

Iiris Hyttinen

**ETIKKAHAPPOKLUSTEREDEN  
SIDOSVAHVUUDEN MALLINTAMINEN  
ILMAKEHÄN ETIKKAHAPPOTUTKIMUSTEN  
PARANTAMISEKSI**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta (ENS)  
Kandidaatintyö  
Syyskuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Iiris Hyttinen: Etikkahappoklustereiden sidosvahvuuden mallintaminen ilmakehän etikkahappotutkimusten parantamiseksi  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden kandidaattiohjelma  
Syyskuu 2021

Etikkahappo on ilmakehän pieni molekyyli, joka osallistuu moniin hapetusreaktioihin. Nämä voivat johtaa korkeasti hapettuneiden orgaanisten molekyylien syntyyn, jotka voivat muodostaa sekundäärisiä orgaanisia aerosoleja. Etikkahapon määrää ilmakehässä on mallinnettu monin mallein, joista yksi kattavimmista on STOCHEM-CRI. Kaikissa olemassa olevissa malleissa on ongelma, että mitattu ja mallinnuttu data eroavat toisistaan, eli ilmakehän etikkahapolle on tuntemattomia lähteitä. Työssä on kirjallisuuskatsaus etikkahapon tunnettuihin lähteisiin ja nieluihin, sekä STOCHEM-CRI-mallin esittely.

Potentiaalisia tuntemattomia lähteitä etikkahapolle ovat ilmakehän lyhytikäisten radikaalien väliset reaktiot. Näiden tutkimiseen tarvitaan nopea menetelmä, jolla pystytään mittaamaan alhaisia pitoisuuksia. Yksi sellainen on ilmakehápaineliitännällinen lentoaikamassaspektrometri (eng. Atmospheric pressure interface Time-of-Flight, APi-ToF), jonka ionisointimenetelmänä käsitellään kemiallista ionisaatiota. Se on kohtuullisen herkkä ionisaatiomenetelmä, joka ei riko näytemolekyyliä.

Laskennallista kemiaa voidaan käyttää mallintamaan kemiallisessa ionisaatiossa tapahtuvia reaktioita reagentti-ionin ja etikkahapon välillä. Työssä tutkittiin laskennallisen kemian menetelmillä etikkahapon klusteroitumista ja deprotonoitumista eri reagentti-ionien kanssa. Tutkitut reagentit olivat pyruvaatti, laktaatti, jodidi, kloridi, bromidi, nitraatti, trifluorometanolaatti ja trifluoroasettaatti. Tavoitteena oli löytää reagentti-ioni, joka muodostaisi etikkahapon kanssa mahdollisimman vahvan klusterin kemiallisessa ionisaatiossa. Vahva klusteri kestää todennäköisemmin ehjänä APi-ToF-massaspektrometrin detektorille, jolloin mittauksen herkkyyks paranee.

Laskennallisessa osiossa etsittiin molekyylin kaikista konformeereista sille energialtaan edullisin muoto. Mallinnuksessa käytettiin Spartan Student Version Edition 7 ohjelmaa ja laskuissa Gaussian09 -ohjelmaa. Näistä optimoinneista saatiin molekyylielle Gibbsin vapaaenergiat, joiden avulla voitiin laskea Gibbsin vapaaenergian muutos klusteroitumis- ja deprotonoitumisreaktioille.

Tuloksista selvisi, että kaikki tutkitut reagentti-ionit muodostavat mieluiten klusterin etikkahapon kanssa kuin deprotonoivat sen. Pyruvaatti ja kloridi muodostavat tutkituista reagenteista vahvimman klusterin etikkahapon kanssa. Vastaavalla menetelmällä voidaan löytää muitakin reagentti-ioneita niin etikkahapon, kuin muidenkin orgaanisten yhdisteiden mittaamiseen. Lisäksi voidaan tutkia mahdollisia muita reaktioita, joita reagentin ja kohdemolekyylin välillä voi tapahtua kuten fluorinsiirtoa.

Avainsanat: Etikkahappo, ilmakehä, APi-ToF-massaspektrometri, kemiallinen ionisaatio, STOCHEM-CRI -mallinnus, laskennallinen kemia, klusteroituminen

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. ETIKKAHAPPO ILMAKEHÄSSÄ.....	3
2.1 Etikkahapon lähteet.....	3
2.1.1 Primääriset lähteet.....	3
2.1.2 Sekundääriset lähteet.....	4
2.2 Etikkahapon nielut.....	6
2.3 STOICHEM-CRI –malli etikkahapolle.....	7
3. KEMIALLISEN IONISAATION LENTOAIKAMASSASPEKTROMETRIA ILMAKEHÄNPAINELIITÄNNÄLLÄ.....	9
3.1 Ilmanpaineliitännällinen lentoaikamassaspektrometri.....	9
3.2 Etikkahapon kemiallinen ionisaatio.....	11
3.3 Gibbsin energian muutos kemiallisessa ionisaatiossa.....	12
4. ETIKKAHAPON JA REAGENTTI-IONEIDEN MOLEKYYLIMALLINNUS.....	14
4.1 Käytetyt laskennallisen kemian menetelmät.....	14
4.2 Molekyyli­mallinnus.....	15
5. TULOKSET.....	18
6. JOHTOPÄÄTÖKSET.....	22
LÄHTEET.....	23

# 1. JOHDANTO

Etikkahappo on ilmakehän yksi yleisimmistä karboksyylihapoista. Etikkahappo lukeutuu yleisimpiin hivenkaasuihin (eng. trace gas). Ne ovat ilmakehän kaasuja, joiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä. Etikkahapolla on alhainen moolimassa ja se on läsnä troposfäärin kaasu- ja vesifaasissa sekä aerosolihiukkasissa [1]. Muurahaishapon lisäksi etikkahappo on yksi merkittävimmistä sateen happamuuden aiheuttajista syrjäisimmillä seuduilla [2]. Hygroskooppisen luonteensa ansiosta etikkahappo voisi toimia pilvenmuodostuksessa ytimenä ja lisäksi ilmakehässä oleva etikkahappo absorboi ja sirottaa auringon säteilyä [3]. Orgaanisten yhdisteiden ymmärtäminen ilmakehässä on siis avainroolissa kun ennustetaan ilmastonmuutosta [4].

Koska etikkahappo on pieni ja yleinen molekyyli, joka osallistuu ilmakehän tärkeisiin prosesseihin, olisi sen kemian ymmärtäminen tärkeää. Jos pienempien molekyylien reaktioita ei kunnolla ymmärretä ilmakehässä, on vaikea ymmärtää moninmutkaisempien yhdisteiden rakenteita ja hapetusketjuja. Esimerkiksi etikkahappo voi olla osana sekundääristen orgaanisten aerosolien muodostumista, joilla voi olla haitallisia vaikutuksia vaikkapa ihmisten terveyteen [5].

Etikkahapon määrän vaihteluihin ja ennustamiseen ilmakehässä on käytetty useita malleja, joista yksi on STOCHEM-CRI, joka pohjautuu satelliittidataan. Kuten muissakin malleissa, STOCHEM-CRI:ssäkin mallinnettu ja mitattu data kuitenkin eroavat merkittävästi. [6] Ilmakehässä on siis enemmän etikkahappoa kuin malli ennustaa. Tämä viittaa siihen, että ilmakehän etikkahapolle on tuntemattomia lähteitä.

Mahdollisia tuntemattomia lähteitä voisi löytyä ilmakehän radikaalien välisistä reaktioista [7]. Ilmakehän radikaalireaktioiden tutkimiseen tarvitaan herkkä ja nopea menetelmä, sillä ne ovat hyvin lyhytikäisiä ja niiden pitoisuudet ovat pieniä. Tällainen menetelmä voisi olla massaspektrometria. Työssä käsitellään ilmakehänpaineliitännällistä lentoaikamassaspektrometria (API-TOF), jossa ionisointimenetelmänä käytetään kemiallista ionisaatiota.

Työssä käsitellään aluksi etikkahappoa ilmakehässä: sen lähteitä, nieluja ja sen määrää ennustavia malleja. Tämän jälkeen käsitellään etikkahapon detektointia ilmakehästä. Menetelmänä käytetään kemiallisen ionisaation lentoaikamassaspektrometriaa. Ilmakehäpaineisen lentoaikamassaspektrometrin esittelyn lisäksi käsitellään kemiallista

ionisaatiota ionisaatiomenetelmänä, jonka jälkeen seuraa laskennallinen osuus. Sen tarkoitus on selvittää eri reagentti-ionien sitoutumista etikkahappoon mallintamalla molekyyliä ja laskemalla niistä sidosvahvuuksia. Tavoitteena olisi löytää reagentti-ioni jolla saataisiin mahdollisimman suuri herkkyys etikkahapon detektointiin, kun käytetään ionisaatiomenetelmänä kemiallista ionisaatiota.

## 2. ETIKKAHAPPO ILMAKEHÄSSÄ

Seuraavaksi käsitellään lähteitä ja nieluja ilmakehän etikkahapolle, jotka on huomioitu STOCHEM-CRI mallissa.

