Tampereen yliopisto

Anette Alexandra Karppinen

PIENHIUKKASTEN HAIHTUVUUSMITTAUKSEEN KÄYTETTÄVÄN FIGAERO-TOF-CIMS-LAITTEISTON KARAKTERISOINTI

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Toukokuu 2021

TIIVISTELMÄ

Anette Alexandra Karppinen: Pienhiukkasten haihtuvuusmittaukseen käytettävän FIGAERO-TOF-CIMS-laitteiston karakterisointi
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, Teknis-luonnontieteellinen
Toukokuu 2021

Ilmakehän aerosolit vaikuttavat maapalloon ja ihmiskuntaan monin tavoin, kuten säteilypakotteena ja terveysongelmia aiheuttavina hiukkaspäästöinä. Aerosolit jaetaan kemiallisen koostumuksensa perusteella orgaanisiin ja epäorgaanisiin aerosoleihin, ja aerosolihiukkaset voidaan muodostumisreittinsä perusteella luokitella primäärisiin ja sekundäärisiin aerosolihiukkasiin. Primääriset hiukkaset ovat jo ilmakehään päätyessään tiivistyneessä faasissa, kun taas sekundääriset hiukkaset muodostuvat ilmakehässä kaasuista erilaisten prosessien myötä. Ilmakehässä olevan kaasun kylläinen höyrynpaine kuvaa sitä, kuinka todennäköisesti kaasu tiivistyy hiukkasfaasiin. Tämän vuoksi aerosoleja tutkiessa on hyödyllistä tietää sen sisältämien yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita.

Tässä kandidaatintyössä perehdytään sekundääriseen orgaaniseen aerosoliin ja suoritetaan karakterisointi ja kalibrointi FIGAERO-ToF-CIMS-laitteistolle (Filter Inlet for Gases and AEROsols, Time-of-Flight Chemical Ionisation Mass Spectrometer). FIGAERO-ToF-CIMS on laitteisto, jolla voidaan selvittää ympäröivän ilman kaasu- ja hiukkaskoostumusta sekä mitattavien yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita, mistä johtuen laitteisto sopii haihtuvuusmittauksiin ja aerosolin tutkimiseen. FIGAERO-ToF-CIMS koostuu FIGAEROsta, joka on moniporttinen näytteenottolaite massaspektrometrille, ja ToF-CIMS:stä, eli kemiallisesti ionisoitujen molekyylien lentoajan mittaukseen perustuvasta massaspektrometristä. Jokainen FIGAERO on ominaisuuksiltaan yksilöllinen, joten ne on kalibroitava kappalekohtaisesti.

FIGAEROn kalibrointiin käytetään kahta eri tapaa: pipetointimetodia ja pirskotinmetodia. Tämän työn kokeellisissa mittauksissa käytettiin pipetointimetodia. Kalibrointistandardeina käytettiin polyetyleeniglykoleja PEG-6 ja PEG-8 asetonitriiliin liuotettuina. Kalibrointistandardeille määritettiin kalibraatiokertoimet, joiden avulla voidaan jatkossa laskea pelkästä massaspektrometrin signaalista FIGAEROn suodattimella ollut massa. Mittaustulokset osoittavat, että laitteisto havaitsee PEG-8:aa paremmin kuin PEG-6:ta. Voi olla, että laitteisto havaitsee paremmin suurempimassaisia molekyylejä, sillä PEG-8:n moolimassa on suurempi kuin PEG-6:n. Muita mahdollisia selityksiä havaintotehokkuuksien erolle on, että PEG-8 ionisoituu tai kulkee laitteiston läpi todennäköisemmin kuin PEG-6. Laitteiston mallintamisen parantamiseksi olisi hyvä tutkia havaintotehokkuuksia myös epäorgaanisilla ja erilaisia funktionaalisia ryhmiä sisältävillä yhdisteillä.

PEG-liuoksille määritettiin myös T_{max}-arvot, eli lämpötilat, joissa massaspektrometrin havaitsema signaali on korkeimmillaan. T_{max}-arvojen avulla voidaan määrittää yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita. T_{max}-arvojen todettiin pysyvän pienillä massoilla lähestulkoon vakiona, mutta suurilla massoilla ne kasvavat massan kasvaessa. Tämä T_{max}-arvojen riippuvuus massasta suurilla massoilla tulee ottaa huomioon mittaustekniikassa, kun laitteistoa käytetään todellisiin mittauksiin.

Avainsanat: aerosoli, FIGAERO, sekundäärinen orgaaninen aerosoli, haihtuva orgaaninen yhdiste, FIGAERO-ToF-CIMS

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Anette Alexandra Karppinen: Characterisation of FIGAERO-ToF-CIMS device
Bachelor's Thesis
Tampere University
Degree Programme in Engineering and Natural Sciences, BSc (Tech), Science and Engineering
May 2021

Atmospheric aerosols affect the Earth and humanity in many ways, for instance through radiative forcing and particle emissions that have negative health impacts. Aerosols can be divided into organic and inorganic aerosols based on their chemical composition, and aerosol particles can be divided into primary and secondary aerosol particles. Primary particles are in condensed phase when they end up in the atmosphere, whereas secondary particles are formed in the atmosphere from precursor gases. Saturation vapor pressure is a property of a gas that describes its tendency to condensate into the particle phase. Because of this it is useful to know saturation vapor pressures of different molecules constituting to aerosols.

This bachelor's thesis consists of two parts. The first part describes properties and formation of secondary organic aerosols. The second part discusses the calibration and characterisation of FIGAERO-ToF-CIMS device (Filter Inlet for Gases and AEROsols, Time-of-Flight Chemical Ionisation Mass Spectrometer). FIGAERO-ToF-CIMS is a device that can be used to measure gases and particles of ambient air. It can also be used to determine saturation vapor pressure of measured substances, which makes it suitable for aerosol studies. FIGAERO-ToF-CIMS consists of FIGAERO, which is a multi-port inlet manifold for mass spectrometer, and of ToF-CIMS, which is a mass spectrometer that identifies chemically ionised molecules based on their time of flight. All FIGAERO devices have unique properties, so they need to be calibrated individually.

There are two methods for calibrating a FIGAERO: the syringe method and the atomiser method. The experimental part utilizes the syringe method. Polyethylene glycols PEG-6 and PEG-8 mixed with acetonitrile are used as calibration standards. Calibration coefficients are determined for these two substances. With the calibration coefficients, one can subsequently determine the mass on the FIGAERO filter solely with the signal of the mass spectrometer. The results of mass calibration show that the device detects PEG-8 better than PEG-6. One possible explanation for this is that the device is more sensitive to molecules with larger mass, as the molar mass is larger for PEG-8 than for PEG-6. Other possible explanations for the differences in detection sensitivity are that PEG-8 is ionised or moves through the device with a greater likelihood than PEG-6. For the device to be modelled better, the detection sensitivity should be further studied with molecules that are inorganic, have different masses, and have different functional groups.

In addition, T_{max} values were calculated for the PEG solutions. T_{max} values are temperatures, in which the signal detected by mass spectrometer peaks. T_{max} values can be used to determine saturation vapor pressure of measured compounds. For small masses, the T_{max} values seem to stay constant, especially for PEG-8. When the deposited mass on the filter increases, the T_{max} values start to increase as well. This mass-dependancy of T_{max} values must be taken into account when device is used in real measurements.

Keywords: aerosol, secundary organic aerosol, volatile organic compound, FIGAERO-ToF-CIMS

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

ALKUSANAT

Kiitokset aerosolifysiikan laboratorion henkilökunnalle, kun päästitte minut tiloihinne tekemään liuoksia ja mittailemaan niitä. Nimeltä mainiten kiitokset Paulille käytännön mittausavusta ja laitteiden esittelystä ja Jonille tulosten analysoinnissa neuvomisesta. Erityiskiitokset ohjaajalleni Miikalle, kun jaksoit olla kiinnostunut kirjoitus- ja analyysiprosessista ja puit selkeämmiksi sanoiksi ilmiöt, joita en pelkillä omilla aivoillani saanut loppuun asti pureskeltua.

Tampereella, 16. toukokuuta 2021

Anette Alexandra Karppinen

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto 1
2. Sekundäärinen orgaaninen aerosoli 3
2.1 Haihtuvat ja puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet 3
2.2 Hapettuminen ja SOA:n muodostuminen 4
3. Laitteisto ja mittausjärjestely 6
3.1 FIGAERO. 6
3.2 ToF-CIMS. 7
3.3 Kalibrointitavat 8
3.4 Mittausjärjestely 9
4. Mittaustulokset 11
4.1 Kalibraatiokertoimen ja havaintotehokkuuden teoriaa 11
4.2 Kalibraatiokertoimen ja havaintotehokkuuden määritys 15
4.3 T_{max} kullekin massalle 16
4.4 Virhearvio 19
5. Yhteenveto 21
Lähteet 23

KUVALUETTELO

3.1 Havainnollistava kuva FIGAEROn toiminnasta 7
3.2 Havainnollistava kuva pipetointimetodin käytöstä 8
3.3 Mittausjärjestely 10

4.1 Havainnollistava kuva signaalin integroimisesta 13
4.2 FIGAEROn suodattimella olevan PEG:n konsentraatioista laskettu massa signaalin integraalien funktiona 15
4.3 Havainnollistava kuva T_{max}-arvojen määrittämisestä Lorentzin jakaumilla . 17
4.4 T_{max}-arvot suodattimella olevan massan funktiona 18

