

Oskari Huukkala

ILMAKEHÄN ALKOHOLIEN MÄÄRITYS MASSASPEKTROMETRISIN MENETELMIN

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Elokuu 2020

TIIVISTELMÄ

Oskari Huukkala: Ilmakehän alkoholien määrittäminen massaspektrometrin menetelmin
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma
Elokuu 2020

Ilmastonmuutos ja siihen liittyvät päästöt ilmakehässä ovat nousseet yhä merkittävämpään rooliin niin fysiikan tutkimuksessa kuin median uutisoinnissa. Tässä työssä tutkitaan ilmakehän yleisimpiä alkoholeja sekä niiden päästölähteitä. Lisäksi perehdytään alkoholien mittaamiseen massaspektrometrin menetelmin. Työn tavoitteena on ilmakehän alkoholien lisäksi tutustua kemialliseen ionisaatioon sekä sitä hyödyntäen mitata kalibraatio-suorat metanolille ja etanolille.

Työ jakautuu kahteen osaan, joista ensimmäinen on kirjallisuusselvitys alkoholien vaikutuksesta ilmakehässä. Tässä osiossa käydään läpi alkoholien päästölähteitä sekä poistumista ilmakehästä. Lisäksi tutustutaan työn kokeellisessa osassa käytettyyn lentoaikamassaspektrometriin ja kemialliseen ionisaatioon. Kokeellisessa osassa esitellään tarkemmin työssä käytetty API-ToF-massaspektrometri (engl. Atmospheric Pressure interface Time-of-Flight mass spectrometer) sekä molekyylien ionisoinnissa käytetty kemiallinen ionisaatio (CI, engl. Chemical Ionization). Molekyylien varaaminen ionisaatiossa tapahtuu Br^- -ionien avulla, jonka jälkeen massaspektrometrilla voidaan havaita alkoholi-bromidi-klustereita, jotka ovat tämän tutkimuksen pääosassa.

Erityisesti kalibraatio-suorien kulmakertoimet ovat mielenkiintoisia, sillä ne kuvaavat laitteen herkkyttä kyseistä ainetta kohtaan. Bromidi-klustereiden tapauksessa tulokset olivat hyvin linjassa teorian kanssa, jonka perusteella voidaan sanoa mittausten onnistuneen hyvin. Pidemmän hiiliketjun omaavan etanolin todettiin saavan pienempi kalibraatiovakion arvo kuin metanoli, mikä kertoo sidosenergian suuruuden vaikuttavan suoraan klusterin vahvuuteen. Deprotonoituneita alkoholeja tutkittaessa huomattiin, että näiden signaaleja on hyvin vaikea erottaa kohinasta, eikä tuloksista näin ollen saatu luotettavia. Tämä toisaalta todistaa myös sen, että alkoholit ovat heikkoja happoja eivätkä siksi deprotonoidu kovin helposti. Kosteusherkkyyksmittauksista saadut tulokset olivat hieman jopa odotettua paremmat, ja kosteuden vaikutus bromidi-ionisaatioon saatiin näkyviin erittäin selkeästi. Syyt bromidin kosteusherkkyydelle ovat kuitenkin heikosti tiedossa ja tätä varten tarvitaan vielä paljon jatkotutkimuksia ja matemaattisia malleja teorian selittämiseen.

Kaiken kaikkiaan mittaukset onnistuivat hyvin ja tulokset olivat odotetunlaisia. Käytössä olleella CI-API-ToF-MS:lla ei oltu ennen käytetty bromidia reagentti-ionina, mutta tulokset osoittivat sen soveltuvan erinomaisesti tähän tehtävään. Tulosten luotettavuutta voitaisiin parantaa toistamalla mittaukset vielä uudelleen, ja tässä vaiheessa saadut tulokset antavat hyvän pohjan näille tuleville mittauksille.

Avainsanat: Ilmakehä, alkoholit, API-ToF-massaspektrometri, bromidi-ionisaatio, kalibraatio-suora

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Teoriaosa	2
2.1	Alkoholit	2
2.2	Alkoholit ilmakehässä	3
2.3	Alkoholien määrittäminen	5
2.4	Alkoholien määrittäminen massaspektrometrialla	7
2.4.1	Perinteinen massaspektrometri	7
2.4.2	Lentoaikamassaspektrometri	9
3	Kokeellinen osa	11
3.1	Metanolin ja etanolin havainnointi bromidi-ionisaatiolla	11
3.2	Ionisaation riippuvuus vallitsevista olosuhteista	13
3.3	Mittalaitteiston ja mittausten esittely	15
3.4	Mittaustulosten analysointi Matlab-ohjelmistolla	17
4	Tulokset	22
4.1	Bromidi-klustereiden kalibraatio- ja suorat	22
4.2	Deprotonoituneiden alkoholien kalibraatio- ja suorat	23
4.3	Kosteusherkkyyssmittausten tulokset	24
4.4	Virhetarkastelu	25
5	Johtopäätökset	27
	Lähteet	29

KUVALUETTELO

2.1	Esimerkkejä alkoholeista.	3
2.2	Esimerkit allyyli- ja bentsyylialkoholista.	3
2.3	Etanolin absorptiospektri [11].	6
2.4	Kaaviokuva massaspektrometrasta [14].	7
2.5	Etanolin massaspektri [17].	8
2.6	Kaaviokuva APi-ToF massaspektrometrasta [20].	10
3.1	CI-laitteiston inletin toimintaperiaate [20].	11
3.2	Bromidin ja metanoliklusterin massaspektrit.	13
3.3	Kaaviokuva mittalaitteistosta.	16
3.4	Kaaviokuva kosteusmittalaitteistosta.	17
3.5	Metanoliklusterin signaali ajan funktiona.	18
3.6	Metanoliklusterin normalisoitu signaali näytevirtauksen funktiona.	19
4.1	Metanolin ja etanolin bromidi-klustereiden kalibraatiosuorat.	22
4.2	Deprotonoituneen metanolin kalibraatiosuorat.	24
4.3	Metanolin kosteusherkkyysmittausten kalibraatiosuorat.	25

LYHENTEET JA MERKINNÄT

APi-ToF-MS	Ilmakehänpainainen lentoaikamassaspektrometri (engl. Atmospheric Pressure interface Time-of-Flight Mass Spectrometer)
CI	Kemiallinen ionisaatio (engl. Chemical Ionization)
c	Konsentraatio
L ^A T _E X	ladontajärjestelmä tieteelliseen kirjoittamiseen
ρ_n	Lukumäärätiheys
ρ_i	Massakonsentraatio
MFC	Massavirtasäädin (engl. mass flow controller)
V_m	Moolitilavuus
ppm	miljoonasosa (engl. parts per million)
sccm	standardi kuutiosenttimetriä per minuutti (engl. standard cubic centimeters per minute)
SE	Keskivirhe (engl. standard error)
TAU	Tampereen yliopisto (engl. Tampere University)
TUNI	Tampereen korkeakoulu-yhteisö (engl. Tampere Universities)
URL	verkkosivun osoite (engl. Uniform Resource Locator)

1 JOHDANTO

Ilmastonmuutos on 2000-luvulla ollut yksi merkittävimpiä aiheita niin fysiikan tutkimuksessa kuin median uutisoinnissa ja politiikassa. Ilmastonmuutos itsessään ei ole uusi asia, mutta tällä kertaa sen aiheuttajana ei ole Maan kiertoradan muuttuminen, vaan muutos johtuu tällä kertaa mitä todennäköisimmin ihmisten toiminnasta ja päästöistä [1]. Päästöjä on pyritty hillitsemään ilmastopolitiikan asettamien lakien sekä fossiilisten polttoaineiden käytön vähentämisen avulla, mutta muutos ei tapahdu hetkessä. Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi aerosolifysiikka tutkii ilmastoon vaikuttavia ilmakehän prosesseja, kuten pilvien muodostumista. Näitä prosesseja ymmärtämällä aerosolifysiikka pyrkii löytämään keinoja muutoksen hidastamiseksi.

Tunnetuin ilmastonmuutokseen vaikuttavista yhdisteistä on varmaankin hiilidioksidi. Se ei kuitenkaan ole ainoa ilmakehän tilaan vaikuttava aine. Tässä työssä tarkastellaan alkoholeja ja niiden vaikutusta ilmastoon ja siellä tapahtuviin reaktioihin. Alkoholit osallistuvat esimerkiksi moniin hiukkasmuodostusreaktioihin ja ovat merkittävässä roolissa esimerkiksi pilvienmuodostuksessa. Alkoholeilla on monia päästölähteitä, ja niitä voi myös syntyä muista yhdisteistä hapetusreaktioilla. Jo 90-luvulta asti alkoholeja, kuten etanolia, on käytetty polttoaineiden lisäaineina. Biopolttoaineiden käytön lisääntyminen on vielä ennestään lisännyt etanolin käyttöä polttoaineena, mistä onkin muodostunut merkittävä alkoholien päästölähde. [2]

Osa alkoholeista on lisäksi myrkyllisiä ja sillä tavoin haitallisia ihmisille ja muille eliöille. Näistä tärkeimpänä ryhmänä ovat aromaattiset alkoholit eli fenolit. Niiden päästölähteitä ovat esimerkiksi monet teollisuuden alat, mutta myös luonnolliset prosessit. [3] Alkoholit voivat muodostaa ilmassa aerosoleja eli kaasuun sekottuneita kiinteiden ja nestemäisten hiukkasten seoksia, jotka koostuvat orgaanisista sekä epäorgaanisista aineista. Näillä aerosoleilla on merkittävä vaikutus ilmastoon ja ilmanlaatuun. Tämän takia ne on listattu sijalle viisi maailman terveysriskitekijöiden listalla. [4]

Työn tavoitteena on tutustua alkoholeihin ja niiden käyttäytymiseen sekä havainnointiin. Työn toisessa luvussa perehdytään ilmakehän alkoholeihin sekä niiden merkitykseen ilmakehässä. Lisäksi tarkastellaan erilaisia tapoja havainnoida ja määrittää alkoholien pitoisuuksia. Kolmannessa luvussa eli työn kokeellisessa osassa esitellään tehdyt mittaukset etanolin ja metanolin pitoisuuksien määrittämiseksi sekä tutkitaan miten olosuhteet vaikuttavat alkoholien ionisaatioon. Neljännessä luvussa esitellään mittauksista saadut tulokset, ja niistä tehdyt johtopäätökset esitellään luvussa viisi.

2 TEORIAOSA

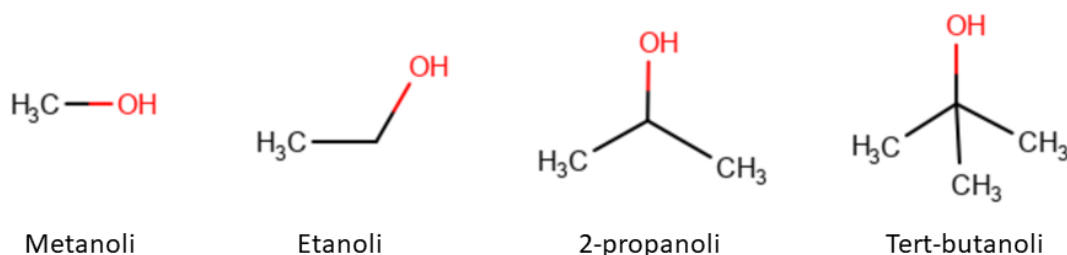
Alkoholit muodostavat laajan orgaanisten yhdisteiden ryhmän, ja seuraavissa luvuissa on tarkoitus tutustua niihin hieman tarkemmin. Luvussa 2.1 käydään läpi alkoholien luokittelua niiden rakenteen perusteella ja luvussa 2.2 tutustutaan ilmakehän alkoholeihin ja päästölähteisiin. Luvussa 2.3 tutkitaan erilaisia tapoja määrittää alkoholeja ja niiden konsentraatioita. Luvussa 2.4 puolestaan keskitytään tämän kandidaatintyön kannalta keskeisimpään määrittämistapaan eli massaspektrometriaan.

2.1 Alkoholit

Alkoholit ovat orgaanisia yhdisteitä, joissa funktionaalinen hydroksyyli-ryhmä (OH) on kiinnittynyt tyydyttyneeseen hiiliatomiin. Yksi molekyyli voi sisältää usemman hydroksyyli-ryhmän, jolloin puhutaan polyhydroksisesta molekyylistä. Tyydyttyneellä hiiliatomilla tarkoitetaan sellaista atomia, josta lähtee pelkästään yksinkertaisia sidoksia muihin atomeihin, kuten vetyyn tai muihin hiiliin. Yleisesti kaikki alkoholit voidaan esittää rakennekaavalla ROH, jossa R on jokin alkyyliryhmä. Alkoholit ovat yleinen orgaanisten yhdisteiden ryhmä ja niitä esiintyy runsaasti luonnossa. Alkoholijuomissa esiintyvä etanoli on monille tuttu alkoholi, mutta esimerkiksi kolesteroli (C₂₇H₄₅OH) sekä jotkin hiilihydraatit ovat myös alkoholeja. [5]

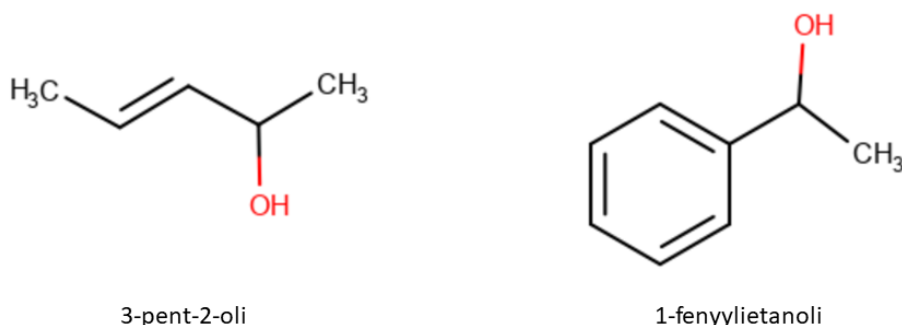
Alkoholien ominaisuudet riippuvat siitä, millaisia atomeja tai atomiryhmiä on kiinnittynyt hiiliatomiin, jossa hydroksyyli-ryhmä on kiinni. Koska tuon hiiliatomin tulee olla tyydyttynyt, saadaan alkoholit luokiteltua tämän perusteella kolmeen eri ryhmään: primaarisiin, sekundaarisiin sekä tertiaarisiin alkoholeihin. Primaarisissa alkoholeissa siitä hiiliatomista, johon hydroksyyli-ryhmä on kiinnittynyt eli keskushiilestä, muodostuu ainoastaan yksi hiili–hiili-sidos (C–C) ja kaksi hiili–vety-sidosta (C–H). Sekundaarisissa alkoholeissa keskushiilestä muodostuu kaksi hiili–hiili-sidosta ja tertiaarisissa alkoholeissa puolestaan kolme. [6]

Kuvassa 2.1 on esitetty esimerkkejä eri alkoholeista.