### 2.1 Etikkahapon lähteet

Etikkahapon lähteet ilmakehässä jaetaan usein antropogeenisiin ja biogeenisiin. Antropogeeniset ovat ihmisen aiheuttamia päästöjä, kun taas biogeeniset ovat eloperäisiä. Tämän lisäksi lähteet voidaan jakaa primääriin ja sekundääriin lähteisiin. Primääriset lähteet emittoivat yhdistettä, tässä tapauksessa etikkahappoa, suoraan ilmakehään. Sekundääriset lähteet puolestaan emittoivat yhdistettä, jotka ilmakehässä reagoidessaan tuottavat etikkahappoa. [1]

#### 2.1.1 Primääriset lähteet

Antropogeeniset lähteet tuottavat etikkahappoa erityisesti urbaaneilla seuduilla, koska ne ovat ihmisen toiminnan seurausta. Biomassan polttaminen on yksi merkittävä lähde etikkahapolle ilmakehässä [8]. Biomassan polttamiseen lukeutuvat puun poltto uuneissa, biopolttoaineiden käyttö, metsäpalot ja maanviljelyyn liittyvät poltot [4].

Antropogeenisiin lähteisiin lukeutuvat myös päästöt polttomoottoreista esimerkiksi liikenteessä. Kawamura et al. tutkivat autojen päästöistä tulevia orgaanisia happoja, joista yleisin oli etikkahappo [9]. Etikkahapon määrä ilmakehässä on suurempi urbaaneilla alueilla, kuin ruraaleilla [1]. Tämä tarkoittaa, että ihmisen aiheuttamasta toiminnasta muodostuu ilmakehään enemmän etikkahappoa, kuin biogeenisistä ja fotokemiallisista lähteistä. Primääriset antropogeeniset lähteet ovat yksi merkittävimmistä etikkahapon lähteistä urbaaneilla seuduilla ja niiden läheisyydessä [1].

Biogeenisiä ja primäärisiä lähteitä etikkahapolle ovat maaperä ja kasvillisuus. Kasvillisuus ja erityisesti metsät emittoivat suoraan etikkahappoa ilmakehään. [2] Muurahais- ja etikkahappo ovat merkittävimmät kasvien emittoimat orgaaniset hapot [10]. Kasvukaudella etikkahappoa on enemmän kuin ei-kasvukaudella, mikä viittaa siihen, että kasvillisuus etikkahapon biogeenisenä lähteenä on merkittävä [2].

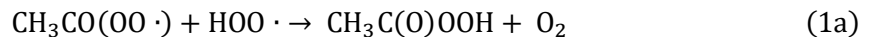
Kasvillisuuden lisäksi myös maaperässä olevat bakteerit tuottavat etikkahappoa ilmakehään. Maaperän tuottamaa etikkahapon määrää säätelee maaperän sijainti, kosteus ja lämpötila. Esimerkiksi märkä maaperä tuottaa enemmän etikkahappoa kuin kuiva. Korkeammassa lämpötilassa maaperästä vapautuu myös enemmän

etikkahappoa. [11] Paikan sijainti on yhteinen tekijä, joka vaikuttaa olennaisesti sekä lämpötilaan, että kosteuteen.

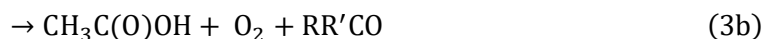
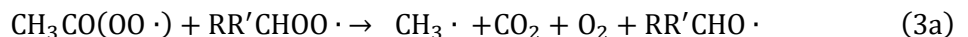
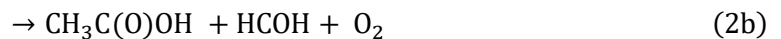
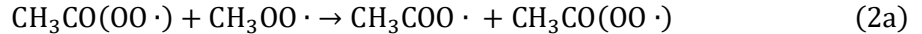
### 2.1.2 Sekundääriset lähteet

Primääristen lähteiden lisäksi etikkahapolle on myös sekundäärisiä lähteitä. Sekä antropogeeniset, että biogeeniset lähteet tuottavat ilmakehään esiasteita, joiden reagoidessa muodostuu etikkahappoa. Suurimmat etikkahapon lähteet ovat sekundäärisiä, eli jokin toinen aine ilmakehässä, kuten isopreeni, hapettuu etikkahapoksi [11].

Yksi isopreenin hapettumisen tuote on asetaldehydi [12], joka hapettuessaan OH-radikaalin kanssa muodostaa peroksisetyyiliradikaaleja. Myös muut karbonyyliyhdisteet voivat muodostaa niitä. [13] Peroksisetyyiliradikaalit tuottavat reagoidessaan  $\text{HO}_2 \cdot$ , eli hydroperoksiradikaalin, kanssa ilmakehään etikkahappoa ja otsonia [14] seuraavasti



Peroksisetyyiliradikaali voi tuottaa etikkahappoa myös reagoimalla metyyli- tai muiden peroksiradikaalin kanssa [13], kuten reaktioissa 2 ja 3 on esitetty.

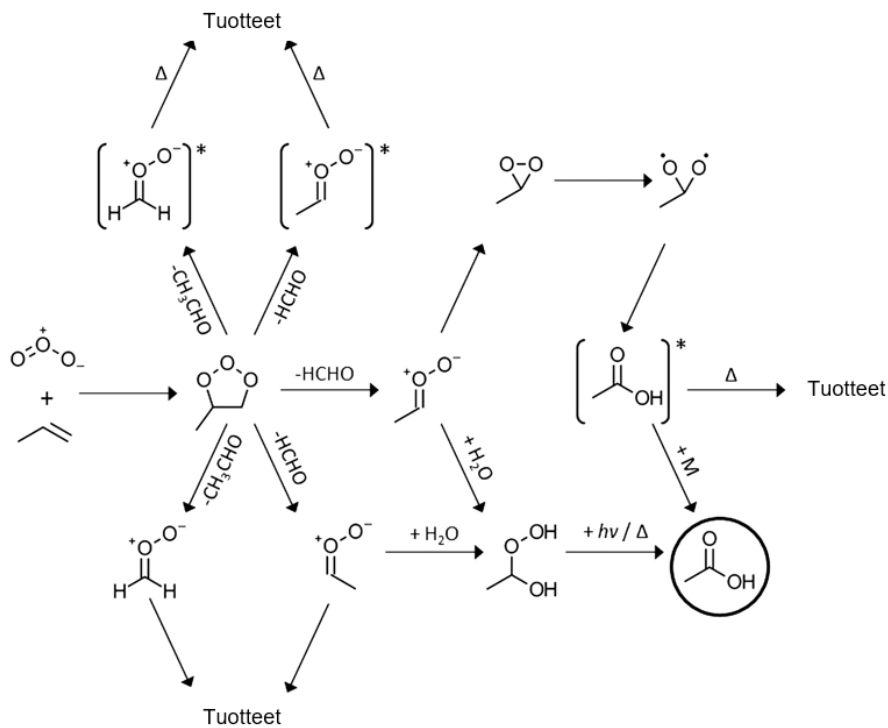


Reaktioissa muodostuu etikkahappoa, happea sekä muita tuotteita [15]. Näistä esitetyistä kolmesta reaktiosta reaktio (1) dominoi etikkahapon fotokemiallista muodostumista [11]. Peroksiradikaaleja on mitattu suuria pitoisuuksia ilmakehässä, joten niiden reaktioiden uskotaan olevan merkittäviä sekundäärisiä lähteitä etikkahapolle [13].

Reaktiot 1a-3b ovat valokemiallisia, joten ne tapahtuvat vain valoisaan aikaan. Tämä aiheuttaa vaihtelua etikkahapon määrässä vuorokauden sisällä. Jos typpioksidia ( $\text{NO}_2$ ) ei ole läsnä, tuottavat reaktiot (1), (2) ja (3) enemmän etikkahappoa ilmakehään. Jos taas  $\text{NO}_2$ -molekyylejä on läsnä, kuten saastuneissa ympäristöissä, peroksisetyyiliradikaali reagoi mieluummin niiden kanssa muodostaen

peroksisyylinitraatteja (PAN) [15]. Eli reaktiot 1-3 tapahtuvat erityisesti ruraaleilla seuduilla.

Ilmakehän etikkahapolle yksi sekundäärinen lähde on Criegeen väli tuotteiden (Criegee intermediate) reaktiot olefiinien kanssa. Criegeen väli tuotteet, jotka tunnetaan myös Criegeen zwitterioneina tai Criegeen biradikaaleina, ovat molekyylijä, joissa on karbonyyli ryhmän oksidi ja niitä muodostuu tyypillisesti kun ilmakehän olefiinit reagoivat otsonin kanssa [16]. Esimerkiksi propeenin ja otsonin välinen reaktio tuottaa Criegeen väli tuotteita, jotka reagoidessaan veden kanssa, voivat tuottaa etikkahappoa ilmakehään, kuten on esitetty reaktiokaaviossa (kuva 1). Muita yleisiä ilmakehässä olevia olefiineja ovat isopreeni ja monoterpeenit, joita emittoituu maaperästä, kasvillisuudesta ja meristä [13].



