

Janne Huhtala

VARAUSJAKAUMA AEROSOLIN LIKKUVUUSMITTAUKSESSA

Hiukkassensorin virtasuhteen ja vasteen arviointi
keskivarauksen ja varausjakauman perusteella

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: prof. Jorma Keskinen
Tarkastaja: TkT Antti Rostedt
Huhtikuu 2022

TIIVISTELMÄ

Janne Huhtala: Varausjakauma aerosolin liikkuvuusmittauksessa
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen DI-ohjelma
Huhtikuu 2022

Aerosolihiukkasilla tiedetään olevan hyvin merkittäviä haitallisia terveysvaikutuksia. Vahvin näyttö koskee alle $2,5 \mu\text{m}$:n kokoisten hiukkasten massapitoisuutta, mihin ultrapienien tai nano-hiukkasten (koko alle 100 nm) vaikutus on yleensä häviävän pieni. Nanohiukkasten kuitenkin uskotaan olevan merkittävässä roolissa, sillä ne voivat päästä syvälle keuhkoihin, verenkiertoon ja aivoihin. Niiden pitkäaikaisvaikutuksille on kuitenkin vasta vähän näyttöä, osin mittausverkostojen kattavuuden ja mittausdatan puutteen vuoksi.

Sensorityyppiset laitteet, nanohiukkasten osalta erityisesti sähköiset sensorit, sopivat hyvin mittausdatan määrällisen tuoton lisäämiseen ja spatiaalisen kattavuuden laajentamiseen. Sähköisillä sensoreilla voi mitata esimerkiksi nanohiukkasten hiukkaskokoa ja lukumääräpitoisuutta.

Tässä diplomityössä tutkitaan aerosolihiukkasten varausjakauman vaikutusta liikkuvuusanalyysaattoriin perustuvan yksinkertaisen sähköisen hiukkassensorin toimintaan. Sensori koostuu diffuusiovaraajasta, 0. kertaluokan liikkuvuusanalyysaattorista ja Faradayn kuppi -aerosolielektrometristä. Sen toimintaa ja mittaustulosten tulkintaa tutkitaan sekä laskennallisesti että kokeellisesti. Näitä tarkasteluja pohjustetaan kattavalla teoriakatsauksella hiukkasten varautumisesta, sähköisestä liikkuvuudesta ja liikkuvuusanalyysaattorien toiminnasta.

Työssä osoitetaan, että sensorin toiminnasta saa kohtuullisen hyvän kuvan tarkastelemalla vain hiukkasten koosta riippuvaa keskivarausta. Lisäksi näytetään yksinkertainen menetelmä varausjakauman huomioimiseen, mikä pienentää kokeellisessa osiossa sensorilla arvioitavan hiukkaskoon ja lukumääräpitoisuuden suhteellista virhettä noin kertoimella 2 pelkkään keskivaraukseen perustuvaan laskentaan verrattuna.

Avainsanat: diffuusiovaraaja, hiukkassensori, liikkuvuusanalyysaattori, varausjakauma.

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Janne Huhtala: Charge distribution in aerosol mobility measurement
Master's Thesis
Tampere University
Master's Programme in Science and Engineering
April 2022

Aerosol particles are known to cause severe health effects. Currently, the relation between particles and health effects is the strongest with the mass concentration of particles below the size of 2.5 μm . Ultrafine or nanoparticles (size below 100 nm) have a negligible effect on that mass. However, they are believed to play a major role in the health effects, as they can penetrate deep into the lungs, circulatory system, and brain. Still, their long-term health effects have so far only relatively weak evidence in the literature, partly due to the lack of measurement data and spatial coverage.

Sensor-type devices, especially electrical sensors in the case of nanoparticles, are well-suited to produce more data and widen the spatial coverage. Electrical sensors can be used to measure for example the particle size and number concentration of nanoparticles.

This master's thesis studies the effect of the aerosol particles' charge distribution on the operation of a simple electrical particle sensor. The sensor consists of a diffusion charger, a 0th order mobility analyzer and a Faraday Cup aerosol electrometer. Its operation is studied both computationally and experimentally. This is supported with a comprehensive theory section on particle charging, electrical mobility, and mobility analyzers.

It is shown that the sensor's operation can be described reasonably well with the particle-size-dependent average charge only. A simple method for incorporating the charge distribution in calculations is also shown. In the experimental part and compared to a calculation routine based on the average charge, this reduces the relative error of the estimated particle size and number concentration by a factor of 2.

Keywords: diffusion charger, particle sensor, mobility analyzer, charge distribution

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

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriossa, ja työtä on rahoittanut Vaisala Oyj. Olen kiitollinen mahdollisuudesta tutkia mielenkiintoisia sähköiseen hiukkasmittaukseen liittyviä ilmiöitä.

Kiitän ohjaajiani professori Jorma Keskistä, TkT Antti Rostedtia ja TkT Jaakko Yli-Ojanperää. Kanssanne on ollut suuri ilo työskennellä, ja olen oppinut teiltä paljon. Kiitos kaikista kommentteista ja oivaltavista kysymyksistä sekä mieltä askarruttavista haasteista ja keksimisen riemusta. Jormalle erityismaininta siitä, että alun perin innostit minut aerosolifysiikan pariin pitämälläsi luennolla kohta 5 vuotta sitten.

Tahdon kiittää myös muita työtovereitani aerosolifysiikan laboratoriossa. Te kaikki myötävaikutatte osaltanne laboratorion erinomaiseen työilmapiiriin, jossa ihmisen on hyvä olla, oppia uutta ja tehdä tieteellisesti ja yhteiskunnallisesti vaikuttavaa työtä. Mainitsen erityisesti työhuoneen kanssani jakavat TkT Heino Kuuluvaisen ja DI Paavo Heikkilän. Olette vuosien varrella tarjonneet minulle opastusta moneen otteeseen, ja teidän kanssanne on ollut hauska keskustella töistä, työn vierestä ja aivan muusta. Suuret kiitokset myös TkK Katariina Kylämäelle ja YO Eetu Naukkariselle liikkuvuusanalysointorin raja-liikkuvuuden mittaamisesta.

Kiitän myös Tampereen mikroskopiakeskusta ja TkT Mari Honkasta läpivalaisuelektro-nimikroskooppikuvista. Oli mukava päästä mukaan seuraamaan laitteen käyttöä ja analysoimaan hiukkasnäytteitä.

Äitiäni ja isääni haluan kiittää uteliaisuuteni tukemisesta lapsuudessa ja nuoruudessa. Teillä on ollut suuri vaikutus siihen, että olen uskaltanut kokeilla monenlaista ja löytänyt kiinnostukseni tekniikkaan ja luonnontieteisiin.

Lopuksi kiitos myös Tuulille. Onnellinen mies saa kiittää vaimoaan paljon, mutta tässä keskityn kannustukseen, ymmärrykseen, patisteluun, patukoihin ja rentouttavaan vapaa-aikaan. Olet aarre.

Tampereella, 28.4.2022

Janne Huhtala

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. HIUKKASTEN VARAAMINEN.....	3
2.1 Ionien ominaisuudet.....	3
2.2 Unipolaarinen diffuusiovarautuminen	4
2.2.1 Ionivuon arvioiminen	5
2.2.2 Varausprosessin erityistapaus: neutraali alkutilanne	9
2.2.3 Keskivarauksen arvioiminen	10
2.3 Koronavaraajat.....	10
2.3.1 Varaajan toimintaparametrien määrittely	13
2.3.2 Varausjakaumista	16
3. SÄHKÖISEEN LIIKKUVUUTEEN PERUSTUVAT MITTALAITTEET	19
3.1 Virran mittaamisesta	20
3.2 Sähköinen liikkuvuus.....	21
3.3 Liikkuvuusanalyysointilaite	26
3.3.1 Rajaliikkuvuus ja keräystehokkuus.....	27
3.3.2 Liikkuvuusanalyysointilaitteen epäideaalisuudet	31
3.4 Liikkuvuusanalyysointilaitteella mitattavat suureet	32
3.5 Differentiaalinen liikkuvuusanalyysointilaite.....	39
4. KOKEELLINEN JÄRJESTELY	44
4.1 Mittalaitteita: SCAR ja CPC.....	45
4.1.1 SCAR.....	45
4.1.2 Kondensaatiohiukkaslaskuri CPC	48
4.2 Varaajan karakterisointi.....	48
4.2.1 Varaajan karakterisointi: P , n ja Pn	49
4.2.2 Varaajan karakterisointi: varausjakaumat.....	50
4.3 Liikkuvuusanalyysointilaitteen karakterisointi	51
4.4 Sensorikokonaisuuden vaste	52
5. MITTAUSTULOKSET	53
5.1 Varaajan karakterisointi: P , n ja Pn	55
5.2 Varaajan karakterisointi: varausjakaumat.....	57
5.3 Liikkuvuusanalyysointilaitteen karakterisointi	60
5.4 Sensorikokonaisuuden vaste	62
6. YHTEENVETO.....	71
LÄHTEET	73