Kuva 2.1. Esimerkkejä alkoholeista.

Ensimmäisenä vasemmalla on metanoli, joka on erikoistapaus primaarisesta alkoholista, sillä sen keskushiilestä lähtee kolme hiili–vety-sidosta eikä siis yhtään hiili–hiili-sidosta. Tämän vuoksi metanoli onkin erikoistapaus ja se täytyy esittää erillään muista ryhmistä. Muut kuvassa 2.1 olevat alkoholit vasemmalta oikealle nimettynä ovat etanoli, 2-propanoli ja tert-butanoli. Myös muita alkoholeja on olemassa, ja kuvassa 2.2 on esitetty esimerkkinä kaksi tyydyttymätöntä alkoholia.



Kuva 2.2. Esimerkit allyyli- ja bentsyylialkoholista.

Vasemmalla kuvassa on esitetty 3-pent-2-oli ($C_5H_{10}O$), joka lukeutuu allyylialkoholeihin. Tämä tarkoittaa sitä, että keskushiili on liittynyt sellaiseen hiiliatomiin, joka muodostaa kaksoissidoksen toiseen hiileen. Oikealla kuvassa taas on esitetty 1-fenyyletanol ($C_8H_{10}O$). Se lukeutuu bentsyylialkoholeihin, johon kuuluvat sellaiset alkoholit, joissa keskushiili on liittynyt yksinkertaisella sidoksella bentseenirenkaaseen. [6]

2.2 Alkoholit ilmakehässä

Ilmakehän alkoholien tutkimisesta on tullut jatkuvasti tärkeämpää ilmaston kannalta. Alkoholeilla on tärkeä merkitys esimerkiksi ilmakehän orgaanisten yhdisteiden hapetusketjuissa, joiden tuloksena ilmakehään syntyy haitallisia yhdisteitä. [2]

Alkoholien lähteet voidaan karkeasti jakaa kahteen osaan: suoriin päästöihin sekä kemiallisiin reaktioihin. Suoria päästöjä ovat esimerkiksi kasvillisuus, joka tuottaa ilmakehään tyydyttyneitä sekä tyydyttymättömiä alkoholeja. Tällaisilla eloperäisillä lähteillä on suuri vaikutus ilmakehän alimman kerroksen eli troposfäärin kemiallisiin reaktioihin. [2]

Suuret sademetsät, kuten Amazon, ovat merkittäviä alkoholien lähteitä, ja niiden merkityksestä ilmastoon on tehtykin tutkimuksia [7].

Toinen merkittävä alkoholien päästölähde on teollisuus ja liikenne. Alkoholeja, kuten etanolia, käytetään myös sellaisenaan polttoaineena tai polttoaineen lisäaineena. [2] Suurinta bioetanolin käyttö on Brasiliassa, jossa sitä on käytetty polttoaineen korvikkeena 1970-luvulta saakka öljyn hinnan nousun vuoksi. Nykyään noin 60 % eli noin 13 miljonnaa Brasilian kevyistä ajoneuvoista käyttää polttoaineenaan etanolia tai jotakin öljypohjaista polttoainetta, jossa on lisäaineena etanolia. [8]

Teollisuus käyttää prosesseissaan monia eri alkoholeja, mistä aiheutuu myös päästöjä ilmakehään. Esimerkiksi tyydyttyneitä alkoholeja on käytetty teollisuudessa liuottimina jo pitkään. Aromaattiset alkoholit eli fenolit ovat mukana monella eri teollisuuden alalla. Niitä käytetään muun muassa polttoaineiden ja kasvinsuojeluaineiden valmistuksessa, lääketieteessä sekä monissa muissa kemiallisten aineiden valmistusprosesseissa. Fenoleita vapautuu ilmakehään näiden lisäksi monista eri polttoprosesseista, joissa poltetaan fenoleita sisältäviä orgaanisia yhdisteitä. Myös tupakan polttaminen vapauttaa fenolia ilmakehään noin 0,3–0,4 mg tupakkaa kohden. Fenolit ovat ihmisille ja muille eliöille haitallisia, sillä ne aiheuttavat esimerkiksi geenimutaatioita ja ne luetaan karsinogeneiksi. [3]

Alkoholien reaktioita ilmakehässä on tutkittu hyvin vähän, mutta tutkimuksia tehdään lisää koko ajan. Saatavilla olevan tiedon perusteella tiedetään, että fotolyysi sekä reaktiot otsonin O_3 sekä nitraatti-radikaalin NO_3 kanssa ovat hitaita ja niiden merkitykset ilmakehässä ovat vähäisiä, mutta eivät kuitenkaan merkityksettömiä. Alkoholien reaktio hydroksyyli-radikaalin OH kanssa on merkittävin kemiallinen reaktio, jonka seurauksena alkoholit poistuvat ilmakehästä. Tämä reaktio voidaan kirjoittaa esimerkiksi primaariselle alkoholille molekyylikaavojen avulla muotoon

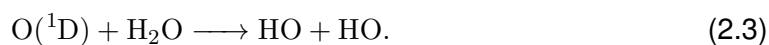


Reaktiossa vetyatomi irtoaa vahvan $O-H$ -sidoksen sijaan heikommasta $C-H$ -sidoksesta. Näin muodostuu vettä H_2O sekä hydroksi-alkyyli-radikaali $RCHOH$. [2]

Alkoholeille on saatu määritettyä reaktionopeudet hydroksyyli-radikaalin (OH) kanssa, joiden avulla on mahdollista määrittää keskimääräiset ajat, joissa ilmakehään päätyneen alkoholin määrä puolittuu. Näiden puoliintumisaikojen määrittämiseksi tarvitaan OH -konsentraatio, joka on päivällä keskimäärin $1,0 \cdot 10^6$ kpl/cm³. OH -konsentraatioon liittyy suurta päivittäistä vaihtelua siten, että maksimi on päivällä ja minimi yöllä. [2] Tämä johtuu siitä, että hydroksyyli-radikaalien pääasiallinen lähde on otsonimolekyylien O_3 valokemiallinen hajoaminen veden läsnäollessa:



Reaktiossa 2.2 syntyneen happiradikaalin $O(^1D)$ reaktio veden H_2O kanssa voidaan kirjoittaa muodossa



Reaktiossa muodostuu siis kaksi hydroksyyli-radikaalia. [9] Käyttäen päivällä ilmakehässä olevaa keskimääräistä OH-konsentraatiota saadaan laskettua esimerkiksi tämän työn kannalta tärkeille alkoholeille, metanolille ja etanolille, puoliintumisajat. Metanolille se on hieman runsas viikko ja etanolille noin kaksi ja puoli päivää. [2]

Kemiallisista reaktioista aiheutuvan poistumisen lisäksi alkoholien fysikaalinen poistuminen tulee myös ottaa huomioon. Tällaisia tapoja ovat esimerkiksi kuivalaskeuma sekä alkoholien liukeneminen veteen. Kun alkoholit liukenevat veteen, ne voivat poistua ilmakehästä pilvien, sateen, sumun tai lumen mukana. Liuettuaan veteen alkoholit pysyvät myös muodostamaan hiukkasia. Jos nämä prosessit otetaan merkittävinä ilmiöinä huomioon määrittäessä alkoholien puoliintumisaikoja, antavat alkoholi–OH-reaktioiden avulla lasketut ajat ylärajat todellisille puoliintumisajoille. [2]

2.3 Alkoholien määrittäminen

Alkoholien pitoisuuksia kaasunäytteessä voidaan määrittää useilla hyvinkin erityyppisillä tavoilla. Tässä luvussa perehdytään tarkemmin infrapunaspektroskopiaan, joka on yleisimmin käytetty menetelmä kaasumaisten alkoholien tutkimuksessa.

Infrapunaspektroskopia, eli IR-spektroskopia (engl. infrared spectroscopy) on tärkeässä roolissa esimerkiksi lääketieteessä sekä ympäristön tutkimuksessa. Sitä voidaan käyttää niin kvalitatiivisessa kuin kvantitatiivisessäkin tutkimuksessa. Kvalitatiivisessa analyysissä tarkoituksena on tunnistaa näytekaasun komponentit vertaamalla mitattua infrapunaspekttriä tunnettuihin spektreihin. Kvantitatiivisen analyysin tavoitteena taas on mitata näytekaasun sisältämien komponenttien määrät tai pitoisuudet kyseisessä kaasussa. [10]

IR-säteily on elektromagneettista säteilyä, jonka aaltoluku on välillä 12500–100 $1/cm$ ja aallonpituus välillä 700 nm–1 mm. Tämä alue voidaan jakaa kolmeen osaan: lähi-, keski- ja kaukoinfrapunaan. Näitä vastaavat aaltoluvut samassa järjestyksessä ovat 12500–4000 $1/cm$, 4000–600 $1/cm$ ja 600–100 $1/cm$. Kaasun analysoimiseen keskialueen IR-säteily on näistä toimivin, sillä useimmat infrapuna-aktiiviset molekyylit pystyvät absorboimaan säteilyä juuri tällä välillä. Tämä johtuu siitä, että saapuvien fotonien energiat ovat samalla alueella molekyylien absorptioenergioiden kanssa. [10]

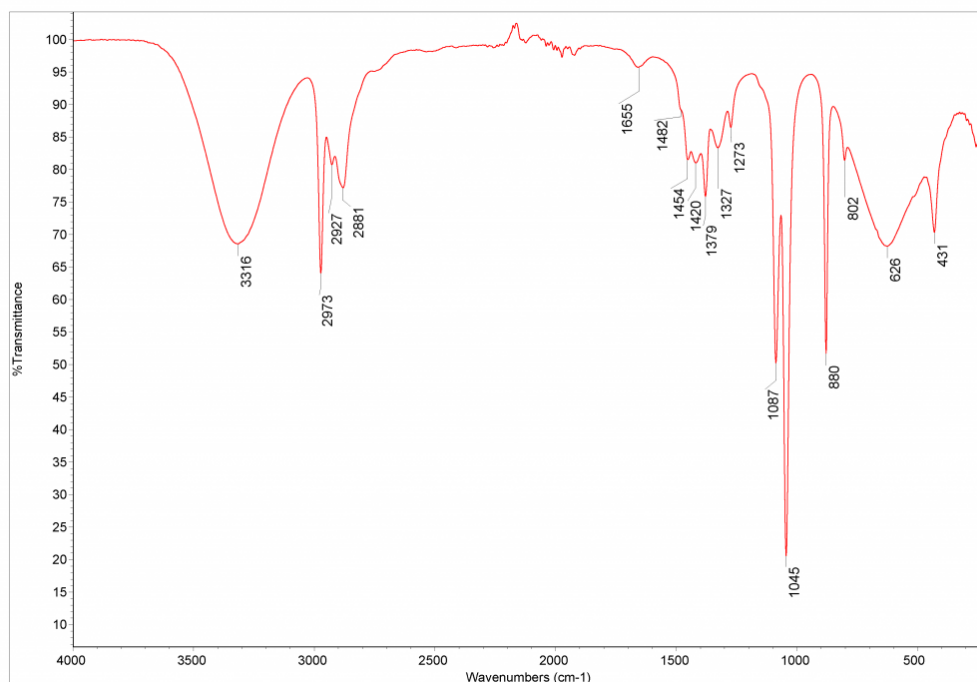
IR-spektroskopian käyttö perustuu IR-aktiivisten molekyylien kykyyn absorboida säteilyä. Jotta molekyyli olisi IR-aktiivinen, tulee molekyylillä olla dipolimomentti μ (D). Tämä tarkoittaa, että kahdella toisiinsa sitoutuneella atomilla tulee olla erisuuret elektronegatiivisuudet tai varaukset. Tästä syystä esimerkiksi alkoholit ovat IR-aktiivisia, ja niitä voidaan tutkia IR-spektroskopian avulla. Kun atomeita erottaa vektorietäisyys r (m), niiden dipoli-

momentti voidaan ilmaista yhtälöllä

$$\mu = q \cdot r, \quad (2.4)$$

jossa q on atomin varaus (C). Kun atomien välinen etäisyys muuttuu molekyylin värinän tai kiertymisen takia, dipolimomentissa tapahtuu muutos. Tällaisesta sisäisestä liikkeestä johtuva muutos dipolimomentissa synnyttää värähtelevän sähkökentän. Jos sähkömagneettisen säteilyn, kuten infrapunasäteilyn, sähkökentän vektori värähtelee samalla taajuudella dipolimomentin kanssa, säteily voi vuorovaikuttaa molekyylin kanssa ja absorboitua siihen. [10]

Keskialueen IR-säteilyllä mitattaessa voidaan molekyyllille määrittää sille ominainen absorptiospektri. Molekyylin funktionaaliset ryhmät värähtelevät eri tavoin ja tästä syystä absorboivat säteilyä eri aallonpituuksilla. Tästä syystä absorptiospektri on jokaiselle molekyyllille ominainen, eikä kahdella eri aineella voi olla samanlaista spektriä. [10] Kuvassa 2.3 on esitetty etanolin absorptiospektri.