Kuva 1. Propeenin ja otsonin välisen reaktion kaavio. [6]

Kuvassa (1) otsoni reagoi ensin olefiinin kaksoissidoksen kanssa ja muodostaa primäärisen otsonidin, joka on epästabili. Tämä hajoaa karbonyyleiksi ja Criegeen väli tuotteiksi. [4] Nämä väli tuotteet voivat tuottaa etikkahappoa ilmakehään usealla tavalla. Erityisesti alemmassa troposfäärissä on paljon vettä, joka reagoidessaan Criegeen väliasteiden kanssa muodostaa karbonyyliyhdisteitä, kuten etikkahappoa [13]. On kuitenkin mahdollista, että muodostuvat Criegeen väliasteet ovat liian lyhytikäisiä ehtiäkseen reagoida veden kanssa [6], mikä vähentäisi reaktiosta saatavan etikkahapon

määrää. Toinen reaktiokanava on Criegeen väliasteen unimolekulaarinen reaktio, jossa muodostuu etikkahappoa välituotteen uudelleen järjestäytymisen kautta [13].

## 2.2 Etikkahapon nielut

Kuten muodostumisessakin, myös etikkahapon poistumisessa ilmakehästä on suoria ja epäsuoria tapoja. Etikkahapon reaktiivisuus on matala, sillä se on valohapettumisen lopputuotteita [1]. Koska etikkahappo on polaarinen, se voi olla vuorovaikutuksessa aerosolipartikkelien kanssa tai liueta pilvi- ja sumupisaroihin [4]. Tämän vuoksi merkittävimmät suora nielut etikkahapolle ovat laskeumat, jotka voidaan jakaa kuivaan ja märkään laskeumaan.

Sateiden maahan mukanaan huuhtoma etikkahappo on märkä laskeuma. Suurimmassa osassa maapalloa sateet tulevat vetenä, mutta myös lumisade, jää ja sumu kuuluvat märkään laskeumaan [1]. Märkä laskeuma havaitaan, kun tutkitaan esimerkiksi sadeveden happamuutta [2]. Sadevedestä havaittu etikkahapon määrän vaihtelu noudattaa samaa kausivaihtelua kuten lähteenä toimiva kasvillisuus [17]. Eli kasvukaudella, kun ilmakehässä etikkahapon määrä on suurempi, myös sadevesistä on löydetty enemmän etikkahappoa.

Märkä laskeuma on nielu karboksyylihapoille erityisesti sadekaudella. Sadekauden ulkopuolella tapahtuu myös laskeumia, jotka tuovat etikkahappoa maahan. Näitä kutsutaan kuiviksi laskeumiksi, joissa yhdistettä kulkeutuu turbulenssin mukana ilmakehästä erilaisille pinnoille, kuten aerosoleihin, mereen tai kasvillisuuteen [4]. Yhdiste voi jäädä joko pinnalle tai kulkeutua sen sisään. Kuivan laskeuman suuruuteen vaikuttaa vuodenaika, maan pinnanmuodot, vuorokaudenaika ja kosteus [1].

Etikkahappoa päätyy kasveihin kuivan laskeuman seurauksena [4]. Kasveissa etikkahappo havaitaan aktivoitua muodossaan asetyyli-CoA:n, eli asetyylikoentsyymi-A:n hydrolyysin tuloksena. Asetyyli-CoA on rasvojen ja hillihydraattien hajoamisessa muodostuva tuote. [10] Kasvillisuus toimii siis etikkahapon lähteenä, mutta sen lisäksi myös nieluna.

Etikkahappoa ei poistu ilmakehästä pelkästään laskeumilla, vaikkakin ne ovat merkittävien nielu. Laskeumien lisäksi etikkahappoa katoaa myös ilmakehässä tapahtuvissa kemiallisissa tai vakokemiallisissa hajoamisissa, joihin se on osallisena [4]. OH-radikaali on päiväsaikaan merkittävin orgaanisia yhdisteitä hapettava radikaali. Muita yleisiä radikaaleja ovat nitraatti, otsoni ja kloori, mutta OH-radikaalien ja etikkahapon välinen reaktio on näistä merkittävin [4], mutta se on melko hidas [1]. Tästä

johtuen märkä ja kuiva laskeuma ovat merkittävimmät nielut, vaikkakaan OH-radikaalin ja etikkahapon välistä reaktiota ei voida jättää huomiotta.

Kappaleessa 2.2.1 käsiteltiin kuinka etikkahappoa voi muodostua Criegeen reaktiossa. Etikkahappo itse voisi myös reagoida Criegeen väliasteiden kanssa ja näin ollen tämä toimisi nieluna etikkahapolle. On mahdollista, että karboksyylihapojen reaktio Criegeen väliasteiden kanssa voisi johtaa sekundääristen aerosolien muodostumiseen [18].

### 2.3 STOCHEM-CRI –malli etikkahapolle

Etikkahapon määrää ilmakehässä on mallinnettu aiemmin. Yksi tarkimmista ja laajimmista on GEOS-Chemillä tehty mallinnus, joka on Paulot et al. tekemä kattava selvitys tunnetuille etikkahapon lähteille ja nieluille ilmakehässä [11]. Muitakin malleja on käytetty ymmärtämään etikkahapon määrää ilmakehässä, kuten MOGUNTA [19], MATCH-MPIC [20] ja IMPACT [21].

GEOS-Chem -mallinnus ennustaa hyvin etikkahapon määrän kausivaihtelun ilmakehässä, mutta mitattu data ja mallin ennustama data eivät ole linjassa. Tämä ero viittaa siihen, että ilmakehän etikkahapolle on tuntemattomia lähteitä. [11] Yhdisteiden, niitä poistavien ja sekundäärisesti tuottavien reaktioiden riittävän tarkka inventaario on haastavaa. Sen vuoksi tarkkojen mallinnusten tekeminen on ongelmallista, sillä ilmakehässä on valtavasti orgaanisia yhdisteitä jotka reagoivat ja keskenään. [4]

STOCHEM-CRI on kemiallisen muutoksen ja kulkeutumisen (eng. transport and transformation) 3D-malli, joka hyödyntää satelliittidataa. Verrattuna aiempiin malleihin se huomioi paremmin kemialliset mekanismit ja käyttää päivitetympiä versioita niistä. Siinä inventoidaan päästöjä esimerkiksi asetaldehydille ja isopreenille, jotka ovat etikkahapon merkittäviä esiasteita, sekä se vertailee mallinnettua dataa aiempien mallien ja mittauskampanjoiden kanssa [6]. STOCHEM-CRI-mallia on käytetty etikkahapon lisäksi ainakin C1-C3 -alkyyliinitraattien [22], asetonin [23] ja sekundääristen orgaanisten aerosolien [24] määrän mallintamiseen ilmakehässä.

STOCHEM-CRI –malli etikkahapolle kuvaa etikkahapon määrää ja sen vaihteluita ilmakehässä. Malli on globaali ja se pohjautuu arkistoituu meteorologiseen dataan ja sen tarkoitus on mahdollisimman tarkasti kuvata ilmakehässä olevan etikkahapon lähteitä ja nieluja. Jokaiselle reaktiolle, joka tuottaa etikkahappoa tai poistaa sitä ilmakehästä, on laskettu nopeusvakio, jotta etikkahapon määrä pysyisi oikeana mallissa. [6]

Kuten aiemmissa kappaleissa käsiteltiin, vaikuttavat nielut ja lähteet siihen että etikkahapon määrä ilmakehässä ei ole vakio. Koska kasvillisuus on lähde etikkahapolle, aiheuttaa kasvukausi nousun etikkahapon määrässä, kun taas ei-kasvukaudella etikkahapon määrä ilmakehässä on vähäisempi. Etikkahapon määrä vaihtelee myös vuorokauden sisällä, yöaikaan etikkahapon määrä on pienempi kuin päiväsaikaan. Kyseinen ero selittyy sillä, että etikkahappoa syntyy fotokemiallisten reaktioiden seurauksena [11].

Etikkahapon reaktiivisuus on melko matala, joten kuivan ja märän laskeuman on ajateltu olevan suurimmat nielut etikkahapolle. Viimeaikaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että merkittävä nielu etikkahapolle kaasufaasissa olisi reaktio otsonolyysissä syntyvien Criegeen radikaalien kanssa [25]. Aiemmat mallinnukset eivät ole huomioineet tätä reaktiota, mutta STOCHEM-CRI:ssä se on huomioitu potentiaalisena etikkahapon nieluna [6]. Eron vuoksi etikkahapon nielut olisivat suuremmat kuin arvioidut ja aiemmissa malleissa olisi entistäkin suurempi ero mallinnetun ja mitatun datan välillä.

Tuntemattomia lähteitä etikkahapolle, joita ei ole huomioitu STOCHEM -CRI -mallissa, voi olla useita. Esimerkiksi merissä on huomioitu vain isopreenin ja asetaldehydinin määrät, jotka toimivat esiasteina etikkahapon muodostumisessa. Valtamerissä voi kuitenkin olla suoria lähteitä, jotka tuottavat etikkahappoa ilmakehään. Tämän lisäksi merellisten orgaanisten aerosolien hajoaminen voi olla myös sekundäärinen lähde etikkahapolle, jota mallissa ei huomioida. Näiden tuntemattomien lähteiden lisäksi muodostuneen etikkahapon määrä Criegeen väliasteiden ja olefiinien välisessä reaktiossa voi olla aliarvioitu, sillä olefiinien päästölähteiden kartoituksessa on puutteita. [6]

Yksi mahdollinen lähde etikkahapolle, jota ei ole vielä suuremmin tutkittu, on orgaanisten aerosolien ikääntyminen. Aerosolin ikääntyminen tarkoittaa, että orgaanisen aerosolin koostumus muuttuu erilaisten prosessien seurauksena. On viitteitä, että prosessissa vapautuisi karboksyylihappoja [11]. Tämän tutkiminen voisi parantaa etikkahappoa ennustavien mallien tarkkuutta.