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CAS	kemikaalien tunnistenumerojärjestelmä
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite
DMPS	engl. Differential Mobility Particle Sizer
DMS	engl. Differential Mobility Spectrometer, Cambustion Ltd.
DOS	Dioktyylisebacaatti, CAS-numero 122-62-3
EEPS	engl. Engine Exhaust Particle Sizer, TSI Inc.
FCAE	Faradayn kuppi -aerosolielektrometri
FMPS	engl. Fast Mobility Particle Sizer, TSI Inc.
MFC	Massavirtasäädin
PM _{2,5}	Alle 2,5 µm:n kokoisten hiukkasten massapitoisuus
SCAR	engl. Singly charged aerosol reference
SEMS	engl. Scanning Electrical Mobility Spectrometer
SMPS	engl. Scanning Mobility Particle Sizer, TSI Inc.
UFP	Ultrapienet hiukkaset (koko alle 100 nm)
TEM	läpivalaisuelektronimikroskoopi
<i>A</i>	CPC:n tietyssä ajassa laskemien pulssien määrä
<i>a</i>	pallomaisen hiukkasen säde
<i>B</i>	mekaaninen liikkuvuus
<i>b</i>	törmäysparametri
<i>b_{min}</i>	pienin törmäysparametri, jolla ioni ei törmää hiukkaseen
<i>C₁</i>	Aerasensen sensorin mittauksiin liittyvä vakio
<i>C₂</i>	Aerasensen sensorin mittauksiin liittyvä vakio
<i>C_c</i>	Cunninghamin liukukorjauskerroin
<i>c̄_i</i>	ionien termien keskimääräinen nopeus
<i>D_i</i>	ionin diffuusiokerroin
<i>d</i>	tasoelektrodien välinen etäisyys
$dN(d_p)/d \ln(d_p)$	hiukkasten lukumääräkokojakauma
<i>d_p</i>	hiukkaskoko (pallomaiselle hiukkaselle halkaisija)
\bar{d}_p	hiukkasten keskikoko
<i>d_p[*]</i>	hiukkaskoon arvio
\bar{d}_p^*	arvaus hiukkasten keskikokoista
<i>E</i>	sähkökentän suuruus
\vec{E}	sähkökenttä
<i>e</i>	alkeisvaraus
<i>E_{ma}</i>	liikkuvuusanalysointilaite keräystehokkuus
<i>E_{ma,l}</i>	liikkuvuusanalysointilaite virtaosuus kokonaisvirrasta
<i>E_{ma,turb}</i>	liikkuvuusanalysointilaite turbulenssin keräystehokkuus
\vec{F}_d	ilmanvastus
\vec{F}_E	sähköinen voima
<i>F_{L-N}</i>	log-normaalijakauman kertymäfunktio
$f(x_1, x_2, \dots, x_n)$	suorista mittauksista laskettu suure
<i>I</i>	sähkövirta
<i>I₁</i>	Aerasensen sensorin mittaama kokonaisvirta
<i>I₂</i>	Aerasensen sensorin mittaama virta, kun liikkuvuusanalysointilaite on päällä
<i>I_{FCAE}</i>	FCAE:n mittaama virta
<i>I_{ma}</i>	liikkuvuusanalysointilaite mitattava virta
<i>J</i>	ionivuo hiukkaseen

k	Boltzmannin vakio
$k_{j,n}$	yhtälön (2.16) kerroin
K_E	Coulombin lain vakio
Kn	Knudsenin luku
L	pituus
m_a	kantajakaasun molekyylin massa
m_i	ionin massa
N	otoskoko
N_{app}	lukumääräpitoisuuden arvio
N_{CPC}	CPC:n lukumääräpitoisuuden mittaustulos
N_i	ionikonsentraatio
N_{in}	sisäänmenon lukumääräpitoisuus
N_n	varausluvulle n varautuneiden hiukkasten pitoisuus
N_{out}	ulostulon lukumääräpitoisuus
$N_{p,n}$	varausluvulle n varautuneiden hiukkasten pitoisuus tai osuus
n	varausluku
\bar{n}	hiukkasten keskimääräinen varausluku, keskivaraus
$\overline{n^2}$	neliöllisten varauslukujen keskiarvo
\bar{n}_{eff}	tehollinen varausluku
\bar{n}_g	geometrinen keskivaraus
$\bar{n}_{g,max}$	suurimman tarkasteltavan hiukkaskoon geometrinen keskivaraus
P	varaajan läpäisy
p	ionin ja hiukkasen törmäystodennäköisyys rajoittavan pallon sisällä
Q	tilavuusvirtaus
q	sähkövaraus
Q_M	DMA:n luokitteleman monodispersiivisen näytteen virtaus
Q_P	DMA:n sisääntulon polydispersiivisen näytteen virtaus
$Q(r_0)$	tilavuusvirtaus alueella, jolla $r > r_0$
Q_S	DMA:n sisään tuleva suojaimavirtaus
Q_U	DMA:n poistuva suojaimavirtaus
r	radiaalinen etäisyys
R^2	selitysaste
r_0	radiaalinen sijainti alussa
R_1	2 säteen kuvaaman geometrian pienempi säde
R_2	2 säteen kuvaaman geometrian suurempi säde
Re_p	hiukkasen Reynoldsin luku
r_{min}	ionin lentoradan periapsis
r_{min}^*	ionin lentoradan kriittinen periapsis
R_N	lukumäärävaste
$R_{N,FCAE}$	FCAE:n lukumäärävaste
$R_{N,ma}$	liikkuvuusanalyysointorin lukumäärävaste
s	otoskeskihajonta
$s_{\bar{x}}$	keskiarvon keskivirhe
s_Z	ilmeisen sähköisen liikkuvuuden suhteellinen keskijajonta
T	absoluuttinen lämpötila
t	aika
u_r	radiaalinen nopeus
u_z	virtauksen pyörteetön nopeusprofiili
V	potentiaaliero, jännite
v	vauhti
\vec{v}	nopeus
V_1	Aerasensen sensorin liikkuvuusanalyysointorin jännitteen asetus
V_2	Aerasensen sensorin liikkuvuusanalyysointorin jännitteen asetus

v_t	terminaalinopeuden suuruus
w	planaarisen liikkuvuusanalysointikanavan leveys
x	potenssifunktion kerroin
\bar{x}	otoskeskiarvo
x_i	suora mittaustulos
y	potenssifunktion eksponentti
Z	sähköinen liikkuvuus
z	virtauksen suuntainen koordinaatti annulaarisessa liikkuvuusanalysointikanavassa
Z^*	liikkuvuusanalysointikanavan rajaliikkuvuus
Z_{DMA}^*	DMA:n kriittinen liikkuvuus
Z_i	ionin sähköinen liikkuvuus
Z_p	hiukkasen sähköinen liikkuvuus
Z_p^*	planaarisen liikkuvuusanalysointikanavan rajaliikkuvuus
Z_r^*	radiaalisen liikkuvuusanalysointikanavan rajaliikkuvuus
α	liukukorjauskertoimen kokeellinen vakio
β	liukukorjauskertoimen kokeellinen vakio
β_n	ionien ja n -varauksisten hiukkasten törmäyskerroin
γ	liukukorjauskertoimen kokeellinen vakio
Δf	suorista mittauksista lasketun suureen virhe tai epävarmuus
Δx_i	suoran mittauksen virhe tai epävarmuus
ΔZ	DMA:n siirtokolmion kannan leveyden puolikas
δ	rajoittavan pallon säde
$\epsilon_{i,a}$	Maxwell–Chapman–Enskog-teorian korjauskerroin
ϵ_r	suhteellinen permittiivisyys
η	dynaaminen viskositeetti
η_{diff}	siirtotehokkuus diffuusion suhteen
κ	polarisaatioparametri
λ	kantajakaasun molekyylien keskimääräinen vapaa matka
λ_i	ionin keskimääräinen vapaa matka
μ	ilmeisen sähköisen liikkuvuuden suhteelliseen keskihajontaan liittyvä geometriasta riippuva vakio
ξ	diffuusiohäviöiden laskentaan liittyvä parametri $\pi DL/Q$
ρ_g	kaasun tiheys
σ	keskihajonta
σ_g	geometrinen keskihajonta
Φ	hiukkasvuo
$\Phi(r_0)$	r_0 :sta riippuvan sisääntulopinnan läpäisevä hiukkasvuo
ϕ'	dimensioton sähköinen potentiaalienergia
χ	ionivuon laskentaan liittyvä parametri $K_E n e^2 / kT$
Ω	DMA:n siirtofunktio

1. JOHDANTO

Yleisesti tiedetään, että aerosolihiukkasilla on vakavia terveysvaikutuksia. Yksi uraauurtavista epidemiologisista tutkimuksista tällä saralla oli niin kutsuttu Six City Study (Dockery et al. 1993), jossa verrattiin 6 kaupungin hiukkaspitoisuuksia ja kuolleisuutta Yhdysvalloissa. Aerosolihiukkasilla tiedetään olevan vahva yhteys muun muassa hengitystie- sekä sydän- ja verisuonitauteihin, ja niiden arvioidaan laskevan elinajanodotetta Euroopassa yli 2 vuodella (Lelieveld et al. 2019). Maailmanlaajuisesti hengitettävien pienhiukkasten arvioidaan aiheuttavan vuosittain useita miljoonia ennenaikaisia kuolemia, näistä suurimman osan Aasiassa (Lelieveld et al. 2015; Vohra et al. 2021). Niillä on myös yhteys aivosairauksiin, kuten Alzheimerin tautiin ja Parkinsonin tautiin (Heusinkveld et al. 2016; Shi et al. 2020).

Vaikka edellä mainitut sairaudet yhdistetään yleensä iäkkäisiin ihmisiin, myös alle 5-vuotiaat lapset ovat erityisen alttiita pienhiukkasten haittavaikutuksille (Bateson & Schwartz 2007). Pienten lasten altistukset ovat samoissa ulkoilman hiukkaspitoisuuksissa aikuisia suurempia ja muun muassa keuhkot vielä kehittyvät. Lisäksi ilmansaasteet voivat vaikuttaa lapsiin jo ennen syntymää ja pahimmillaan lisätä imeväiskuolleisuutta.

Ilmansaasteiden terveyshaitat on yhdistetty hiukkasten osalta vahvimmin alle 2,5 μm :n kokoisten hiukkasten massapitoisuuteen ($\text{PM}_{2,5}$) (Dockery et al. 1993; Bateson & Schwartz 2007; Lelieveld et al. 2015; Heusinkveld et al. 2016). Kuitenkin myös ultra-pienillä hiukkasilla (UFP; hiukkaskoko alle 100 nm) uskotaan olevan merkittävä vaikutus, sillä ne päätyvät helposti keuhkoihin ja sieltä muualle kehoon (Kreyling et al. 2002). Ohlwein et al. (2019) toteavat katsauksessaan, että UFP-hiukkasten lyhyen aikavälin terveyshaitoille löytyy kirjallisuudesta tukea, mutta niiden itsenäisten pitkäaikaisvaikutusten arviointi vaatii vielä lisää näyttöä. Erityisesti katsauksessa mainitaan ongelmana $\text{PM}_{2,5}$ -pitoisuuksiin verrattuna UFP-pitoisuuksien ajallinen ja avaruudellinen epätasaisuus ja siten mittausdatan liian vähäinen määrä. Taustalla on osin se, että kaupunkien ilmanlaadun mittaus on perustunut pitkälti rajalliseen määrään kiinteitä mittausasemia.