Kuva 2.3. Etanolin absorptiospektri [11].

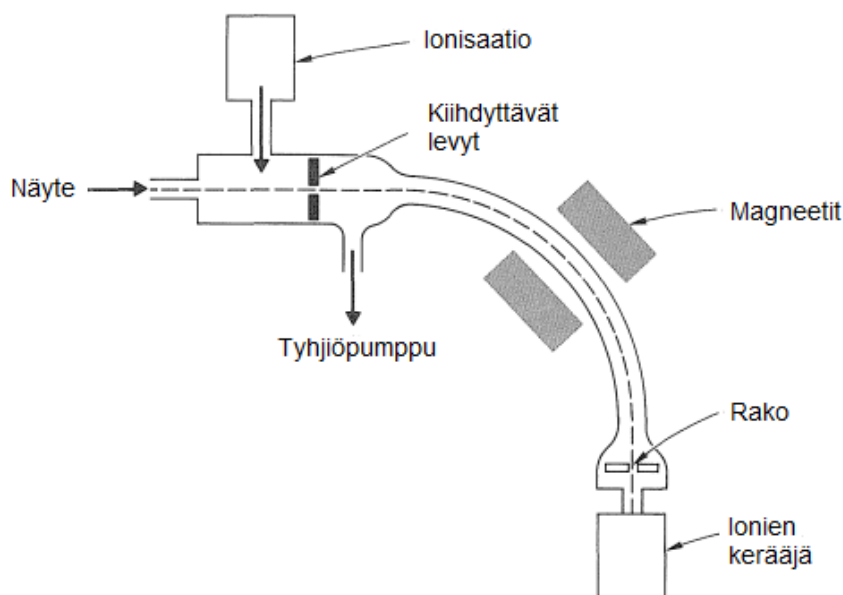
Etanolin absorptiospektrissä näkyy vahva piikki aaltoluvun 3316 1/cm kohdalla, joka syntyy O–H-sidoksen venymisestä. Toinen suuri piikki näkyy kohdassa 1045 1/cm, joka aiheutuu C–O-sidoksen venymisestä. Kaikissa alkoholeissa esiintyvät nämä sidokset, joten myös niiden kaikkien absorptiospektreissä näkyvät kyseiset piikit. Piikin tarkka sijainti riippuu alkoholin muun osan rakenteesta, ja tätä käytetään korkean resoluution mittauksissa näytteen karakterisoinnissa. Lisäksi C–H-sidoksen venyminen aiheuttaa piikin kohdalla 2973 1/cm, ja saman sidoksen taipuminen aiheuttaa vastaavasti piikin kohtaan noin 1400 1/cm. [12]

2.4 Alkoholien määrittäminen massaspektrometrialla

Alkoholeja on mahdollista tutkia myös massaspektrometrioiden avulla. Massaspektrometri on mittalaite, jonka avulla on mahdollista tutkia tuntemattoman näytteen komponentteja sekä määrittää tunnetun aineen pitoisuuksia näytteessä. Lisäksi massaspektrometrialla voidaan saada tietoa molekyylin rakenteesta sekä kemiallisista ominaisuuksista. [13] Alaluvussa 2.4.1 esitetyllä perinteisellä massaspektrometrilla rakenteellista informaatiota näytteestä ei saada, mutta esimerkiksi tämän työn kannalta oleellisella, ja alaluvussa 2.4.2 esitetyllä API-ToF-massaspektrometrilla tämä on mahdollista. Jotta massaspektrometrilla voidaan tehdä mittauksia, tulee näytteen täyttää tietyt perusedellytykset: näytteen tulee olla kaasumainen ja havainnointivaiheessa ionimuodossa. Seuraavissa alaluvuissa tutustutaan tarkemmin perinteiseen massaspektrometriin sekä tässä työssä käytettävään lentoaikamassaspektrometriin.

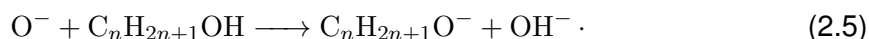
2.4.1 Perinteinen massaspektrometri

Kuvassa 2.4 on esitetty yksinkertaistettu kaaviokuva massaspektrometrin rakenteesta.



Kuva 2.4. Kaaviokuva massaspektrometrin rakenteesta [14].

Ensimmäisenä tutkittava kaasunäyte tulee ionisoida. Negatiivinen kemiallinen ionisaatio (engl. Negative chemical ionization, NCI) voidaan tehdä esimerkiksi happi- tai hydroksyyli-ionin avulla. Happi-ionille (O^-) reaktioyhtälö voidaan kirjoittaa muodossa [15]



Kun alkoholit on saatu ionisoitua, ne voidaan kiihdyttää sähkökentän avulla haluttuun no-

peuteen. Ionit siirtyvät seuraavaksi kaarevaan ja voimakkuudeltaan säädettävään magneettikenttään, joka päästä lävitseen ainoastaan ne hiukkaset, joiden massan ja varauksen suhde (m/z) on halutun suuruinen. Tätä raskaammat hiukkaset eivät kaarru tarpeeksi nopeasti ja törmäävät seinään. Liian kevyet ionit taas kaartuvat liian nopeasti eivätkä nekään etene detektorille asti.

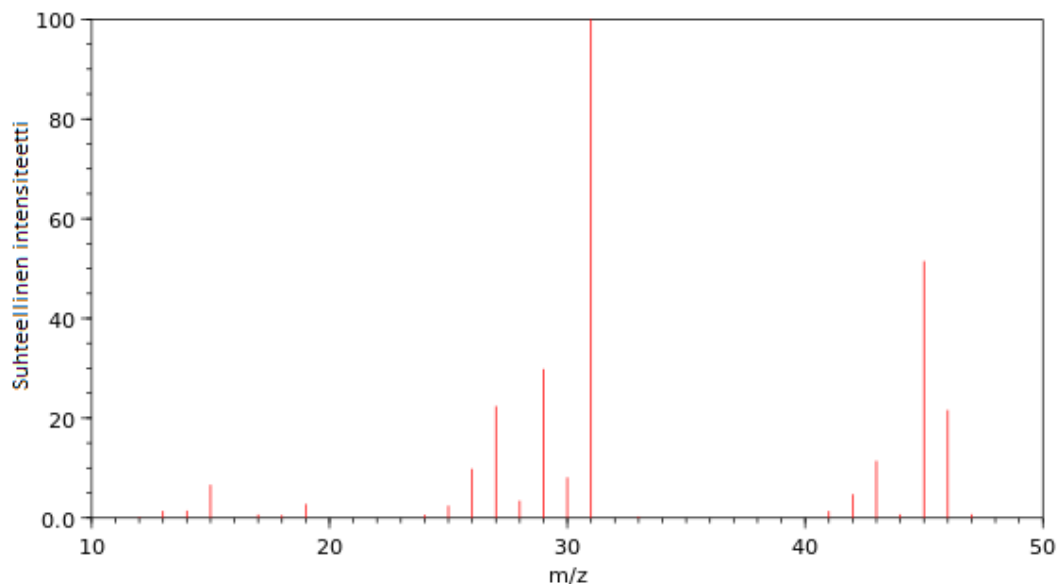
Halutun kokoiselle ja varauksiselle hiukkaselle on mahdollista johtaa radan säde Newtonin II lain avulla sen liikkuessa magneettikentässä. Tällöin saadaan

$$F = qvB = \frac{mv^2}{r}, \quad (2.6)$$

jossa F on hiukkaseen vaikuttava voima (N), q on hiukkasen varaus (C), v nopeus (m/s), B magneettivuon tiheys (T), m hiukkasen massa (kg) ja r radan säde (m). [16] Tästä voidaan ratkaista hiukkasen radan säde r , jolloin saadaan

$$r = \frac{mv}{qB}. \quad (2.7)$$

Jos tarkoituksena on määrittää näytekaasun kaikkien molekyylien suhteelliset pitoisuudet, voidaan kaasua analysoida eri magneettikentän voimakkuuksilla ja kerätä data massaspektrometrin detektorilta. Kun saatu data esitetään massan ja varauksen suhteen funktiona, saadaan piirrettyä spektri koko näytekaasun alueelta. Kuvassa 2.5 on esitetty elektroni-ionisaation avulla etanolille mitattu massaspektri.



Kuva 2.5. Etanolin massaspektri [17].

Kuvasta voidaan havaita suurimmat piikit kohdissa $m/z = 31$ ja $m/z = 45$. Nämä piikit voidaan yhdistää ioneihin, joita on syntynyt alkoholin ionisoinnissa elektroni-ionisaatiolla, joka on perinteisessä massaspektrometriassa yleisesti käytetty ionisaatiotekniikka. Kohdassa $m/z = 45$ oleva piikki vastaa ionia $C_2H_5O^-$, jonka moolimassa on 45,06 g/mol.

Kohdassa $m/z = 31$ oleva piikki on kaikista suurin, ja se aiheutuu ionista CH_2OH^- , jonka moolimassa on 31,034 g/mol. Tämä piikki näkyy kaikkien primaaristen alkoholien massaspektreissä, ja se on syntynyt C–C-sidoksen hajotessa ionisaation yhteydessä. [18] Oleellista tässä on huomata, että nämä tulokset pätevät vain käytettäessä elektroni-ionisaatiota, joka poikkeaa tässä työssä käytetystä ionisaatio-menetelmästä. Tällä tavalla saaduissa massaspektreissä suurinta piikkiä merkitään suhteellisen intensiteetin arvolla 100. Muita piikkejä voidaan siten verrata tähän piikkiin, jolloin eri ionien tai molekyylien suhteellinen osuus saadaan selvitettyä.

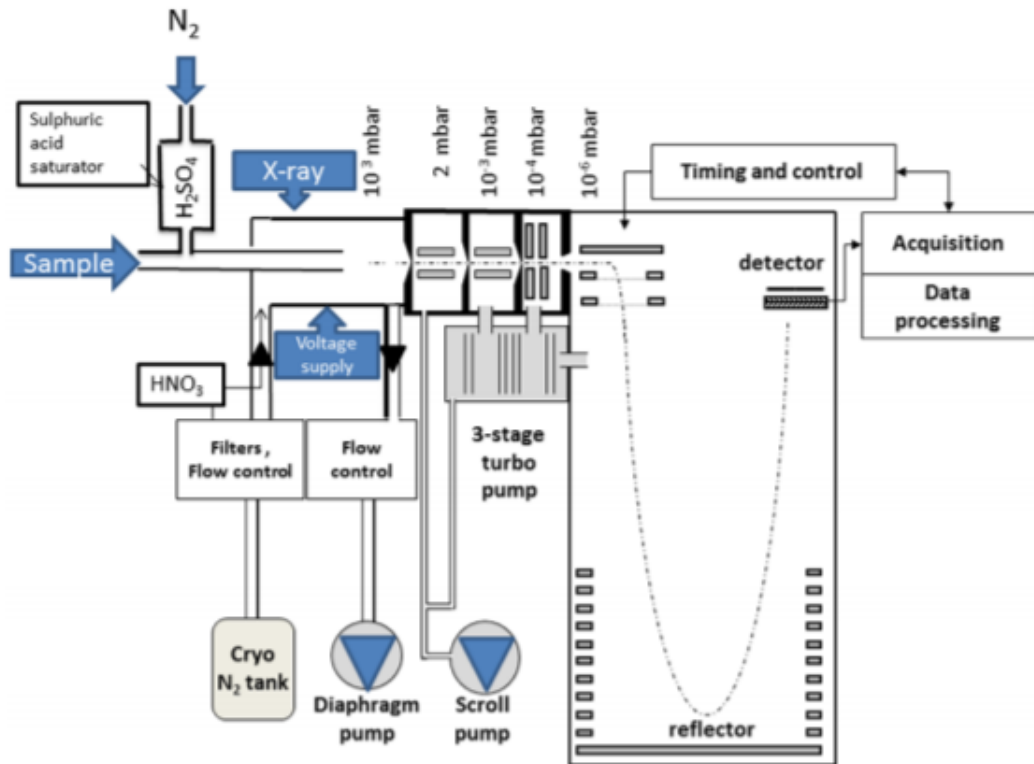
2.4.2 Lentoaikamassaspektrometri

Tässä työssä käytössä on toimintaperiaatteeltaan perinteisestä eroava lentoaikamassaspektrometri. Lentoaikamassaspektrometrin (engl. time-of-flight mass spectrometer, ToF-MS) toiminta perustuu varattujen hiukkasten lentoaikojen mittaamiseen. Lentoaikojen avulla saadaan määritettyä ioneille massan m ja varauksen Q suhde seuraavalla yhtälöllä:

$$M = \frac{m}{Q} = \left(\frac{t - b}{a} \right)^2. \quad (2.8)$$

Yhtälössä 2.8 t on ionin lentoaika ja a sekä b ovat laitteelle ominaisia parametreja [19]. Näin lasketun M :n eli massan ja varauksen suhteen yksikkö on Thomson (Th), joka on yleinen yksikkö massaspektrometreihin liittyvissä massan ja varauksen suhteiden määrittämisissä.

Tässä työssä käytetty ToF-massaspektrometri on liitetty ilmakehän paineiseen liitännään (engl. atmospheric pressure interface, APi), joka ohjaa tutkittavat ionit massaspektrometriin samalla pumpaten sieltä ilmaa pois [19]. Tässä työssä käytetään hyväksi bromidi-ionisaatiota, jonka avulla alkoholimolekyylit saavat varauksen, ja niiden havainnoinnista massaspektrometrilla tulee mahdollista. Bromidi-ionisaatioon tutustutaan tarkemmin luvussa 3.1. Kuvassa 2.6 on esitetty kaaviokuva APi-ToF-massaspektrometrin rakenteesta.