Etikkahapolle voi olla tuntemattomia radikaalireaktioita sekundäärisinä lähteinä. On tutkittu teoreettisesti, että etikkahappoa voisi muodostua asetyyliperoksi- ja hydroksyyli-radikaalin välisessä reaktiossa [7]



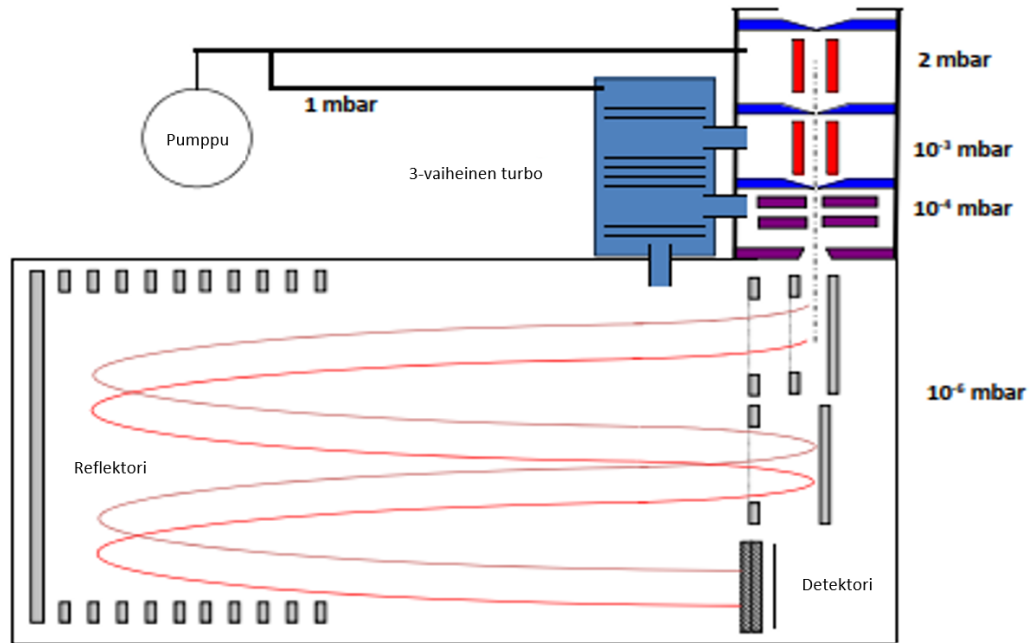
Reaktion (4) ja muiden potentiaalisten radikaalireaktioiden tutkimiseen tarvitaan nopea ja herkkä menetelmä, jolla on hyvä resoluutio.

### 3. KEMIALLISEN IONISAATION LENTOAIKAMASSASPEKTROMETRIA ILMAKEHÄNPAINELIITÄNNÄLLÄ

Seuraavaksi esitellään ilmakehäpaineliitännällisen lentoaikamassaspektrometrin toimintaa, kemiallista ionisaatiota käytettävänä ionisointimenetelmänä ja Gibbsin energian muutoksen merkitystä kemiallisessa ionisaatiossa. Menetelmä on valittu sen takia, että se olisi mahdollisesti sopiva tutkimaan reaktiota (4) etikkahapon tuntemattomana lähteenä. Etikkahapon pitoisuus on ilmakehässä pieni, joten tarvitaan menetelmä joka tunnistaa jo pienenkin vaihtelun etikkahapon pitoisuudessa. Menetelmän etuna on, että sitä voidaan käyttää *in-situ* mittauksiin ja mittauksia voidaan suorittaa suoraan vaikkapa ympäröivästä ilmasta ilman suuria esivalmisteluja.

#### 3.1 Ilmanpaineliitännällinen lentoaikamassaspektrometri

Ilmanpaineliitännällinen lentoaikamassaspektrometri koostuu ilmanpaineliitännästä (eng. Atmospheric pressure interface, APi), joka on yhdistetty lentoaikamassaspektrometriin (eng. Time-of-Flight, TOF). Laite tunnetaan APi-TOF -massaspektrometrinä. Junninen et al. on esitellyt APi-TOFin, jonka valmistajana on Tofwerk AG Sveitsistä [26]. Seuraavaksi esitellään kyseisen massaspektrometrin toimintaa.



Kuva 2. API-TOF-massaspektrometrin rakenne. Punaiset viivat esittävät ionien lento-ratoja. [26]

Ilmanpaineliitännän avulla voidaan mitata hivenkaasuja suoraan ilmakehästä ilman näytteen esivalmisteluja. Ilmakehäpaineliitännässä ei tapahdu vielä ionisaatiota, eli esimerkiksi ilmakehästä voidaan mitata vain luonnollisesti varautuneet hiukkaset. Kammioita on neljä, joista jokaisessa paine pienenee, kunnes lentoaikakammiossa ollaan n.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar paineessa. Paineita pudotetaan pumppaamalla varaamatonta kaasua kunnes päästään hyvin lähelle tyhjiötä. Kammioissa olevien kvadrupolien ja ionilinsien avulla ionit kohdistetaan oikein ja kuljetetaan kohti lentoaikakammiota, jossa ne kiihdytetään korkealla jännitteellä lentoradalle.

Lentoaikamassaspektrometria perustuu nimensä mukaisesti ionien lentoaikoihin. Pienemmät ionit saavuttavat detektorin nopeammin kuin suuret, kun nille annetaan sama lähtönopeus. Lentoaikojen avulla saadaan määritettyä ionien massat. Laitteella voi olla kaksi erimuotoista lentorataa, V- ja W-radat. Pidempi lentorata erottelee erikokoiset molekyylit paremmin toisistaan, jolloin resoluutio paranee. [27]

Lentoaikamassaspektrometrin etuja ovat siis korkea resoluutio ja kyky mitata pieniä pitoisuuksia kaasuja. Se ei myöskään vaadi esivalmisteluja näytteelle, vaan sillä voidaan mitata reaaliaikaisesti. Näiden ominaisuuksiensa vuoksi se voisi soveltua hyvin etikkahapon sekä muiden ilmakehässä olevien pienimolekyylisten kaasujen mittaamiseen ilmakehästä.

### 3.2 Etikkahapon kemiallinen ionisaatio

Massaspektrometrillä voidaan havaita vain positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita ioneita, eli neutraalit molekyylit täytyy ionisoida. Ionisointimenetelmiä on erilaisia kuten fotoionisaatio, protoninsiirto, elektroni-ionisaatio ja laserdesorptio, josta muunelma on matriisiavusteinen laserdesorptio tai elektronisuihku. [27]

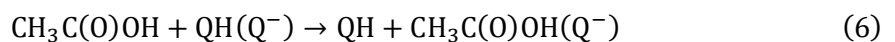
Yksi ionisointimenetelmä on kemiallinen ionisaatio, joka verrattuna muihin menetelmiin on pehmeä, eli reagentti-ioni ei hajota näytemolekyylejä [27]. Kemiallisen ionisaation tehokkuuteen vaikuttavat sekä reagentti-ioni, että kohdemolekyylillä [28]. Molekyylimallinnusosiossa tutkitaan etikkahapon detektointia käyttäen seuraavia reagentti-ioneita: bromi, kloridi, jodidi, pyruvaatti, laktaatti, nitraatti, trifluorometanolaatti ja trifluoroasettaatti. Nämä kaikki ovat anioneja, eli niiden varaus on negatiivinen. Tämän vuoksi tässä työssä käsitellään vain anionien kemiallista ionisaatiota.

Perusajatus anionien kemiallisessa ionisaatiossa on, että reagentti-ionit reagoivat tutkittavan aineen kanssa, jolloin muodostuu varauksellinen klusteri tai näyte deprotonoituu [27]. Molekyylit ja reagentti-ioni muodostavat klusterin seuraavasti



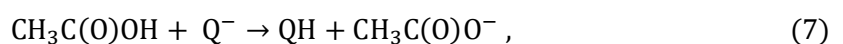
jossa  $\text{Q}^-$  on käytetty reagentti-ioni. Massaspektrometrillä nähdään siis muodostunut etikkahappo-reagentti-ioni -klusteri  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}(\text{Q}^-)$ , jonka varaus on negatiivinen.

Tietyt reagentti-ionit muodostavat di- ja trimeerejä, jotka voivat muodostaa klusterin tutkittavan aineen kanssa. Tällöin kemiallinen ionisaatio voi tapahtua reaktion (5) lisäksi ligandinvaihtoreaktiolla jossa etikkahappo reagoi reagentti-ionin di- tai trimeerin kanssa seuraavasti



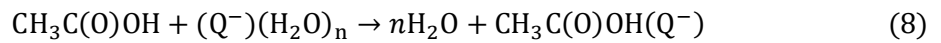
Eli reagentti-ionin di- tai trimeeri luovuttaa etikkahapolle reagentti-ionin  $\text{Q}^-$ . Kuten reaktiossa (5), niin tässäkin massaspektrometrillä havaitaan etikkahapon ja reagentti-ionin muodostama klusteri. Työssä tarkastelluista reagentti-ionista esimerkiksi nitraatti voi reagoida ligandinvaihtoreaktiolla, eli kuten reaktiossa (6) on esitetty [28].