Kuhlbusch et al. (2014) suosittelivat yhdeksi tulevaisuuden ilmanlaadun tarkkailun päätoiminnoksi liikkuvia ja joustavia mittauskeinoja, jotka täydentävät kiinteiden mittausasemien korkealaatuista dataa. Näiden liikkuvien ja joustavien keinojen tuottaman mittausdatan ei tarvitse olla laadultaan kiinteiden asemien veroista, vaan niiden osalta oleellista

on määrä ja kattavuus – mikä toisaalta asettaa vaatimuksen suhteellisen alhaisille hankinta-, käyttö- ja ylläpitokustannuksille. Ilmanlaadun valvontaverkoston täydentämistä tällaiset vaatimukset täyttävillä sensoreilla ovat pohtineet myös muun muassa Castell et al. (2017) ja Kuula et al. (2019). Kaupunki-ilman valvonnan lisäksi pienet ja helppokäyttöiset sensorit sopivat myös henkilökohtaisen altistuksen seurantaan riskialttiissa työympäristöissä (Fierz et al. 2008; Marra et al. 2010).

Sensorityyppisissä hiukkasmittalaitteissa käytetään yleisesti optisia ja sähköisiä mittaamenetelmiä. Parhaidenkin kalliiden optisten menetelmien hiukkaskoon alahavaintoraja on 100 nm (Cheng 2011), joten ne eivät sovellu sellaisenaan UFP-pitoisuuksien mittaukseen. Sähköiset menetelmät sen sijaan toimivat periaatteessa mielivaltaisen pienille hiukkasille, joskin nanometrien kokoluokassa signaali-kohinasuhde käy väistämättä huonoksi pienen varaustehokkuuden vuoksi. Mitattavien hiukkasten koon alaraja voi olla esimerkiksi 10 nm (Marra et al. 2010).

Sähköisen sensorin toiminnan keskiössä on hiukkaset sähköisesti varaava varaaja. Sähkövaraus mahdollistaa toisaalta hiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen perustuvan luokittelun ja toisaalta havaitsemisen sähkövirtaa mittaamalla. Hiukkasten saama varaus riippuu niiden koosta, ja tietyllä hiukkaskoollakaan kaikkien hiukkasten varaus ei ole sama, vaan se on jakautunut useammalle arvolle. Varauksen jakautumisella ei ole merkitystä, jos hiukkasista mitataan vain kokonaisvirta. Sen sijaan varausjakaumalla on merkitystä, jos hiukkasia luokitellaan niiden liikkuvuuden perusteella. Tällaisesta luokittelusta on hyötyä, kun halutaan selvittää hiukkasten koko, ja sitä voidaan käyttää myös hiukkasten lukumääräpitoisuuden tai efektiivisen tiheyden määrittämiseen (Marra et al. 2010; Juuti et al. 2016).

Tässä diplomityössä tarkastellaan varausjakauman vaikutusta liikkuvuusanalysointitoimintaan ja yksinkertaisen liikkuvuusanalysointia hyödyntävän sensorin mittaamiin suureisiin. Työssä osoitetaan, että sensorityyppisen mittalaitteen toimintaa voi kohtuullisen virheen rajoissa käsitellä pelkän keskivarauksen kautta. Toisaalta näytetään, kuinka tuloksia voidaan tarkentaa varausjakauma huomioiden. Lisäksi näytetään yksinkertainen tapa jakauman käsittelyyn.

Työn aluksi esitellään kattavasti aerosolin unipolaarisen diffuusiovaraamisen teoriaa. Tämän jälkeen esitellään sähköinen liikkuvuus sekä liikkuvuusanalysointia, ja tarkastellaan suureita, joita liikkuvuusanalysointia hyödyntämällä voidaan mitata. Työn kokeellisessa osiossa verrataan keskivaruksella ja oletetulla varausjakaumalla saatavia tuloksia mittauksiin.

2. HIUKKASTEN VARAAMINEN

Varaaja on oleellinen osa sähköistä mittalaitetta: hiukkasten saamaa sähkövarausta voidaan hyödyntää niiden havaitsemisessa ja luokittelussa. Varaajan toiminta vaikuttaa suoraan laitteen vasteeseen ja mittaustulosten tulkintaan.

Aerosolihukkasten varautumisprosesseista merkittävimpiä ovat liekillä varautuminen, staattinen varautuminen, kenttävarautuminen ja diffuusiovarautuminen (Hinds 1999). Unipolaarisia (kaikkien ionien varaus on saman merkinen) varaajia käytetään verrattain suurten varausten tuottamiseen, mikä on edullista sähköiseen mittaukseen perustuvien mittalaitteiden herkkyyden kannalta – mitä suurempi hiukkasten kuljettama sähkövirta on, sitä paremmin se erottuu kohinasta. Tässä työssä keskitytään unipolaarisiin diffuusiovaraajiin, eli varaajiin, joiden hallitseva varausmekanismi on diffuusio.

Diffuusiovarautumisessa hiukkasen varaustila muuttuu, kun se törmäilee ionien kanssa. Ionien ominaisuudet ovatkin merkittävässä roolissa varaamisessa. Tässä luvussa esitellään ensin ionien tärkeimmät ominaisuudet ja ominaisuuksien keskinäisiä suhteita, minkä jälkeen esitellään kattavasti diffuusiovarautumisen teoriaa. Sen jälkeen esitellään monissa aerosolimittalaitteissa ja -sensoreissa käytettävä komponentti koronavaraaja, sen toimintaparametrien määrittely ja tyypillisiä varausjakaumia. Erityisesti varausjakaumat ovat työn ydinsisältöä, ja edeltävä teoria on sille tärkeää pohjustusta.

2.1 Ionien ominaisuudet

Diffuusiovarautumisen kannalta tärkeitä ionien ominaisuuksia ovat (terminen) nopeus, diffuusiokerroin, massa, keskimääräinen vapaa matka, sähköinen liikkuvuus, sähkövaraus ja konsentraatio. Sähkövarauksen oletetaan yleensä olevan ± 1 alkeisvaraus, ja konsentraatio on itsenäinen suure. Nopeus on jakautunut, mutta usein voidaan käyttää keskimääräistä termistä nopeutta. Muut oleelliset suureet riippuvat toisistaan, ja kirjallisuudesta löytyy osalle niistä vaihtoehtoisia laskentatapoja – esimerkiksi Biskos et al. (2004). Tähän on valikoitu vain tietyt.

Ionien terminen keskivauhti \bar{c}_i Maxwell–Boltzmann-jakautuneella nopeudella on

$$\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}}, \quad (2.1)$$

missä k on Boltzmannin vakio, T absoluuttinen lämpötila ja m_i ionin massa. 1-varauksisen ionin diffuusiokerroin D_i on

$$D_i = \frac{kTZ_i}{e}, \quad (2.2)$$

missä Z_i on ionin sähköinen liikkuvuus ja e alkeisvaraus. Sähköinen liikkuvuus esitellään tarkemmin luvussa 3.1. Diffuusiokerroin ja vapaa matka λ_i liittyvät toisiinsa Maxwell–Chapman–Enskog-teorian mukaisesti

$$D_i = \frac{3}{8}(1 + \epsilon_{i,a})\lambda_i \sqrt{\pi \frac{m_i + m_a}{m_a m_i} kT}, \quad (2.3)$$

missä m_a on kantajakaasun molekyylin massa ja korjauskerroin $\epsilon_{i,a}$ riippuu ionien ja molekyylien keskinäisistä massoista. Hyvin eri massaisille kovalle palloille $\epsilon_{i,a} = 0,132$ ja saman massaisille kovalle palloille $\epsilon_{i,a} = 0,016$ (Pui 1976; Pui et al. 1988). Kuten edellä olevista yhtälöistä huomataan, ionien massasta ja liikkuvuudesta voi laskea muut tärkeät ominaisuudet, eli keskivauhdin, diffuusiokertoimen ja vapaan matkan. Näitä tullaan hyödyntämään varautumisen teoriaa rakennettaessa.

2.2 Unipolaarinen diffuusiovarautuminen

Diffuusiovarautumista voi yksinkertaisimmillaan kuvata prosessina, jossa ionit törmäilevät lämpöliikkeen vaikutuksesta satunnaisesti hiukkasiin, jolloin hiukkasiin siirtyy sähkövarausta. Hiukkasten ja ionien välillä vaikuttaa sähköisiä voimia: kaukana toisistaan varautunut hiukkanen ja saman merkkinen ioni hylkivät toisiaan, ja toisaalta riittävän lähelle tulevan ionin ja hiukkasen välillä on myös attraktiivista vuorovaikutusta. Hiukkasen kokonaisvarauksen kasvaessa repulsiivinen voima kasvaa ja varautuminen hidastuu. Aina kuitenkin löytyy ioni, jolla on vielä riittävän suuri liike-energia repulsiivisen potentiaalin voittamiseen, joten periaatteessa varautumisnopeus ei saavuta nollaa.

Vuorovaikutuksen attraktiivinen komponentti johtuu hiukkasen pinnalle syntyvästä peili-varauksesta (*image charge*). Lähellä oleva ioni vaikuttaa hiukkasen sisäisten sähkövarauksen jakautumiseen siten, että pinnalle (ionin lähelle) muodostuu ionille vastakkaismerkkisen sähkövarauksen alue – ioni siis polarisoi hiukkasta.

Aerosolihiiukkasen varausta kuvataan tyypillisesti dimensiottomalla varausluvulla n . Se kertoo, monenko alkeisvarauksen suuruinen sähkövaraus hiukkasella on. Diffuusiovarautumista kuvaamaan on kehitetty erilaisia teorioita, joista osa käsittää keskimääräisen varausluvun \bar{n} (White 1951), osa antaa varausluvulle ylä- ja alarajan (Lawless 1996) ja osa pyrkii laskemaan koko varausjakauman tarkasti (Fuchs 1963; Boisdron & Brock 1967). Täydellistä teoriaa ei vielä ole, mutta seuraavaksi esiteltävää menetelmää käytetään eniten.