LYHENTEET JA MERKINNÄT

K_{PEG}	kalibraatiokerroin
T_{max}	lämpötila, jossa massaspektrometrin havaitsema signaali on suurimmillaan
h_{PEG}	havaintotehokkuus
ACN	asetonitriili
AVOC	ihmisperäinen haihtuva orgaaninen yhdiste (Anthropogenic Volatile Organic Compound)
BVOC	eloperäinen haihtuva orgaaninen yhdiste (Biogenic Volatile Organic Compound)
FIGAERO	moniporttinen näytteenottolaite massaspektrometrille (Filter Inlet for Gases and AEROsols)
PEG	polyetyleeniglykoli
SOA	sekundäärinen orgaaninen aerosoli
ToF-CIMS	kemiallisesti ionisoitujen molekyylien lentoajan mittaukseen perustuva massaspektrometri (Time-of-Flight Chemical Ionisation Mass Spectrometer)
VOC	haihtuva orgaaninen yhdiste (Volatile Organic Compound)

1. JOHDANTO

Aerosolilla tarkoitetaan kaasun ja hiukkasmaisen nesteen tai kiinteän aineen seosta [1, s. 3]. Aerosolihiukkasia esiintyy maan ilmakehässä, johon niitä tulee sekä eloperäisistä että ihmisperäisistä lähteistä. Aerosolihiukkasia voidaan luokitella esimerkiksi kemiallisen koostumuksen, koon tai vesipitoisuuden mukaan. Erilaiset aerosolihiukkaset vaikuttavat ilmastoon, säähän ja ihmisten terveyteen monin tavoin. Ne voivat heijastaa auringon säteilyä ja vaikuttaa siten säteilypakotteeseen, toimia tiivistymisytiminä auttaen pilvien syntymisessä ja hiukkassaasteina ne voivat altistaa ihmisiä ennenaikaisille kuolemille. [2, s. 576][3]

Tämän työn kirjallisessa osiossa käsitellään erityisesti sekundääristä orgaanista aerosolia (SOA), joka muodostaa merkittävän osan kaikesta orgaanisesta aerosolista [4]. SOA:a muodostuu ilmakehässä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) hapettuessa, mutta SOA:n muodostumisprosessit ja muut ominaisuudet ovat yhä melko huonosti tunnettuja [4, 5].

SOA:n muodostumisen esittely on motivaationa työn kokeellisessa osiossa käytettävälle mittauslaitteistolle, FIGAERO-ToF-CIMS:lle (Filter Inlet For Gases and AEROsols, Time of Flight Chemical Ionisation Mass Spectrometer). FIGAERO on moniporttinen näytteenottolaite, joka yhdistämällä massaspektrometriin voidaan analysoida ympäröivän ilman kaasu- ja hiukkaskoostumusta yhtäaikaisesti. FIGAEROn avulla voidaan myös määrittää analysoitavien yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita. [6] SOA:n muodostumisen kannalta kylläinen höyrynpaine on tärkeä suure, sillä se määrittää, kuinka herkästi orgaaninen yhdiste tiivistyy hiukkaseksi [7, s. 574–575].

Tämän työn tavoitteena on karakterisoida tarkemmin käytetyn FIGAEROn toimintaa. Karakterisointi tehdään määrittämällä mittaustuloksista kalibraatiokertoimet kalibrointistandardeille (polyetyleeniglykoleja), vertailemalla kalibrointistandardien havaintotehokkuutta, sekä laskemalla yhdisteen haihtuvuudesta kertovia T_{max}-arvoja useille näytteille. Karakterisoinnin myötä käytetyn FIGAEROn ominaisuudet tunnetaan paremmin, ja ne voidaan ottaa huomioon suoritettaessa kokeellisia mittauksia laboratorio-olosuhteiden ulkopuolella. FIGAEROt ovat ominaisuuksiltaan yksilöllisiä laitteita, joten niiden kalibrointi on suoritettava kappalekohtaisesti. FIGAERO voidaan kalibroida pipetointi- tai pirskotinmetodilla. Tässä työssä kalibrointi suoritettiin pipetointimetodilla käyttäen suurempia massoja kuin

aiemmissa julkaisuissa [8].

Tässä kandidaatintyössä kuvaillaan aluksi haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ja niiden yhteyttä SOA:n muodostumiseen luvussa 2. Luvussa 3 taas kuvaillaan tarkemmin FIGARO-ToF-CIMSin toimintaa, FIGAEROn eri kalibrointitapoja ja toteutettua mittausjärjestelyä. Luvussa 4 kerrotaan käytetyistä laskennallisista menetelmistä, esitellään tulokset ja tehdään virhearvio. Lopuksi luvussa 5 on yhteenveto työstä, johtopäätöksiä tuloksista ja tulosten pohdintaa.

2. SEKUNDÄÄRINEN ORGAANINEN AEROSOLI

Aerosolien luokitteluun on monia tapoja. Eräs tapa on jakaa ne epäorgaanisiin ja orgaanisiin aerosoleihin. Tämä jaottelu perustuu aerosolin kemialliseen koostumukseen. Yleisesti ottaen hiilipohjaisia kemiallisia yhdisteitä kutsutaan orgaanisiksi ja kaikkia muita kemiallisia yhdisteitä epäorgaanisiksi.

Aerosolihiukkaset voidaan jakaa primäärisiin ja sekundäärisiin aerosoleihin. Primääriset aerosolihiukkaset ovat jo ilmakehään päätyessään nesteitä tai kiinteitä aineita, kuten merisuolahiukkaset. Sekundääriset aerosolihiukkaset muodostuvat ilmakehässä kaasuista erilaisten prosessien myötä. Keskeinen sekundäärisen aerosolin luokka on SOA, jota syntyy VOCien hapettuessa ilmakehässä. [5, s. 5156]

2.1 Haihtuvat ja puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet

Kylläinen höyrynpaine on kaasun ominaisuus, joka kertoo, kuinka suuri taipumus yhdisteellä on tiivistyä kaasusta nesteeksi. Määritelmällisesti kylläinen höyrynpaine on kaasun osapaine, kun kaasu on termodynaamisessa tasapainossa tiivistyneen faasinsa kanssa. Suuri kylläinen höyrynpaine tarkoittaa sitä, että yhdisteellä on taipumus haihtua, ja vastaavasti matala kylläinen höyrynpaine tarkoittaa taipumusta tiivistyä. [9, s. 79] Yhdisteen kylläiseen höyryynpaineeseen vaikuttaa sen molekyylinen rakenne. Joitain kylläistä höyrynpainetta madaltavia tekijöitä ovat molekyylin suuri koko ja polaarisuus [7, s. 582].

Yhdisteitä voidaan lajitella niiden haihtuvuuden mukaan. Taulukossa 2.1 on esitetty ilmakehässä esiintyvien orgaanisten yhdisteiden haihtuvuusluokituksia kuvauksineen.

Taulukko 2.1. *Orgaanisten yhdisteiden haihtuvuusluokitusten lyhenteet, suomennokset ja luokitusta vastaavan yhdisteen olomuoto ilmakehässä. [10, s. 620]*

Lyhenne	**Suomennos**	**Olomuoto ilmakehässä**
VOC (volatile organic compound)	Haihtuva orgaaninen yhdiste	Kaasu
IVOC (intermediate volatility organic compound)	Puolihaihtuva orgaaninen yhdiste	Lähes poikkeuksetta kaasu
SVOC (semi-volatile organic compound)	Kohtalaisen haihtuva orgaaninen yhdiste	Ympäristön olosuhteista riippuen voi esiintyä kaasufaasissa, tiivistyneessä faasissa tai molemmissa
LVOC (low volatility organic compound)	Huonosti haihtuva orgaaninen yhdiste	Pääosin tiivistyneessä faasissa.
ELVOC (extremely low volatility organic compound)	Erittäin huonosti haihtuva orgaaninen yhdiste	Ympäristön olosuhteista huolimatta lähes aina tiivistyneessä faasissa

Ilmakehään VOCeja päätyy monista lähteistä. Merkittävin eloperäisen VOCin (BVOC, biogenic volatile organic compound) lähde on kasvillisuus, erityisesti puut [11, s. 839]. Ihmisperäisiä VOC-lähteitä (AVOC, anthropogenic volatile organic compound) ovat esimerkiksi liikenne, ei-tieliikennekäyttöiset polttomoottorit ja haihtuvat kemikaalit, kuten erilaiset liuottimet [12, 13]. Jos metaani (CH_4) jätetään huomiotta, on maailmanlaajuisesti kaikista VOCeista noin 10 % AVOCeja ja 90 % BVOCeja, eli eloperäisen VOCin osuus on huomattava [7, s. 36]. Tämä suhde voi kuitenkin vaihdella alueittain.

2.2 Hapettuminen ja SOA:n muodostuminen

SOAa muodostuu ilmakehässä VOCien hapettuessa. Tällaista SOA:n esiasteena toimivaa kaasua kutsutaan prekursorikaasuksi. Ilmakehässä VOCin pääsääntöisiä hapettimia ovat hydroksyyliradikaali OH, otsoni O_3 ja nitraattiradikaali NO_3. Hapettumisen myötä prekursorikaasuun voi muodostua polaarisia funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyliryhmä (–OH). Yhdisteen polaarisuuden kasvaessa sen kylläinen höyrynpaine laskee, eli hapetustuotteet ovat taipuvaisempia tiivistymään kuin prekursorikaasu. [7, s. 574–575] Kun hapettuneen yhdisteen kylläinen höyrynpaine laskee tarpeeksi, se tiivistyy hiukkaseksi, jolloin syntyy sekundääristä aerosolia.