Kuva 2.6. Kaaviokuva API-ToF massaspektrometrin [20].

Kuten kuvasta 2.6 näkyy, ionit ohjataan massaspektrometriin kolmen kammion läpi, joiden paineita säädetään pumppujen avulla. Näiden kammioiden paineet ovat 2 mbar, 10^{-3} mbar ja 10^{-4} mbar. ToF-massaspektrometrin sisällä paine on 10^{-6} mbar. [19]

API-ToF-massaspektrometrissa on käytetty uudenlaista tekniikkaa, jonka ansiosta mitauksia voidaan suorittaa hyvin tarkasti pienilläkin ioni-konsentraatioilla. Sillä voi mitata joko positiivisia tai negatiivisia ioneja käyttäen joko V tai W tilaa, joiden nimet symboloivat ionien lentoratoja massaspektrometrin sisällä. Lyhyemmälle lentoradalle eli V -tilalle on määritetty erotuskyky sekä massatarkkuus. [19] Erotuskyvyllä eli resoluutiolla tarkoitetaan massaspektrometrin kykyä erottaa eri m/Q suhteen omaavat ionit toisistaan [21]. Resoluutio määritellään yhtälöllä

$$R = \frac{M}{\Delta M}, \quad (2.9)$$

jossa M on yhtälöllä 2.8 laskettu massan ja varauksen suhde ja ΔM on havaitun ionin aiheuttaman piikin leveys puolessa välissä piikin maksimikorkeutta. API-ToF-MS:lle resoluutioksi on määritetty 3000 Th/Th. [19] W -tilan erotuskyky on noin puolet parempi, mutta samalla ionien määrä detektorilla suunnilleen puolittuu, eli laitteiston herkkyys pienenee. Massatarkkuudella taas tarkoitetaan eroa massaspektrometrilla mitatun massan sekä teoreettisesti lasketun massan välillä [22]. Työssä käytetyn massaspektrometrin massatarkkuus on parempi kuin 20 ppm eli 0,002 % [19].

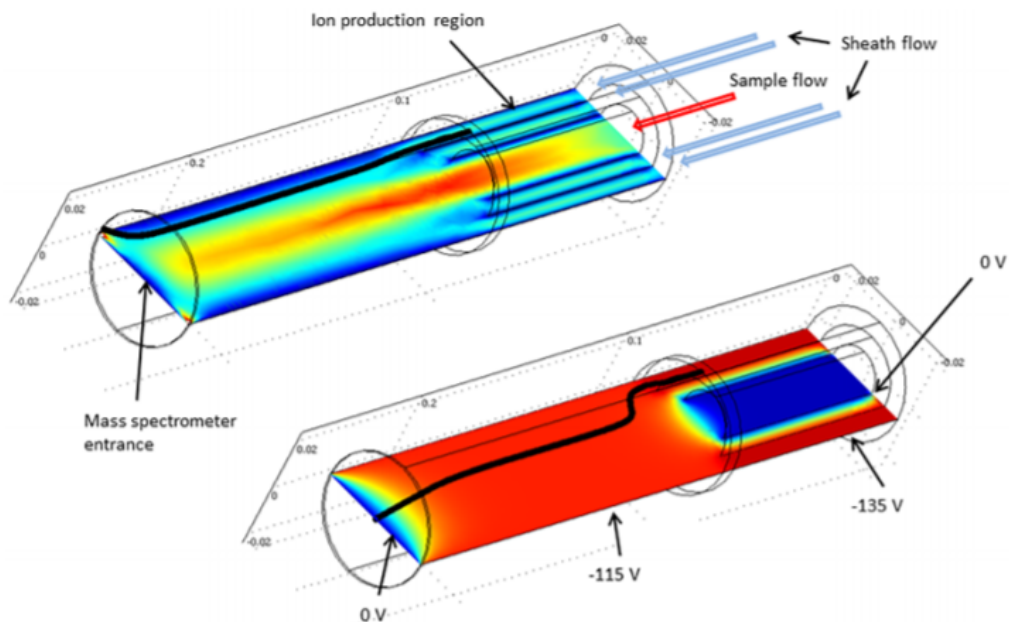
3 KOKEELLINEN OSA

Tässä luvussa tutustutaan tarkemmin mittauksissa käytettyyn mittalaitteistoon ja erityisesti kemialliseen ionisaatioon. Lisäksi pohditaan olosuhteiden vaikutusta mittausten tuloksiin ja sitä, miten mittausdata kannattaa analysoida, jotta lopulliset kuvaajat ovat mahdollisimman selkeitä ja mielekkäitä jatkotutkimuksen kannalta.

3.1 Metanolin ja etanolin havainnointi bromidi-ionisaatiolla

Jotta varaukseltaan neutraalien alkoholimolekyylien, kuten metanolin ja etanolin, pitoisuuksia näytekaasussa voidaan analysoida MS-tekniikalla, tulee ne ensin ionisoida. Tämän jälkeen niillä on nollasta eroava varaus, ja niiden liikettä pystytään ohjaamaan sähkö- ja magneettikentillä. Tässä työssä tähän tarkoitukseen käytetään kemiallista ionisaatiota (engl. Chemical Ionization, CI), jossa reagenttina toimii bromidi-ioni Br^- .

Kuvassa 3.1 on esitetty kaksi kaaviokuva käytössä olevasta CI-laitteistosta.



Kuva 3.1. CI-laitteiston inletin toimintaperiaate [20].

Ylempi näistä kuvista esittää systeemin sisäisen virtausprofiilin ja alemmassa taas on kuvattu systeemin sähköinen potentiaali. CI-laitteiston näytteenotto koostuu ruostumat-

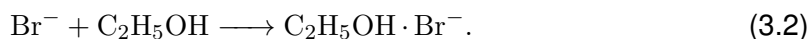
tomasta teräksestä tehdystä putkesta, joka on halkaisijaltaan 3/4" eli 19,05 mm. Näytekaasu johdetaan tähän putkeen virtausnopeudella 10 lpm. Näyteputkea ympäröi vielä kaksi putkea, jotka pidetään -130 V potentiaalissa. Riippuen hieman laitekoonpanosta, uloimpien sylinterien väliä säteilytetään 10 MBq ^{241}Am lähteellä tai röntgensäteilyllä, joka on tässä työssä käytetty menetelmä. Sylinterien väliin johdetaan myös suojavirta, jonka virtausnopeus on 20 lpm. Tämä kaasu voi olla esimerkiksi kryogeenistä N_2 -kaasua, johon sekoitetaan dibromometaani-kaasua CH_2Br_2 . Kun tätä kaasuseosta säteilytetään, siitä muodostuu bromidi-ioneita Br^- , jotka pystyvät edelleen reagoimaan näytekaasun kanssa. [20, 23]

Kun bromidi-ionit on saatu muodostettua, ne pitää saada reagoimaan näytekaasun kanssa. Kuvan 3.1 ylemmässä kaaviokuvassa on esitetty kaasuvirtojen ja ionien kulku laitteen sisällä, kun kaikki sähköiset potentiaalit on asetettu nolnaan ja ionit kulkeutuvat virran mukana. Kuvassa musta paksu viiva kuvaa ionien liikerataa. Kuten kuvasta huomataan, ionit pysyvät koko ajan lähellä seinää, jolloin ne eivät pääse reagoimaan sylinterin keskellä kulkevan näytekaasuvirran kanssa. Alemmassa kaaviokuvassa on taas esitetty tilanne, jossa sähkökentät ovat kytketty päälle. Tämän työn mittauksissa jännitteinä käytettiin kuvassa esitettyjen -135 V ja -115 V sijaan -128 V sekä -114 V jännitteitä. Jälleen musta paksu viiva kuvaa ionien liikettä, ja nyt huomataan, että sähkökenttä työntää Br^- -ioneita kohti näytekaasuvirtaa. [20] Tällöin ne voivat sekoittua näytekaasuun ja ionisoida tutkittavaa näytekaasua, joka tässä työssä on metanolia tai etanolia.

Bromidi-ionit voivat ionisoida näytekaasun kahdella eri tavalla: muodostamalla klusterin tai deprotonoimalla alkoholimolekyylin. Näistä klusterin muodostuminen on yleisempää, mikä voidaan havaita massaspektrissä korkeampana piikkinä. Klusterin muodostuminen metanolille voidaan kirjoittaa reaktioyhtälöiden avulla muotoon



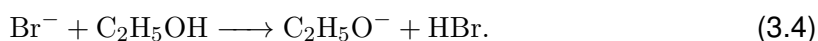
Vastaava reaktio etanolille on



Harvinaisempi deprotonoitumisreaktio on reaktioyhtälöiden avulla kirjoitettuna metanolille



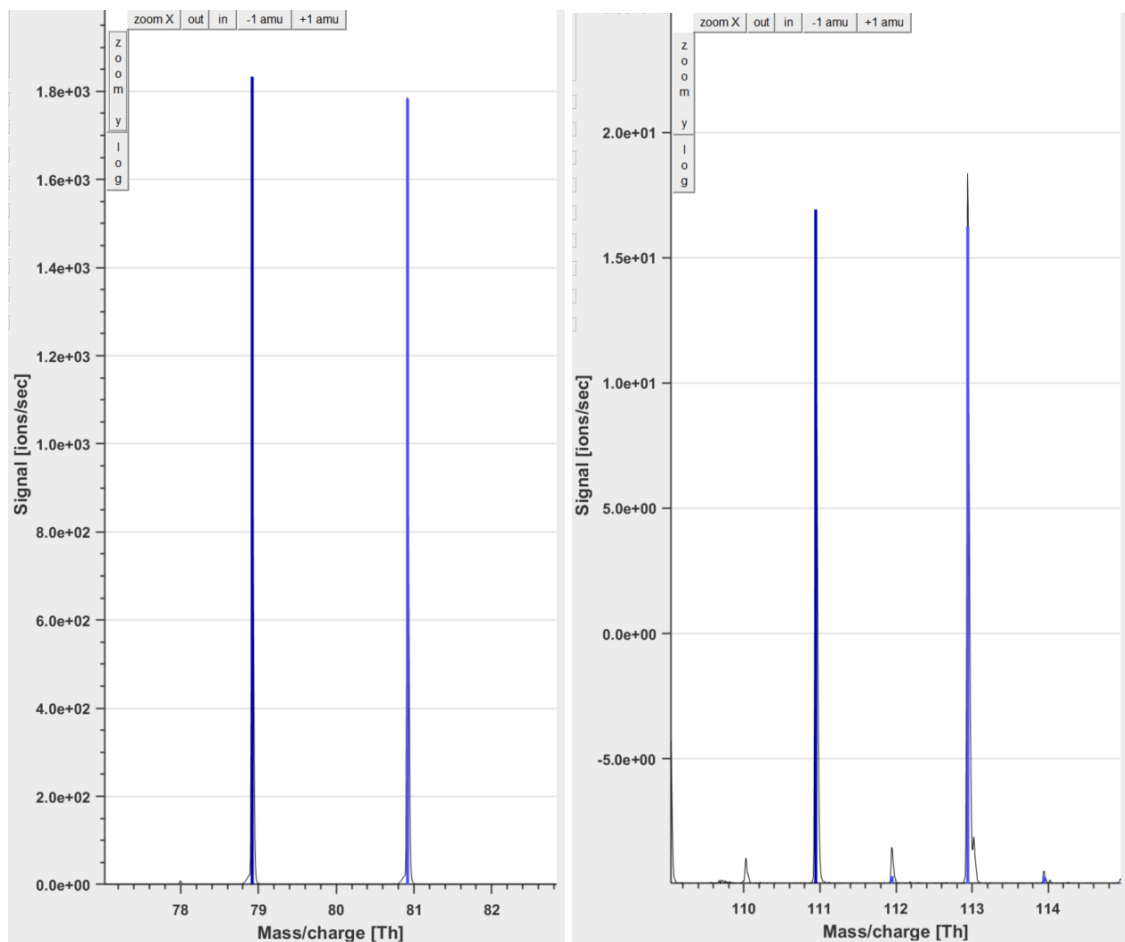
ja etanolille



Alkoholien deprotonoitumista ei käytännössä juurikaan tapahdu, sillä alkoholit ovat hy-

vin heikkoja happoja. Tämän pitäisi näkyä mittaustuloksissa siten, että deprotonoituneen muodon signaali on paljon heikompi verrattuna saman aineen klusteriin ja tästä syystä mittausta ei todennäköisesti onnistu. Ioneilla on 340 ms aikaa reagoida näytekäasun kanssa, jonka jälkeen sähkökenttä ohjaa ionit API-ToF-massaspektrometriin pienen reiän läpi 0,7 lpm virtausnopeudella.

Bromidi on siinä mielessä mielenkiintoinen reagentti-ioni, että sillä on kaksi stabiilia ja lähes yhtä yleistä isotooppia: $^{79}\text{Br}^-$ ja $^{81}\text{Br}^-$. Näistä ensimmäisen esiintyvyys on noin 50,686 % ja jälkimmäisen noin 49,314 %. [24] Tästä syystä massaspekttriin muodostuu kuvan 3.2 vasemmalla olevan massaspekttrin mukaisesti kaksi lähes yhtä korkeaa piikkiä kohtiin $m/z = 79$ Th ja $m/z = 81$ Th.



Kuva 3.2. Bromidin ja metanoliklusterin massaspektrit.

Samasta syystä reaktiossa 3.1 syntyvä metanoli–bromidi-klusteri näkyy kuvan 3.2 oikeassa massaspekttrissä kahtena piikkinä. Metanolin moolimassan ollessa noin 32 g/mol, piikkien paikat ovat noin $79 + 32 = 111$ Th ja $81 + 32 = 113$ Th.