Boisdron & Brock (1967, Biskos et al. 2004 mukaan) esittivät diffuusiovarautumiselle lähde ja nielu -teorian (tai syntymä ja kuolema). Se pohjautuu rekursiivisten differentiaaliyhtälöiden systeemiin

$$\frac{dN_{p,0}}{dt} = -\beta_0 N_{p,0} N_i, \quad (2.4a)$$

$$\frac{dN_{p,n}}{dt} = \beta_{n-1} N_{p,n-1} N_i - \beta_n N_{p,n} N_i, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (2.4b)$$

missä $N_{p,n}$ on joko varausluvulle n varautuneiden hiukkasten pitoisuus tai niiden osuus hiukkasten kokonaispitoisuudesta, t aika ja β_n ionien ja n -varauksisten hiukkasten törmäyskerroin. Törmäyskerroin määritellään

$$\beta_n = \frac{J}{N_i}, \quad (2.5)$$

missä J on ionivuo hiukkaseen ja N_i ionikonsentraatio. Edellä oletetaan, että kaikki ionit ovat samanlaisia ja 1-varauksisia, ja että ionipitoisuus on paljon hiukkaspitoisuutta suurempi, siis likimain vakio varautumisprosessin edetessä. Ominaisuuksiltaan erilaiset ionit voi huomioida lisäämällä termejä rekursiivisten differentiaaliyhtälöiden systeemiin. Yleensä oletetaan kuitenkin yhdenlaiset ionit, joiden ominaisuudet ovat jonkinlainen keskiarvo eri ioneille mitatuista ominaisuuksista.

Kun hiukkasten alkuperäinen varaustila tunnetaan, yhtälöstä (2.4) saa niiden lopullisen varaustilan. Jokaisella samanlaisella hiukkasella ei ole samaa varauslukua, vaan varaus on jakautunut. Laskennassa tarvitaan ionikonsentraation lisäksi ionivuo, joka riippuu myös hiukkasesta. Seuraavassa alaluvussa pureudutaan siihen.

2.2.1 Ionivuon arvioiminen

Kuten hiukkasten aerodynamiikka jaetaan jatkumo-, siirtymä- ja vapaa molekyyli -alueisiin, myös varautumisprosessia voidaan tarkastella hieman eri tavoin riippuen hiukkasen koosta d_p (pallomaiselle hiukkaselle halkaisija). Siinä missä aerodynaamisten ominaisuuksien aluejako perustuu kantajakaasun molekyylien keskimääräiseen vapaaseen matkaan λ , perustuu varautumisprosessin jako ionien vapaaseen matkaan λ_i . Jatkumoalueella $d_p \gg \lambda_i$, siirtymäalueella $d_p \approx \lambda_i$ ja vapaalla molekyylialueella $d_p \ll \lambda_i$.

Jatkumoalueella eri teoriat tuottavat keskenään samanlaisia tuloksia (Stommel & Riebel 2007). Kenties vakiintunein malli perustuu diffuusio-liikkuvuusyhtälöön

$$J(r) = -4\pi r^2 \left(D_i \frac{dN_i}{dr} - Z_i N_i E(r) \right), \quad (2.6)$$

missä $J(r)$ on r -säteisen pallopinnan lävistävä ionivuo ja $E(r)$ pallosymmetrinen sähkökenttä (hiukkaset oletetaan pallomaisiksi ja vain lähimmän hiukkasen vaikutus sähkökenttään merkittäväksi). Tästä saadaan hiukkaseen tulevaksi ionivuoksi (mm. Fuchs 1947, Biskos et al. 2004 mukaan)

$$J = \frac{4\pi D_i N_i}{\int_a^\infty \frac{\exp(\phi'(r))}{r^2} dr}, \quad (2.7)$$

missä a on hiukkasen säde ja $\phi'(r)$ ionin termiseen energiaan suhteutettu dimensioton sähköinen potentiaalienergia etäisyydellä r hiukkasen keskustasta. Sähköinen potentiaali on sähköisen voiman viivaintegraali, ja sähköinen voima koostuu kahdesta komponentista: pistevarausten välisestä coulombisesta voimasta sekä pistemäisen ionin hiukkaseen aiheuttaman peilivarausten tuottamasta voimasta. Dimensiottomalle potentiaalille saadaan yhtälö

$$\phi'(r) = \frac{K_E}{kT} \left(\frac{ne^2}{r} - \kappa \frac{a^3}{2r^2(r^2 - a^2)} \right), \quad (2.8)$$

missä K_E on Coulombin lain vakio, $\kappa = e^2 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}$ on polarisaatioparametri ja ϵ_r hiukkasen suhteellinen permittiivisyys. Yhtälössä varausluvun n etumerkin määrittää varausten polariteetti: jos hiukkasen ja ionin varaukset ovat saman merkkiset, n on positiivinen, muuten negatiivinen.

Jos ioni oletetaan pistemäiseksi, potentiaalin polarisaatiokomponentista tulee hiukkasen pinnalla ääretön, eikä yhtälöllä (2.7) ole analyttistä ratkaisua. Polarisaatiokomponentin merkitys kuitenkin pienenee hiukkaskoon kasvaessa, ja se on merkityksettömän pieni satojen nanometrien kokoisella hiukkasella (Biskos et al. 2004), joten jatkumoalueella se voidaan jättää huomiotta. Tällöin yhtälön (2.7) jakajan integraalista saadaan, kun merkitään $\chi = K_E ne^2 / kT$,

$$\begin{aligned} \int_a^\infty \frac{\exp \phi'(r)}{r^2} dr &= \int_a^\infty \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{\chi}{r}\right) dr \\ &= -\frac{1}{\chi} \int_a^\infty -\frac{\chi}{r^2} \exp\left(\frac{\chi}{r}\right) dr \\ &= -\frac{1}{\chi} \exp\left(\frac{\chi}{r}\right) \Big|_a^\infty \\ &= \frac{\exp\left(\frac{\chi}{a}\right) - 1}{\chi}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

ja edelleen yhtälöstä (2.7) jatkumoalueen ionivuoksi hiukkaseen

$$J = \frac{4\pi D_i N_i \chi}{\exp\left(\frac{\chi}{a}\right) - 1}. \quad (2.10)$$

Yhtälöstä (2.10) on huomattava, ettei sitä ole määritelty, kun $n = 0$ (tällöin olisi $\chi = 0$). Sijoittamalla yhtälöön (2.7) vakioenergia $\phi'(r) = 0$, saadaan

$$J = 4\pi a D_i N_i. \quad (2.11)$$

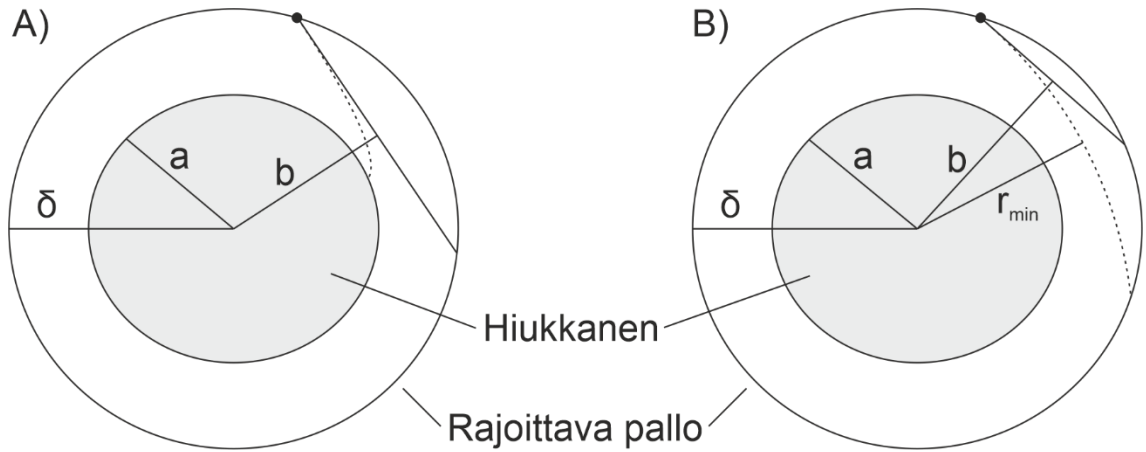
Siirtymäalueella ja vapaalla molekyylialueella polarisaatiokomponentin vaikutus on merkittävä, ja varautumisen teorioissa on huomattavaa epävarmuutta. Fuchsin (1963) rajoittavan pallon teoria (*limiting sphere theory*) Hoppelin & Frickin (1986) korjauksilla on eniten käytetty malli, koska se vastaa hyvin kokeellisia tuloksia (Adachi et al. 1985; Pui et al. 1988; Biskos et al. 2005; Jidenko et al. 2021). Fuchsin teoriassa hiukkasta ympäröivä avaruus jaetaan kahteen osaan hiukkaseen kanssa samankeskisen suuremman kuvitteellisen pallopinnan avulla. Pallon ulkopuolella ionien liike on diffuusio-liikkuvuusyhtälön (2.6) mukaista, sisäpuolella vain termisen nopeuden ja vuorovaikutuspotentiaalimäärää. Ionivuon on oltava pallon pinnalla sama molemmilla tavoilla laskettuna, ja tällöin ionivuoksi tulee

$$J = \frac{\pi p \bar{c}_i \delta^2 N_i \exp(-\phi'(\delta))}{1 + \exp(-\phi'(\delta)) \frac{p \bar{c}_i \delta^2}{4D_i} \int_{\infty}^{\delta} \frac{\exp(-\phi'(r))}{r^2} dr}, \quad (2.12)$$

missä p on rajoittavan pallon sisään tulevan ionin todennäköisyys osua hiukkaseen ja δ pallon säde. Wright (1960, Hoppel & Frick 1986 mukaan) määrittä säteeksi

$$\delta = \frac{a^3}{\lambda_i} \left(\frac{\left(1 + \frac{\lambda_i}{a}\right)^5}{5} - \frac{\left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{\lambda_i}{a}\right)^3}{3} + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2}\right)^{\frac{5}{2}} \right). \quad (2.13)$$

Tarkastellaan todennäköisyyttä p . Oletetaan, että kun ioni tulee pallon sisään, se ei voi törmätä sen sisällä mihinkään muuhun kuin hiukkaseen. Ioni on termisessä tasapainossa ja vuorovaikuttaa hiukkaseen kanssa sähköisesti. Vuorovaikutuksen coulombinen komponentti on varausten polariteettien mukaan attraktiivinen tai repulsiivinen, polarisaatiokomponentti aina attraktiivinen. Ionin liikerata on esimerkiksi kuvan 1 mukainen.