Yksi sekundääristen aerosolien tutkimisen ja havainnoimisen haasteista on se, että hiukkaset muodostuvat kaasuista pitkienkin aikojen kuluttua ilmakehään päätymisestä. Tämä tulee huomioida, kun halutaan mitata erilaisia hiukkaspäästöjen lähteitä, sillä sekundääriset aerosolit voivat muodostaa merkittävän osan päästölähteen kaikista hiukkaspäästöistä. Esimerkiksi Karjalaisen et al. mukaan bensiiniauton hiukkaspäästöistä sekundääristen hiukkasten määrä on 13-kertainen primäärihiukkasiin nähden. Näistä bensiiniauton sekundäärisistä hiukkaspäästöistä valtaosa on orgaanisia. [14]

Ylipäätään suuri osa kaikesta aerosolihiukkasmassasta on orgaanista ainesta, ja orgaanisesta aerosolista arviolta 60 % on SOA:a [15] [16, s. 1058]. SOA:lla on siis merkittävä rooli ilmakehän ja aerosolien tutkimuksen kannalta. Vaikka suuri osa orgaanisesta aerosolista on SOA:a, ovat SOA:n ominaisuudet ja muodostuminen huonosti tunnettuja [4]. Ilmakehässä arvioidaan olevan erilaisia orgaanisia yhdisteitä kymmenistä tuhansista satoihin tuhansiin [17]. Tästä voidaan päätellä, että tilanne on hyvin monimutkainen, ja että lisätietoa aiheesta tarvitaan. SOA:n muodostumista tutkiessa on hyödyllistä tuntea VOCien ja niiden hapetustuotteiden kylläisiä höyrynpaineita, sillä kylläinen höyrynpaine on olennainen tiivistymisen mahdollisuutta kuvaava suure [7, s. 582].

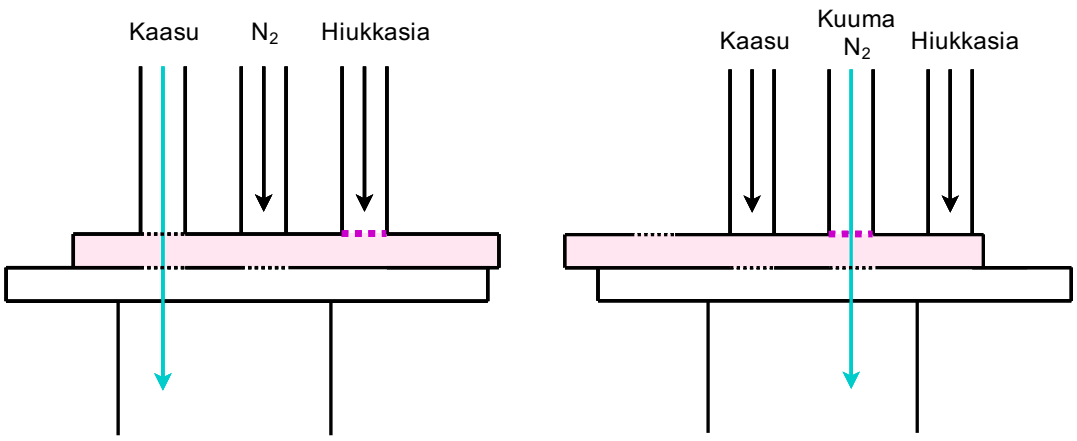
3. LAITTEISTO JA MITTAUSJÄRJESTELY

Työssä käytetään FIGAERO-ToF-CIMS-laitteistoa, jolla voidaan voidaan analysoida ympäröivän ilman kaasu- ja hiukkaskoostumusta ja määrittää haihtuvien yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita [6] [18]. FIGAERO on moniporttinen näytteenottolaite, joka ohjaa näytteen erilliselle analyysilaitteelle. Analyysilaitteena voidaan käyttää kromatografisia ja optisia sensoreita tai massaspektrometriä. [6, s. 983] Tässä työssä analyysilaitteena käytetään kemiallisesti ionisoivaa ja lentoajan kestoon perustuvaa massaspektrometriä, eli ToF-CIMSiä.

FIGAERO-ToF-CIMSin kalibrointiin on kaksi tapaa: pirskotinmetodi ja pipetointimetodi [8, s. 357]. Tämän työn kokeellisessa osassa suoritettiin mittaukset ja kalibrointi pipetointimetodilla tunnetuille polyetyleeniglykoleille (PEG). Mittausten tavoitteena oli selvittää kalibraatiokerroin käytetyille kalibrointistandardeille, vertailla kalibrointistandardien havaintotehokkuuksia ja määrittää kalibrointistandardien kylläiseen höyrynpaineeseen liittyvät T_{max}-arvot pipetointimetodilla. Tässä kappaleessa selvennetään laitteiston toimintaa, esitellään molemmat kalibrointitavat ja lopuksi kerrotaan mittausjärjestelyistä kokonaisuudessaan.

3.1 FIGAERO

Tässä työssä FIGAEROa käytetään näytteenottolaitteena massaspektrometrille. FIGAEROssa on erilliset syöttöaukot kaasuille ja hiukkasille. Laitteessa on kaksi toimintatilaa, joista ensimmäisessä (kuva 3.1a) kaasu kulkee syöttöaukosta analyysilaitteelle samalla kun hiukkasia kerätään Teflon®-suodattimelle (tästä eteenpäin Teflon). Toisessa toimintatilassa (kuva 3.1b) kaasun syöttöaukko suljetaan, ja hiukkasia kerännyt Teflon-suodatin viedään kuumenevan N_2-virtauksen alle. N_2-virtaus saa suodattimelle kerätyt hiukkaset haihtumaan (desorptio), minkä jälkeen hiukkasia voidaaan havainnoida FIGAEROon liitetyllä analyysilaitteella. [6, s. 985] FIGAEROn toimintaa on havainnollistettu kuvassa 3.1.



(a) *Kaasun mittaus ja hiukkasten keräys*

(b) *Hiukkasten desorptio suodattimelta*

Kuva 3.1. *Havainnollistava kuva FIGAEROn toiminnasta. Mukaillen [6, s. 986]*

Kuvassa 3.1 turkoosit nuolet kuvaavat virtausta massaspektrometrille ja mustat nuolet virtausta, joka ei päädy massaspektrometrille. Purppuralla katkoviivalla kuvataan Teflon-suodatinta, ja vaaleanpunainen kappale on vaakasuunnassa liikkuva venttiili, jonka asento määrää toimintatilan. [6, s. 986]

3.2 ToF-CIMS

ToF-CIMS on massaspektrometri, jossa tutkittavan ionin massa-varaussuhde voidaan selvittää sen lentoajasta [19, s. 1546]. Tutkittavat PEGit ovat sähköisesti neutraaleja, joten ne pitää ensin ionisoida, sillä massaspektrometrillä voi havaita vain varattuja molekyylejä. ToF-CIMS:ssä hyödynnetään kemiallista ionisaatiota, mikä on suhteellisen hellävarainen tapa tuottaa varauksellisia molekyylejä verrattuna muihin ionisointimenetelmiin [20, s. 3212].

FIGAEROlta tutkittava näyte ohjataan ioni-molekyyli-reaktiokammioon (IMR), missä kemiallinen ionisaatio tapahtuu [6, s. 986]. Tässä työssä tutkittavat aineet, eli PEG-6 ja PEG-8, reagoivat jodidi-ionin kanssa. Mittauslaitteistossa jodidi-ionit muodostetaan ohjaamalla N_2-virtaus metyylijodidiliuoksen ohi (CH_3I), mistä virtaus johdetaan edelleen Po-210-isotooppiin tai valoionisaatioon perustuvalle ionisoijalle ja lopulta IMR:ään [21, s. 6310]. Näyte X muodostaa IMR:ssä jodidi-ionien I^- kanssa enimmäkseen addukteja reaktioyhtälön [22, s. 6779]

$$\mathrm{X} + \mathrm{I}^- \longrightarrow \mathrm{XI}^- \tag{3.1}$$

mukaan. Kun reaktioyhtälö 3.1 kirjoitetaan PEG-6:lle, saadaan

$$\mathrm{C_{12}H_{26}O_7} + \mathrm{I}^- \longrightarrow \mathrm{C_{12}H_{26}O_7I}^-, \tag{3.2}$$

ja vastaavasti PEG-8:lle

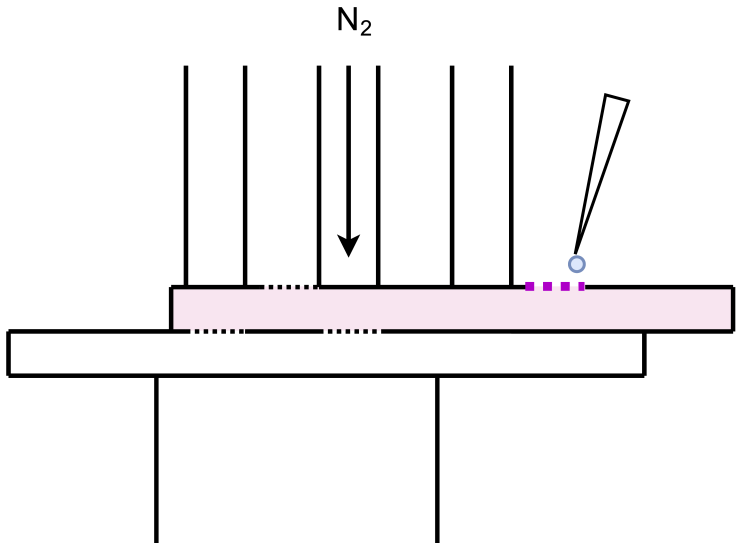
$$\mathrm{C_{16}H_{34}O_9} + \mathrm{I^-} \longrightarrow \mathrm{C_{16}H_{34}O_9I^-} \cdot \tag{3.3}$$

Reaktioiden 3.2 ja 3.3 tuotteet kulkevat massaspektrometrin kammioon, mistä edelleen lentoradalta ilmaisimelle. Radan kulkemiseen kuluneesta ajasta saadaan määritettyä tutkitun molekyylin massa-varaussuhde.