3.2 Ionisaation riippuvuus vallitsevista olosuhteista

Koska käytössä olleella MS:llä on tarkoitus tehdä mittauksia suoraan ulkoilmasta, on mielenkiintoista tutkia, miten vallitsevat olosuhteet vaikuttavat laitteen herkkyyteen. Merkittävimm-

piä muuttujia ulkoilmassa on ilmankosteus. Tästä syystä mittaukset suoritettiin myös veden ollessa sekoittuneena näytevirtaan. Tämän kaltaisia mittauksia on suoritettu muilla yhdisteillä käytettäessä bromidi-ionisaatiota [25], joten tällaisten mittausten tekemisen tiedetään olevan mielekäästä. Mittaukset suoritettiin myös näytteen ollessa jäähauteessa, jonka avulla haluttiin saavuttaa suurempi näytepitoisuuksien vaihteluväli.

Jokaisella aineella on sille ominainen haihtuvuus, joka kertoo, kuinka paljon kyseistä ainetta haihtuu neste–kaasu-rajapinnasta tietyissä olosuhteissa. Se, paljonko ainetta haihtuu, riippuu molekyylien välisistä sidosvoimista, eli käytännössä siitä, miten lujaa molekyylit ovat liittyneinä toisiinsa. [26] Haihtuneella aineella on jokin konsentraatio kaasuseoksessa, joka on nestepinnan yläpuolella. Osapaine on keino kuvata tätä konsentraatiota. Osapaine kertoo sen paineen, jonka höyrystynyt aine tuottaisi, jos muita kaasumaisia aineita ei olisi läsnä. [27]

Ainetta haihtuu ja tiivistyy jatkuvasti neste–kaasu-rajapinnassa, mutta nämä prosessit pyrkivät asettumaan tasapainoon, jolloin haihtumista ja tiivistymistä tapahtuu yhtä paljon eli molekyylien määrä kummassakin faasissa on vakio. [27] Tässä tilanteessa höyrystyneen aineen osalta puhutaan kylläisestä höyryn paineesta. Tämä paine on jokaiselle nesteelle ominainen tietyissä olosuhteissa ja sen arvo on mahdollista laskea Antoine'n yhtälön avulla:

$$\log_{10}(p_i) = A - \frac{B}{(T + C)}. \quad (3.5)$$

Yhtälössä A , B sekä C ovat aineille ominaisia vakioita ja T on nesteen lämpötila. [26] Taulukossa 3.1 on esitetty metanolin sekä etanolin vakioiden arvot, sekä 20 °C ja 0 °C:ssa lasketut höyrynpaineet [17, 28].

Taulukko 3.1. Antoine'n yhtälön parametrit ja höyrynpaineet.

Aine	A	B	C	$p_{vapor,20}$ (mbar)	$p_{vapor,0}$ (mbar)
Metanoli	5.20409	1581.341	-33.50	129.96	40.32
Etanoli	5.24677	1598.673	-46.424	58.51	15.69

Näitä höyrynpaineita hyödynnetään laskettaessa näytteen todellista konsentraatiota virtauksissa, mutta suoraan voidaan todeta lämpötilan laskemisen vähentävän myös virtauksessa olevan näytteen määrää. Todellisen konsentraation laskemista varten tarvitaan myös Daltonin osapainelakia [29]:

$$p_{tot} = \sum_{i=1}^n p_i. \quad (3.6)$$

Yhtälön mukaisesti kaasuseoksen kokonaispaine p_{tot} on sen osapaineiden p_i summa. Tässä tapauksessa osapaineita ovat ilmanpaine p_{air} sekä näytteen höyrynpaine p_{vapor} .

Toisaalta kaasuseoksessa olevien komponenttien mooliosuuksien x_i summan on oltava

yksi, joka voidaan matemaattisesti ilmaista muodossa

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (3.7)$$

Kun tämän yhtälön kertoo puolittain p_{tot} :lla, sijoittaa siihen yhtälön 3.6 sekä sieventää ilmanpaineet p_{air} puolittain, saadaan osapaine ilmaistua kokonaispaineen sekä mooliosuuden avulla yleisesti yhtälöllä

$$p_i = x_i p_{tot}. \quad (3.8)$$

Tämä yhtälö tulee myöhemmin hyödylliseksi laskettaessa näytteen konsentraatiota näytevirrassa. Lisäksi tarvitaan ideaalikaasun tilanyhtälö

$$pV = nRT, \quad (3.9)$$

jossa p on paine, V kaasun tilavuus, n ainemäärä, R kaasuvakio ja T lämpötila. Tämä yhtälö voidaan myös esittää muodossa

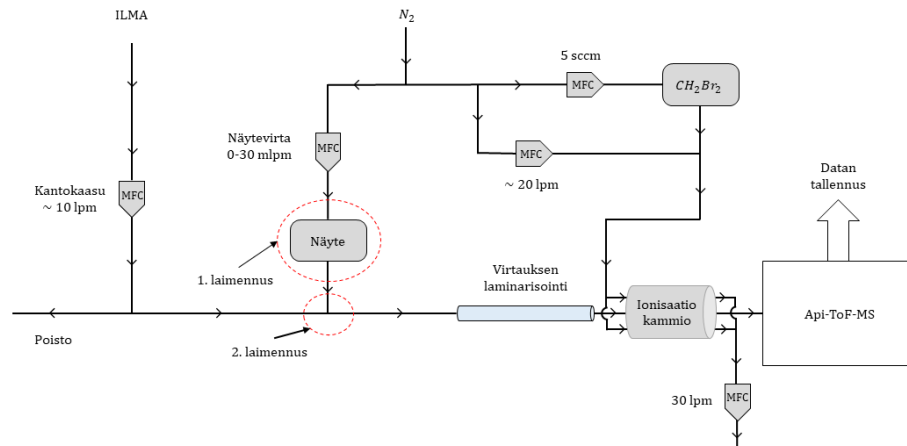
$$pV = Nk_B T, \quad (3.10)$$

jossa N on hiukkasten lukumäärä ja k_B Boltzmannin vakio, joka voidaan esittää myös muodossa $k_B = R/N_A$. [29] Tilanteesta riippuen kannattaa valita, kumpaa näistä muodoista käyttää. Näihin yhtälöihin palataan luvussa 3.4 laskettaessa näytteen konsentraatiota sekä lukumäärätiheyksiä virtauksissa.

Kosteuden eli veden läsnäolon tiedetään vaikuttavan kemialliseen ionisaatioon käytettäessä bromidia reagentti-ionina. Tarkkaan ei ole kuitenkaan tiedossa, mitä kosteus lopulta saa aikaan ionisaatiossa. Vesi saattaa muun muassa vaikuttaa reagentti-ionien määrään muodostamalla $\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}^-$ -klustereita bromidi-ionien kanssa, ja näin ollen heikentää tutkittavan näytteen signaalia massaspektrissä. Toinen mahdollisuus on, että vesi jollain tapaa vaikuttaa kemiallisessa ionisaatiossa tapahtuvaan näytteen varausreaktioon, joka jälleen johtaa heikompaan havaitsemisherkkyyteen. Nämä ovat kuitenkin vain mahdollisia keinoja, joilla kosteus voi vaikuttaa ionisaatioon. Todellisuudessa tällainen vaikutus saattaa johtua täysin jostakin muusta veden ominaisuudesta, mutta sen selvittämiseksi tarvitaan vielä paljon enemmän mittauksia ja teoreettisia laskuja sekä mallinnuksia.

3.3 Mittalaitteiston ja mittausten esittely

Työn kokeellinen osa suoritettiin Tampereen Yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa, jonne rakennettiin kuvan 3.3 mukainen mittalaitteisto.



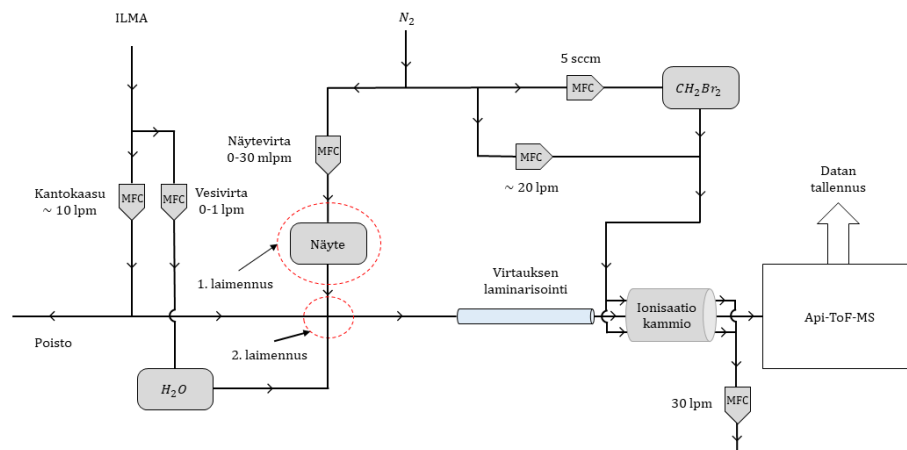
Kuva 3.3. Kaaviokuva mittalaitteistosta.

Kuvan oikeassa reunassa näkyy jo aiemmin luvussa 2.4.2 esitelty API-ToF-massaspektrometri. Ennen sinne pääsyään näytevirta kulkee ionisaatiokammion läpi, jonka tarkempi toimintaperiaate esiteltiin luvussa 3.1. Kaaviokuvassa näkyvät MFC:t ovat massavirtasäätimiä (engl. Mass flow controller), joiden avulla pystytään säätämään virtausnopeuksia. Kantokaasuna tehdyissä mittauksissa käytettiin ilmaa, jonka virtausnopeudeksi asetettiin 10 lpm. Osa kantokaasusta johdettiin poiston kautta ulos laitteistosta. Poisto oli auki ilmakehänpainaiseen ilmaan, joten myös laitteistoon etenevä kantokaasu oli ilmakehän paineessa.

Mittauksissa muuttujina toimivat näytevirtauksen suuruus sekä itse näyte. Näytevirtaus oli inerttiä typpikaasua N_2 , jonka virtausnopeutta pystyttiin muuttamaan välillä 1–30 mlpm. Johdettaessa typpikaasua näyteastiaan, höyrystynyttä näytettä sekoittuu virtauksen mukaan ja päätyy lopulta massaspektrometriin. Tässä vaiheessa tapahtuu myös 1. laimennus, josta puhutaan tarkemmin tuloksien laskennan yhteydessä. Käytännössä tämä tarkoittaa vain sitä, että saadaan selville näytteen osuus koko näytevirrasta. Näytteen läpi kuljettuaan näytevirtaus yhdistyy kantokaasuun, jolloin näytteen osuus kokonaisvirrasta, josta tässä kohtaa voidaan käyttää nimitystä tulovirtaus (engl. inlet flow), laimenee jälleen. Tämän jälkeen tulovirta laminarisoidaan, eli virtauksesta tehdään täysin samansuuntainen poistamalla siitä mahdolliset pyörteet. Tulovirtaus ohjataan laminarisoinnin jälkeen ionisaatiokammioon.

Ionisaatiota varten typpikaasua johdettiin 5 sccm virtausnopeudella myös CH_2Br_2 -astiaan, josta sitä sekoittui suojavirtauksen mukaan. Virtaus yhdistyi vielä n. 20 lpm typpikaasuvirtaukseen, jonka jälkeen tämä suojavirtaus johdettiin ionisaatiokammioon. Röntgensäteilyn ionisoidessa suojavirtausta CH_2Br_2 -molekyylit hajoavat ja muodostuu Br^- -ioneita, joilla ionisoidaan tulovirtausta. Tämän jälkeen näytemolekyylit ovat valmiita analysoitavaksi massaspektrometrissa.

Mittauksia suoritettiin normaaliolosuhteissa sekä näytteen ollessa 0 °C:ssa. Näiden lisäksi tutkittiin myös kosteuden vaikutusta laitteen herkyyteen sekoittamalla näytevirtaan vettä. Normaaliolosuhteissa mittauksia tehtiin 5–10 eri näytevirtauksen arvolla, joilla jokaisella dataa kerättiin noin 10 minuutin ajan tai kunnes näytteen signaali oli tasoittunut. Mittaukset toistettiin myös näyteastian ollessa jäähauteessa eli 0 °C:ssa, mutta loput mittalaitteistosta pidettiin normaaliolosuhteissa edellisen mittauksen tapaan. Tästä eteenpäin puhuttaessa 0 °C:ssa tehdyistä mittauksista tarkoitetaan nimenomaan edellä esitettyä mittausjärjestelyä. Kosteusherkkyysmittauksia varten näytevirtaukseen tuli saada sekoitettua vettä, jonka määrää virtauksessa pystyttäisiin säätelemään. Tätä varten mittalaitteistoa piti hieman muokata, ja kuvassa 3.4 on esitetty päivitetty kaaviokuva mittalaitteistosta.



Kuva 3.4. Kaaviokuva kosteusmittalaitteistosta.

