoisuuteen vaikuttava yksittäisen elektrometrin kanavan mittaaman virran arvot ovat esitettyinä taulukossa 5.3. Minimivirta ei suoranaisesti vastaa yhtä tiettyä aerosolin lukumääräpitoisuutta, koska virran jakautuminen eri keräysalueiden välillä riippuu niin hiukkaskokojakauman lukumäärämediaanista, geometrisesta keskihajonnasta kuin aerosolihiukkasten

Parametri	Rajat
$\min(I_i)$	100 fA
$\eta(db)$	10-90%
$\eta(da)$	20-90%

**Taulukko 5.3** Kohinan simuloinnista saadut käyttöaluetta rajaavat arvot elektrometrin yksittäisen kanavan minimivirrälle  $I_i$ , sekä liikkuvuusanalysointin ja alipaineimpaktorin keräystehokkuuksille.

efektiivisestä tiheydestäkin. Tästä seuraa, että minimivirran vaatimuksen täyttymisen täytyy tehdä tilannekohtaisesti. Kahdesta muusta rajasta voidaan kuitenkin laskea suuntaa antavat käyttöalueet eri käyttöparametrien funktiona.

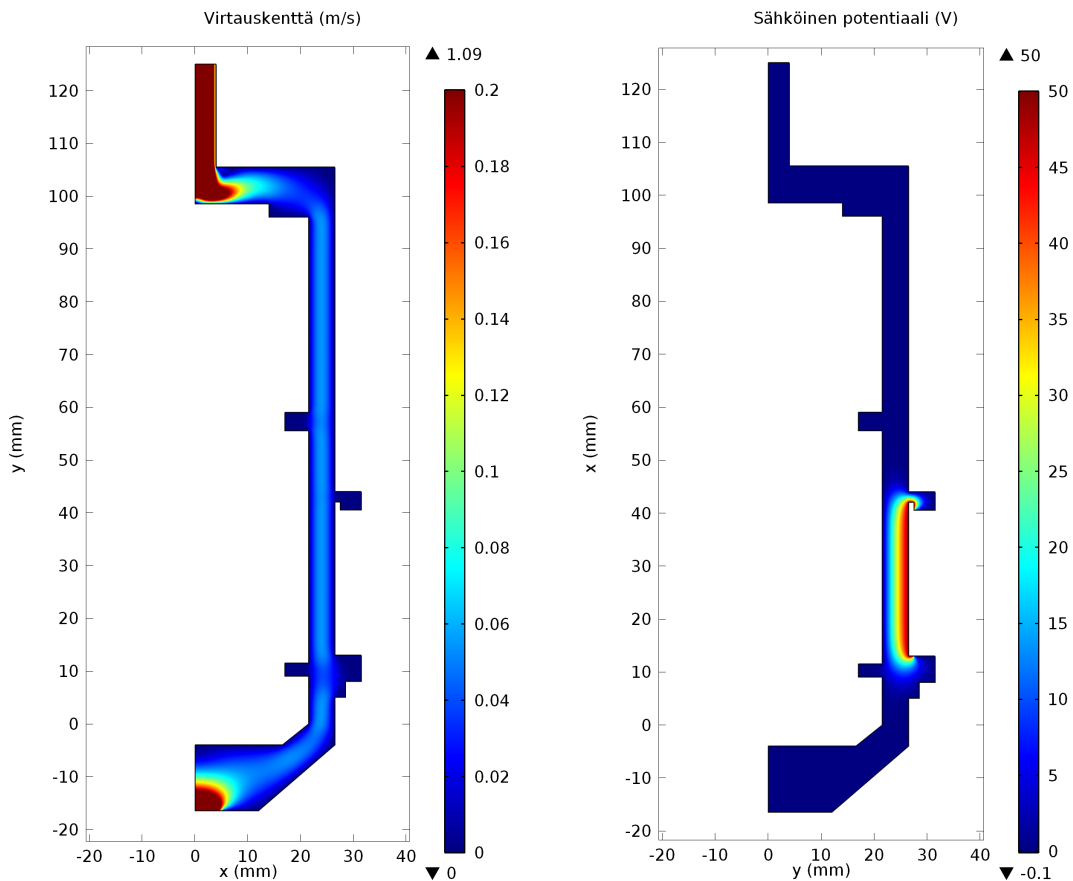


**Kuva 5.9** Optimoidut käyttöalueet 1,6 GSD:n hiukkaskokojakaumalle eri käyttöparametreille. Neljäs mahdollinen käyttöparametrikombinaation on jätetty kuvasta pois, koska se kattaa hyvin kapean alan, joka peittyy jo osaksi muiden käyttöalueiden alle ja on katsottu olevan tarpeeton. Efektiivisen tiheyden arvo on rajattu  $20 \text{ g/cm}^3$ , jolloin se kattaa vielä kullan, jonka bulkkitiheys on  $19,3 \text{ g/cm}^3$  (CRC, 2009).

Kuvassa 5.9 on esitettyä käyttöalueet, jotka on laskettu käyttäen keräystehokkuuksille asetettuja rajoja. Käyttöparametrien arvot on onnistuttu valitsemaan hyvin, koska alueet eivät jätä väleihinsä aukkoja. Käyttöalueiden rajoista nähdään myös DENSMO:n mittausrajat kokonaisuudessaan. Huomattavaa käyttöalueessa on se, ettei se kata yli  $\sim 100 \text{ nm}$  kokoisia ja yli  $\sim 5 \text{ g/cm}^3$  tiheyksisiä hiukkasia, mutta tämä ei useimpien sovellusten kannalta ole ongelma, koska suurien agglomeraattien sintraantuessa ja niiden efektiivisen tiheyden kasvaessa niiden liikkuvuus koko pienenee, jolloin ne seuraavat käyttöalueen ylälaidan kaarevaa muotoa.

## 5.4 Liikkuvuusanalysointin mallintaminen

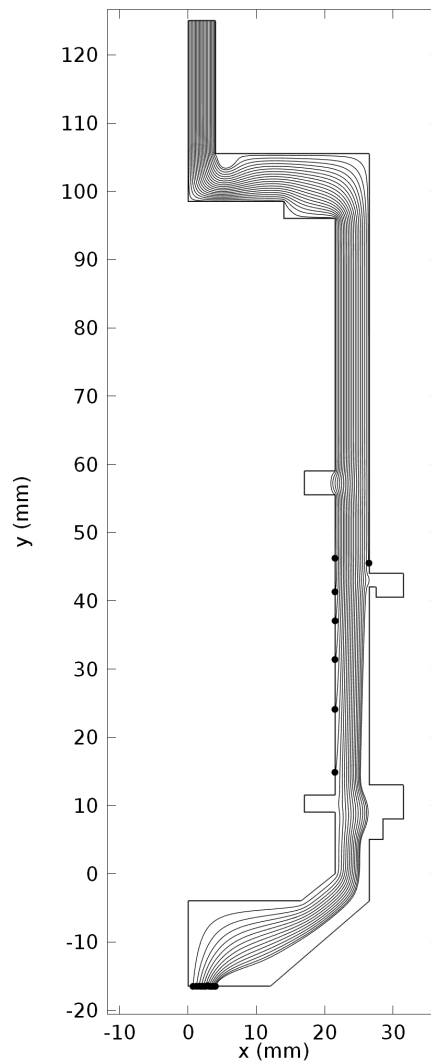
Liikkuvuusanalysointin käyttäytymistä mallinnettiin virtausmallinnus-ohjelmistolla (COMSOL Multiphysics®), koska haluttiin paikallistaa alue, jossa liikkuvuusanalysointista mitatut sähköiset häviöt tapahtuvat. Lisäksi liikkuvuusanalysointin sisääntulossa kaasuvirtaus taittuu jyrkästi, jonka seurauksena aerosolihiukkaset saattaisivat tulla keräytyksi impaktoitumalla. Tämän keräysmekanismin vaikutusta laitteen käyttöalueella selvitettiin myös tämän mallinnuksen avulla. Liikkuvuusanalysointista mallinnettiin sen elektrodien väliin muodostuva sähkökenttä, sisääntulosta aina kriittisen aukkolevyn asti sen kaasuvirtauksen virtauskenttä. Näitä molempia tarvitaan liikkuvuusanalysointin läpi kulkevien aerosolihiukkasten kulkeutumistien mallintamiseksi. Kuvassa 5.10 on mallinnettuna liikkuvuusanalysointin virtauskenttä ja sähkökentän aiheuttama sähköinen potentiaali.