3.3 Kalibrointitavat

Pirskotinmetodissa FIGAEROn Teflon-suodattimelle johdetaan hiukkasvirtaus tunnetusta kalibrointistandardista. Hiukkasia kerätään suodattimelle 10 sekunnista muutamaan minuuttiin, minkä jälkeen FIGAERO aloittaa suodattimen kuumentamisen kuumalla N_2-virtauksella. Tästä seuraa hiukkasten desorptio suodattimelta. [8, s. 357–358] Pirskotinmetodin toteuttamista vastaa kuva 3.1 ilman kaasun analysointia.

Pipetointimetodissa standardiliuosta pipetoidaan tunnettu määrä suoraan FIGAEROn Teflon-suodattimelle. Tämä tehdään siten, että FIGAEROn vaakasuunnassa liikkuvaa venttiiliä työnnetään niin paljon ulospäin, että Teflon-suodatin paljastuu. Pipetointimetodia on havainnollistettu kuvassa 3.2.



Kuva 3.2. *Havainnollistava kuva pipetointimetodin käytöstä*

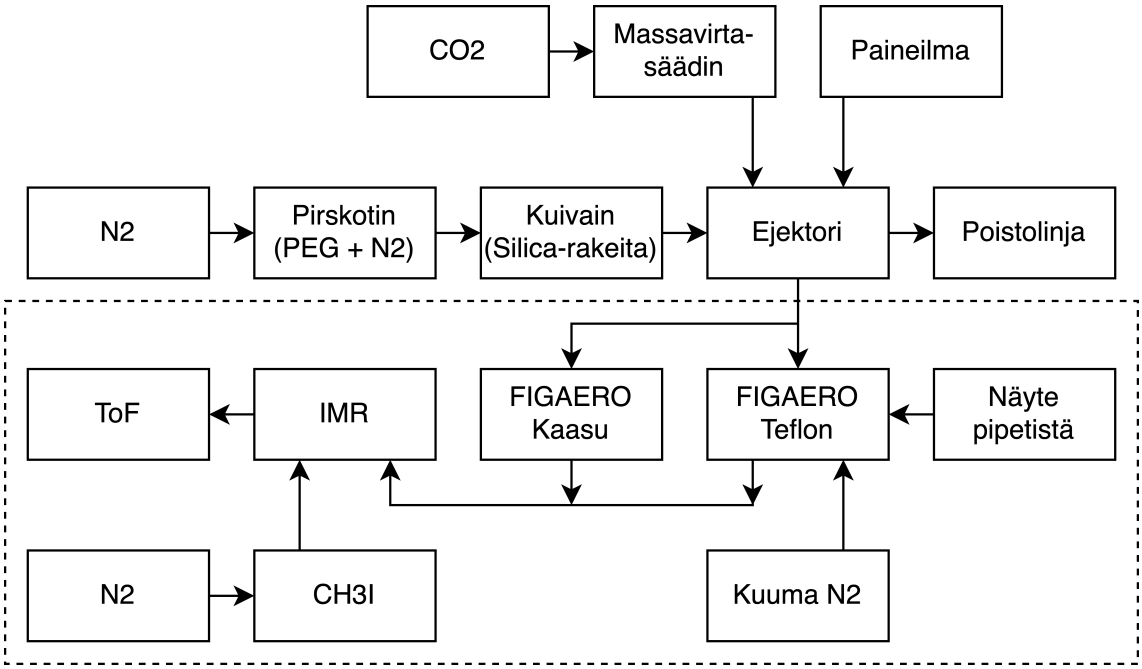
Pipetoinnin jälkeen Teflon-suodatin vedetään kuumenevan N_2-virtauksen alle, ja suodattimelta alkaa desorptoitua standardiliuosta, kuten kuvassa 3.1b. [8, s. 357]

3.4 Mittausjärjestely

Kappaleessa 3.3 kuvatulla pipetointimetodilla suoritettiin mittaukset PEG-6 ja PEG-8-liuoksille. Työssä käytetyt liuokset valmistettiin pipetoimalla tarkkuuspipetillä astiaan noin 5 µL PEG:iä, joka liuotettiin noin 10 grammaan asetonitriiliä (ACN). PEG:ien suuren viskositeetin vuoksi niiden pipetoiminen pienissä tilavuuksissa on hyvin haastavaa, joten pipetoitu PEG:in määrä myös punnittiin tarkkuusvaa'alla. Myös tulosten laskennassa on käytetty punnittuja massoja pipetoitujen tilavuuksien sijaan. Liuottimena käytettiin ACN:iä, koska se ei reagoi PEG:ien kanssa ja haihtuu suodattimelta niin nopeasti, ettei se näy massaspektrometrin spektreissä [8, s. 357]. PEG-ACN-standardiliuoksia laimennettiin edelleen ACN:llä, kunnes saatiin seitsemän PEG-6 ja PEG-8-liuosta, joiden konsentraatiot vastaavasti olivat noin 0,026–0,500 $\mathrm{g L^{-1}}$ ja 0,023–0,452 $\mathrm{g L^{-1}}$.

Kutakin liuosta pipetoitiin FIGAEROn Teflon-suodattimelle 1 µL, eli PEG-6:ta oli suodattimella noin 0,026–0,500 µg ja PEG-8:aa noin 0,023–0,452 µg. Pipetoinnin jälkeen käynnistettiin mittaus. Mittauksen aikana suodattimelle virtasi N_2-kaasua, jonka lämpötila nousi 25 °C:sta 170 °C:seen. N_2-virtauksen kuumentuessa PEG alkoi haihtua suodattimelta. Haihtuneet molekyylit kulkivat FIGAEROlta IMR:lle ja lopulta massaspektrometrin kammioon, missä ne havainnoitiin.

Kuvassa 3.3 on havainnollistettu työssä käytetty mittausjärjestely. Kuvaan on katkoviivalla merkitty se alue, jota käytettiin pipetointimetodilla suoritetuissa mittauksissa. Katkoviivan ulkopuolelle jäävä alue taas kuvaa pirskotinmetodilla suoritettaviin mittauksiin edellisen lisäksi tarvittavaa laitteistoa.



Kuva 3.3. *Kaaviokuva työssä käytetystä mittausjärjestelystä. Katkoviivan sisällä on pipetointimetodiin käytettävä mittausjärjestely, katkoviivan ulkopuolella olevaa laitteistoa tarvitaan pirskotinmetodin käyttöön.*

Kuvassa 3.3 pipentointimetodia kuvaavalta alueelta nähdään, että ensin näyte pipetoidaan FIGAEROn Teflon-suodattimelle, mistä näyte haihtuu kuumassa N_2-virtauksessa. Haihtuneet molekyylit kulkeutuvat IMR:lle, missä ne muodostavat varautuneita molekyylejä jodidi-ionien kanssa reaktioyhtälöiden 3.2 ja 3.3 mukaan. Jodidi-ionit muodostetaan ohjaamalla N_2-virtaus CH_3I-liuokseen ja Po-120 -isotoopin ohi. IMR:ltä näytteet lopulta saapuvat ToF-kammioon. Mittaustuloksina saadaan massaspektrometrin mittaamia spektrejä kullakin ajanhetkellä, sekä termogrammit FIGAEROn typpivirtauksen lämpötilasta.

4. MITTAUSTULOKSET

Massaspektrometrillä mitattu data analysoitiin MATLABissa (The MathWorks Inc.) ajettavalla tofTools-ohjelmistolla. FIGAEROn termogrammeja analysoitiin aerosolifysiikan laboratorion tarkoitusta varten kirjoitetuilla valmiilla skripteillä ja sovitteiden tekemiseen käytettiin Wellsin lorentzfit-funktiota [23]. Näiden lisäksi tulosten kokoamiseksi käytettiin työtä varten kirjoitettuja MATLAB-skriptejä. Seuraavissa alaluvuissa ilmoitetaan tulokset virherajoineen. Virheiden laskeminen käydään yksityiskohtaisesti läpi alaluvussa 4.4.

Tulosten laskennan tavoitteena on selvittää FIGAERO-ToF-CIMS:in kalibraatiokertoimet PEG-6:lle ja PRG-8:lle. Kalibraatiokertoimen avulla voidaan määrittää suodattimella oleva massa pelkän massaspektrometrin signaalista, kun esimerkiksi tehdään kokeellisia mittauksia, joissa ei ole mahdollista punnita tai laskea aerosolin konsentraatiosta suodattimella olevaa massaa. Kalibraatiokerroin saadaan selvitettyä, kun tunnetaan suodattimella oleva massa ja verrataan sitä massaspektrometrin antamaan signaaliin.

Kalibraatiokertoimen lisäksi lasketaan T_{max}-lämpötilat kullekin liuokselle. T_{max} on lämpötila, jolloin suodattimelta haihtuvien hiukkasten määrä ajanhetkeä kohden (haihtumisvuo) on suurimmillaan, eli lämpötila, jossa massaspektrometrin signaali saavuttaa huippuarvonsa. T_{max} on hyödyllinen suure, sillä sen avulla voidaan määrittää yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita. [6] Kun kylläinen höyrynpaine tunnetaan, voidaan arvioida, mitkä aineet ovat taipuvaisia haihtumaan ja siten muodostamaan aerosolihiukkasia [7, s. 582].

4.1 Kalibraatiokertoimen ja havaintotehokkuuden teoriaa

Kappaleessa 3.4 kuvatulla tavalla suoritetuista mittauksista saadaan määritettyä suodattimella olevan PEG:n massa yhtälöllä

$$m_{kons} = V_{pip}c, \tag{4.1}$$

missä V_{pip} on pipetoidun näytteen tilavuus (1 µL) ja c (gL^{-1}) näyteliuoksen PEG-konsentraatio. Näyteliuoksina käytettiin kantaliuosta sekä kantaliuoksesta laimentamalla valmistettuja liuoksia.