Kuva 1: Rajoittavan pallon sisään tullut ioni A) osuu hiukkaseen ja B) ei osu hiukkaseen (Stommel & Riebel 2007, mukailten).

Ionin tullessa pallon sisään, sillä on jokin edellisen törmäyksen määrittämä liikesuunta. Tähän liikesuuntaan liittyy törmäysparametri b , joka on ionin suoraviivaisen liikesuunnan kohtisuora etäisyys hiukkasen keskipisteestä. Ilman sähköistä vuorovaikutusta ioni törmäisi hiukkaseen, jos ja vain jos $b \leq a$. Tällöin törmäyksen todennäköisyys olisi rajoittavan pallon ja hiukkasen projektioalojen suhde, siis $p = (a/\delta)^2$.

Sähköinen vuorovaikutus kaareuttaa ionin lentorataa. Jos ioni ei törmää hiukkaseen (kuva 1 B), lentoradalla on olemassa periapsis r_{min} , joka on ionin lyhin etäisyys hiukkaseen, tai toisin sanoen se etäisyys, jolla ionin radiaalinen nopeus on 0. Törmäysparametri ja periapsis liittyvät toisiinsa seuraavan yhtälön mukaisesti (Hoppel & Frick 1986; Biskos et al. 2004; Stommel & Riebel 2007):

$$b^2 = r_{min}^2 \left(1 + \frac{2}{3} (\phi'(\delta) - \phi'(r_{min})) \right). \quad (2.14)$$

Yhtälö (2.14) on voimassa vain, kun r_{min} on olemassa. Lyhyen kantaman polarisaatiokomponentin vuoksi se ei voi olla mielivaltaisen pieni, kuten pelkällä r^{-2} -riippuvalla voimalla (esim. painovoima tai pelkkä coulombinen komponentti); jos ioni tulee liian lähelle hiukkasta, polarisaatiokomponentti vetää sen sisään (Hoppel & Frick 1986). On olemassa kriittinen periapsis r_{min}^* , jolle $r_{min} \geq r_{min}^*$ aina. Kriittistä periapsista vastaa b_{min} eli pienin mahdollinen törmäysparametri, jolla ioni ei törmää. Kaikilla pienemmillä b se törmää, joten rajoittavan pallon sisään tulevan ionin todennäköisyys törmätä hiukkaseen on

$$p = \left(\frac{b_{min}}{\delta} \right)^2. \quad (2.15)$$

Huomataan, että joillain parametreilla yhtälö (2.14) tuottaisi negatiivisen b^2 , mikä ei ole mielekäästä. Toisaalta ei voi olla $b > \delta$, eikä periapsis voi olla hiukkasen sädettä pienempi. Reunaehtoina on siis $0 \leq b \leq \delta$ ja $a < r_{min}$.

Fuchsin menetelmä ei huomioi ionien nopeusjakamaa, mutta keskinopeuden käyttäminen tuottaa vain pienen virheen (Stommel & Riebel 2007). Joskus mallin ionivuo hiukkaseen menee nolnaan, mikä ei nopeimpien ionien vuoksi pidä paikkaansa. Lisäksi Fuchs (1963) esitti virheellisesti, että $p = 1$ kaikille attraktiivisille coulombisille komponenteille. Se ei päde pienimmille hiukkasille.

Hoppel & Frick (1986; 1990) esittivät Fuchsin teoriaan korjauksen, joka laajentaa käyttöalueen ionien kokoluokkaa oleville hiukkasille. Korjaus perustuu niin sanottuun kolmen kappaleen sieppaukseen, jossa ioni voi osua pallon sisällä kerran myös molekyyliin. Fuchsin korjaamattoman mallin käyttöalue on kuitenkin unipolaariselle diffuusiovarautumiselle hyvä (hiukkaskoon alaraja luokkaa 10 – 20 nm), eikä korjausta esitellä tässä tarkemmin. Korjauksesta kiinnostunutta lukijaa neuvotaan tukeutumaan myös Stommel & Riebelin (2007) kommentaariin, jossa korjataan Hoppelin & Frickin julkaisujen (1986; 1990) painovirheitä ja taustoitetaan laskelmia kattavammin.

2.2.2 Varausprosessin erityistapaus: neutraali alkutilanne

Yleisessä tapauksessa teoreettinen varaustila saadaan yhtälöstä (2.4) laskennallisesti riittävän pienellä aika-askeleella. Jos kaikki hiukkaset ovat alussa neutraaleja, kyseinen differentiaaliyhtälösystemi ratkeaa analyttisesti Laplace-muunnosten avulla, jolloin lopullisen varaustilan voi laskea yksinkertaisemmin. Ratkaisu on (Biskos et al. 2005)

$$N_{p,n} = \begin{cases} \exp(-\beta_n N_i t), & \text{kun } n = 0, \\ -\sum_{j=0}^{n-1} k_{j,n-1} \frac{\beta_{n-1}}{\beta_j - \beta_n} (\exp(-\beta_j N_i t) - \exp(-\beta_n N_i t)), & \text{kun } n \neq 0, \end{cases} \quad (2.16)$$

missä

$$k_{j,n} = \begin{cases} 1, & \text{kun } j = n = 0, \\ -k_{j,n-1} \frac{\beta_{n-1}}{\beta_j - \beta_n}, & \text{kun } j < n, \\ -\sum_{j=0}^{n-1} k_{j,n}, & \text{kun } j = n \neq 0, \\ 0, & \text{kun } j > n. \end{cases} \quad (2.17)$$

Yhtälö (2.16) pätee vain, kun kaikki hiukkaset ovat alussa sähköisesti neutraaleja. Toisaalta hieman samanlaisen ratkaisun saa, jos kaikki hiukkaset ovat alussa jollain muulla varausluvulla, esimerkiksi $n = 1$. Mikäli hiukkasten varaus on alussa jakautunut (kuten se lähes aina realistisissa tilanteissa on), niin ratkaisu on jonkin verran raskaampi.

Yhtälö (2.16) mahdollistaa $N_i t$ -tulon käytön yhtenä parametrina erillisten N_i :n ja t :n sijasta. Törmäyskerroin β_n on yhtälön (2.5) mukaan kääntäen verrannollinen ionipitoisuuteen, mutta toisaalta se on suoraan verrannollinen ionivuohon, joka on Fuchsin rajoittavan pallon mallissa suoraan verrannollinen ionipitoisuuteen. Siis β_n ei riipu Fuchsin mallissa ionipitoisuudesta (eikä ajasta), eli yhtälössä (2.16) ionituloa ja aikaa ei tarvitse käsitellä erillisinä parametreina. Tämä on erityisen kätevää, jos Fuchsin mallia sovitetaan mitattuun keskivaraukseen.

2.2.3 Keskivaruksen arvioiminen

Monissa tilanteissa pelkkä keskimääräinen varausluku riittää, jolloin edellä esitelty menetelmä voi olla tarpeettoman raskas. Oppikirjoissa (mm. Hinds 1999) esitetään pallomaisten hiukkasten diffuusiovarautumisella saavuttamalle keskimääräiselle varausluvulle Whiten (1951) johtama arvio

$$\bar{n} = \frac{d_p k T}{2 K_E e^2} \ln \left(1 + \frac{\pi K_E d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2 k T} \right). \quad (2.18)$$

Hindsin (1999) mukaan arvion tarkkuus on kertoimen 2 sisällä, kun A) $N_i t > 10^{12} \text{ s/m}^3$ ja $d_p \in [70 \text{ nm}, 1,5 \text{ }\mu\text{m}]$, tai B) $N_i t > 10^{13} \text{ s/m}^3$ ja $d_p \in [50 \text{ nm}, 40 \text{ }\mu\text{m}]$. Käyttökelpoinen hiukkaskokoalue on siis laajempi, kun $N_i t$ -tulo on suurempi. Yhtälöstä (2.18) on hyvä huomata, ettei hiukkasmateriaali vaikuta sen mukaan diffuusiovarautumiseen, ja toisaalta tässäkin voidaan käyttää yhdistettyä parametria $N_i t$.

2.3 Koronavaraajat

Unipolaariset varaajat tuottavat ionit yleensä koronapurkauksella. Koronavaraajat ovat laitteina yleisesti ottaen yksinkertaisia, ja niillä voi tuottaa suuren ionipitoisuuden jatkuvatoimisesti. Suuri ionipitoisuus on tärkeä kahdesta syystä: 1) sen avulla saavutetaan suurempi varaustehokkuus (eli suurempi osa hiukkasista varautuu), ja 2) ionipitoisuus ei olennaisesti pienene hiukkasten varautuessa, eli varausolosuhteet pysyvät vakaampina erilaisten hiukkaspitoisuuksien välillä.

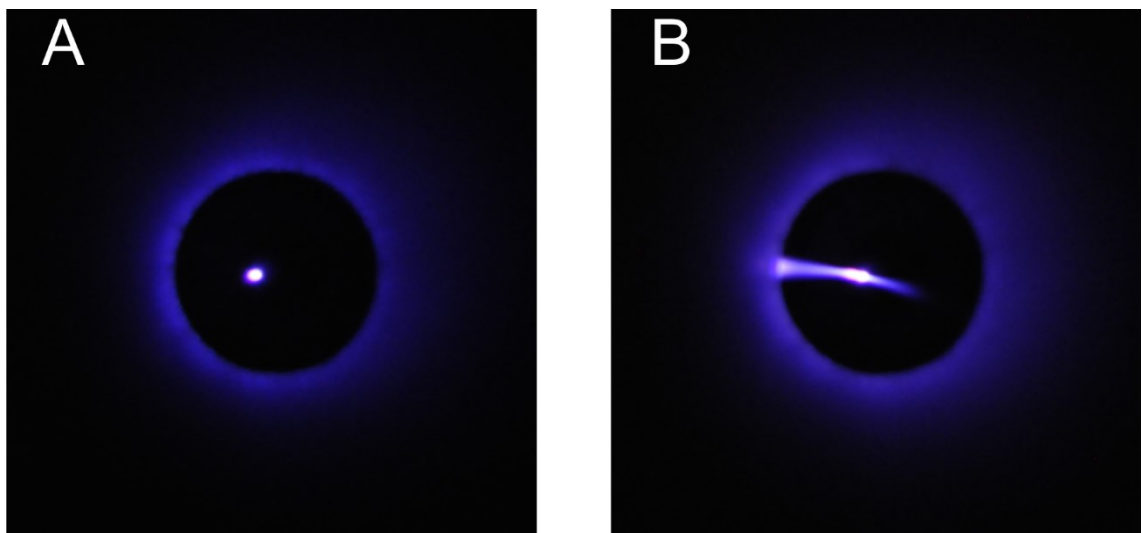
Koronapurkaus vaatii syntyäkseen suuren ja epätasaisen sähkökentän. Se saadaan aikaan tuottamalla suuri jännite-ero kahden elektrodin välille, joista toinen voi olla piirteiltään tasainen (esimerkiksi putken sisäpinta, levy) ja vähintään toinen on kulmikas tai terävä (lanka, neula). Normaalioloissa sähköisesti eristävät kaasut, kuten ilma, muuttuvat tarpeeksi suurissa sähkökentissä sähköä johtaviksi. Jos sähkökenttä on kauttaaltaan suuri, elektrodien välille muodostuu johtavuuskanava ja kyseessä on läpilyönti. Suurjän-

nitteeseen kytketyn neulan ympärillä sähkökenttä on suurimmillaan aivan neulan välittömässä läheisyydessä, jolloin ilma voi muuttua johtavaksi vain neulan ympäristössä. Tällöin neulan kärjen tuntumaan tai vastaavasti langan ympärille muodostuu koronapurkaus.