**Kuva 5.10** Virtausmallinnus-ohjelmistolla simuloidut sähkökentän potentiaali sekä kaasun virtauskenttä.

Mallinnettujen tulosten perusteella voidaan nyt varmistaa liikkuvuusanalysointin toimintaa, havaita ongelmakohtia ja tunnistaa kohdat, jotka tuottavat sähköisiä

häviöitä. Virtauskentän perusteella voidaan todeta, että virtaus on tasoittunut ja se on laminaarista aerosolihiukkasten keräysalueen kohdalla, eikä sitä ennen ja jälkeen olevista koloista aiheudu ongelmaa virtauksen kulun suhteen. Keräyslevyn alapuolella virtausnopeus putoaa hieman, mutta vasta alueella, jossa sähkökentän vaikutus on ehtinyt pudota. Sisääntulon virtausnopeuden maksimiarvosta joka on noin 1,1 m/s, voidaan laskea, ettei kaasuvirtauksen taittuminen aiheuta aerosolihiukkasten impaktoitumista liikkuvuusanalysointin yläpintaan DENSMO:n käyttöalueella eikä alle 1  $\mu\text{m}$ :n.



**Kuva 5.11** Aerosolihiukkasten, joiden liikkuvuusko on 50 nm, kulkeutumisradat, jotka on laskettu kaasuvirtauksen aiheuttaman kitkavoiman ja sähkökentän potentiaalista aiheutuvan voiman avulla. Kuvan mustat pisteet kuvastavat liikkuvuusanalysointin pinnoille kerääntyneitä nanohiukkasia.

Sähkökentästä puolestaan voidaan tarkistaa sen kohdistus keräysalueen kanssa, ja ettei se ohjaa aerosolihiukkasia alueille, jossa niiden kantamaa varausta ei voida mitata.

Täysin yhdensuuntaisen sähkökentän tuottaminen näin yksinkertaisella geometrialla on lähes mahdotonta ja ainakin sen reuna-alueiden hajakentistä koituu häviöitä. Sähkökentän yläreuna on kaareva, joka ohjaa varattuja hiukkasia kaasuvirtauksen keskeltä kohti liikkuvuusanalysointin seiniä, kunnes se tasoittuu ohjaamaan niitä kohti keräyslevyä. Tästä hajakentästä aiheutuu liikkuvuusanalysointin sähköiset häviöt pienillä hiukkaskoilla, koska niillä on suurempi sähköinen liikkuvuus kuin suurilla ja ne ehtivät ohjautua liikkuvuusanalysointin ulkoseinälle nopeammin. Sähkökentän alareunasta ei koidu samanlaista ongelmaa, sillä yhdensuuntainen kenttä on ehtinyt siirtää aerosolihiukkasia kohti keräyslevyä ja ne siten kulje sen sähkökentän osan läpi, joka aiheuttaisi häviöitä.

Kuvassa 5.11 on kaasuvirtauksen virtauskentän ja sähkökentän mallinnusten avulla laskettu 50 nm aerosolihiukkaisille niiden kulkeutumisradat liikkuvuusanalysointin läpi. Keräystehokkuuden laskentaan mallissa ei riittänyt tarkkuus, mutta suuntaa antavasti voidaan siitä tarkistaa aerosolihiukkasten kulkeutumislinjat ja mahdolliset häviöalueet. Sisääntulosta päästettiin tasaisesti jakaantuneena 20 hiukkasen rintama, joka ei sovellu sylinterisymmetrisen laitteen keräystehokkuuden mallintamiseen, jossa aerosolihiukkasten lukumäärä kasvaa etäisyyden symmetria-akselista funktiona kohti sisääntuloputken ulkolaitaa. Aerosolihiukkaset seuraavat kaasuvirtausta, kunnes ne joko impaktoituvat kaasuvirtauksesta poiketessaan tai sähkökentän vaikutuksesta liikkuvuusanalysointin seiniin. Sähkökentän mallinnuksen perusteella todettu mahdollinen häviöalue sähkökentän yläreunan kohdalla tuottaa myös aerosolihiukkasten kulkeutumisratojen mallinnuksen yhteydessä häviöitä, joten sähköiset häviöt voidaan katsoa johtuvan tästä hajakentästä.

## 6. MITTAUSTULOKSET JA ANALYYSI

DENSMO:n toiminnan testaamiseksi valittiin viisi eri tiheyden omaavaa materiaalia: dioktyylisebacaatti, rikkihappo, natriumkloridi, titaanidioksidi ja hopea, joista kaksi ensimmäistä on nestemäisiä ja kolme kiinteitä huoneenlämpötilassa. Materiaalien bulkkitiheyden  $\rho_{bulk}$  arvot jakautuvat noin 1 ja 10 g/cm<sup>3</sup> välillä ja kiinteillä materiaaleilla niitä voitiin laskea agglomeraation avulla massaliikkuvuuseksponentin funktiona. Käytetyt materiaalit on esitelty taulukossa 6.1.

Materiaali		Olomuoto (24°C)	Sulamispiste (°C)	Bulkkitiheys (g/cm <sup>3</sup> )
Dioktyylisebacaatti	DOS	Neste	-48	0,92
Rikkihappo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Neste	10	1,80
Natriumkloridi	NaCl	Kiinteä	801	2,17
Titaanidioksidi	TiO <sub>2</sub>	Kiinteä	1843	4,23
Hopea	Ag	Kiinteä	962	10,49