Kantaliuoksen konsentraatio lasketaan yhtälöllä

$$c_{kl} = \frac{m_{PEG,\,pun}}{V_{kok}}, \tag{4.2}$$

missä $m_{PEG,\,pun}$ on tarkkuusvaa'alla punnittu PEG:n massa ja V_{kok} liuoksen kokonaistilavuus. Liuoksessa olevan PEG:n massa on niin pieni verrattuna ACN:n massaan, että PEG:n vaikutus tilavuudelle on merkityksetön. Täten saadaan yhtälö 4.2 muotoon

$$c_{kl} = \frac{m_{PEG,\,pun}\rho_{ACN}}{m_{ACN}}, \tag{4.3}$$

missä m_{ACN} on tarkkuusvaa'alla punnittu ACN:n massa ja ρ_{ACN} = 782,5 $\mathrm{gL^{-1}}$ ACN:n tiheys [24].

Loput liuokset valmistettiin laimentamalla kantaliuosta tai toista liuosta asetonitriilillä. Niiden konsentraatiot voidaan laskea yhtälöllä

$$c_l = c_{ed}\frac{m_{ed}}{m_{ed} + m_{ACN}}, \tag{4.4}$$

missä c_{ed} on laimennettavan liuoksen konsentraatio ja m_{ed} tarkkuusvaa'alla punnittu laimennettavan liuoksen massa. Yhtälö 4.4 on johdettu tavallisista massan, tiheyden ja konsentraation yhdistävistä lausekkeista.

Massaspektrometri mittaa sen anturin kokemia osumia, eli yksinkertaistettuna jokainen osuma tarkoittaa yhtä havaittua molekyyliä. Havainnoidussa molekyylimäärässä tulee ottaa huomioon molekyylien ionisaatioon käytettävä jodi, massaspektrometrin havaintotehokkuus ja lentomatkan aikana tapahtuvat hiukkashäviöt. Toisin sanoen jos FIGAEROn suodattimelle asetetaan tutkittavaa ainetta ainemäärä n_{PEG}, havaitaan massaspektrometrillä pienempi ainemäärä n_{hav}. Tätä kuvaa yhtälö

$$n_{hav} = h_{PEG}k_0 n_{PEG}, \tag{4.5}$$

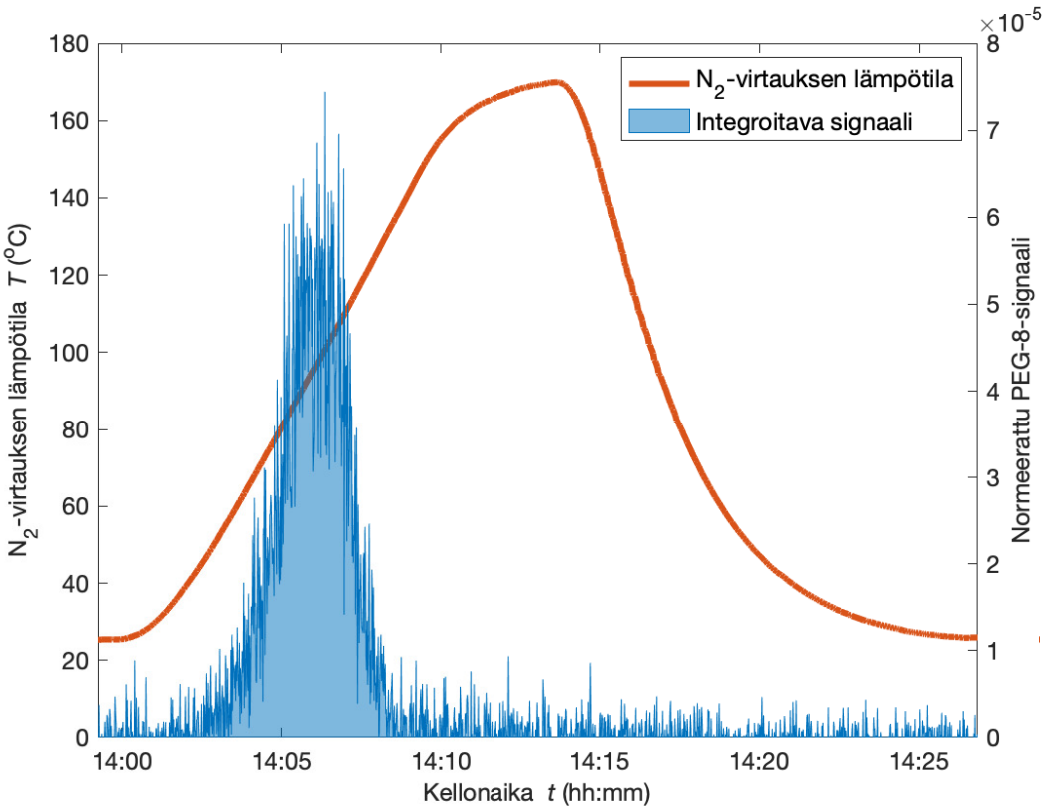
jossa h_{PEG} kuvaa massaspektrometrin todennäköisyyttä havaita ionisoitu molekyyli ja k_0 lentomatkan aikana tapahtuvia häviöitä. k_0 ei riipu tutkittavasta aineesta. Havaitusta ainemäärästä voidaan siis määrittää suodattimella oleva ainemäärä yhtälöllä

$$n_{PEG} = \frac{n_{hav}}{h_{PEG}k_0}. \tag{4.6}$$

Havaittu ainemäärä voidaan laskea myös massaspektrometrin signaalista yhtälöllä

$$n_{hav} = s_0 s_{int}, \tag{4.7}$$

missä s_0 on signaalin muuntokerroin ja s_{int} massaspektrometrillä mitatun normeeratun signaalin integraali yhdellä lämmityskierroksella. s_0 ei riipu tutkittavasta aineesta. Massaspektrometrin mittaama PEG:n signaali normeerataan massaspektrometrin mittaamalla jodi-ionin signaalilla, sillä jos IMR:ään kulkeutuvan jodin määrä muuttuu, ionisoituvan PEG:n määrä muuttuu ja samoin PEG:n signaali muuttuu, vaikka PEG:n todellinen määrä ei välttämättä muutu. Kuvassa 4.1 on havainnollistettu signaalin integroimista lämmityskierroksen yli.



Kuva 4.1. *Havainnollistava kuva signaalin integroimisesta, kun suodattimella on 0,045 µg PEG-8:aa. Punainen käyrä kuvaa typpivirtauksen lämpötilaa, ja väritetty sininen alue pinta-alaa, joka määritetään puolisuunnikassäännöllä integroiden.*

Yhdistämällä yhtälöt 4.6 ja 4.7 saadaan suodattimella olevaksi ainemääräksi

$$n_{PEG} = \frac{s_0}{h_{PEG} k_0} s_{int}. \tag{4.8}$$

Ainemäärästä voidaan laskea massa m moolimassan M avulla yhtälöllä

$$m = nM. \tag{4.9}$$

Kun yhtälö 4.9 yhdistetään yhtälöön 4.8, saadaan suodattimella oleva massa m_{PEG} yhtälöllä

$$m_{PEG} = M_{PEG}\frac{s_0}{h_{PEG}k_0}s_{int}. \tag{4.10}$$

Yhtälön 4.10 nähdään vastaavan suoran yhtälöä. Merkataan yhtälön kulmakerrointa kirjaimella K_{PEG}, eli

$$K_{PEG} = M_{PEG}\frac{s_0}{h_{PEG}k_0}. \tag{4.11}$$

Sijoittamalla kulmakerroin 4.11 suoran yhtälöön 4.10 saadaan lopulta

$$m_{PEG} = K_{PEG}s_{int}. \tag{4.12}$$

Yhtälössä 4.11 esiintyvä kulmakerroin K_{PEG} on massan kalibraatiokerroin, sillä se yhdistää integroidun signaalin ja punnitun massan. Kalibraatiokertoimen avulla saadaan määritettyä integroidusta signaalista suodattimella oleva massa, jos suodattimella ollutta massaa ei tunneta valmiiksi. Kalibraatiokerroin voidaan määrittää graafisesti suorittamalla mittaukset tunnetulla massalla, laskemalla niitä vastaavat integroidut signaalit ja piirtämällä integroidut signaalit massan funktiona.

Kun kalibraatiokertoimet on selvitetty, voidaan yhtälön 4.11 avulla vertailla tutkittavien aineiden havaintotehokkuuksia. Ratkaisemalla yhtälö 4.11 havaintotehokkuden h_{PEG} suhteen saadaan