Hindsin (1999) mukaan koronapurkaus alkaa suuressa sähkökentässä ketjureaktiona luonnollisen taustasäteilyn tuottamien vapaiden elektronien avulla. Elektronit saavat purkausalueen sähkökentässä niin suuren liike-energian, että ne irrottavat kaasumolekyyliin törmätessään siitä elektronin, minkä jälkeen molemmat elektronit taas kiihtyvät sähkökentässä. Näin vapaat elektronit monistuvat ja tuottavat samalla myös positiivisia ioneja.

Positiiviset ionit suuntaavat sähkökentässä alemmaa potentiaalia ja elektronit korkeampaa potentiaalia kohti. Jos koronapurkaus on alemmassa potentiaalissa, elektronien liike-energia pienenee purkausalueen ulkopuolella, jolloin ne muodostavat ilman molekyylien kanssa törmätessään negatiivisia ioneja. Prosessin seurauksena syntyy siis purkauksesta poispäin etenevä ionituuli, joka voi varata hiukkasia. Hiukkasten saama varaus on samanmerkkinen kuin koronapurkauksen jännite suhteessa toiseen elektrodiin. Varaajan jälkeen käytetään yleensä ylimääräiset ionit poistavaa ioniansaa.

Kuvan 2 valokuvissa on neula- ja putkielektrodien konfiguraatiolla tuotettu A) koronapurkaus ja B) läpilyönti. Läpilyönti on tuotettu koronapurkausta suuremmalla jännitteellä. Teräsputki ja neula eivät varsinaisesti näy kuvissa, vaan neula on purkauksen kohdalla ja sitä ympäröivä sininen kajo on heijastus putken sisäpinnasta.

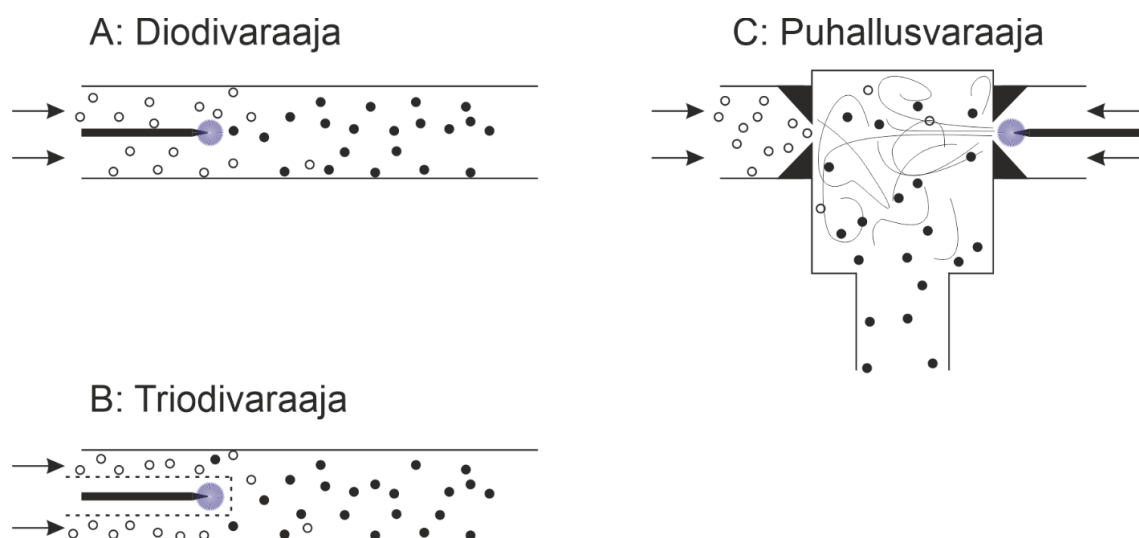


Kuva 2: A) Koronapurkaus ja B) läpilyönti neula- ja putkielektrodeilla. Sinisenä hohtava rengas on heijastus teräsputken sisäreunasta, keskellä oleva piste on neulan kärjessä oleva koronapurkaus.

Koronavaraajan tuottamien ionien ominaisuuksiin vaikuttaa purkauksen polariteetti sekä kaasun koostumus, lämpötila ja paine. Hindsin (1999) mukaan negatiivista koronaa voi käyttää suuremmalla jännitteellä, mikä olisi tehokkaampaa sähkösuodattimissa (kenttävarautuminen). Toisaalta negatiivinen korona tuottaa positiiviseen verrattuna 7-kertaisen määrän otsonia (Lagarias 1960; Awad & Castle 1975), minkä vuoksi sitä ei käytetä esimerkiksi sisäilmaa puhdistavissa sähkösuodattimissa.

Koronavaraajia kutsutaan usein myös diffuusiovaraajiksi, kun diffuusiovarautuminen on hallitseva varausmekanismi kiinnostavalla hiukkaskokoalueella. Vastaavasti kenttävaraajaa ajetaan parametreilla, joilla kenttävarautuminen on hallitseva mekanismi. Diffuusiovarautuminen on periaatteessa aina hallitseva mekanismi nanohiukkasilla, joten niiden tapauksessa kaikkia koronavaraajia voi pitää diffuusiovaraajina.

Koronavaraajalle on 3 perusrakennetta (kuva 3): diodi- eli suora koronavaraaja, triodi- eli epäsuorakoronavaraaja ja puhallusvaraaja. Diodivaraaja on yksinkertainen: siinä on 2 elektrodia, ja purkaus- ja varausalueet ovat osin päällekkäiset. Hiukkaset varautuvat suuressa sähkökentässä, mikä kasvattaa hiukkashäviöitä. Triodivaraajassa on 3 elektrodia siten, että ionit tuotetaan omalla varausalueellaan ja vedetään sähköisesti keskimäisen elektrodin (kuvassa katkoviivalla) läpi varausalueelle. Varausalueen sähkökenttä saadaan pieneksi, jolloin sähköiset hiukkashäviöt ovat pienet. Puhallusvaraajassa ionit tuotetaan omalla purkausalueellaan ja puhalletaan paineilman avulla varausalueelle, missä ne sekoittuvat hiukkasten kanssa turbulentlyisesti. Puhallusvaraajassa varausalueen sähkökenttä on 0 (ionien ja varautuneiden hiukkasten tilavarauuskenttää lukuun ottamatta), jolloin sähköiset häviöt ovat pienet, mutta puhallusvirtaus laimentaa aerosolia.



Kuva 3: Koronavaraajan 3 päärakennetta: A) diodi- eli suora koronavaraaja, B) triodi- eli epäsuora koronavaraaja ja C) puhallusvaraaja (Dhaniyala et al. 2011, mukailten). Valkoiset pallot esittävät neutraaleja, mustat varautuneita hiukkasia.

Varaajan toimintaparametreista ionikonsentraatio ja viipymäaika vaikuttavat suoraan hiukkasten saamaan varaukseen. Ionikonsentraatio on suoraan verrannollinen ionien tuottamaan sähkövirtaan varausalueella, ja yleensä tämä sähkövirta on säädettävissä. Viipymäaikaan vaikuttaa varaajan koko ja aerosolin tilavuusvirtaus, joka toisaalta vaikuttaa myös varattujen hiukkasten kuljettamaan sähkövirtaan. Varausalueen sähkökenttä vaikuttaa kenttävarautumiseen, mutta alle 100 nm:n hiukkasilla sen merkitys varausalueeseen on merkityksetön. Sähkökenttä ja tilavuusvirtaus vaikuttavat hiukkasten häviöihin.

On hyvä huomioida, että varausolosuhteet ovat monissa varaajissa epähomogeeniset: esimerkiksi ionikonsentraatio muuttuu varaajan sisässä paikan funktiona ja viipymäaika on erilainen hiukkasten eri lentorantojen välillä. Aiemmin todettiin, että yhtälön (2.16) parametreista $N_i t$ -tuloa voi käsitellä yhtenä, mikä on kätevää, kun Fuchsin mallia sovitetaan kokeelliseen keskivaraukseen – se ei aivan vastaa oletuksena todellista varaajaa, mutta voi olla approksimaationa hyvä. Myös erikokoisilla hiukkasilla voi varaajan rakenteesta riippuen olla erilaiset lentoradat.

Kirjallisuudessa varaajien toimintaa kuvataan monilla erilaisilla parametreilla kulloisenkin käyttötarkoituksen ja tavoitteen mukaisesti. Marquard et al. (2006) koostaa ja määrittelee tarkkaan näistä monia, mutta ei kaikkia. Määritellään tässä työssä esiintyvät parametrit seuraavassa alaluvussa. Sitä seuraavassa alaluvussa käsitellään todellisten varaajien tuottamia varausjakaumia, mikä on hyvin tärkeä aihe tämän työn piirissä.