**Taulukko 6.1** DENSMO:n testaamiseen käytettyjen materiaalien ominaisuuksia.

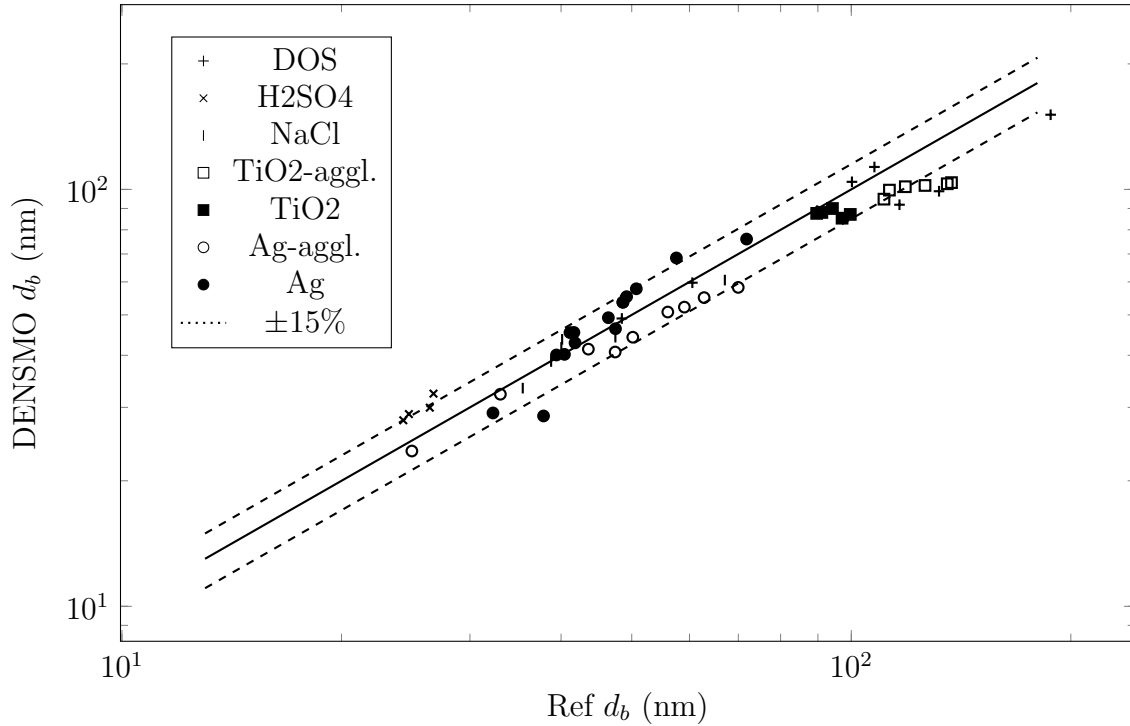
Materiaalien valinnalla pyrittiin kattamaan mahdollisimman suuri ominaisuuksien kirjo kiinteästä nestemäiseen ja pallomaisesta agglomeraattiin. Nestemäisten materiaalien etuna on se, että niiden morfologia on varmasti pallomainen nesteen pintajännityksen vaikutuksesta. Tällöin materiaalista tuotetuille aerosolihiukkasille voidaan käyttää materiaalin bulkkitiheyttä. Tätä ominaisuutta on myös hyödynnetty DENSMO:n kalibroinnin yhteydessä poistamaan mahdollisuuden morfologiasta aiheutuvaan virheeseen.

### 6.1 Liikkuvuuskoon mittaus

DENSMO:n mittaamaa liikkuvuuskokoa kuvaavaa lukumäärämediaania on verrattu SMPS:n mittaamaan hiukkaskokojakaumaan sovitetusta log-normaalista sovitteesta saatuun lukumäärämediaaniin. DENSMO:n mittaustulosten käsittelyssä on oletettu referenssiä lähin geometrinen keskihajonta, joka on pyöristetty yhden desimaalin



tarkkuuteen. Kaikista viiden materiaalin mittauksista saadut liikkuvuuskoon tulokset on esitettyä kuvassa 6.1.



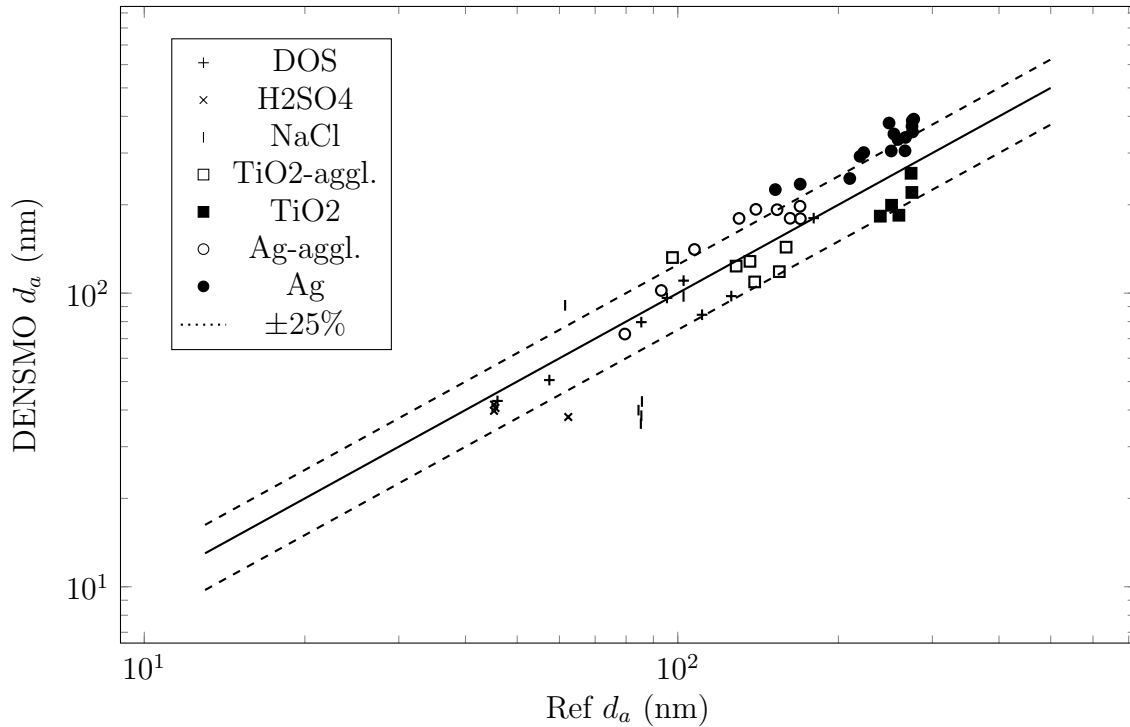
**Kuva 6.1** DENSMO:lla mitatun liikkuvuuskoon vertailu referenssilaitteen näyttämään arvoon kaikilla viidellä materiaalilla. Katkonaisella viivalla on rajattu  $\pm 15\%$  poikkeama referenssistä.

Liikkuvuuskokoja on mitattu väliltä 23 - 151 nm ja lähes kaikki mittapisteet asetuvat 15% sisään referenssilaitteen näyttämästä liikkuvuuskoosta. Huomattavaa on myös kuinka eri materiaalien välisistä morfologiasta johtuvista eroista ei aiheudu poikkeamaa liikkuvuuskoon mittaamisen yhteydessä.

## 6.2 Aerodynaamisen koon mittaus

DENSMO:n mittaamaa aerodynaamista kokoa on verrattu ELPI:n avulla mitattuun aerodynaamiseen kokoon. Aerodynaaminen koko on saatu simuloimalla ELPI:n virrat käyttäen pienimmän neliösumman virhettä minimointialgoritmissa. Virtojen simuloinnissa on oletettu yksimoodinen jakauma, jolloin esimerkiksi aerosolihiukkas-ten pomppaamisesta aiheutunut toinen virtamoodi ELPI:n alemmilla asteilla jää huomiotta. Mittaustulokset on esitettyä kuvassa 6.2.

Aerodynaamisen koon mittaustuloksissa on huomattavaa kuinka morfologia vaikuttaa saadun tuloksen arvoon suhteessa referenssin näyttämään tulokseen. Etenkin