Reagentti-ionin ja etikkahapon klusteroitumisen lisäksi voi tapahtua etikkahapon deprotonoituminen [27]



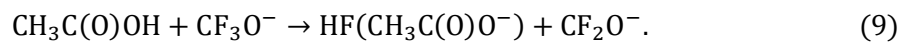
jossa etikkahappomolekyylillä luovuttaa protonin negatiivisesti varautuneelle reagentti-ionille, jolloin muodostuu asetaatti-ioni ja protonoitunut reagentti-ioni. Tällöin massaspektrometrissä havaitaan klusterin sijaan asetaatti-ioni.

Reagentti-ionit, jotka eivät muodosta stabiileja di- tai trimeerejä voivat muodostaa hydraatteja veden kanssa. Esimerkiksi jodi ( $I^-$ ) ja trifluorometanolaatti ( $CF_3O^-$ ) ovat tällaisia. Näissä tapauksissa ionisaatio tapahtuu ligandinvaihtoreaktiolla. [27]



Reaktiossa (8) reagentti-ioni vaihtaa paikkaa vedeltä etikkahapolle, jolloin massaspektrometrissä nähdään etikkahapon ja reagentti-ionin muodostama klusteri.

Yhdisteet, jotka sisältävät fluoria voivat tehdä fluorinsiirron. Laskennallisessa osiossa käytetyistä yhdisteistä trifluorometanolaatti ja trifluoroasettaatti ovat tällaisia yhdisteitä [28].



Reaktiossa (9) on esitetty trifluorometanolaatin reaktio etikkahapon kanssa. Trifluoroasettaattille ja etikkahapolle fluorinsiirto tapahtuisi vastaavasti. Kun fluoria sisältäviä reagentti-ioneita käytettäisiin mittauksessa, voisi mitatusta massaspektristä löytyä fluorinsiirron tuotteita.

Työssä tarkastellaan laskennallisesti vain klusterin muodostumista ja deprotonoitumista (reaktiot 5 ja 7), jotta saadaan selville sopivatko tarkasteltavat reagentit laisinkaan etikkahapon mittaamiseen. Jos ne klusteroituisivat etikkahapon kanssa, mikä on haluttu reaktio, voitaisiin muita mahdollisia reaktioita, kuten fluorinsiirtoa, tutkia laskennallisesti sen jälkeen.

### 3.3 Gibbsin energian muutos kemiallisessa ionisaatiossa

Lentoaikamassaspektrometrissä ionit kiihdytetään lentoradalle korkealla jännitteellä. Jännite voi hajottaa reagentti-ionin ja molekyylin välisen sidoksen, jolloin klusteri hajoaa. Tällöin sitä ei havaita massaspektrometrillä ja mittauksen herkkyys pienenee. Mitä suurempi sidosvahvuus reagentti-ionin ja näytemolekyylin muodostamalla klusterilla on, sitä todennäköisemmin se muodostuu ja kestää kokonaisuutena massaspektrometrin läpi, jolloin se pystytään mittaamaan. Eli vahvempi sitoutuminen reagentti-ionin ja etikkahapon välillä parantaa mittauksen herkkyyttä.

Toivottu reaktio kemiallisessa ionisaatiossa on klusterin muodostuminen reagentin ja tutkittavan aineen välille. Jos klusteri muodostuu se voi säilyä, hajota takaisin lähtöaineiksi tai muodostaa uusia tuotteita reaktion mukaan



Reaktiossa  $A$  on reagentti-ioni ja  $B$  tutkittava molekyyli,  $A^*B$  niiden muodostama klusteri ja  $C+D$  klusterin hajoamisessa muodostuvia uusia tuotteita, esimerkiksi reagentti-ionin protonoitunut muoto ja tutkittavan aineen deprotonoitunut muoto. Klusterin stabiilisuus riippuu reaktion (10) häviöistä kumpaankin suuntaan.

Todennäköisyys, että jokin reaktio tapahtuu riippuu termodynamiikasta. Tätä voidaan tutkia laskennallisesti Gibbsin vapaaenergian avulla

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

jossa Gibbsin vapaaenergian muutos  $\Delta G$  saadaan vähentämällä entalpiian muutoksesta  $\Delta H$  lämpötilan  $T$  ja entropian muutoksen  $\Delta S$  tulo. [29] Yhtälöä voidaan käyttää, koska laitteiston osa jossa kemiallinen ionisaatio tapahtuu, on avoin ilmakehän paineeseen ja tilavuus pysyy vakiona. Lämpötila pysyy kemiallisessa ionisaatiossa lähestulkoon vakiona, jolloin sen muutos ei vaikuta merkittävästi molekyylien välisiin reaktioihin.

Gibbsin vapaaenergian muutos reaktiolle lasketaan vähentämällä reaktion tuotteiden energioista lähtöaineiden energiat

$$\Delta G = G(\text{tuotteet}) - G(\text{lähtöaineet}). \quad (12)$$

Jos tulos on negatiivinen, kyseessä on spontaani reaktio. Jos  $\Delta G$  on suuri ja negatiivinen, on muodostunut sidos suhteellisen vahva ja reaktion tapahtuminen hyvin todennäköistä. [29]

## 4. ETIKKAHAPON JA REAGENTTI-IONEIDEN MOLEKYYLIMALLINUS

### 4.1 Käytetyt laskennallisen kemian menetelmät

Laskennallinen kemia on oiva keino simuloida ja tutkia reaktioita sekä aineiden ominaisuuksia. Tässä työssä laskennallista kemiaa käytetään tutkimaan tapahtuuko klusteroitumis- vai deprotonoitumisreaktio. Näin voidaan tutkia tarkoitukseen sopivia reagentti-ioneita ja testata vain sopivimpia käytännössä. Koska kyseessä on kandidaatintyö, ei käytettyjä laskennallisia menetelmiä käydä syvällisesti läpi.

Laskennallinen kemia perustuu Schrödingerin yhtälön ratkaisemiseen, joka moniytimelliselle ja elektroniselle systeemille on

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (13)$$

jossa  $\Psi$  on monielektroninen aaltofunktio,  $E$  on elektroninen energia atomiyksiköissä ja  $H$  on Hamiltonian operaattori. Yhtälöä ei ole ratkaistu moniatomiselle systeemille eksaktisti. [29] [30] Laskennallisen kemian eri menetöt tarjoavat erilaisia approksimaatioita tämän yhtälön ratkaisemiseen.

MMFF-metodi (Merck Molecular Force Field) on Merck yhtiöiden kehittämä algoritmi, joka tunnistaa vuorovaikutukset vetysidoksia muodostavien atomien välillä ja etsii systemaattisesti mahdolliset konformeerit. Menetelmä on molekyylimekaniikkaa ja kuvaa atomeita palloina, joita yhdistävät jouset [31]. MMFF on nopea ja tehokas tapa tehdä konformeerien etsintä. Se ei kuitenkaan sovellu aineiden reaktiivisuuden tutkimiseen, sillä se ei käsittele elektronitheyttä. [30]

B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) on hybridifunktionaali, jota käytetään kvanttimekaniikan tiheysfunktionaaliteoriassa (DFT). Se perustuu Hohenberg-Kohnin teoreemalle, jonka mukaan monen elektronin systeemin energiaa, sekä muita ominaisuuksia voidaan käsitellä elektronitiheyden funktiona [31]. Elektroninen energia voidaan esittää seuraavasti

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (14)$$

jossa  $E_T$  on kineettinen energia,  $E_V$  elektronin ja ytimen välinen vuorovaikutusenergia,  $E_J$  Coulombin energia ja  $E_{XC}$  vaihto- ja korrelaatioenergia. Yhtälössä  $E_{XC}$ :n oikeaa muotoa ei tunneta, johon on kehitetty useita funktionaaleja. [29] Hybridifunktionaaleissa, kuten B3LYP:ssä hyödynnetään Hartree-Fock -mallin vaihtoenergioita  $E_{XC}$ :n

määrittämisessä. Koska B3LYP-funktionaali ei toimi ideaalisti jodia sisältäville yhdisteille, voidaan niille käyttää PBE-funktionaalia (Perdew-Burke-Ernzerhof) ja SDD-kantajoukkoa. PBE-funktionaalin on raportoitu toimivan jodia sisältäville yhdisteille [32] ja se hyödyntää tiheysfunktionaaliteoriaa. Työssä käytettiin myös  $\omega$ B97X-D-optimointia, joka on korkeampi tiheysfunktionaali (High-DFT). [30]

Työssä käytetty menetelmä koostuu B3LYP funktionaalista, ja 6-31+G\* kantajoukosta [30]. Se on jaetun valenssin (split valence basis set) kantajoukko. Ensimmäinen numero on sisäfunktioiden atomiorbitaalien kuvaamiseen tarvittavien osafunktioiden määrä, tässä tapauksessa kuusi. Seuraavat kaksi numeroa, eli kolme ja yksi, kertovat valenssikuoren atomiorbitaalien kuvaamiseen tarvittavien kantafunktioiden ja osafunktioiden määrät. Tässä tapauksessa lukuja on kaksi, joten kantafunktioita on kaksi. Luvut kolme ja yksi ovat osafunktioiden määrät. Plussa tarkoittaa, että diffusiofunktio on mukana, kirjain G tarkoittaa, että puhuttan Gaussian-orbitaaleista ja \* tarkoittaa että vetyä raskaampien aineiden polarisaatio huomioidaan laskuissa. [29]