$$h_{PEG} = M_{PEG}\frac{s_0}{K_{PEG}k_0}. \tag{4.13}$$

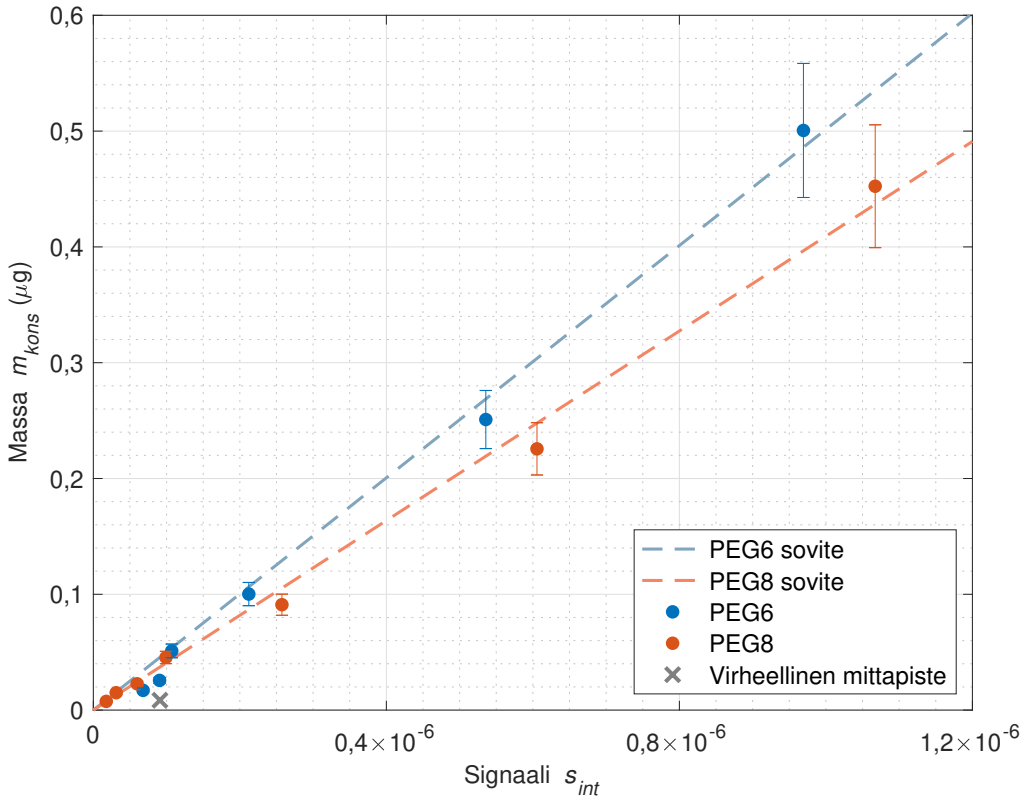
Tästä voidaan edelleen vertailla kahden havaintotehokkuuden suhdetta yhtälöllä

$$\frac{h_{PEG8}}{h_{PEG6}} = \frac{M_{PEG8}K_{PEG6}}{M_{PEG6}K_{PEG8}}. \tag{4.14}$$

Havaintotehokkuuksien suhdetta kuvaavasta yhtälöstä 4.14 on supistunut pois s_0 ja k_0, sillä ne ovat laitteiston ominaisuuksia kuvaavia suureita ja siten sekä PEG-6:lle ja PEG-8:lle samat.

4.2 Kalibraatiokertoimen ja havaintotehokkuuden määritys

Kalibraatiokertoimen määrittämiseen tarvitaan suodattimella olleen massan arvo ja normeeratun signaalin integraalin arvo. Suodattimella olleet massat kullekin liuokselle on laskettu yhtälöllä 4.1. Normeeratun signaalin integraalin arvo on saatu jakamalla massaspektrometrin PEG-signaali jodi-ionin signaalilla, ja sitten integroimalla saatu osamäärä koko lämmitysjaksoon kuluneen ajan yli. Integroinnin aikavälinä käytetään koko lämmitysjaksoa, sillä oletetaan, että kaikki suodattimella ollut näyte haihtuu yhden lämmitysjakson aikana. Kuvassa 4.2 on esitetty konsentraatiosta laskettu massa m_{kons} integroidun signaalin s_{int} funktiona.



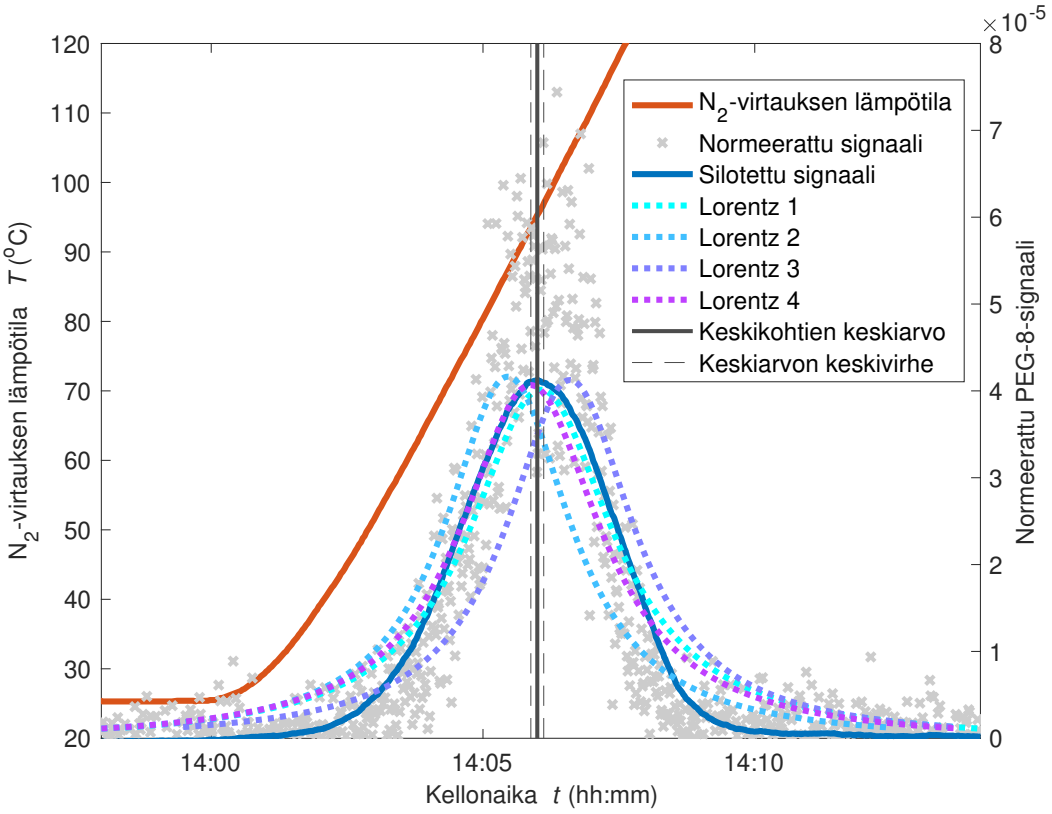
Kuva 4.2. *FIGAEROn suodattimella olevan PEG:n konsentraatioista laskettu massa massaspektrometrin mittaaman signaalin integraalien funktiona, sekä kunkin PEG:n mittapisteisiin sovitettu lineaarinen suora. Konsentraatioista lasketut massat on esitetty virherajoineen. Virheellinen mittapiste on todennäköisesti aiheutunut epäonnistuneesta liuoksen valmistuksesta.*

Kuvassa 4.2 esitettyjen lineaaristen sovitteiden kulmakertoimet vastaavat yhtälössä 4.12 esitettyä muuttujaa K_{PEG}. Lineaarisella regressiolla saadaan PEG-6:lle kalibraatiokertoimeksi K_{PEG6} = (0,501 $\pm$ 0,014) g ja PEG-8:lle K_{PEG8} = (0,409 $\pm$ 0,011) g. Massakertoimien avulla voidaan tulevissa mittauksissa määrittää suodattimella olleen PEG:n massa pelkästään massaspektrometrin signaalia analysoimalla.

Kuvasta 4.2 voidaan myös havaita, että PEG-6:n ja PEG-8:n havaintotehokkuudet ovat erisuuret. Samalla massalla PEG-8 tuottaa suuremman signaalin kuin PEG-6, vaikka olettamalla yhtäsuuri havaintotehokkuus signaalien tulisi olla yhtä voimakkaat. Näin ollen tuloksista nähdään, että PEG-8:n havaintotehokkuus on suurempi kuin PEG-6:n. Yhtälön 4.14 mukaan havaintotehokkuuksien suhde on h_{PEG8}/h_{PEG6} = (1,61 $\pm$ 0,09).

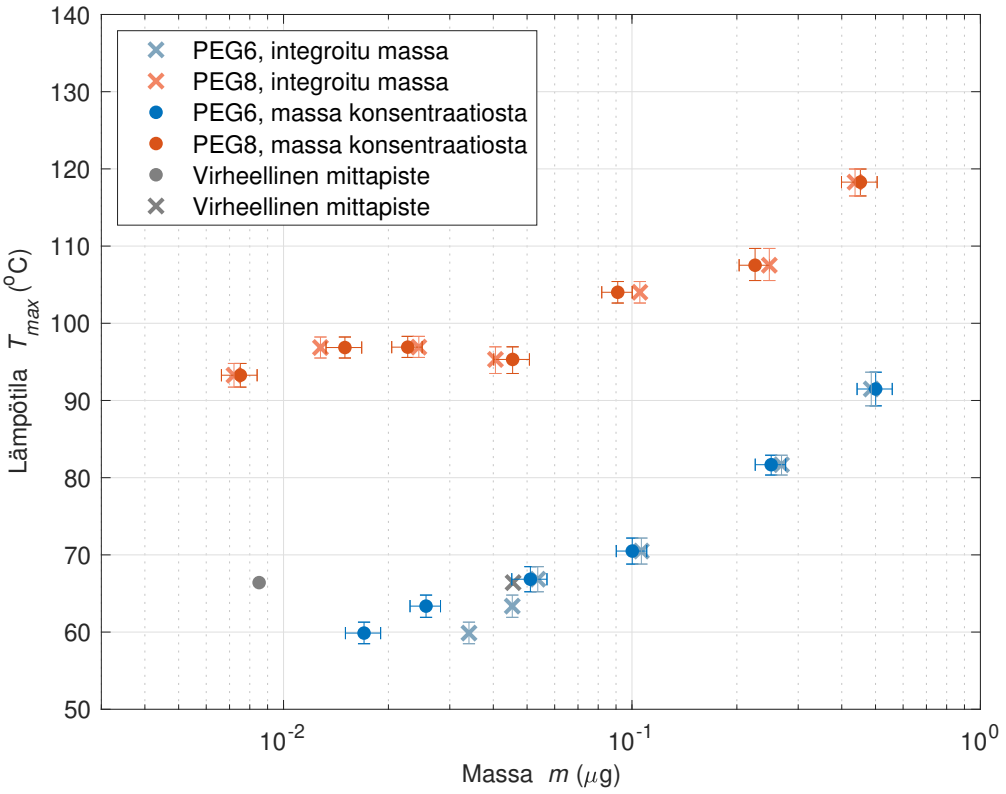
4.3 T_{max} kullekin massalle

Mittausdatasta T_{max}-arvot on saatu sovittamalla jodin signaalilla normeerattuun ja silotettuun yhden lämmitysjakson signaalipiikkiin Lorentzin jakaumia. Jakaumafunktion huippukohdan todettiin asettuvan eri kohtaan riippuen siitä, mistä kohtaa datasta signaalipiikki leikattiin, ja mikä liuos oli kyseessä. Hajonnan vaikutuksen minimoimiseksi leikattiin dataa hieman eri tavoin piikin reunoilta ja sovitettiin leikattuihin datoihin useampi Lorentzin jakauma. Eri tavoin sijoittuneista jakaumista määritettiin keskiarvo huippukohdalle, ja tästä keskiarvosta suoritettiin lämpötilan interpolointi. T_{max}-arvojen määrittämistä Lorentzin jakaumilla on havainnollistettu kuvassa 4.3.