2.3.1 Varaajan toimintaparametrien määrittely

Tässä työssä käytettäviä varaajan parametreja ovat läpäisy eli penetraatio P , ulostulon hiukkasten keskimääräinen varausluku \bar{n} sekä näiden tulo $P\bar{n}$. Myös varaajan lukumääräpitoisuusvaste R_N (lyhemmin lukumäärävaste) sekä tehollinen varausluku \bar{n}_{eff} esitellään.

Läpäisy määritellään yksinkertaisesti varaajan ulostulon ja sisäänmenon pitoisuuksien N_{out} ja N_{in} suhteena

$$P = \frac{N_{out}}{N_{in}}. \quad (2.19)$$

Erityisesti huomioidaan, että kyseessä on läpäisy silloin, kun varaaja on päällä, eli se sisältää kaikki häviöprosessit. Lisäksi N_{out} käsittää kaikki ulostulon hiukkaset – myös ne, jotka tulevat varaajasta ulos varautumattomina.

Myös ulostulon hiukkasten keskimääräinen varausluku sisältää ne hiukkaset, jotka tulevat varaajasta ulos varautumattomina. Jos n -varauksisten hiukkasten pitoisuutta varaajan ulostulossa merkitään N_n , saadaan

$$\bar{n} = \frac{\sum N_n n}{N_{out}}. \quad (2.20)$$

Hiukkasten kantama sähkövirta on

$$I = eQ \sum N_n n = N_{out} eQ \bar{n}, \quad (2.21)$$

missä Q on tilavuusvirtaus. Yhtälöiden (2.19), (2.20) ja (2.21) mukaan \bar{n} ja $P\bar{n}$ -tulo saadaan siis suoraan fysikaalisesti mitattavista suureista seuraavasti:

$$\bar{n} = \frac{I}{N_{out} eQ} \quad (2.22)$$

ja

$$P\bar{n} = \frac{I}{N_{in} eQ}. \quad (2.23)$$

Sähköisen mittalaitteen lukumäärävaste määritellään mitatun virran ja laitteen sisäänmenon pitoisuuden suhteena

$$R_N = \frac{I}{N_{in}}. \quad (2.24)$$

Lukumäärävasteeksi saadaan varaajalle yhtälön (2.21) mukaisesti

$$R_N = P\bar{n}eQ. \quad (2.25)$$

Vaste voidaan määritellä myös muille sisäänmenosuureille kuin lukumääräpitoisuus (esimerkiksi massapitoisuus). Edellä esitelty vaste on sähköisen mittalaitteen kokonaisvaste. Jos laitteessa on useampi virran mittausta, vaste voidaan määritellä erikseen kullekin osalle kyseisten virtojen avulla. Näiden summana saadaan sama kokonaisvaste.

On tärkeää huomioida, että keskivaraus ja läpäisy (ja niiden tulo) riippuvat hiukkas-koosta, kuten luvussa 2.1 esitettiin. Ne voi käsittää koko aerosolin keskiarvoina ainoastaan monodispersiivisellä kokojakaumalla. Koronavaraajien tuottamaa keskivarausta kuvataan usein kokeelliseen dataan sovitettavalla yksinkertaisella potenssifunktiolla

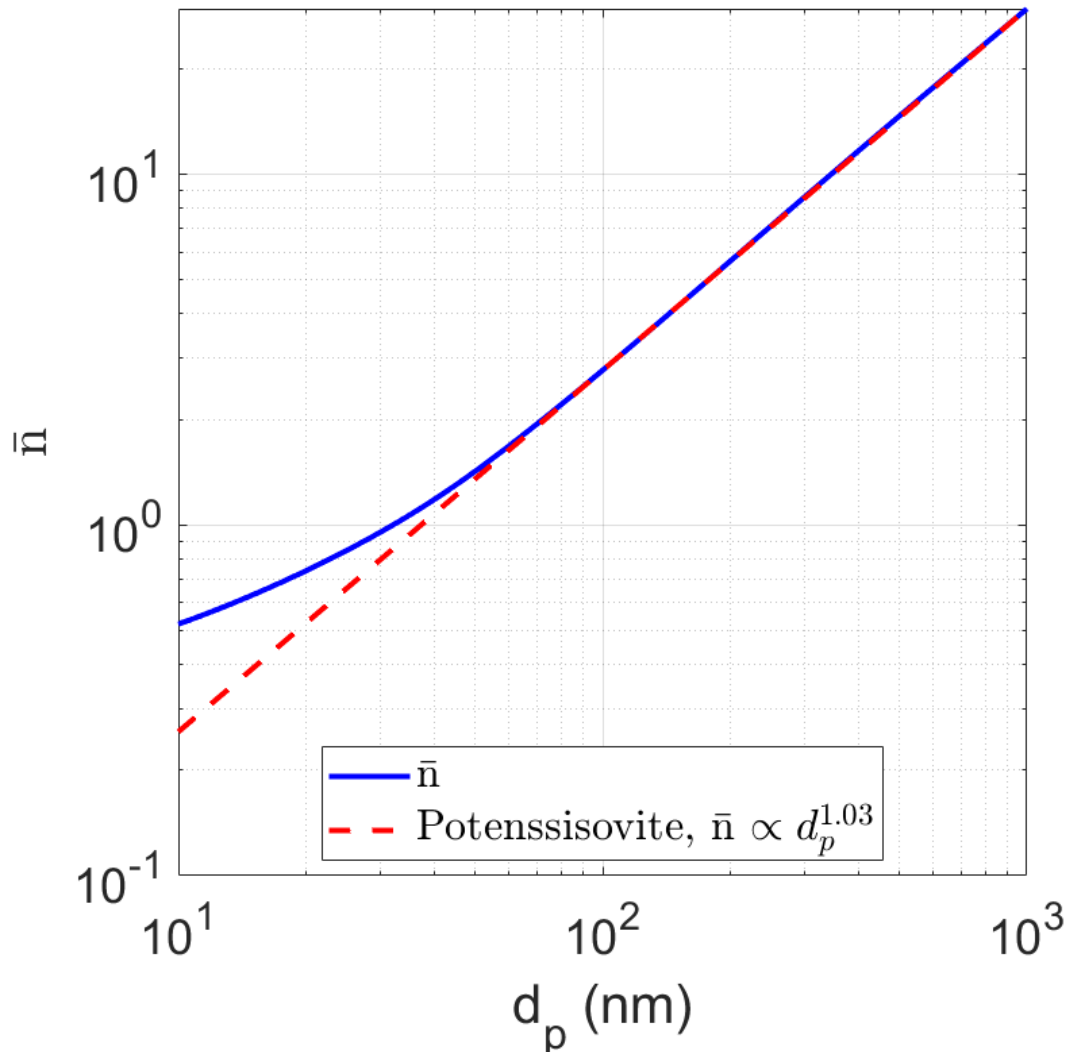
$$\bar{n} = x d_p^y, \quad (2.26)$$

missä x ja y ovat kokeellisia parametreja (Dhaniyala et al. 2011). Parametrin y arvo vaihtelee välillä 1 – 2 siten, että puhtaalle diffuusiovaraajalle $y \approx 1$. Potenssifunktiosovite toimii myös $P\bar{n}$ -tulolle (Ntziachristos et al. 2004; Järvinen et al. 2014).

Varaajalle määritetään joskus myös tehollinen varausluku eli varauspainotettu keskivaraus (Rostedt & Keskinen 2018). Se liittyy liikkuvuusanalysointin keräämään virtaosuuteen kokonaisvirrasta, mistä lisää luvussa 3.4. Tehollinen varausluku määritellään

$$\bar{n}_{eff} = \frac{\sum N_n n^2}{\sum N_n n}. \quad (2.27)$$

Kuvassa 4 on Fuchsin teorialla laskettu keskivaraus, kun $N_i t = 5 \cdot 10^{12} \text{ s/m}^3$ ja ionit ovat hydratoituneita protoneja $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$. Hydratoituneen protonin massa ja liikkuvuus ovat $m_i = 109 \text{ amu}$, $Z_i = 1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Pui et al. 1988). Kuvan esimerkki antaa suuntaa keskivarausten kokoluokasta diffuusiovaraajissa. Erityisesti huomataan, että esimerkin keskivaraus saavuttaa arvon $\bar{n} = 1$ vasta, kun $d_p > 30 \text{ nm}$. Lisäksi nähdään, kuinka tarkasti potenssifunktiosovite kuvaa keskivarausta rajoitetulla kokovälillä. Paloittaisella määritellyllä kokoaluetta voisi laajentaa.



Kuva 4: Fuchsin mukaan laskettu keskivaraus ja potenssifunktiosovite. Laskennassa $N_i t = 5 \cdot 10^{12} \text{ s/m}^3$, $m_i = 109 \text{ amu}$ ja $Z_i = 1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