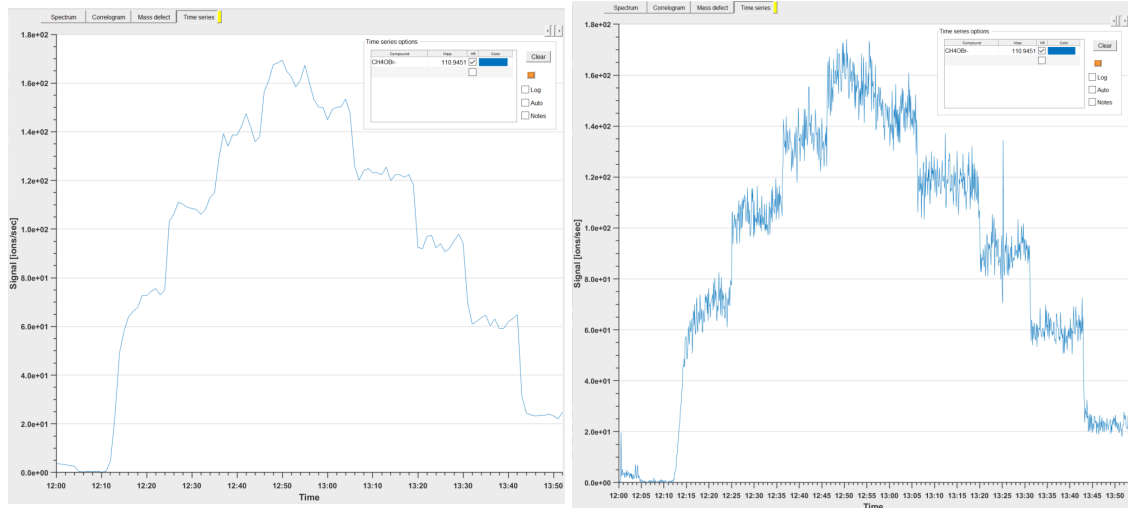
Kuten kuvasta näkyy, vesivirtaa pystyttiin säätelemään välillä 0–1 lpm. Kosteusherkkyysmittaukset suoritettiin 50, 200, 500 ja 1000 mlpm vesivirtauksilla. Jokaisella vesivirtauksella dataa kerättiin neljällä eri näytevirtauksen arvolla noin 10 minuutin ajan.

3.4 Mittaustulosten analysointi Matlab-ohjelmistolla

Tulosten analysointi tehtiin Matlab R2020a -ohjelmistolla, jossa käytettiin ToF-tools-ohjelmistopakettia. ToF-toolsin avulla mitatusta datasta valitaan olennaiset kohdat ja karsitaan turhat aikavälit, jolloin esimerkiksi näytettä on vaihdettu. Koska kyseessä on kokeellista dataa, sisältää se myös jonkin verran kohinaa, joka poistetaan keskiarvoistamalla mitattu data. Tässä analyysissä keskiarvoistamisajaksi valittiin yksi minuutti. Tämän jälkeen data massakalibroidaan, jotta haluttujen molekyylien signaalit voidaan kohdistaa oikeisiin piikkeihin. Massakalibroinnissa käytetään sellaisia ioneita, joiden signaalit pysyvät koko mittauksen ajan suhteellisen tasaisina ja joiden tarkat m/z suhteet ovat tiedossa. Tässä

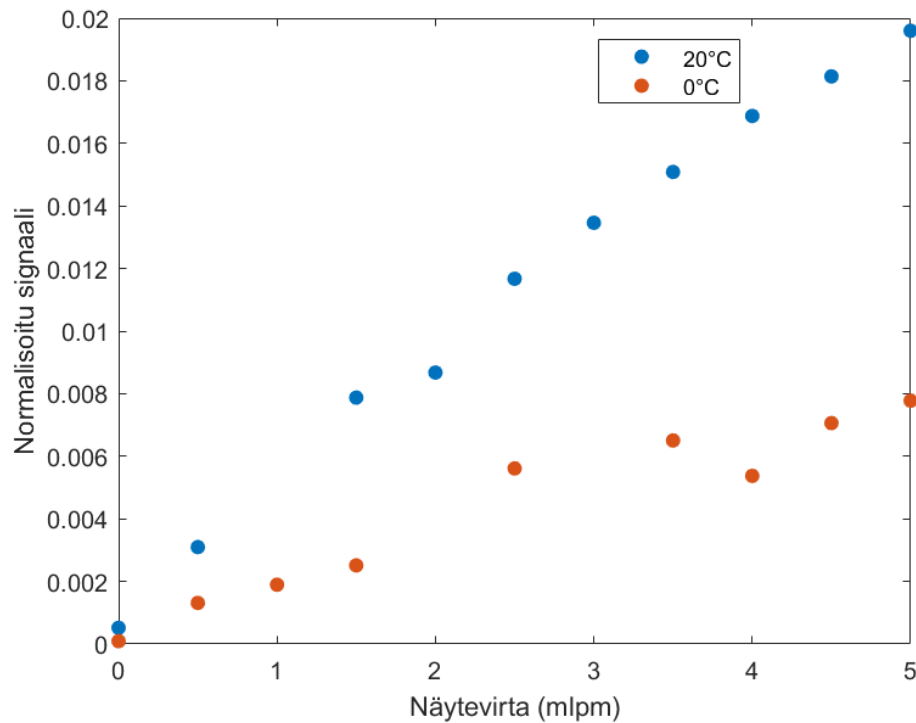
analyysissä massakalibrointiin valittiin ioneiksi reagentti-ionina toimiva Br^- sekä NO_3^- , HNO_3Br^- - ja H_2OBr^- -ionit. ToF-tools ohjelma valitsee näistä ioneista kolme parasta jokaisen datan kohdalla, ja tekee näiden avulla massakalibroinnin.

Näiden välivaiheiden jälkeen saadaan selville halutun molekyylin aiheuttama signaali ajan funktiona. Kuvassa 3.5 on esitetty tällä tavalla saadut kuvaajat metanolille.



Kuva 3.5. Metanoliklusterin signaali ajan funktiona.

Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa on käytetty keskiarvoistusaikana minuuttia, kun taas oikeassa kuvaajassa 0,1 minuuttia. Työssä tehdyissä analyyseissä on käytetty vasenta kuvaajaa, mutta oikeasta kuvaajasta näkyy selkeämmin terävät pitoisuuksien muutokset. Kuvaajista nähdään selvästi, miten signaali on käyttäytynyt, kun näytteen määrää tulovirtauksessa on muutettu. Muodostuneet tasanteet voidaan x-akselilla näkyvän ajan sekä mittauspäiväkirjaan tehtyjen merkintöjen avulla kohdistaa oikeille näytevirtauksille. Yhdelle virtaukselle arvo saadaan ottamalla keskiarvo tasannetta vastaavasta signaalin arvosta. Signaalin normalisointia varten mitattu signaali tulee jakaa reagentti-ionien eli Br^- -ionien signaalilla. Näiden tietojen perusteella on mahdollista piirtää kuvaaja, jossa x-akselilla on massavirtasäätimeen asetettu näytevirtauksen arvo ja y-akselilla normalisoidun signaalin arvo. Kuvassa 3.6 näkyy metanoli–bromidi-klusterille tällä tavalla piirretyt kuvaajat 20 °C sekä 0 °C:ssa tehdyille mittauksille.



Kuva 3.6. Metanoliklusterin normalisoitu signaali näytevirtauksen funktiona.

Kuvaajasta nähdään selvästi, että näytteen lämpötilan laskeminen laskee myös signaalin vahvuutta näytevirran muuttuessa ja kantovirtauksen pysyessä vakiona. Tämä havainto tukee hyvin luvussa 3.2 tehtyjä oletuksia signaalin käytöksestä näytteen lämpötilan muuttuessa.

Kuva 3.6 ei ole kuitenkaan kovin käytännöllinen, sillä x-akselilla on esitettyinä näytevirran suuruus. Mitattaessa esimerkiksi päästöjä ulkoilmasta, tarkoituksena on saada selville näytteen pitoisuus ilmassa. Tätä varten x-akselille on mielekkäämpää vaihtaa yksiköksi esimerkiksi näytteen konsentraatio tai lukumäärätiheys virtauksessa. Tällä tavalla saadun signaalin suuruuden avulla voidaan interpoloida kalibraatioisuoraa ja näin saada selville halutun näytteen pitoisuus. APi-ToF-MS:iin päätyvästä virtauksesta näytteen konsentraatio pystytään selvittämään kuvassa 3.3 merkittyjen 1. ja 2. laimennuksien avulla. 1. laimennuksessa näytevirtaan sekoituu höyrystynyttä näytettä, jonka määrä muuttuu lämpötilan muuttuessa. Tämän määrän laskemiseen tarvitaan taulukossa 3.1 esitettyjä Antoine-yhtälön avulla laskettuja höyrönpaineita. Näytteen osuus virtauksessa laimennuksen jälkeen lasketaan yhtälön 3.8 avulla, josta ratkaistaan x_i muotoon

$$x_{i,1} = \frac{p_{vapor}}{p_{tot}}. \quad (3.11)$$

Toisessa laimennuksessa näytteen mooliosuus $x_{i,2}$ saadaan laskettua yhtälöllä

$$x_{i,2} = \frac{x_{i,1}v_{sample}}{v_{inlet}}, \quad (3.12)$$

jossa mooliosuus $x_{i,1}$ saadaan yhtälöstä 3.11, v_{sample} on näytevirtauksen arvo ja v_{inlet} mittauksissa vakiona pysyvä tulovirta, jonka arvo tämän työn mittauksissa on 8,8 lpm.

Yhtälöstä 3.9 pystytään ratkaisemaan massakonsentraatio ρ_i muotoon

$$\rho_i = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}, \quad (3.13)$$

jossa on käytetty hyväksi tietoa siitä, että ainemäärä on massan ja moolimassan osamäärä. Jälleen voidaan käyttää hyväksi yhtälöä 3.8 ja kirjoittaa yhtälössä 3.13 oleva paine muodossa $p = x_{i,2}p_{tot}$. Tämän jälkeen massakonsentraation yhtälöön voidaan sijoittaa toisesta laimennuksesta saatu mooliosuus $x_{i,2}$. Nyt yhtälö 3.13 voidaan kirjoittaa muodossa

$$\rho_i = \frac{m}{V} = \frac{Mp_{tot}x_{i,1}v_{sample}/v_{inlet}}{RT}. \quad (3.14)$$

$x_{i,1}$ voidaan vielä korvata yhtälöllä 3.11 ja sieventää p_{tot} pois, jolloin massakonsentraatio saadaan kirjoitettua sellaisessa muodossa, jossa kaikki tekijät ovat tunnettuja:

$$\rho_i = \frac{m}{V} = \frac{Mp_{vapor}v_{sample}/v_{inlet}}{RT}. \quad (3.15)$$

Näin saatu massakonsentraatio voidaan vielä muuttaa paremmin tunnettuun konsentraation yksikköön ppb (parts per billion). Tätä muunnosta varten tarvitaan yhtälöä [30]

$$c = \frac{V_m \rho_i}{M}. \quad (3.16)$$

Tässä yhtälössä esiintyvä V_m eli moolitilavuus saadaan ratkaistua ideaalikaasun tilanyhtälöstä 3.9 muotoon

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p_{tot}}. \quad (3.17)$$

Lisäksi kaavassa 3.16 oleva massakonsentraatio tulee olla yksikössä $\mu\text{g}/\text{l} = \text{mg}/\text{m}^3$, jotta yksiköt menevät oikein. Kun yhtälöt 3.15 ja 3.17 sijoitetaan kaavaan 3.16 ja sievennetään, saadaan konsentraatiolle lopullinen muoto

$$c = \frac{p_{vapor}v_{sample}/v_{inlet} \cdot 10^6}{p_{tot}}. \quad (3.18)$$

Kaava on vielä kerrottu termillä 10^6 , jotta yksiköt ovat saatu täsmäämään ja lopputulos saadaan yksikössä ppb. Yhtälön 3.18 olisi voinut johtaa myös lyhyemmin suoraan kaavoista 3.11 ja 3.12. Massakonsentraatio ρ_i on kuitenkin ilmakehän pitoisuuksista puhuttaessa hyvin yleinen yksikkö, ja tällä tavalla johdettu kaava antaa keinon muuntaa massakonsentraatio (mg/m^3) konsentraatioksi (ppb).

Toinen yleinen tapa ilmoittaa pitoisuuksia ilmassa on lukumäärätiheys ρ_n . Yhtälö tälle voidaan johtaa ideaalikaasun tilanyhtälön muodosta 3.10 samaan tapaan, kun se edellä johdettiin massakonsentraatiolle. Lukumäärätiheyden yhtälö saadaan tällä tavalla muotoon

$$\rho_n = \frac{N}{V} = \frac{p_{\text{vapor}} v_{\text{sample}} / v_{\text{inlet}}}{k_B T}. \quad (3.19)$$

Tärkeä osuus kokeellisen datan analysoinnissa on virheen suuruuden arviointi. Mittauksista saadut kalibraatiosuorat ovat muotoa $y = kx + b$, josta kulmakertoimelle k voidaan määrittää tilastollinen virhe seuraavilla yhtälöillä [31]:

$$SE_k = S * \sqrt{\frac{n}{(n \sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \quad (3.20)$$

joissa S määritellään yhtälöllä

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - kx_i - b)^2}{n - 2}}. \quad (3.21)$$

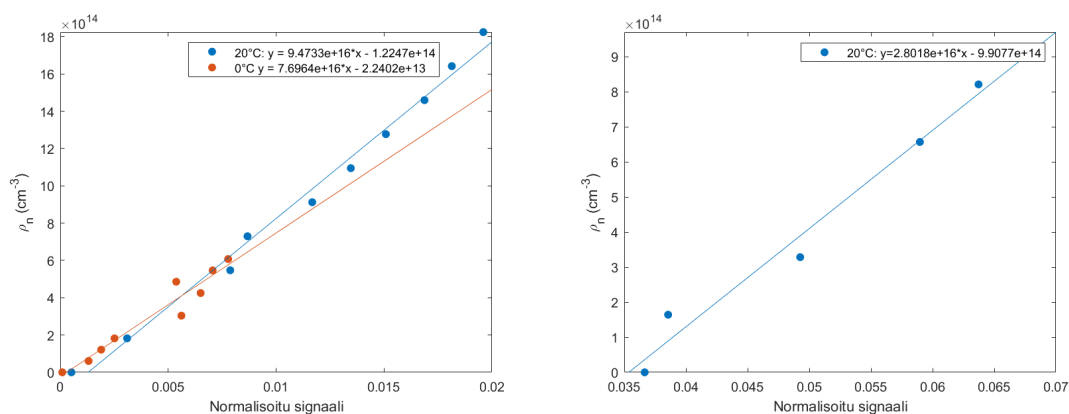
Yhtälössä 3.21 esiintyvät k ja b voidaan lukea suoraan kalibraatiosuorien yhtälöistä ja n on mittapisteiden lukumäärä.