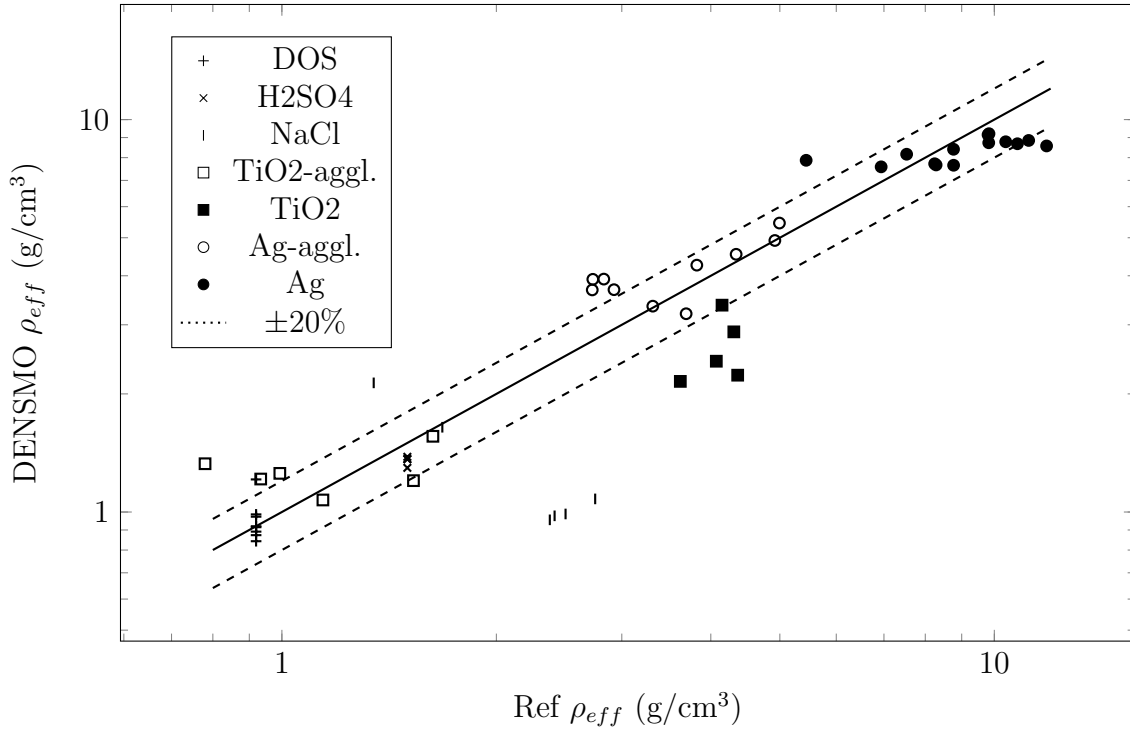
**Kuva 6.2** DENSMO:lla mitatun aerodynaamisen koon vertailu referenssilaitteen näyttämään arvoon kaikilla viidellä materiaalilla. Katkonaisella viivalla on rajattu  $\pm 25\%$  poikkeama referenssistä.

natriumkloridilla, mutta myös muilla kiinteillä materiaaleilla, tämä poikkeama luultavimmin johtuu aerosolihiukkasten pomppaamisesta alipaineimpaktorin keräyslevyltä ja sen yhteydessä tapahtuvasta varauksen siirrosta. Aerosolihiukkasten pomppaaminen ja varauksensiirto havaittiin myös referenssilaitteen mittaustuloksissa, mutta sen vaikutus on minimaalista aerodynaamisen koon laskentamenetelmän johdosta. Alipaineimpaktorin suuttimessa saavutettu kaasuvirtauksen maksiminopeus on paineesta riippuen  $\sim 290$  m/s. Hopeananohiukkasten pomppaamiseksi alumiiniselta alustalta vaaditaan niiden nopeudeksi  $\sim 1$  m/s. Tämä nopeus aerosolihiukkasten on kyseisessä kaasuvirtauksessa mahdollista saavuttaa (Kuuluvainen, 2011; Arffman et al., 2015). Aerodynaamisen koon ollessa yli 200 nm tehtyyn virheeseen voi vaikuttaa myös se, että alipaineimpaktorin 300 mbar käyttöpaineen keräystehokkuuskäyrän kalibrointi ulottuu vain 360 nm:iin, jolloin leveillä jakaumilla suurimpien hiukkaskokojen kerääntymistä saatetaan yli- tai aliarvioida.

### 6.3 Efektiivisen tiheyden mitta

DENSMO:n mittaaman efektiivisen tiheyden referenssinä on käytetty arvoa, joka saadaan, kun SMPS:lla mitatun hiukkaskokojakauman avulla simuloidaan ELPI:n

virrat. Näitä simuloituja virtoja verrataan mitattuun virtajakaumaan, joiden erotusta minimoidaan käyttäen efektiivistä tiheyttä minimointiparametrinä. Saadut DENSMO:n mittaustulokset ja SMPS-ELPI tiheyssovitteesta saadut tulokset on esitettyä kuvassa 6.3.



**Kuva 6.3** DENSMO:lla mitatun efektiivisen tiheyden vertailu referenssilaitteiden tuloksista laskettuun arvoon kaikilla viidellä materiaalilla. Katkonaisella viivalla on rajattu  $\pm 20\%$  poikkeama referenssistä.

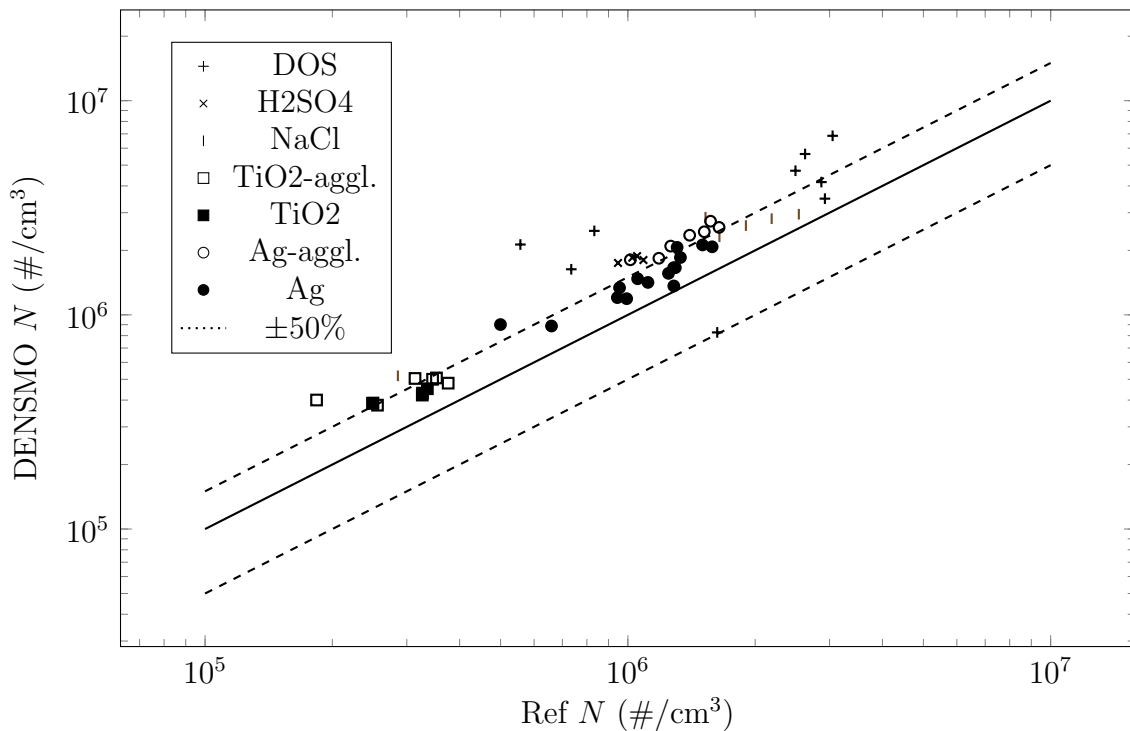
Efektiivisen tiheyden tulosten poikkeavuus referenssistä seuraa suoraan liikkuvuuskoon ja aerodynaamisen koon mittaamisesta tehdyistä virheistä. Tämä seuraa suoraan kaavasta 2.20, jossa efektiivinen tiheys on liukukorjauskertoimilla painotettu osamäärä aerodynaamisesta koosta ja liikkuvuuskoosta. On kuitenkin mahdollista tehdä liikkuvuuskoossa ja aerodynaamisessa koossa samaan suuntaan yhtä suuri suhteellinen virhe, jolloin efektiivisen tiheyden arvo saadaan kuitenkin oikein sen laskutavasta johtuen. Natriumkloridihiuksien tapauksessa näin ei kuitenkaan käy ja efektiivisen tiheyden arvo poikkeaa selvästi referenssiarvosta niillä pisteillä, joilla aerodynaamisenkin koon arvo poikkeaa sen referenssistä.