$\omega$ B97X-D-funktionaalille käytetään myös kantajoukkoa. Työssä käytetty kantajoukko oli aug-cc-pVTZ. Kantajoukossa on diffusiofunktio mukana, jonka tunnistaa aug-etuliitteestä. Kyseessä on korrelaatiokonsistentti (correlation-consistent) polarisoitu kantajoukko. Kirjamerit VTZ (valence triple zeta) kertovat kuinka monta Gaussian orbitaalia on ja kuinka monta mitäkin funktiota on käytössä. [30]

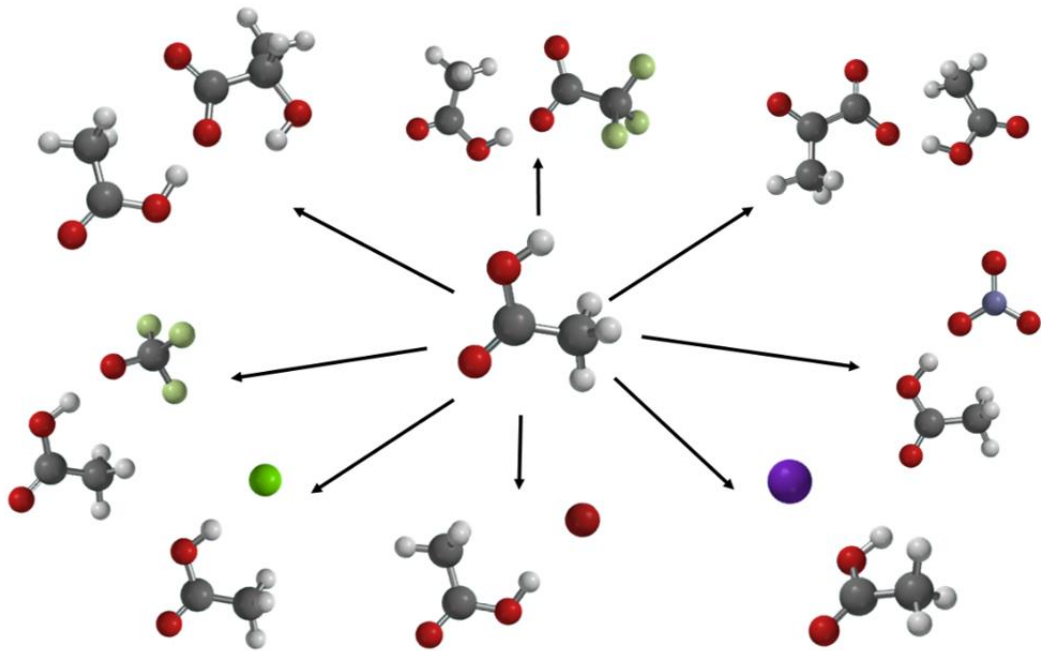
## 4.2 Molekyylimallinnus

Molekyylimallinnuksen tarkoituksena oli selvittää eri reagentti-ionien sitoutumisen vahvuutta etikkahappoon. Tätä tietoa voidaan käyttää käytännön mittauksissa ennustamaan CI-API-TOF:in herkkyyttä. Mitä stabiilimpi klusteri, sitä parempi herkkyys saavutetaan. Stabiilisuuden avulla saadaan myös tietoa siitä, kuinka reagentti-ioni ja etikkahappomolekyylit käyttäytyvät reagoidessaan. Mallinnuksessa lasketun Gibbsin energian avulla pystytään arvioimaan muodostavatko reagentti-ioni ja etikkahappo klusterin, deprotonoituuko etikkahappo asetaatiksi vai reagoivatko aineet lainkaan keskenään.

Tutkittuja reagentti-ioneita olivat laktaatti ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ), pyruvaatti ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ), bromidi ( $\text{Br}^-$ ), jodidi ( $\text{I}^-$ ), kloridi ( $\text{Cl}^-$ ), trifluoroasettaatti ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ), nitraatti ( $\text{NO}_3^-$ ), ja trifluorometanolaatti ( $\text{CF}_3\text{O}^-$ ). Nämä kaikki ovat anioneja ja niiden varaus on (-1). Reagentti-ionit valittiin sillä perusteella, että niitä on aiemmin käytetty kemiallisessa ionisaatiossa, mutta ei tiedettävästi etikkahapon havainnoinnissa.

Tarkoituksena on selvittää, mitkä toimisivat laskennallisesti parhaiten juuri etikkahapon detektoinnissa.

Molekyylimallinnuksessa käytettiin Spartan Student Edition Version 7 -ohjelmaa. Sillä mallinnettiin ensin tutkittava molekyyli, tässä tapauksessa etikkahappo, sen deprotonoitunut muoto eli asetaatti-ioni, tutkittavat reagentti-ionit, etikkahapon ja reagentti-ionien muodostamat klusterit sekä protonoituneet reagentti-ionit. Mallinnetut klusterit on esitetty kuvassa (3).



Kuva 3. Spartanilla molekyylimallinnetut etikkahappo-reagentti-ioni –klusterit. Molekyylien värikoodaus: Tummanharmaa – hiili, vaaleanharmaa – vety, punainen – happi, tummanpunainen – jodi, vaaleanvihreä – fluori, kirkkaanvihreä – kloori, tumma violetti – bromi ja vaaleanvioletti – typpi

Tarkoituksena on löytää geometrinen muoto, jolla on mahdollisimman matala energia, sillä mitä matalampi energia molekyylillä on, sitä stabiilimpi se on. Matalimman vapaaenergian omaavien konformeerien löytämiseksi Spartanilla etsittiin ensin kaikki mahdolliset konformeerit MMFF-metodilla sekä reagentti-ioneille että klustereille. Tämän jälkeen käytettiin B3LYP/6-31+G -menetelmää Gaussian09 -ohjelmalla yksipisteenergian laskuun. Kyseinen metodi ei toimi jodia sisältäville systeemeille, joten niille käytettiin PBE/SDD –optimointia tässä vaiheessa. Tästä optimoinnista saatiin molekyylien elektroniset energiat ja dipolimomentit.

Seuraavalle optimointikierrökselle menevien molekyylien määrää rajoitettiin laskemalla eri konformeereille suhteelliset energiat (kcal/mol). Jokaisesta konformeerista vähennettiin sen konformeerin elektroninen energia, joka oli pienin. Jos suhteellinen elektroninen energia oli suurempaa kuin 2 kcal/mol, jätettiin konformeeeri pois seuraavalta optimointikierrökseltä. Korkeaenergiset konformeerit eivät ole todennäköisiä rakenteita, joten ne voidaan jättää huomiotta.

B3LYP/6-31+G\*- optimoinnin arvoilla karsittiin myös konformeerien mahdolliset identtiset rakenteet. Tällä voidaan säästää laskenta-aikaa, -yksiköjä ja -tehoa ilman että tarkkuus kärsii [33]. Møller et al. esitti kynnysehdot relativistiselle energialle, dipolimomenttien erotukselle ja geometriselle vertailulle. Kolme kynnysehtoa pienentää riskiä menettää konformeerejä ja mitä enemmän kynnysehtoja on, sitä löysempiä ne voivat olla. Tarvittaessa voidaan käyttää vain kahta ehtoa: energialle ja dipolimomentille, jos geometrinen vertailu ei ole mahdollista. Tässä työssä käytettiin vain kahta kynnysehtoa, jotka olivat suhteelliselle energialle  $\Delta E = 6 \cdot 10^{-3}$  hartree ja  $\Delta \mu = 1.5 \cdot 10^{-2}$ D. Kaikki konformeerit jotka alittivat molemmat arvot, jätettiin pois seuraavalta optimointikierrökseltä.

Ensimmäisen optimoinnin jälkeen suoritettiin jäljellä oleville konformeereille  $\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-optimointi, jälleen Gaussian09 -ohjelmalla. Optimoinnista saatiin Gibbsin vapaaenergiat. Vapaaenergia muodostui elektronisen ja termisen vapaaenergian summasta. Lopullisiin laskuihin valittiin matalimman vapaaenergian omaava konformeeeri.

## 5. TULOKSET

Kappaleessa neljä kuvatuilla mentelmillä saatiin etikkahapolle, asetaatti-ionille, reagentti-ioneille, protonoituneille reagentti-ioneille ja etikkahappo-reagentti-ioni -klustereille vapaaenergiat. Laskuissa käytettiin matalimman vapaaenergian omaavaa muotoa. Saadut vapaaenergiat on esitetty taulukossa (1).