Kuva 4.3. *Havainnollistava kuva T_{max}-arvojen määrittämisestä Lorentzin jakaumilla, kun suodattimella on 0,045 µg PEG-8:aa. Kuvassa harmaat ristit kuvaavat normeerattua signaalia ja tummansininen käyrä edelleen silotettua signaalia. Neonväriset katkoviivalla piirretyt käyrät ovat silotettuun signaaliin sovitettuja Lorentzin jakaumia. Musta pystysuora viiva on Lorentzin jakaumien keskikohtien keskiarvo, ja pystysuorat katkoviivat tämän keskiarvon keskivirheet. Punainen käyrä on typpivirtauksen lämpötila. T_{max} saadaan jakaumien keskikohdan keskiarvon ja typpivirtauksen lämpötilan leikkauspisteestä.*

Näin määritetyt T_{max}-arvot kullekin näytteelle on esitetty kuvassa 4.4 massan funktiona. Kuvassa 4.4 käytetyt massat konsentraatioista on määritetty liuosten konsentraatioista yhtälöllä 4.1. Integroidut massat taas on laskettu kertomalla massaspektrometrin integroitu signaali kappaleessa 4.2 määritetyillä kalibraatiokertoimilla yhtälön 4.12 mukaan.



Kuva 4.4. *T_{max}-arvot suodattimella olevan massan funktiona. Konsentraatioista lasketut massat ja T_{max}-arvot on esitetty virherajoineen. Virheellinen mittapiste on todennäköisesti aiheutunut epäonnistuneesta liuoksen valmistuksesta.*

Kuvasta 4.4 huomataan, että erityisesti PEG-8:lla pienillä massoilla T_{max}-arvot pysyvät lähestulkoon samoina massasta riippumatta, kun taas suuremmilla massoilla havaitaan T_{max}-arvojen ja massan välinen riippuvuus. Tämä massariippuvuus tulee huomioida, jos T_{max}-arvoista halutaan edelleen määrittää kylläisen höyrynpaineen arvoja. T_{max}-arvojen vakioituminen PEG-6:lla ei kuvaajan perusteella ole yhtä selvää, mutta T_{max}-arvojen muutosnopeus näyttää pienenevän massan pienentyessä.

Lisäksi kuvasta nähdään, että PEG-8:n saamat T_{max}-arvot ovat suurempia kuin PEG-6:n. Tämä tarkoittaa sitä, että PEG-8:lla on pienempi kylläinen höyrynpaine kuin PEG-6:lla [6, s. 994]. PEG-8 on siis taipuvaisempi tiivistymään kuin PEG-6. Tämä on linjassa myös kappaleessa 2.1 esitellyn teorian kanssa, jossa todettiin molekyylin suuren koon ennustavan matalaa kylläistä höyrynpainetta. PEG-6 ja PEG-8 ovat polyeettereitä, joiden ero on vain eetteriketjun pituudessa. PEG-8:ssa eetteriketju on pidempi ja täten molekyyli on suurempi kuin PEG-6. Kirjallisuudessa PEG-8:lle on määritetty kylläiseksi höyrynpaineeksi $9{,}2\times10^{-8}$ Pa ja PEG-6:lle $3{,}15\times10^{-5}$ Pa, mikä edelleen tukee mittaustuloksista tehtyä havaintoa kylläisten höyrynpaineiden erosta [25, s. 55]. T_{max}-arvoista ei kuitenkaan suoraan nähdä, onko kylläisten höyrynpaineiden ero odotetun suuruinen, vaan tämän selvittäminen vaatisi pidemmälle vietyä mallinnusta.

4.4 Virhearvio

Suoritettujen mittausten suurin epävarmuus liittyy FIGAEROn suodattimella olevan massan määrittämiseen. Käsitellyt massat ja tilavuudet ovat hyvin pieniä, minkä vuoksi mahdollisesti virheellinen pipetointi tai punnitseminen voivat aiheuttaa tuloksiin merkittävää systemaattista virhettä.

Konsentraatioista laskettujen massojen mittausepätarkkuuteen liittyvää virhettä arvioitiin virheiden kasaantumislain avulla. Ensin kunkin liuoksen konsentraatiolle määritettiin maksimivirhe, mistä edelleen laskettiin suodattimella olevan massan maksimivirhe. Kantaliuoksen konsentraatiolle saadaan yhtälöstä 4.2 virheiden kasaantumislain avulla virhe

$$\Delta c_{kl} = \frac{\rho_{ACN}}{m_{ACN}} \Delta m_{PEG,\,pun} + \frac{m_{PEG,\,pun}\rho_{ACN}}{m_{ACN}^2} \Delta m_{ACN}, \tag{4.15}$$

missä $\Delta m_{PEG,\,pun} = \Delta m_{ACN}$ = 0,0001 g on vaa'an mittaustarkkuus. Vastaavasti yhtälöstä 4.4 saadaan laimennettujen liuosten konsentraatioiden maksimivirheeksi

$$\Delta c_l = \frac{m_{ed}}{m_{ed} + m_{ACN}} \Delta c_{ed} + \frac{c_{ed} m_{ACN}}{(m_{ACN} + m_{ed})^2} \Delta m_{ed} + \frac{c_{ed} m_{ed}}{(m_{ACN} + m_{ed})^2} \Delta m_{ACN}, \tag{4.16}$$

missä Δc_{ed} on laimennettavan liuoksen konsentraation maksimivirhe. Suodattimella olevan massan virhe saadaan yhtälöstä 4.1 virheen kasautumislailla, eli

$$\Delta m_{kons} = V_{pip} \Delta c + c \Delta V_{pip}, \tag{4.17}$$

missä Δc on pipetoidun näyteliuoksen PEG-konsentraatio. Pipetoidun tilavuuden virheenä käytetään pipetin tarkkuutta ΔV_{pip} = 0,1 µL. Konsentraatioista laskettujen massojen virheet on esitetty virherajoina kuvissa 4.2 ja 4.4.

Kalibraatiokerrointen K_{PEG} keskivirheet on laskettu lineaarisella regressiolla kuvassa 4.2 esitetyistä mittapisteistä. Kalibraatiokerrointen keskivirheiksi saadaan siten ΔK_{PEG6} = 0,014 g ja ΔK_{PEG8} = 0,011 g.

Kalibraatiokerrointen virheiden avulla saadaan määritettyä havaintotehokkuuksien suhteelle maksimivirhe. Virheiden kasaantumislaista saadaan yhtälö 4.14 muotoon

$$\Delta \frac{h_{PEG8}}{h_{PEG6}} = \frac{M_{PEG8}}{M_{PEG6} K_{PEG8}} \Delta K_{PEG6} + \frac{M_{PEG8} K_{PEG6}}{M_{PEG6} K_{PEG8}^2} \Delta K_{PEG8}, \tag{4.18}$$

mistä saadaan $\Delta h_{PEG8}/h_{PEG6}$ = 0,09.

Integraaleista määritettyjen massojen virheet on laskettu kalibraatiokertoimen keskivirheen ja virheiden kasautumislain avulla. Yhtälöstä 4.12 saadaan integraalilla lasketun massan maksimivirheeksi

$$\Delta m_{PEG} = s_{int} \Delta K_{PEG}. \tag{4.19}$$

Integraalista saadun massan laskennalliset virheet ovat pienempiä kuin kuvassa 4.4 integroitua massaa kuvaavat symbolit, joten virherajoja ei olla piirretty kuvaan. Numeerisesti integroidulle signaalille s_{int} ei olla laskettu vaihteluväliä.

T_{max}-arvoille on arvioitu virherajoja keskiarvon keskivirheen avulla. Massaspektrometrin signaaliin sovitetuista Lorentzin jakaumista määritettiin ajanhetki, jolloin signaali saavuttaa huippuarvonsa. Tätä ajanhetkeä vastaa jakauman keskikohta. Eri tavoin leikattuihin datoihin sovitetuista jakaumista otettiin käytettävä ajanhetki jakaumien keskikohtien keskiarvona. Virherajat tälle ajanhetkelle otettiin keskiarvon keskivirheenä. Kaikkia näitä ajanhetkiä vastaavat lämpötilat, eli T_{max}-arvot ja sen virherajat, saatiin interpoloimalla FIGAEROn termogrammeista. T_{max}-arvot virherajoineen on esitetty kuvassa 4.4.

5. YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli suorittaa karakterisointi kokeellisessa osuudessa käytetylle FIGAERO-ToF-CIMS-laitteistolle sekä perehtyä haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin ja sekundääriseen orgaaniseen aerosoliin.

Laitteiston kalibrointi toteutettiin pipetointimetodilla. Mittaustuloksista saatiin kalibrointistandardeille PEG-6 ja PEG-8 kalibraatiokertoimet. Jatkossa kalibraatiokertoimia voidaan käyttää FIGAEROn suodattimella olevan massan määrittämiseen pelkästä massaspektrometrin signaalista.