Keskimäärin nestemäisillä aerosolihiukkasilla ja kiinteillä agglomeraateilla efektiivisen tiheyden mittaustulokset vastaavat referenssistä saatuja tuloksia. Kiinteiden pallomaisten aerosolihiukkasien tapauksessa ei voida olla varmoja tuloksista, vaikka ne vastaisivatkin referenssin antamia tuloksia, koska niiden materiaaliriippuvaisista

pomppaamis- ja varauksensiirtokäyttäytymisistä ei saada tietoa DENSMO:n mittaamien virtojen perusteella. Yleisesti DENSMO:n mittaamalla efektiivisellä tiheydellä on hyvä vastaavuus referenssistä saatuun tulokseen. Etenkin agglomeraattien ja kiinteiden pallomaisten aerosolihiukkasten välinen ero on selvä.

## 6.4 Lukumääräpitoisuuden mitta

DENSMO:n lukumääräpitoisuuden mittaamisen referenssinä käytettiin SMPS:n CPC:tä, jonka lukema saatiin integroimalla kokonaislukumääräpitoisuus hiukkaskokojakaumasta. DENSMO:n kokonaislukumääräpitoisuuden laskemiseen käytettiin liikkuvuusanalysointorista saatua lukumäärämediaania, jonka osoittama keskimääräistä varauslukua käytettiin kokonaisvirran muuttamiseen kokonaislukumääräpitoisuudeksi. Kokonaislukumääräpitoisuuden mittaustulokset on esitetty kuvassa 6.4.



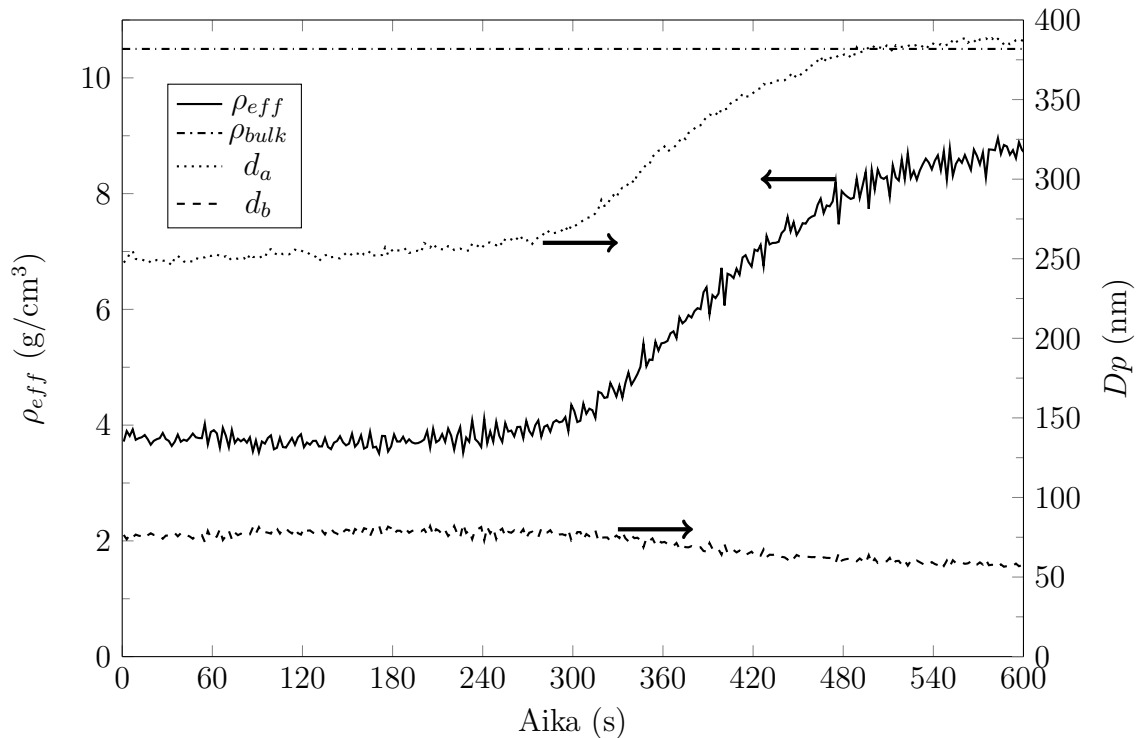
**Kuva 6.4** DENSMO:lla mitatun kokonaislukumääräpitoisuuden vertailu referenssilaitteen näyttämään arvoon kaikilla viidellä materiaalilla. Katkonaisella viivalla on rajattu  $\pm 50\%$  poikkeama referenssistä.

Kokonaislukumääräpitoisuuden mittaustulokset eivät myöskään näytä riippuvan hiukkasten morfologiasta liikkuvuuskoon mittauksen tavoin. Tämä on oletettavissa, sillä aerosolihiukkasten mukanaan tuoma varaus mitataan kokonaisuudessaan, eikä sen

jakautumista kolmen elektrometrin välille oteta huomioon. Mitatut arvot vastaavat hyvin referenssin arvoa myös systemaattista virhettä lukuunottamatta ja riippumatta mitatun kokonaislukumääräpitoisuuden arvosta. Systemaattisen virheen takana voi olla ero DENSMO:n sähköisen ja CPC:n optisen lukumäärälaskennan välillä tai SMPS:n mittaaman kokonaislukumääräpitoisuuden poikkeaminen todellisesta arvosta. DENSMO:ssa voi myös olla kalibroimaton häviötermi, joka huomioitaessa laskisi saatua kokonaislukumääräpitoisuutta. Näiden mittaustulosten perusteella on mahdollista laskea vakio, jota käyttämällä voidaan korjata DENSMO:n näyttämää tulosta vastaamaan paremmin SMPS:llä saatua referenssiarvoa.

## 6.5 Reaaliaikaisia mittauksia

Keskiarvoistettujen mittaustulosten vertaaminen referenssien kanssa antaa hyvän lähtökohdan reaaliaikaisten mittaustulosten tarkastelulle. Kohinan aiheuttaman virheen simuloinnin perusteella keskiarvoistetut mittaustulokset antavat myös tarkemman arvon, jos mittauksen signaali ei ole stabiilia. Näiden perusteella voidaan olettaa,