*Taulukko 1. Vapaaenergiat (Hartree)  $\omega$ B97X-D/aug-cc-pVTZ-optimoinnista etikkahapolle, asetaatille, tutkituille reagentti-ioneille, niiden protonoituneille muodoille ja etikkahapon ja reagentti-ionin muodostamille klustereille.*

Nimi	$G$ (Hartree)	Nimi	$G$ (Hartree)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	-228.516012	HCl	-460.836944
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	-229.064552	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	-343.048168
$\text{Br}^-$	-417.022587	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{OH}$	-343.580519
HBr	-417.541909	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	-341.848885
$\text{NO}_3^-$	-280.394236	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$	-342.388291
$\text{HNO}_3$	-280.911948	$\text{CF}_3\text{O}^-$	-413.004013
$\text{I}^-$	-295.901135	$\text{CF}_3\text{OH}$	-413.52854
HI	-296.406528	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	-526.334003
$\text{Cl}^-$	-460.304319	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-526.334003
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{Br}^-$	-646.116087	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ * $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	-572.14332
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{NO}_3^-$	-509.482723	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ * $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	-570.948393
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{I}^-$	-524.988867	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{CF}_3\text{O}^-$	-642.091987
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{Cl}^-$	-689.403259	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	-755.424980

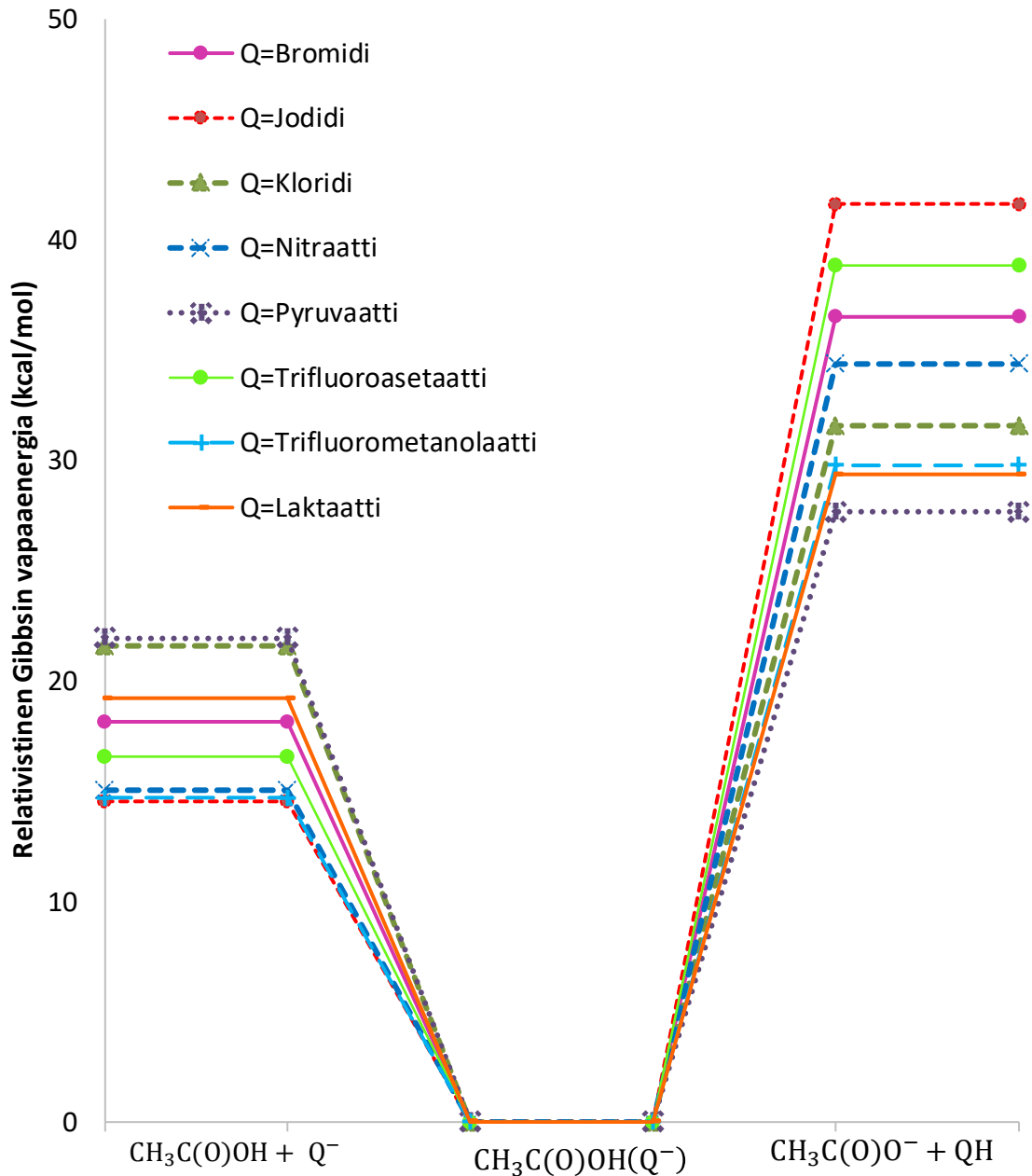
Taulukon (1) arvoilla laskettiin Gibbsin vapaaenergioiden muutokset klustereiden muodostumiseen lähtöaineista sekä asetaatin ja protonoituneen reagentti-ionin muodostuminen lähtöaineista kaavalla (12). Saadut tulokset on esitetty taulukossa (2).

Taulukko 2. Lasketut Gibbsin vapaaenergian muutokset (Kcal/mol) etikkahapon ja reagentti-ionin muodostamille klustereille ja deprotonoitumiselle

Reaktion lopputuote RH(Q –)	$\Delta G$ (kcal/mol)	Reaktion lopputuote (QH + R–)	$\Delta G$ (kcal/mol)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{Br}^-$	-18.16513	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{HBr}$	36.49969
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{NO}_3^-$	-15.01943	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{HNO}_3$	34.36428
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{I}^-$	-14.54566	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{HI}$	31.62079
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{Cl}^-$	-21.57878	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{HCl}$	31.56559
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ $* \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$	-19.20178	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ $+ \text{CHOHC}(\text{O})\text{OH}$	29.36052
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ $* \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	-21.93520	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ $+ \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$	27.66687
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{CF}_3\text{O}^-$	-14.69752	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{CF}_3\text{OH}$	41.62079
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} * \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	-16.58193	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	38.82900

Klusterin muodostumisen Gibbsin vapaaenergian muutos on kaikilla reagentti-ioneilla negatiivinen. Kyseessä on siis spontaani reaktio, toisin kuin etikkahapon deprotonoituminen lähtöaineista. Klusterin hajoaminen asetaatiksi ja deprotonoiduksi etikkahapoksi on ei-spontaani reaktio, joten kaikissa tapauksissa klusteroituminen näyttäisi tapahtuvan.

Taulukon (2) arvoista voidaan vertailla klusterin muodostumisesta deprotonoitumiseen ja klusterin hajoamiseen takaisin lähtöaineikseen. Etikkahapon ja reagentti-ionin klusteroitumisen Gibbsin vapaaenergiaa käytetään nollatasona. Saadut tulokset on esitetty kuvassa (4).



Kuva 4. Suhteelliset Gibbsin vapaaenergiat tutkituille reagentti-ioneille etikkahapon kanssa. Kuvaajassa on esitetty kompleksin muodostumiseen suhteutettuna etikkahapon ja reagentti-ionin sekä asetaatti-ionin ja protonoituneen reagentti-ionin suhteelliset Gibbsin vapaaenergiat.

Kuvasta (4) huomataan, että kaikki tutkitut reagentti-ionit muodostavat etikkahapon kanssa mieluiten klusterin, sillä se on energialtaan matalin taso. Kuvan (4) suhteellisten Gibbsin vapaaenergioiden muuttumisesta voidaan päätellä, että pyruvaatti ja kloridi muodostaisivat parhaiten klusterin etikkahapon kanssa, sillä Gibbsin vapaaenergioiden erotus klusterin ( $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{Q}^-)$ ) ja reagentti-ionin ja etikkahapon ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Q}^-$ ) välillä oli suurin. Yleisimmin kemiallisessa ioniasaatiassa käytetty nitraatti ei ole paras

vaihtoehto etikkahapon mittaamiseen, vaikkakin etikkahappoa voidaan klusteroida sitä käyttämällä.

Jos pyruvaattia ja kloridia haluaisi käyttää etikkahapon mittaamisessa, kannattaisi tutkia pyruvaatin dimeerien muodostuminen reaktion (6) mukaan ja kloorin klusteroituminen veden kanssa reaktion (8) mukaan. Jos fluoria tai jodia sisältäviä yhdisteitä haluaisi käyttää reagentti-ioneina, kannattaisi tutkia reaktioiden (8) ja (9) mahdollisuus. Näitä tarkasteluja ei työssä suoritettu, sillä laajuus ylittäisi kandidaatintyön laajuuden.

## 6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Etikkahapon lähteitä ja nieluja ilmakehässä ei tunneta vielä täysin, mikä huomataan mitatun ja mallinnetun datan eroista. On todennäköistä, että etikkahapolle on tuntemattomia suoria tai epäsuoria lähteitä. Etikkahappoa voidaan mitata ilmakehäpaineisella lentoaikamassaspektrometrillä käyttäen kemiallista ionisaatiota ionisointimenetelmänä. Kemiallisen ionisaation ilmakehäpaineinen lentoaikamassaspektrometri on herkkä detektoimaan pieniä pitoisuuksia. Tämän lisäksi kemiallinen ionisaatio on suhteellisen pehmeä ionisointimenetelmä käytettäväksi.

Mittaukseen herkkyyttä saadaan parannettua valitsemalla sopiva reagentti-ioni, joka muodostaa mahdollisimman stabiileja klustereita etikkahapon kanssa. Mitä stabiilimpi klusteri, sitä todennäköisemmin se selviää lentoaikamassaspekttrin läpi detektorille asti. Tätä tutkittiin laskennallisen kemian menetelmillä. Tässä työssä kaikki tutkitut reagentti-ionit soveltuvat etikkahapon kemialliseen ionisaatioon, sillä klusterin muodostuminen oli spontaani reaktio. Parhaiten etikkahappo klusteroitui tutkituista molekyyleistä pyruvaatin ja kloridin kanssa.