4 TULOKSET

Seuraavissa alaluvuissa esitellään kokeellisista mittauksista saadut tulokset. Kuvaajista saadaan selville kalibraatio-suorien kulmakertoimet k sekä y-akselien leikkauspisteet b . Kulmakerroin eli kalibraatiovakio kuvaa API-ToF-MS:n herkkyyttä kyseistä ainetta kohtaan siten, että pienempi kalibraatiovakion arvo vastaa suurempaa herkkyyttä. Y-akselin leikkauspiste puolestaan kuvaa kohinan suuruutta. Ideaalitulanteessa, jossa kohinaa ei olisi lainkaan, kalibraatio-suora kuljisi origon kautta. Lisäksi tehdään virhetarkastelua saaduille tuloksille ja pohditaan, miten tuloksia olisi mahdollista parantaa ja saada luotettavimmiksi.

4.1 Bromidi-klustereiden kalibraatio-suorat

Yhtälön 3.19 avulla kuvan 3.6 x-akselilla oleva näytevirtauksen arvo pystytään vaihtamaan mielekkäämpään, ja tulevissa mittauksissa hyödyllisempään lukumäärätiheyden ρ_n yksikköön. Kuvassa 4.1 on esitetty tähän yksikköön muunnetut metanolin sekä etanolin kalibraatio-suorat. Kuvissa akselit on käännetty kuvaan 3.6 nähden päinvastoin, jotta suoran kulmakertoimesta saadaan suoraan luettua kalibraatiovakion arvo.



Kuva 4.1. Metanolin ja etanolin bromidi-klustereiden kalibraatio-suorat.

Etanolille mittaukset suoritettiin ainoastaan huoneenlämpötilassa, mistä johtuen oikeassa kuvaajassa on vain yksi suora piirrettyinä. Metanolin kuvaajista huomataan, että suorien kulmakertoimet ovat suhteellisen lähellä toisiaan. Tämä osoittaa mittauksen onnistuneen hyvin. Kulmakertoimien välinen ero johtuu lähinnä klustereiden luonnollisesta hajoamisesta sekä lyhyemmästä mittausvälistä. Toistamalla mittaukset uudelleen, kulmakertoimet saataisiin todennäköisesti vastaamaan toisiaan vieläkin paremmin.

Toinen tärkeä havainto on ero metanolin ja etanolin kalibraatiosuorien kulmakertoimissa. APi-ToF-MS on selvästi herkempi etanolia kohtaan, minkä voi havaita etanolin pienemmästä kalibraatiovakion arvosta. Ero herkkyyksissä johtuu hiiliketjun pituudesta eli molekyylien kokoeroista. Bromidi-ionin sitoutumista eri molekyyliin voitaisiin mallintaa matemaattisesti, jolloin havaittaisiin, että etanoli–bromidi-klusteri on sitoutumisenergialtaan vahvempi kuin vastaava metanoli-klusteri. Tästä syystä $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{Br}^-$ hajoaa helpommin lämpövärtelyyn vaikutuksesta ja sen signaali massaspektrissä on heikompi.

Tilastolliset virheet saaduille kalibraatiosuorien kulmakertoimille voidaan laskea yhtälöiden 3.20 ja 3.21 avulla. Taulukkoon 4.1 on koottu metanolin ja etanolin bromidi-klustereiden kalibraatiosuorista saadut arvot sekä näille lasketut virheet.

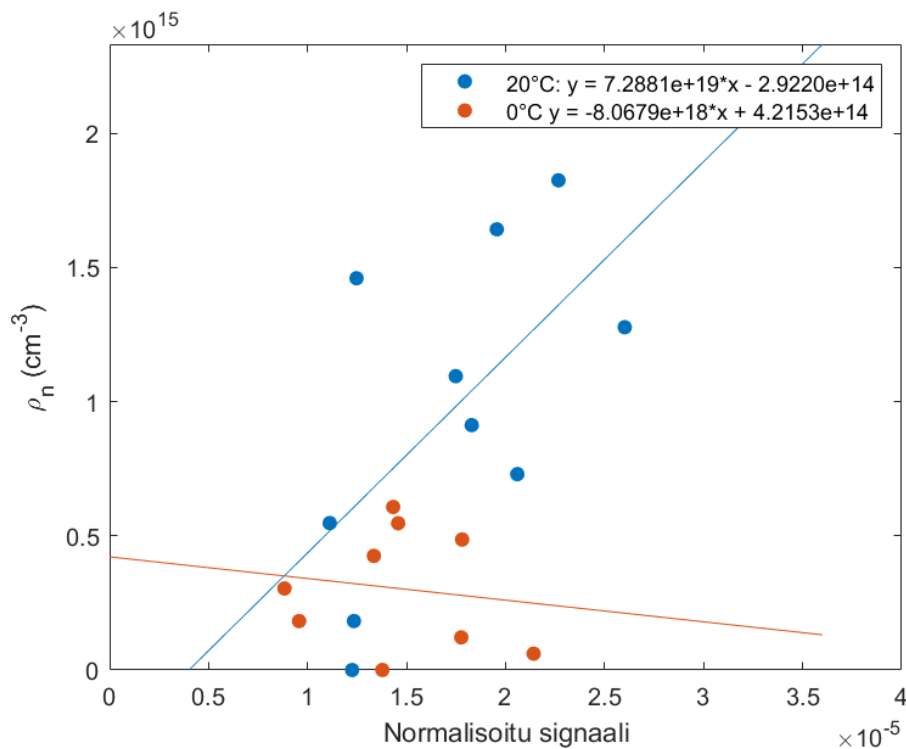
Taulukko 4.1. Metanolin ja etanolin kalibraatiovakiot virherajoiheen.

Aine	$k \pm SE_k$ (cm^{-3})
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{Br}^-$ (20°C)	$(9.4733 \pm 0.349) \cdot 10^{16}$
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{Br}^-$ (0°C)	$(7.6964 \pm 0.984) \cdot 10^{16}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Br}^-$ (20°C)	$(2.8018 \pm 0.256) \cdot 10^{16}$

Kulmakertoimien virheet ovat suuruusluokiltaan noin 10 %, jotka ovat tämän tyyllisille koekellisille mittauksille tyypillisen suuruisia virheitä. Kuvaajista havaitaan myös se, että suorat eivät kulje täsmälleen origon kautta. Tämä johtuu lähinnä mittausten taustalla olevasta kohinasta, jolla ei kuitenkaan ole suurta vaikutusta analyysihin. Myös y-akselin leikkauspisteille olisi mahdollista määrittää virheet, mutta tämän työn kannalta se ei ole mielekäästä ja siksi jätetty pois tuloksista. Kalibraatiovakioiden arvot virheineen ovatkin tämän työn kannalta mielenkiintoisimmat ja hyödyllisimmät tulokset tulevia mittauksia ajatellen.

4.2 Deprotonoituneiden alkoholien kalibraatiosuorat

Vastaavat analyysit kuin mitä bromidi-klustereille tehtiin luvussa 4.1, voidaan tehdä myös alkoholien deprotonoituneille muodoille. Kuvassa 4.2 on esitetty metanolin deprotonoituneen muodon kalibraatiosuorat.

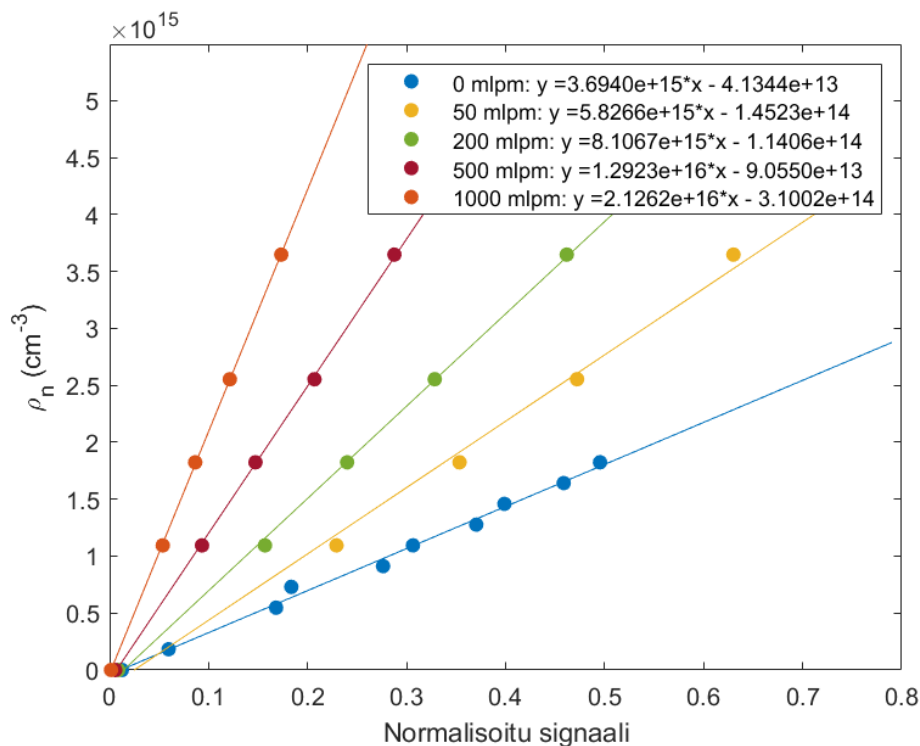


Kuva 4.2. Deprotonoituneen metanolin kalibraatiosuorat.

Tästä kuvaajasta nähdään heti, että 0 °C:ssa tehdyn mittauksen kalibraatiosuoralla on negatiivinen kulmakerroin. Tämä ei ole mahdollista, sillä tätä varten näytteen lisääntyessä näytevirtauksessa signaalin tulisi heikentyä, mikä ei fysikaalisesti onnistu. Kuten jo luvussa 3.1 arvioitiin, mittaus ei onnistu alkoholiin heikon happamuuden vuoksi. Piirrettyjä mittapisteitä tutkimalla huomataan, että vaihtelua on paljon enemmän kuin esimerkiksi bromidi-klustereiden kuvaajissa 4.1. Suuret erot pisteiden välillä johtuvat mitä todennäköisimmin siitä, että deprotonoituneen muodon signaalin vahvuus on noin 1000 kertaa pienempi verrattuna vastaavaan klusteri-muotoon, jolloin on haasteellista erottaa oikeaa signaalia kohinasta. Jos deprotonointi olisi onnistunut, tulisi kuvan 4.2 olla yhtenevä klusteri-mittauksista saatujen tuloksien, eli kuvan 4.1 kanssa. Tällaisenaan kuvaajasta 4.2 ei siis saada mitään luotettavaa tietoa.

4.3 Kosteusherkkyyssmittausten tulokset

Myös kosteusherkkyyssmittausten tulokset analysoitiin saman periaatteen mukaisesti kuin muutkin tämän työn tulokset. Erona aiempien tulosten analysointiin on se, että nyt lopullinen signaali on normalisoitu sekä Br^- - että $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}^-$ -ionien avulla. Nämä mittaukset suoritettiin ainoastaan metanolille, sillä etanolin käyttäytyminen oli jo perusmittauksissa hieman haasteellista. Kosteusherkkyyssmittauksista saadut kalibraatiosuorat on esitetty kuvassa 4.3.



Kuva 4.3. Metanolin kosteusherkkyysmittausten kalibraatiosuorat.

Kuvaajan selitteessä näkyvät 0, 50, 200, 500 ja 1000 mlpm viittaavat kyseisen kalibraatiosuoran mittaamisessa käytettyyn veden virtausnopeuteen massavirtasäätimessä. Kuvaajasta havaitaan selvästi se, että veden lisääminen näytevirtaukseen vaikuttaa heikentävästi mittalaitteen herkkyteen. Kuten luvussa 3.2 todettiin, ei syy tähän riippuvuuteen ole täysin tiedossa, mutta tämä mittaus todistaa sen, että riippuvuus selvästi on olemassa. Saadut tulokset ovat myös hyvin samanlaisia kuin aiempien vastaavien mittausten [25], mikä osoittaa mittausten olevan todennäköisesti onnistuneita. Kuvasta 4.3 huomataan myös se, että jo pienet vesimäärät alussa vaikuttavat kalibraatiosuoran kulmakertoimeen suhteellisen paljon, kun taas esimerkiksi vesivirtauksen nostamisella 500 mlpm:sta 1000 mlpm:iin ei ole läheskään yhtä suurta vaikutusta. Veden lisäämisellä ei siis ole lineaarista vaikutusta laitteen herkkyteen, vaan vaikutus alkaa tasaantumaan ja todennäköisesti jossain kohtaa saavuttaa pisteen, jossa vesimäärän lisääminen ei enää heikennä signaalia lainkaan.

4.4 Virhetarkastelu

Kokeellisissa mittauksissa syntyy aina jonkin verran virhettä, joka voi aiheutua niin mittajasta kuin käytössä olevasta mittalaitteistosta. Tämän työn mittaukset toistettiin ainoastaan kerran, jolloin tuloksiin voi herkästi vaikuttaa jokin käyttäjän virheestä aiheutunut epätarkkuus. Tämä olisi helppo korjata tekemällä mittaukset useampaan kertaan, jolloin tällaiset satunnaisvirheet voitaisiin poistaa lopullisista analyyseistä. Saaduista tuloksista oli jo tässäkin työssä poistettu karkeimmat virheet, jotka erottuivat selkeästi muista mit-

tauspisteistä ja voitiin näin ollen todeta johtuneen mittalaitteen käyttäjän virheestä.