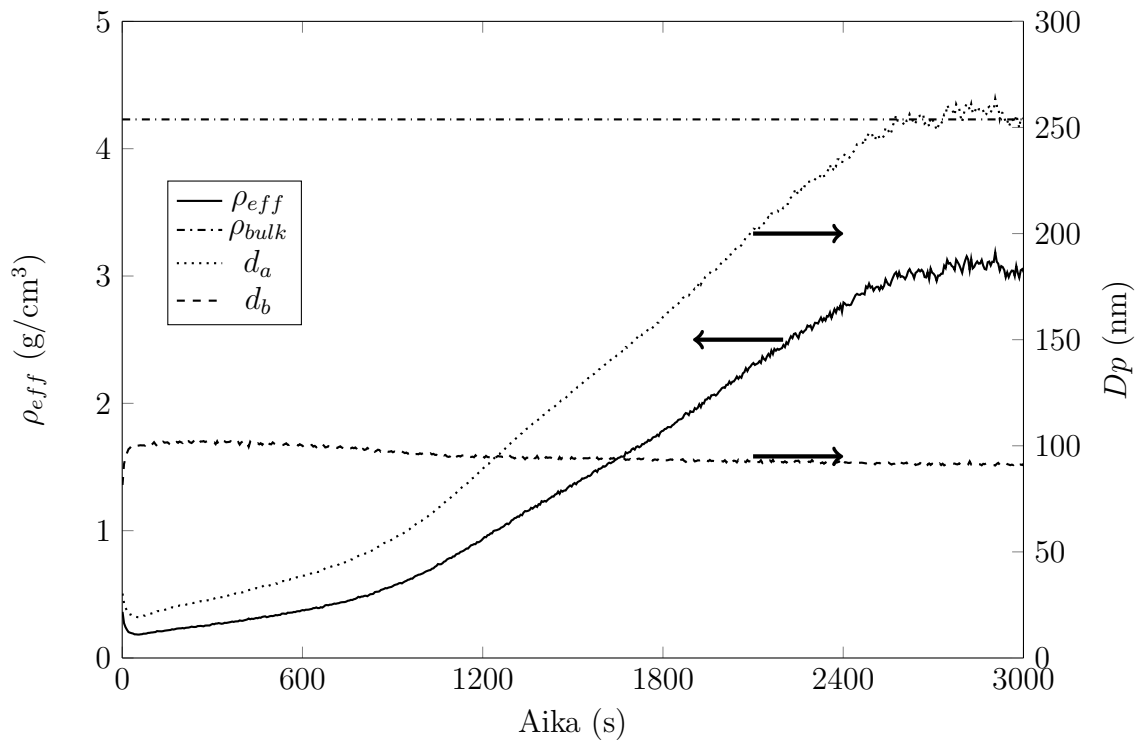
**Kuva 6.5** Hopea-agglomeraattien sintraantumisen mittaustulosten ajan funktiona. Sintraavan putkiuunin lämpötila nousee tasaisesti 24:sta 400 °C:seen.

että liikkuvuus koko saadaan hyvin morfologiasta riippumatta ja aerodynaaminen koko maksimissaan niin hyvin kuin keskiarvoistettujen tulostenkin perusteella. Reaaliaikaisia mittauksia esitetään kahden kiinteän aineen agglomeraattien sintraantumisen

osalta. Ensin hopea-agglomeraattien ja sitten titania-agglomeraattien. Kuvassa 6.5 on mittaus hopea-agglomeraattien sintraantumisesta.

Hopea-agglomeraattien sintraamiseksi niitä käsitellään putkiuunilla, jonka lämpötilaa nostetaan huoneenlämpötilasta 400 °C:seen, joka on huomattavasti alhaisempi kuin hopean sulamislämpö. Reaaliaikaisesta mittauksesta huomataan kuinka agglomeraattien sintraantuminen muuttuvissa olosuhteissa tapahtuu noin 2 minuutin sisällä. Efektiivisen tiheyden muutos sintraantumisen yhteydessä huomataan olevan sekä liikkuvuuskoon että aerodynaamisen koon muutoksen seurausta. Alipaineimpaktorin keräystehokkuuskäyrän tasaantuminen suurilla aerodynaamisen koon arvoilla tuottaa myös suurempaa virhettä hopea-agglomeraattien sintraantuessa ja niiden efektiivisen tiheyden kasvaessa. Lopullisen efektiivisen tiheyden arvo, johon transientti, eli muuttuvan tilanteen mittaus loppuu, ei ihan saavuta materiaalin bulkkitiheyttä, joka voi olla seurausta liian matalasta sintraamislämpötilasta tai vain laitteen epätarkkuudesta.

Kuvassa 6.6 on esitettyä titania-agglomeraattien sintraamisen transientti mittaus. Titania-agglomeraattien sintraantumista mitattiin huoneenlämpötilasta 1450 °C:seen.



**Kuva 6.6** Titania-agglomeraattien sintraantumisen mittaus ajan funktiona. Sintraavan putkiuunin lämpötila nousee tasaisesti 24:sta 1450 °C:seen.

Kuten mittaustuloksista huomataan, ei sintraamiseen käytetty maksimilämpötila riitä

sulauttamaan titania-hiukkasista pyöreitä, joka vaatiin vähintään 1500 °C (Seto et al., 1997). Jälleen huomataan myös mittausdatan kohina, kun siirrytään suuremmille aerodynaamisille koille efektiivisen tiheyden kasvaessa. Mittauksen alussa on noin minuutin kestävä efektiivisen tiheyden putoaminen, kun sintraamisuunin lämpötila alkaa nousta huoneenlämpötilan yläpuolelle. Matalissa lämpötiloissa on mahdollista, että viipymääjan muutoksen vaikutuksesta huoneenlämmössä gravitaatiolla putkiuunin putkeen kerätyt isot agglomeraatit pääsevätkin läpi ja tulevat mitatuksi vasta, kun sintrauslämpötilaa on hieman nostettu. Tällaisen muutoksen havaitseminen nopeasti muuttuvissa olosuhteissa onnistuu vain reaaliaikaisella monitoroinnilla.

## 7. YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli rakentaa, kalibroida ja testata aerosolihiukkasten karakterisointiin soveltuva reaaliaikainen monitorointilaitte DENSMO ja esitellä sen toimintaa. DENSMO suunniteltiin korvaamaan usean aerosolimittalaitteen tarve reaaliaikaisen tuotannon monitoroimiseksi ja siihen onnistuttiin sisällyttämään kyky mitata aerosolihiukkasista niiden liikkuvuuskokoa ja aerodynaamista kokoa sekä efektiivistä tiheyttä.

DENSMO perustuu aerosolihiukkasten karakterisointiin niiden sähköisen liikkuvuuskoon ja aerodynaamisen koon perusteella. Aluksi aerosolihiukkaset varataan pienois koronavaraajalla, jolla saadaan unipolaarisesti ja tunnetusti varattua jopa alle 10 nm hiukkasia. Tämä varattu aerosoli karakterisoidaan kahdella peräkkäisellä mitausalueella: liikkuvuusanalysointilla ja alipaineimpaktorilla. Liikkuvuusanalysointin tehtävänä on kerätä aerosolihiukkasia niiden sähköisen liikkuvuuden perusteella. Liikkuvuusanalysointin keräystehokkuuden avulla voidaan päätellä alkuperäisen aerosolin lukumäärämediaani. Alipaineimpaktorin tehtävä on puolestaan karakterisoida mitattavia aerosolihiukkasia niiden aerodynaamisen koon perusteella. Näiden kahden karakteristisen koon perusteella voidaan aerosolihiukkasille laskea niiden efektiivinen tiheys, joka kuvastaa aerosolihiukkasten morfologian poikkeamista yksikomponenttisistä pyöreistä hiukkasista. Loput näissä kahdessa alueessa keräämättä jääneet hiukkaset kerätään suodattimelle, jonka avulla saadaan aerosolihiukkasten kantamasta kokonaisvirrasta kolmas jäljelle jäänyt osa.

DENSMO:lle optimoitiin myös käyttöalueet liikkuvuusanalysointin jännitteen ja alipaineimpaktorin paineen funktiona. Näiden parametrien avulla voidaan skaalata liikkuvuusanalysointin ja alipaineimpaktorin toiminta-alueita. Käyttöalueiden optimoinnin apuna käytettiin sähköisessä mittauksissa läsnäolevan kohinan vaikutusta mitattuun signaaliin. Kohinan vaikutusta mittaustuloksiin simuloitiin käyttämällä hyväksi kalibroituja laitefunktioita, joiden avulla voidaan tunnetusta hiukkaskokojakaumasta laskea DENSMO:n mittaamat virrat. Laskettuihin virtoihin lisättiin kohinaa, joista käyttämällä minimointialgoritmia saatiin uusi hiukkaskokojakauma. Alkuperäisen ja kohinaisen hiukkaskokojakauman erosta pääteltiin kuinka voimakasta kohinan vaikutus on. Kohinan vaikutus jäljitettiin liikkuvuusanalysointin ja ali-



paineimpaktorin keräystehokkuuskäyrien loivuuteen sekä mitatun aerosolin kokonaislukumääräpitoisuuteen. Laitteen optimaalinen toiminta rajoitettiin alueeseen, jossa yksittäisen elektrometrikanaavan mittaama minimivirta ylittää 100 fA, liikkuvuusanalysaattorin keräystehokkuus on 10 ja 90 % välissä, ja alipaineimpaktorin keräystehokkuus on 20 ja 90 % välissä.