Massaspektrometrin mittaamasta signaalista todettiin, että FIGAERO-ToF-CIMS on herkempi havaitsemaan PEG-8:aa kuin PEG-6:a. Havaintotehokkuuksien ero voisi selittyä sillä, että laitteisto havaitsee paremmin suurempimassaisia molekyylejä, mutta tästä havainnosta olisi suotavaa suorittaa lisätutkimusta. Havaintotehokkuuksien ero voi johtua myös mahdollisista eroista PEG:ien ionisoitumisessa tai siitä, miten PEG:it kulkevat laitteiston läpi. Erilaiset havaintotehokkuudet erilaisille yhdisteillle voivat tuottaa ongelmia kokeellisissa mittauksissa, joissa ei tunneta mitattavan aerosolin koostumusta, sillä pelkästä massaspektrometrin signaalista määritettävä suodattimella oleva massa saatetaan tällöin ali- tai yliarvioida. Jotta laitteiston havaintotehokkuutta saataisiin mallinnettua paremmin, olisi hyvä tehdä toistomittauksia erilaisilla molekyyleillä, kuten suurempimassaisilla, pienempimassaisilla, epäorgaanisilla ja erilaisia funktionaalisia ryhmiä sisältävillä molekyyleillä.

Mittaustuloksista määritettiin myös kylläiseen höyrynpaineeseen yhteydessä olevia T_{max}-arvoja eri suodattimelle punnituista massoista. Määritetyistä T_{max}-arvoista huomattiin, että pienillä massoilla T_{max} pysyy pitkälti vakiona, kun taas suuremmilla massoilla T_{max} kasvaa massan kasvaessa. Ilmiö nähdään huomattavasti selkeämmin PEG-8:n kuin PEG-6:n mittaustuloksista. Tämä massariippuvuus tulee ottaa huomioon, kun laitteistolla tehdään todellisia mittauksia, joissa pyritään selvittämään yhdisteiden kylläisiä höyrynpaineita T_{max}-arvoista.

Todellisissa mittauksissa massariippuvuuden voi huomioida joko mittausten aikana mittaustekniikassa tai mittaustulosten analysoinnin yhteydessä. Mittausten aikana voi pyrkiä keräämään FIGAEROn suodattimelle vain sen verran massaa, että T_{max}-arvot pysyvät vakioalueella. Käytännössä tämän voi toteuttaa pitämällä mittausaikoja tarpeeksi lyhyinä

tai mitattavaa aerosolia tarpeeksi laimeana. Tämän työn T_{max}-arvojen vakioalue aletaan saavuttaa, kun suodattimella on alle 0,05 µg massaa. Tässä työssä on käytetty vain kahta puhdasta ainetta, joten sopivan vakioalueen löytämiseksi olisi suotavaa tehdä lisää mittauksia erilaisilla molekyyleillä ja seoksilla. Tulosten analysoinnin yhteydessä massariippuvuuden huomioiminen monimutkaistaa tulosten laskentaa, ja sen toteuttaminen vaatisi kalibraatiomittauksia, jotta saataisiin hyvä käsitys erilaisten yhdisteiden T_{max}-arvojen massariippuvuudesta.

Yleisesti ottaen mittaustulokset vaikuttavat johdonmukaisilta ja osin vastaavat aiempia FIGAEROlla suoritettuja mittauksia, erityisesti määritetyt T_{max}-arvot PEG:eille vakioalueella ovat samaa luokkaa kuin Ylisirniön et al. tutkimuksessa [8]. Mittausten perusteella FIGAERO-ToF-CIMS-laitteistoa käytettäessä on oltava tarkka sekä mittaustekniikan että tulosten analysoinnin yhteydessä, sillä mitattaviin arvoihin liittyy paljon epätarkkuutta toimivasta mittausalueesta eri kalibrointitapoihin ja eri molekyylien havaintotehokkuuksiin. Tämän työn tuloksia voitaisiin parantaa toistamalla mittaukset ja käyttämällä kantaliuoksena vahvemman konsentraation liuosta. Erityisesti PEG-6:n kohdalla olisi hyvä toistaa mittaukset vielä pienemmillä massoilla, jotta nähtäisiin selvemmin, missä kohtaa T_{max}-arvot saavuttavat vakioalueen. Vahvemman konsentraation kantaliuosta käyttämällä suodattimella oleva massa saataisiin määritettyä tarkemmin, mikä vähentäisi mittauksissa systemaattista virhettä.

LÄHTEET

[1] Hinds, W. C. *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 2nd ed. New York: Wiley, 1998.

[2] IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.

[3] Lelieveld, J., Evans, J., Fnais, M., Giannadaki, D. and Pozzer, A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature (London)* 525.7569 (2015), pp. 367–371.

[4] Glasius, M. and Goldstein, A. H. Recent Discoveries and Future Challenges in Atmospheric Organic Chemistry. *Environmental science technology* 50.6 (2016), pp. 2754–2764.

[5] Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt18, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.14 (2009), pp. 5155–5236.

[6] Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Ehn, M., Rubach, F., Kleist, E., Wildt, J., Mentel, T. F., Lutz, A., Hallquist, M., Worsnop, D. and Thornton, J. A. A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROsols (FIGAERO). *Atmospheric Measurement Techniques* 7.4 (2014), pp. 983–1001.

[7] Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. Hoboken, New Jersey, 2016.

[8] Ylisirniö, A., Barreira, L. M. F., Pullinen, I., Buchholz, A., Jayne, J., Krechmer, J. E., Worsnop, D. R., Virtanen, A. and Schobesberger, S. On the calibration of FIGAERO-ToF-CIMS: importance and impact of calibrant delivery for the particle-phase calibration. *Atmospheric Measurement Techniques* 14.1 (2021), pp. 355–366.

[9] Speight, J. G. *Natural Water Remediation: Chemistry and Technology*. Elsevier Science Technology, 2019. 380 p.

[10] Donahue, N., Kroll, J., Pandis, S. and Robinson, A. A two-dimensional volatility basis set-Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric chemistry and physics* 12.2 (2012), pp. 615–634.

[11] Guenther, A. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere (Oxford)* 49.8 (2002), pp. 837–844.

[12] McDonald, B. C., De Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B. and Trainer, M. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science (American Association for the Advancement of Science)* 359.6377 (2018), pp. 760–764.

[13] McDonald, B. C., Goldstein, A. H. and Harley, R. A. Long-Term Trends in California Mobile Source Emissions and Ambient Concentrations of Black Carbon and Organic Aerosol. *Environmental science technology* 49.8 (1900), pp. 5178–5188.

[14] Time-resolved characterization of primary particle emissions and secondary particle formation from a modern gasoline passenger car. *Atmospheric chemistry and physics* 16.13 (2016), pp. 8559–8570.

[15] Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Bruggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Huglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Muller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Torseth, K. and Wiedensohler, A. A European aerosol phenomenology–2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric environment (1994)* 38.16 (2004), pp. 2579–2595.

[16] Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. ja Wilson, J. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5.4 (2005), s. 1053–1123.

[17] Goldstein, A. H. and Galbally, I. E. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental science technology* 41.5 (2007), pp. 1514–1521.

[18] Bannan, T. J., Breton, M. L., Priestley, M., Worrall, S. D., Bacak, A., Marsden, N. A., Mehra, A., Hammes, J., Hallquist, M., Alfarra, M. R., Krieger, U. K., Reid, J. P., Jayne, J., Robinson, W., McFiggans, G., Coe, H., Percival, C. J. and Topping, D. A method for extracting calibrated volatility information from the FIGAERO-HR-ToF-CIMS and its experimental application. *Atmospheric Measurement Techniques* 12.3 (2019), pp. 1429–1439.

[19] Todd, J. F. J. Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy (including an appendix of terms used in vacuum technology). (Recommendations 1991). *Pure and applied chemistry* 63.10 (1991), pp. 1541–1566.

[20] Aljawhary, D., Lee, A. K. Y. and Abbatt, J. P. D. High-resolution chemical ionization mass spectrometry (ToF-CIMS): application to study SOA composition and processing. *Atmospheric Measurement Techniques* 6.11 (2013), pp. 3211–3224.

[21] H.Lee, B., Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Kurtén, T., Worsnop, D. R. and Thornton, J. A. An Iodide-Adduct High-Resolution Time-of-Flight Chemical- Ionization Mass Spectrometer: Application to Atmospheric Inorganic and Organic Compounds. *Environmental Science and Technology* 48.11 (2014), pp. 6309–6317.

[22] Iyer, S., He, X., Hyttinen, N., Kurtén, T. and Rissanen, M. P. Computational and Experimental Investigation of the Detection of HO2 Radical and the Products of Its Reaction with Cyclohexene Ozonolysis Derived RO2 Radicals by an Iodide-Based Chemical Ionization Mass Spectrometer. *Environmental Science and Technology* 48.11 (2014), pp. 6309–6317.

[23] Wells, J. *MATLAB Central File Exchange. lorentzfit(x,y,varargin)*. Nov. 15, 2011. URL: https://se.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/33775-lorentzfit-x-y-varargin (visited on 04/27/2021).

[24] J. R. Rumble, ed. *Physical Constants of Organic Compounds, in CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Addison-Wesley, 1994. 365 p.

[25] Krieger, U. K., Siegrist, F., Marcolli, C., Emanuelsson, E. U., Gbel, F. M., Bilde, M., Marsh, A., Reid, J. P., Huisman, A. J., Riipinen, I., Hyttinen, N., Myllys, N., Kurt©n, T., Bannan, T., Percival, C. J. and Topping, D. A reference data set for validating vapor pressure measurement techniques: Homologous series of polyethylene glycols. *Atmospheric measurement techniques* 11.1 (2018), pp. 49–63.