Käytetyt näytteet ja astiat olivat mahdollisimman puhtaita, mutta pieniä määriä epäpuhtauksia saattoi silti olla mukana mittauksissa. Mahdolliset epäpuhtaudet saattoivat johtua myös siitä, että näytettä vaihdettaessa mittalaitteistoon tai näyteastiaan jäi pieniä määriä edellistä näytettä, joka saattoi vielä reagoida bromidi-ionien kanssa aiheuttaen epätarkkuutta mittauksiin. Lisäksi olosuhteet laboratoriossa eivät olleet ideaaliset ja päivittäistä vaihtelua esiintyi niin lämpötilan kuin ilmanpaineen suhteen. Tuloksien analysoinnissa oletettiin kuitenkin vakio ilmanpaine 101,325 kPa sekä lämpötila 20 °C.

Myös mittalaitteisto voi aiheuttaa virhettä tuloksiin, sillä resoluutio sekä massatarkkuus rajoittavat sen tuottamien tuloksien tarkkuutta, kuten luvussa 2.4.2 todettiin. APi-ToF-MS:n massatarkkuuden ollessa $>0,002\%$ voidaan kuitenkin sanoa, ettei siitä aiheudu merkittävää virhettä. Lisäksi kun kaikki käytetyt näytteet oletetaan puhtaiksi, voidaan laitteistosta aiheutuva virhe laskea mitättömäksi esimerkiksi muuttuvien olosuhteiden aiheuttamaan virheeseen verrattuna. Kuten luvussa 4.2 huomattiin, kohinan poistossa analysointivaiheessa saattaa myös syntyä merkittävääkin virhettä tuloksiin. Tämä on merkittävä virhelähde varsinkin silloin, kun näytteen signaali on heikko kohinaan verrattuna.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia kahta ilmakehän yleisintä alkoholia, metanolia ja etanolia, ja pohtia niiden päästölähteitä sekä vaikutusta ilmakehän reaktioihin. Lisäksi kokeellisten mittausten avulla mitattiin näiden aineiden kalibraatiosuorat käyttäen APi-ToF-MS:a. Normaaliolosuhteiden lisäksi kokeelliset mittaukset toistettiin näytteen ollessa 0 °C:ssa ja veden ollessa läsnä mittauksissa. Näillä olosuhteiden muutoksilla tutkittiin sitä, miten yleisimmät ulkoilman muutokset vaikuttavat massaspektrometrin herkkyyteen.

Alkoholit vaikuttavat ilmakehään pääasiassa osallistumalla orgaanisten yhdisteiden hapetusketjuihin, joiden tuloksena ilmakehään muodostuu haitallisia yhdisteitä. Tästä syystä ihmisten aiheuttamien päästölähteiden, kuten teollisuuden ja liikenteen, alkoholipäästöjä tulisi valvoa tarkasti. Näitä päästöjä voidaan mitata esimerkiksi APi-ToF-massaspektrometrilla, joka esiteltiin tarkemmin luvussa 2.4.2. Tällä MS:lla tehtiin myös tämän kandidaatintyön kokeelliset mittaukset, joiden tarkoituksena oli määrittää kalibraatiosuorat tulevia päästömittauksia varten.

Tarkemmat analyysit kokeellisista mittauksista saaduista kalibraatiosuorista tehtiin luvussa 4 ja tässä käydään läpi tärkeimmät havainnot ja tulokset. Br^- -klustereiden kalibraatiosuorat olivat odotetunlaiset, eikä suuria poikkeavuuksia teorian kanssa havaittu. Etanolin kalibraatiovakio oli mittausten perusteella metanolia pienempi, mikä johtuu pidemmästä hiiliketjusta ja sen aiheuttamasta korkeammasta sidosenergiasta. Tämän vuoksi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Br}^-$ ei hajoa yhtä helposti lämpövarähtelyn vaikutuksesta. Mittauksista, joissa metanoli-näyte oli 0 °C:ssa, saatiin myös odotetunlaisia tuloksia. Eroa normaaliolosuhteissa toteutettuun mittaukseen ei ollut paljoakaan, ja toistamalla mittaukset uudelleen suuremmilla näytenäytteillä tulokset saataisiin vieläkin paremmin vastaamaan toisiaan.

Deprotonoituneita alkoholeja tutkittaessa kokeelliset mittaukset vahvistivat teoriaosuudessa tehdyt oletukset. Alkoholit ovat heikkoja happoja, jolloin deprotonoitumista ei juurikaan tapahdu. Tämä näkyi siten, että ionisoitujen alkoholien signaalit olivat niin heikkoja, että niitä oli käytännössä mahdotonta erottaa kohinasta.

Kosteuserkkyysmittaukset toteutettiin ainoastaan metanolille. Bromidin kosteusriippuvuutta ei vielä tällä hetkellä osata täysin selittää teorian avulla, mutta tehdyt mittaukset todistavat tämän riippuvuuden tutkimisen olevan erittäin mielenkiintoista ja hyödyllistä. Kun $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}^-$ otettiin mukaan signaalin normalisointiin, saatiin kalibraatiosuorista odotetunlaisia. Vesimäärän lisääminen heikentää kalibraatiovakiota siten, että suuremmilla

vesimäärillä muutos edelliseen verrattuna alkaa tasoittumaan. Samanlaisia tuloksia on saatu myös muista vastaavista mittauksista.

Kaiken kaikkiaan työn kokeelliset mittaukset onnistuivat erittäin hyvin ja tulokset olivat hyvin linjassa teoriaosuudessa esitettyjen hypoteesien kanssa. Tulosten luotettavuuden parantamiseksi vastaavat mittaukset tulisi suorittaa vielä useampaan kertaan uudelleen, jolloin mahdolliset mittaajasta aiheutuneet virheet tai esimerkiksi laboratorio-olosuhteiden muutoksien vaikutukset voitaisiin poistaa lopullisista tuloksista. Tällaisenaan saadut tulokset siis antavat vahvan pohjan jatkaa vastaavia mittauksia ja motivaation tutkia esimerkiksi bromidin kosteusherkkyyden teoriataustaa vielä tarkemmin. Lisäksi mittausten toistaminen suuremmilla alkoholimolekyyleillä antaisi parempaa tietoa hiiliketjun pituuden vaikutuksesta APi-ToF-MS:n herkkyyteen.

LÄHTEET

- [1] *Global Climate Change Indicators: How do we know the Earth's climate is warming?* National Oceanic ja Atmospheric Administration. 2020. URL: <https://www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/indicators.php#warming-climate> (viitattu 22.02.2020).
- [2] Grosjean, D. *Atmospheric chemistry of alcohols*. Journal of the Brazilian Chemical Society. 1997, 8(5):433–42. URL: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531997000500002 (viitattu 21.02.2020).
- [3] Michałowicz, J. ja Duda, W. *Phenols – Sources and Toxicity*. University of Łódź. 2006, 347–362. URL: <http://www.pjoes.com/Phenols-Sources-and-Toxicity,87995,0,2.html> (viitattu 21.03.2020).
- [4] Riva, M., Rantala, P., Krechmer, J., Peräkylä, O., Zhang, Y., Heikkinen, L., Garmash, O., Yan, C., Kulmala, M., Worsnop, D. ja Ehn, M. *Evaluating the performance of five different chemical ionization techniques for detecting gaseous oxygenated organic species*. Atmospheric Measurement Techniques. 2019, 1, 12(4):2403–21. URL: <https://doaj.org/article/ef51d4ae3d714944bc76ad71e65d3ae5> (viitattu 21.02.2020).
- [5] *Alcohols - Nomenclature and Classification*. LibreTexts. 2019. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_The_Basics_of_GOB_Chemistry_\(Ball_et_al.\)/14%3A_Organic_Compounds_of_Oxygen/14.02_Alcohols%3A_Nomenclature_and_Classification](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_The_Basics_of_GOB_Chemistry_(Ball_et_al.)/14%3A_Organic_Compounds_of_Oxygen/14.02_Alcohols%3A_Nomenclature_and_Classification) (viitattu 21.02.2020).
- [6] Wade, L. *Alcohol*. Encyclopædia Britannica. 2019. URL: <https://www.britannica.com/science/alcohol> (viitattu 21.02.2020).
- [7] Grosjean, D. *Química Nova, Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: Relevance to the Amazon*. DGA. 1995, 18(2):184–201. URL: http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qno1/1995/vol18n2/v18_n2_10.pdf (viitattu 22.02.2020).
- [8] Della-Bianca, B., Basso, T., Stambuk, B., Basso, L. ja Combert, A. *What do we know about the yeast strains from the Brazilian fuel ethanol industry?* Applied microbiology ja biotechnology. 2013, 97(3):979–91. URL: <https://link-springer-com.libproxy.tuni.fi/article/10.1007/s00253-012-4631-x> (viitattu 23.02.2020).
- [9] Mohnen, V., Chameides, W., Penkett, S., Demerjian, K., Platt, U., Lenschow, D., Schurath, U., Logan J.A. da Silva Dias, P. ja McNeal, R. *Tropospheric chemistry*. 1985, 117–150. URL: <https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/1985/vol11/chapter4.pdf> (viitattu 22.03.2020).
- [10] Crawley, L. *Application of Non-Dispersive Infrared (NDIR) Spectroscopy to the Measurement of Atmospheric Trace Gases*. University of Canterbury. 2008, 1–70. URL: https://ir.canterbury.ac.nz/bitstream/handle/10092/2160/Thesis_

- fulltext . pdf ; jsessionid=A83756A41D1B318A3B29FA056B8212C7 ? sequence = 1 (viitattu 09.03.2020).
- [11] *Ethanol*. Institute of Chemistry University of Tartu. 2015. URL: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/conservation_materials/ethanol/ (viitattu 24.03.2020).
- [12] *Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups*. URL: <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html> (viitattu 24.03.2020).
- [13] *WHAT IS MASS SPECTROMETRY?* Broad Institute. URL: <https://www.broadinstitute.org/proteomics/what-mass-spectrometry> (viitattu 23.02.2020).
- [14] *Mass Spectroscopy*. LibreTexts. URL: https://chem.libretexts.org/?title=Bookshelves%2FOrganic_Chemistry%2FBook%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_%28Roberts_and_Caserio%29%2F09%3A_Separation%2C_Purification%2C_%26_Identification_of_Organic_Compounds%2F9.12%3A_Mass_Spectroscopy (viitattu 23.02.2020).
- [15] Houriet, R., Stahl, D. ja Winkler, F. *Negative Chemical Ionization of Alcohols*. *Environmental Health Perspectives*. 1980, 1, 36:63–8. URL: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/pdf/10.1289/ehp.803663>.
- [16] Mansfield, M. ja O'Sullivan, C. *Understanding Physics, Second edition*. John Wiley & Sons, 2011, 426.
- [17] *Ethanol*. NIST National Institute of Standards ja Technology. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Type=IR-SPEC&Index=2> (viitattu 09.03.2020).
- [18] Kar, K. ja Cheng, W. *Using Mass Spectrometry to Detect Ethanol and Acetaldehyde Emissions from a Direct Injection Spark Ignition Engine Operating on Ethanol/Gasoline Blends*. Massachusetts Institute of Technology. 2011, 1–14. URL: <http://hdl.handle.net/1721.1/87707> (viitattu 27.04.2020).
- [19] Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M. ja Worsnop, D. *A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition*. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2010, 1039–1053. URL: <https://www.atmos-meas-tech.net/3/1039/2010/amt-3-1039-2010.pdf> (viitattu 27.03.2020).
- [20] Sipilä, M., Sarnela, N., Jokinen, T., Junninen, H., Hakala, J., Rissanen, M., Praplan, A., Simon, M., Kürten, A., Bianchi, F., Dommen, J., Curtius, J., Petäjä, T. ja Worsnop, D. *Bisulfate – cluster based atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer for high-sensitivity (< 100 ppqV) detection of atmospheric dimethyl amine: proof-of-concept and first ambient data from boreal forest*. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2015, 4001–4011. URL: <https://www.atmos-meas-tech.net/8/4001/2015/amt-8-4001-2015.html> (viitattu 24.03.2020).
- [21] Murray, K., Boyd, R., Eberlin, M., Langley, G., Li, L. ja Naito, Y. *Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)*. IUPAC. 2013, 1515–1609. URL: <http://www.mssj.jp/glossary/8507x1515.pdf> (viitattu 28.03.2020).

- [22] Brenton, A. ja Godfrey, A. *Accurate Mass Measurement: Terminology and Treatment of Data*. ScienceDirect. 2010. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044030510004022#!> (viitattu 28.03.2020).
- [23] Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lönn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin, R., Kulmala, M. ja Worsnop, D. *Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF*. Atmospheric Chemistry ja Physics. 2012, 4117–4125. URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/12/4117/2012/acp-12-4117-2012.html> (viitattu 29.03.2020).
- [24] Catanzaro, E., Murphy, T., Garner, E. ja Shields, W. *Absolute Isotopic Abundance Ratio and the Atomic Weight of Bromine*. Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics ja chemistry. 1964, 68A(6). URL: <https://doi.org/10.6028/jres.068A.057> (viitattu 30.07.2020).
- [25] Sanchez, J., Tanner, D., Chen, D., Huey, L. ja Ng, N. *A new technique for the direct detection of HO₂ radicals using bromide chemical ionization mass spectrometry (Br-CIMS): initial characterization*. Atmospheric Measurement Techniques. 2016, 9(8), 3851–3861. URL: <http://dx.doi.org/10.5194/amt-9-3851-2016> (viitattu 15.08.2020).
- [26] Roizard, D. *Antoine Equation*. Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS-Université de Lorraine, Nancy, France. 2014.
- [27] Kulkarni, P., Baron, P. ja Willeke, K. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, 2011, 32.
- [28] *Methyl Alcohol*. NIST National Institute of Standards ja Technology. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561> (viitattu 06.08.2020).
- [29] Blundell, S. ja Blundell, K. *Concepts in Thermal Physics, Second edition*. Department of Physics, University of Oxford, UK. Oxford University Press Inc., New York, 2010, 56–61.
- [30] Boguski, T. *Understanding Units of Measurement*. Environmental Science ja Technology Briefs for Citizens. 2006.
- [31] Devore, J. *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*. Brooks/Cole Publishing Company, 1987, 478.