Mat.	$\Delta d_b$ (nm)	$\Delta d_a$ (nm)	$\Delta \rho_{eff}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta N$ (#/cm <sup>3</sup> )
DOS	16 %	12 %	7 %	55 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14 %	25 %	11 %	44 %
NaCl	6 %	85 %	107 %	31 %
TiO <sub>2</sub>	8 %	26 %	61 %	29 %
·Aggl.	22 %	18 %	21 %	35 %
Ag	9 %	24 %	15 %	25 %
·Aggl.	11 %	16 %	14 %	39 %
<b>Tot</b>	<b>10%</b>	<b>27%</b>	<b>29%</b>	<b>36%</b>

**Taulukko 7.1** Kootusti DENSMO:n mittaustulokset liikkuvuuskoon, aerodynaamisen koon, efektiivisen tiheyden ja kokonaislukumääräpitoisuuden osalta. Tulokset ovat prosentuaalisia poikkeamia referenssien arvoista. Tulokset on esitettyinä kaikkien viiden työssä käsitellyn materiaalin osalta. Titanian ja hopean tulokset on eroteltuna agglomeraattien ja sintrattujen aerosolihiukkasten mittauksiin. Taulukon alalaidassa paksunnetulla on kaikkien mittausten keskimääräiset tulokset.

Tuloksissa vertailtiin viidestä eri lähteestä saatujen aerosolihiukkasten mittaamisesta saatuja arvoja. Mitattuja tuloksia verrattiin liikkuvuuskoon osalta SMPS:n, aerodynaamisen koon osalta ELPI:n, kokonaislukumääräpitoisuuden osalta SMSP:n hiukkaskokojakaumasta integroimalla saatuun ja efektiivisen tiheyden osalta SMPS-ELPI tiheyssovituksesta saatuun tulokseen. Tuloksia tarkasteltiin yleisen vastaavuuden lisäksi myös aerosolihiukkasten morfologian vaikutuksen kannalta. Materiaalikohtaiset tulokset maksimi- ja minimipoikkeamineen on esitettyinä taulukossa 7.1. Liikkuvuuskoon todettiin vastaavan hyvin referenssin tuottamaa tulosta aerosolihiukkasten omaavasta faasista, tiheydestä ja muodosta huolimatta. Tulokset asettuivat muutamaa mittausta lukuunottamatta 15 % sisään referenssistä. Aerodynaaminen koko oli puolestaan selvästi enemmän riippuvainen hiukkasten morfologiasta, jonka arvellaan johtuvan aerosolihiukkasten pomppaamisesta ja varauksensiirrosta alipaineimpaktorin keräyslevyltä. Nestemäisillä hiukkasilla ja mittauksissa, jossa aerosolihiukkasten pomppaamista ei havaittu referenssilaitteella saatiin tulokset vastaamaan lähes yhtä hyvin kuin liikkuvuuskoon mittaustulokset, keskimäärin 30 % päähän referenssistä. Koska efektiivinen tiheys riippuu näistä molemmista aikaisemmin mainituista hiukkaskoista, joissa havaittiin poikkeamaa, voidaan päätellä, että poikkeama esiintyy myös efektiivisessä tiheydessä ja täten efektiivisen tiheyden mittaaminen on myös aerosolihiukkasten morfologiasta riippuvaista, joka myös

nähtiin mittaustuloksissa. Aerodynaamisen koon mittauksen tavoin myös efektiivisen tiheyden vastaavuus saatiin noin 30 % päähän referenssistä, lukuunottamatta mittaustuloksia, joissa havaittiin aerosolihiukkasten pomppaamista ja varauksensiirtoa.

DENSMO todettiin riittävän tarkaksi mittalaitteeksi aerosolisynteesin reaaliaikaiseen monitorointiin, sekä sen lisäksi esim. aerosolihiukkasten sintraamisessa niiden sintraantumisasteen kvalitatiiviseen määrittämiseen. Yksinkertaisen rakenteensa ansiosta se soveltuu myös hintavia kaupallisia aerosolimittalaitteita paremmin rinnakkaisten nanomateriaalituotantolinjojen valvomiseen. Laitteen toimintavarmuutta voitaisiin lisätä nykyisestään aerosolin hiukkaskokojakauman geometrisen keskihajonnan määrittämiseen tarkoitettulla mittausalueella, oli se sitten ylimääräinen alipaineimpaktoriaste tai optisen detektoinnin lisääminen laitteeseen. Molemmat näistä vaihtoehdoista kuitenkin tekevät DENSMO:sta monimutkaisemman toimintaperiaatteeltaan, eivätkä välttämättä tee laitteesta paljoakaan tarkempaa.

## LÄHTEET

- Aitken, J. (1888). “On the number of dust particles in the atmosphere”. *nature* 37, s. 428–430. DOI: 10.1038/037428a0.
- Arffman, A., J. Yli-Ojanperä ja J. Keskinen (2012). “The influence of nozzle throat length on the resolution of a low pressure impactor - An experimental and numerical study”. *Journal of Aerosol Science* 53, s. 76–84. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2012.06.002.
- Arffman, A., J. Yli-Ojanperä, J. Kalliokoski, J. Harra, L. Pirjola, P. Karjalainen, T. Rönkkö ja J. Keskinen (2014). “High-resolution low-pressure cascade Impactor”. *Journal of Aerosol Science* 78, s. 97–109. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2014.08.006.
- Arffman, A., H. Kuuluvainen, J. Harra, O. Vuorinen, P. Juuti, J. Yli-Ojanperä, J. M. Mäkelä ja J. Keskinen (2015). “The critical velocity of rebound determined for sub-micron silver particles with a variable nozzle area impactor”. *Journal of Aerosol Science* 86, s. 32–43. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2015.04.003.
- Baron, P. ja K. Willeke (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Brasil, A. M., T. L. Farias ja M. G. Carvalho (1999). “A recipe for image characterization of Fractal-like aggregates”. *Journal of Aerosol Science* 30.10, s. 1379–1389.
- Chen, T. M. ja H. M. Chein (2006). “Generation and evaluation of monodisperse sodium chloride and oleic acid nanoparticles”. *Aerosol and Air Quality Research* 6.3, s. 305–321.
- CRC (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*. Toim. e. David R. Lide. CRC Press/Taylor ja Francis, Boca Raton, FL, s. 2692.
- Ehara, K., C. Hagwood ja K. J. Coakley (1996). “Novel method to classify aerosol particle according to their mass-to-charge ratio—Aerosol particle mass analyser”. *Journal of Aerosol Science* 27.2, s. 217–234. DOI: 10.1016/0021-8502(95)00562-5.
- Fuchs, N. A. (1964). *The mechanics of aerosols*. Oxford: Pergamon press.
- Gulijk, C. van, J. C. M. Marijnissen, M. Makkee ja J. Moulijn (2003). “Oil-soaked sintered impactors for the ELPI in diesel particulate measurements”. *Journal of Aerosol Science* 34.5, s. 635–640. DOI: 10.1016/S0021-8502(02)00212-4.
- Gurav, A., T. Kodas, T. Plyum ja Y. Xiong (1993). “Aerosol Processing of Materials”. *Aerosol Science and Technology* 19.4, s. 411–452. DOI: 10.1080/02786829308959650.
- Harra, J. (2010). “Koronapurkukseen perustuvan unipolaarisen aerosolivaraajan miniatyrisointi”. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.