Laskettuja tuloksia voidaan kokeilla käytännössä siten, että tutkittuja reagentti-ioneita käytettäisiin ionisoimaan etikkahappomolekyylejä ja mitattaisiin herkkyyksiä APi-ToF-massaspektrometrillä. Teoreettisesti pyruvaatilla ja kloridilla saavutettaisiin parempi herkkyys etikkahapon detektoinnissa kuin enemmän käytetyillä jodidilla ja nitraatilla. Muitakin potentiaalisia reagentti-ioneita voidaan tutkia laskennallisesti samoin ja löytää uusia reagentti-ioneita käytettäväksi. Etikkahapon lisäksi muitakin ilmakehässä esiintyviä orgaanisia yhdisteitä voidaan tutkia samalla idealla.

Kyky mitata pieniä määriä etikkahappoa tarkasti on tärkeä tutkittaessa mahdollisia reaktioita, jotka voisivat tuottaa ilmakehään etikkahappoa, kuten esimerkiksi hydroksyyli- ja peroksiasetyyliradikaalin reaktiota. Koska kyseiset radikaalit ovat lyhytikäisiä, ovat mentelmän nopeus ja herkkyys avainasemassa. Kun etikkahappoa osataan detektoida APi-ToF:illa, käyttäen kemiallista ionisaatiota, voidaan tutkia tuottavatko eri radikaalireaktiot ilmakehään etikkahappoa. Näin voidaan löytää uusia sekundäärisiä lähteitä ilmakehän etikkahapolle ja parantaa mallinnusten tarkkuutta, ja tämän myötä ymmärtää paremmin ilmakehässä tapahtuvia reaktiota. Samalla tavoin voidaan tutkia myös muitakin ilmakehän molekyylejä, kuten asetaldehydiä tai muurahaisshappoa, joilla voi olla merkitystä orgaanisten aerosolien muodostumisessa.

## LÄHTEET

- [1] Chebbi A, Carlier P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. 1996. s. 4233–49. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096001021>
- [2] Keene W.C, Galloway J.N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. 1988;322–34. Saatavissa: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0024251455&partnerID=40&md5=de3a28e24806cc44da4e520eb6616f5c>
- [3] Yu S. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review. 2000;53:185–217. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809500000375>
- [4] Koppmann R. Volatile organic compounds in the atmosphere. 1st ed. Oxford ; Blackwell Pub; 2007.
- [5] Pope C.A, Dockery DW. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. Pittsburgh, PA: Taylor & Francis Group; 2006;56:709–42.
- [6] Khan M.A.H, Lyons K, Chhantyal-Pun R, McGillen M.R, Caravan R.L, Taatjes C.A, et al. Investigating the Tropospheric Chemistry of Acetic Acid Using the Global 3-D Chemistry Transport Model, STOCHEM-CRI. United States: American Geophysical Union; 2018;123:6267–81. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2018JD028529>
- [7] Iyer S, Rissanen M.P, Kurtén T. Reaction between Peroxy and Alkoxy Radicals Can Form Stable Adducts. American Chemical Society; 2019;10:2051–7 Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00405>
- [8] Yokelson R.J, Goode J.G, Ward D.E, Susott R.A, Babbitt R.E, Wade D.D, et al. Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd; 1999;104:30109–25. Saatavissa: <https://doi.org/10.1029/1999JD900817>
- [9] Kawamura K, Ng L.L, Kaplan I.R. Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. American Chemical Society; 1985;19:1082–6. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/es00141a010>
- [10] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. 1999;33:23–88. Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- [11] Paulot F, Wunch D, Crouse J.D, Toon G. C, Millet D.B, DeCarlo P.F, et al. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. Copernicus Publications; 2011;11:1989–2013. Saatavissa: <https://acp.copernicus.org/articles/11/1989/2011/>
- [12] Millet D.B, Guenther A, Siegel D.A, Nelson N.B, Singh H.B, de Gouw J.A, et al. Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints

- from in-situ and satellite observations. Copernicus Publications; 2010;10:3405–25. Saatavissa: <https://www.atmos-chem-phys.net/10/3405/2010/>
- [13] Rosado-Reyes C, Francisco J. S. Atmospheric Oxidation Pathways of Acetic Acid. American Chemical Society; 2006;110:4419–33. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/jp0567974>
- [14] Hasson A. S, Tyndall G. S, Orlando J. J. A Product Yield Study of the Reaction of HO<sub>2</sub> Radicals with Ethyl Peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), Acetyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and Acetonyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Radicals. American Chemical Society; 2004;108:5979–89. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/jp048873t>
- [15] Madronich S, Chatfield R. B, Calvert J.G, Moortgat G.K, Veyret B, Lesclaux R. A photochemical origin of acetic acid in the troposphere. John Wiley & Sons, Ltd; 1990;17:2361–4. Saatavissa: <https://doi.org/10.1029/GL017i013p02361>
- [16] Koppmann R. Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Cham: Springer International Publishing; 2020. s. 811–22. Saatavissa: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-90569-3\\_24](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-90569-3_24)
- [17] Talbot R.W, Beecher K.M, Harriss R.C, Cofer III W. R. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. John Wiley & Sons, Ltd; 1988;93:1638–52. Saatavissa: <https://doi.org/10.1029/JD093iD02p01638>
- [18] Chhantyal-Pun R, Rotavera B, McGillen M.R, Khan M. A, Eskola A. J, Caravan R.L, et al. Criegee Intermediate Reactions with Carboxylic Acids: A Potential Source of Secondary Organic Aerosol in the Atmosphere. American Chemical Society; 2018;2:833–42. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acsearthspace-chem.8b00069>
- [19] Baboukas E.D, Kanakidou M, Mihalopoulos N. Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean. John Wiley & Sons, Ltd; 2000;105:14459–71. Available from: <https://doi.org/10.1029/1999JD900977>
- [20] von Kuhlmann R, Lawrence M.G, Crutzen P.J, Rasch P.J. A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model evaluation of ozone-related species. John Wiley & Sons, Ltd; 2003;108. Saatavissa: <https://doi.org/10.1029/2002JD003348>
- [21] Ito A, Sillman S, Penner J.E. Effects of additional nonmethane volatile organic compounds, organic nitrates, and direct emissions of oxygenated organic species on global tropospheric chemistry. John Wiley & Sons, Ltd; 2007;112. Available from: <https://doi.org/10.1029/2005JD006556>
- [22] Khan M.A.H, Cooke M.C, Utembe S.R, Morris W.C, Archibald A.T, Derwent R.G, et al. Global modeling of the C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alkyl nitrates using STOCHEM-CRI. 2015;123:256–67. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015305045>
- [23] Khan M.A.H, Cooke M.C, Utembe S.R, Archibald A.T, Maxwell P, Morris W.C, et al. A study of global atmospheric budget and distribution of acetone using global atmospheric model STOCHEM-CRI. 2015;112:269–77. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015300595>

- [24] Khan M.A.H, Jenkin M.E, Foulds A, Derwent R.G, Percival C.J, Shallcross D.E. A modeling study of secondary organic aerosol formation from sesquiterpenes using the STOCHEM global chemistry and transport model. John Wiley & Sons, Ltd; 2017;122:4426–39. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/2016JD026415>
- [25] Chhantyal-Pun R, McGillen M.R, Beames J.M, Khan M.A, Percival C.J, Shallcross D.E, et al. Temperature-Dependence of the Rates of Reaction of Trifluoroacetic Acid with Criegee Intermediates. John Wiley & Sons, Ltd; 2017;56:9044–7. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/anie.201703700>
- [26] Junninen H, Ehn M, Petäjä T, Luosujärvi L, Kotiaho T, Kostianen R, et al. A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. Katlenburg-Lindau: Copernicus GmbH; 2010;3:1039–53. Saatavissa: <https://search.proquest.com/docview/757701892>
- [27] Gross JH. Mass Spectrometry A Textbook. 3rd ed. Cham: Springer International Publishing; 2017.
- [28] Hyttinen N, Otkjær R.V, Iyer S, Kjaergaard H.G, Rissanen M.P, Wennberg P.O, et al. Computational Comparison of Different Reagent Ions in the Chemical Ionization of Oxidized Multifunctional Compounds. American Chemical Society; 2018;122:269–79. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b10015>
- [29] Engel T, Reid P. Physical chemistry. San Francisco: Pearson; 2005.
- [30] Hehre W.J. A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations. Wavefunction Irvine, CA; 2003.
- [31] Lewars E.G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2nd ed. Dordrecht: Springer International Publishing AG; 2016.
- [32] Rogachev A.Y, Hoffmann R. Iodine (I<sub>2</sub>) as a Janus-Faced Ligand in Organometallics. American Chemical Society; 2013;135:3262–75. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/ja312584u>
- [33] Møller K.H, Otkjær R.V, Hyttinen N, Kurtén T, Kjaergaard H.G. Cost-Effective Implementation of Multiconformer Transition State Theory for Peroxy Radical Hydrogen Shift Reactions. American Chemical Society; 2016;120:10072–87. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09370>