- Harra, J., J. Mäkitalo, R. Siikanen, M. Virkki, G. Genty, T. Kobayashi, M. Kauranen ja J. M. Mäkelä (2012). "Size-controlled aerosol synthesis of silver nanoparticles for plasmonic materials". *Journal of Nanoparticle Research* 14. DOI: 10.1007/s11051-012-0870-0.
- Hatch, T. ja S. Choate (1929). "Statistical Description of the Size Properties of Non-Uniform Particulate Substances". *Journal of Franklin Institute* 207.3, s. 369–387. DOI: 10.1016/S0016-0032(29)91451-4.
- Heitzenberg, J. (1994). "Properties of the log-normal particle size distribution". *Aerosol Science and Technology* 21.1, s. 46–48. DOI: 10.1080/02786829408959695.
- Hering, S. V. (1987). "Calibration of the QCM Impactor for Stratospheric Sampling". *Aerosol Science and Technology* 7.3, s. 257–274. DOI: 10.1080/02786828708959163.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons, Inc., 2. Painos, 483s., s. 483.
- Jeong, J. I. ja M. Choi (2003). "Analysis of non-spherical polydisperse particle growth in a two-dimensional tubular reactor". *Journal of Aerosol Science* 34, s. 713–732. DOI: 10.1016/S0021-8502(03)00028-4.
- Johnson, T., R. Caldow, A. Pöcher, A. Mirme ja D. Kittelson (2004). *A new electrical mobility particle size Spectrometer for engine exhaust particle measurements*. Tekninen raportti 2004-01-1341. SAE Technical Paper Series.
- Järvinen, A., M. Aitomaa, A. Rostedt, J. Keskinen ja J. Yli-Ojanperä (2014). "Calibration of the new electrical low pressure Impactor (ELPI+)". *Journal of Aerosol Science* 69, s. 150–159. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.12.006.
- Kang, E., M. J. Root, D. W. Toohey ja W. H. Brune (2007). "Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM)". *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, s. 5727–5744. DOI: 10.5194/acp-7-5727-2007.
- Kelly, W. P. ja P. H. McMurry (1992). "Measurement of Particle Density by Inertial Classification of Differential Mobility Analyzer-Generated Monodisperse Aerosols". *Aerosol Science and Technology* 17.3, s. 199–212. DOI: 10.1080/02786829208959571.
- Keskinen, J., K. Pietarinen ja M. Lehtimäki (1992). "Electrical low pressure impactor". *Journal of Aerosol Science* 23, s. 353–360.
- Keskinen, J., M. Moisio, M. Marjamäki, A. Virtanen ja J. Ristimäki (2006). "Method of measuring density properties of a particle distribution". Pat. 7131343. URL: <https://www.google.com/patents/US7131343>.
- Kuuluvainen, H (2011). "Nanohiukkasten pomppaaminen ja varauksensiirto sähköisessä alipaineimpaktorissa". Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- Marjamäki, M., J. Keskinen, D.-R. Chen ja D. Y. H. Pui (2000). "Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor". *Journal of Aerosol Science* 31.2, s. 249–261.

- Marjamäki, M., L. Ntziachristos, A. Virtanen, J. Ristimäki ja et al. (2002). *Electrical Filter Stage for the ELPI*. Tekninen raportti. SAE Technical Paper 2002-01-0055. DOI: 10.4271/2002-01-0055.
- Mäkelä, J. M., S. Hellstén, J. Silvonen, M. Vippola, E. Levänen ja T. Mäntylä (2006). "Collection of liquid flame spray generated TiO<sub>2</sub> nanoparticles on stainless steel surface". *Materials Letters* 60.4, s. 530–534. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.09.062.
- Otto, E., H. Fissan, S. H. Parkt ja K. W. Leet (1999). "The Log-Normal Size Distribution Theory Of Brownian Aerosol Coagulation For The Entire Particle Size Range: Part II Analytical Solution Using Dahneke's Coagulation Kernel". *Journal of Aerosol Science* 30.1, s. 17–34. DOI: 10.1016/S0021-8502(98)00038-X.
- Ristimäki, J., M. Virtanen A. Marjamäki, A. Rostedt ja J. Keskinen (2002). "On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles". *Journal of Aerosol Science* 33.11, 15411557. DOI: 10.1016/S0021-8502(02)00106-4.
- Rosati, J. A., D. Leith ja C. S. Kim (2003). "Monodisperse and polydisperse aerosol deposition in a packed bed". *Aerosol Science and Technology* 37.6, s. 528–535. DOI: 10.1080/02786820300974.
- Rostedt, A., M. Marjamäki ja J. Keskinen (2009). "Modification of the ELPI to measure mean particle effective density in real-time". *Aerosol Science* 40, s. 823–831. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2009.05.002.
- Seinfeld, J. H. ja S. N. Pandis (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., 2. Painos.
- Seto, T., A. Hirota, T. Fujimoto, M. Shimada ja K. Okuyama (1997). "Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates". *Aerosol Science and Technology* 27.3, s. 422–438. DOI: 10.1080/02786829708965482.
- Skillas, G., S. Künzel, H. Burtscher, U. Baltensperger ja K. Siegmann (1998). "High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates". *Journal of Aerosol Science* 29.4, s. 411–419. DOI: 10.1016/S0021-8502(97)00448-5.
- Skillas, G., H. Burtscher, K. Siegmann ja U. Baltensperger (1999). "Density and Fractal-like Dimension of Particles from a Laminar Diffusion Flame". *Journal of Colloid and Interface Science* 217.2, s. 269–274. DOI: 10.1006/jcis.1999.6370.
- Tammet, H. F. (1970). *The aspiration method for the determination of atmospheric ion spectra*. Isreal program for scientific translations, Jerusalem.
- Tikkanen, J., K. Gross, C. Berndt, A. Pitkänen, J. Keskinen, S. Raghu, M. Rajala ja J. Karthikeyan (1997). "Characteristics of the liquid spray process". *Surface and Coatings Technology* 90.3, s. 210–216. DOI: 10.1016/S0257-8972(96)03153-2.

- Virtanen, A., M. Marjamäki, J. Ristimäki ja J. Keskinen (2001). "Fine particle losses in electrical low-pressure Impactor". *Journal of Aerosol Science* 32.3, s. 389–401. DOI: 10.1016/S0021-8502(00)00087-2.
- Virtanen, A., J. Ristimäki ja J. Keskinen (2004). "Method for Measuring Effective Density and Fractal Dimension of Aerosol Agglomerates". *Aerosol Science and Technology* 38, s. 437–446. DOI: 10.1080/02786820490445155.
- Wang, S. C. ja R. C. Flagan (1990). "Scanning Electrical Mobility Spectrometer". *Journal of Aerosol Science* 13.2, s. 230–240. DOI: 10.1080/02786829008959441.
- Winklmayr, W., H.-C. Wang ja W. John (1990). "Adaptation of the twomey algorithm to the inversion of cascade impactor data". *Journal of Aerosol Science* 13.3, s. 322–331. DOI: 10.1080/02786829008959448.
- Yli-Ojanperä, J., J. M. Mäkelä, A. Marjamäki M. Rostedt ja J. Keskinen (2010). "Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR)". *Journal of Aerosol Science* 40.8, s. 719–728. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2010.04.012.