2.3.2 Varausjakaumista

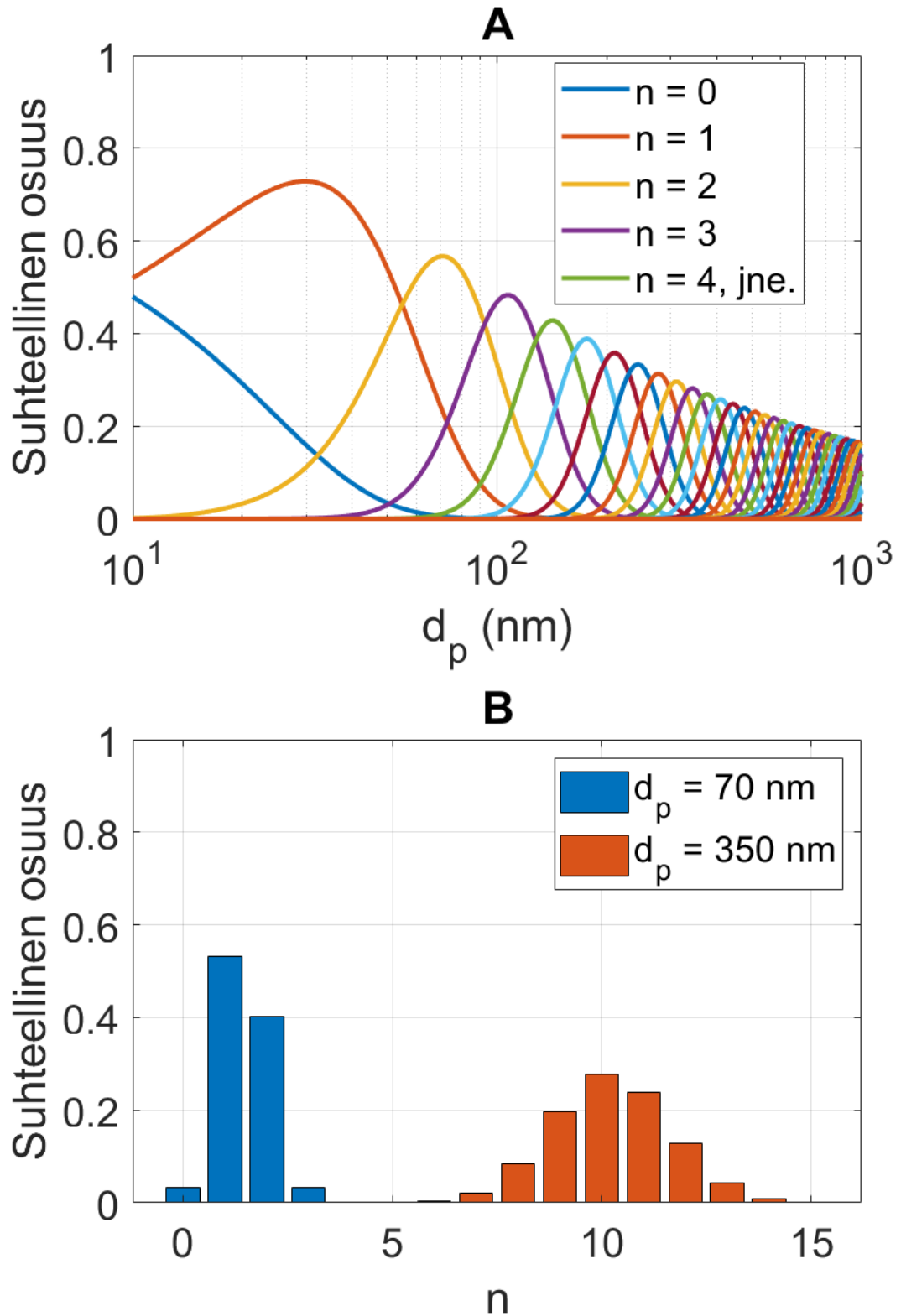
Tarkastellaan Fuchsin teorian tuottamaa varausjakaumaa kuvassa 5. Laskennan parametrit ovat samat kuin edellä kuvassa 4. Ensimmäinen havainto kuvasta A on, että kunkin yksittäisen varausluvun käyrä näyttää log-normaalilta (paitsi $n = 0$, $n = 1$ ja $n = 2$), eli niille löytyy yksinkertainen matemaattinen esitys. Toiseksi varauslukujen osuudet muodostavat ikään kuin laskevan verhoikäyrän, mikä tarkoittaa, että hiukkaskoon kasvaessa myös varausjakauman absoluuttinen leveys kasvaa. Jakauman levenemisen isomalla hiukkaskoolla näkee myös kuvasta B.

Toisaalta hiukkaskoon kasvaessa varausjakaumat myös muistuttavat enemmän ja enemmän jatkuvia jakaumia, kun pienimmillä hiukkasilla jakauma koostuu selvästi vain muutamasta erillisestä varausluvusta. Tällä on merkitystä myös varausjakauman mittauksessa eri varauslukujen erottumisen kannalta.

Kuvan 5 B jakaumat, etenkin suuremman hiukkaskoon, näyttävät normaalijakaumilta. Fuchsin teoria tuottaakin likimain normaalisti jakautuneen varauksen, jos laskennassa käyttää vain yhtä $N_i t$ -tulosta tai yhdenlaisia ioneja. Kokeelliset varausjakaumat muistuttavat kuitenkin yleensä pienimpiä hiukkaskokoja lukuun ottamatta log-normaaleja (Kaminski et al. 2012; Rostedt & Keskinen 2018; Heikkilä et al. 2020; Jidenko et al. 2021).

Pienimpien hiukkasten kohdalla ei ole välttämättä asianmukaista puhua normaalisti tai log-normaalisti jakautuneesta varauksesta, sillä varausjakauma on selvästi diskreetti, ja se koostuu käytännössä vain jokusesta erillisestä varausluvusta. Isommilla hiukkasilla tämä diskreettisyys ”vaimenee”. Lisäksi log-normaalien jakauman kanssa ongelmaksi tulevat varautumattomat hiukkaset. Myös normaalijakaumalla vastakkaisen polariteetin varauslukujen puuttuminen unipolaarisessa varautumisessa tulee ongelmaksi, kun keskiarvo pienenee alle yhden. Yksinkertaisen jakauman käyttö kuitenkin helpottaa mittalaitteen virran muuttamista hiukkaspitoisuudeksi, jos jakauma on ylipäänsä tarpeen huomioida. Ongelmista huolimatta log-normaalia (tai normaalia) jakaumaa voi kuitenkin diskretisoida ja käyttää.

Mitatut varausjakaumat voivat poiketa muutenkin normaali- tai log-normaalijakaumista. Suuremmilla varausluvuilla jakaumassa voi olla esimerkiksi ”paksu häntä” nousevalla, laskevalla tai molemmilla reunoilla (esim. Heikkilä et al. 2020). Paksulla hännällä tarkoitetaan tässä sitä, että kyseisellä varauslukualueella on selvästi enemmän hiukkasia kuin sovitteista paremman (yleensä log-normaali) mukaan olisi.



Kuva 5: Fuchsin mukaan laskettu varausjakauma A) hiukkaskoon funktiona ja B) kahdella eri hiukkaskoolla. Laskennassa $N_{it} = 5 \cdot 10^{12} \text{ s/m}^3$, $m_i = 109 \text{ amu}$ ja $Z_i = 1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Jidenko et al. (2021) mallinsivat hiukkasen lentorataa ja ionitiheyttä muutamassa erilaisessa varaajassa. Ionitiheys näyttää varaajissa ajan suhteen log-normaalilta ja hiukkasen lentoradasta riippuen sen huipun korkeus vaihtelee. Siten ionitiheys muuttuu hiukkasen edetessä koko ajan ja toisaalta eri hiukkasten kokemat varausolosuhteet vaihtelevat keskenään muutenkin. Onkin siis odotettavissa, että mitatut varausjakaumat ovat erinäköisiä kuin yhdellä $N_i t$ -tulolla mallinnetut.

On kuitenkin hyvä muistaa, että keskimääräisilläkin lähtöarvoilla Fuchsin teoria tuottaa hyvän vastaavuuden kokeiden kanssa keskivarauksen osalta. Lisäksi varausjakaumissakin voidaan tarpeesta riippuen sietää erinäinen määrä virhettä, ja joissain tapauksissa jakaumalla ei ole väliä vaan keskivarauksen tunteminen riittää.

Varausjakauman mittaamiseen käytetään differentiaalista liikkuvuusanalysointia, joka esitellään luvussa 3.5. Jakauman mittaaminen selostetaan luvussa 4.2.2. Tässä kohtaa todetaan, että varausjakauman mittaaminen monella eri hiukkaskoolla on kohtalaisen aikaa vievää, joten jakaumia ei yleensä mitata yhtä monella eri hiukkaskoolla kuin esimerkiksi keskivarauksia. Jos varausjakauman kuitenkin muutamien mittapisteiden perusteella voi olettaa noudattavan kohtalaisen hyvin jotain matemaattista jakaumaa (esimerkiksi log-normaalista), ja mittaa keskivarauksen lisäksi myös tehollisen varausluvun paljon useammalla hiukkaskoolla, voi näiden keskilukujen avulla arvioida jakaumaa kaikissa näissä pisteissä. Toisin sanoen: jos keskivaraukselle ja teholliselle varausluvulle saadaan hiukkaskoon suhteen tiheillä mittauksilla hyvät sovitteet ja varausjakaumalle voidaan olettaa jokin muoto, saadaan jakauman parametrit laskettua näistä sovitteista.

3. SÄHKÖISEEN LIKKUVUUTEEN PERUSTUVAT MITTALAITTEET

Sähköinen liikkuvuus on mitta sille, kuinka suuren nopeuden sähköisesti varattu hiukkanen saavuttaa sähkökentässä. Sen suuruus riippuu hiukkasen sähkövarauksesta, koosta ja muodosta. Sitä hyödynnetään erityisesti hiukkasten koosta riippuvaan luokitteeluun tai mittaamiseen. Sähköisen liikkuvuuden mittaaminen alkoi Flaganin historiikin (1998) mukaan jo 1800-luvun lopulla, ja tekniikka kehittyi 1900-luvun edetessä. Sähköistä liikkuvuutta mitataan liikkuvuusanalysaattoreilla, joista ensimmäiset olivat tyypiltään integraalisia (englanniksi yhä käytössä olevia nimityksiä ovat mm. ”condenser analyzer”, ”condenser aspirator” ja ”aspirator condenser”)¹. Nämä olivat perustana myös myöhemmin kehitetyille ja yleistyneille Whitbyn aerosolianalysaattorille (myöhemmin sovellettuna Electrical Aerosol Analyzer, TSI Inc.) ja differentiaaliselle liikkuvuusanalysaattorille (DMA).

DMA on keskeinen instrumentti hiukkasten kokojakaumien mittaamista ja kalibrointiaerosolien tuottoa (Flagan 1998; Järvinen 2018), kun taas integraalisia liikkuvuusanalysaattoreita käytetään nykyään pääasiassa sensorityyppisissä mittalaitteissa (esimerkiksi Marra et al. 2010; Rostedt & Keskinen 2018). Moneen peräkkäiseen liikkuvuusanalysaattoriin perustuvia ratkaisuja käytetään myös muissa mittalaitteissa, kuten esimerkiksi Tarton yliopistosta lähtöisin olevassa sähköisessä aerosolispektrometrissä (Mirme 1994). Laitteen kaupallisia versioita ovat TSI:n Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer (EEPS; Johnson et al. 2004) ja Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) sekä Cambustion Ltd:n Differential Mobility Spectrometer (DMS; Reavell et al. 2002). Liikkuvuusanalysaattoria voi hyödyntää myös osana efektiivisen tiheyden mittausta (Rostedt et al. 2009; Juuti et al. 2016).

Tämän luvun aluksi käsitellään lyhyesti sähkövirran mittaamista aerosolista. Sen jälkeen esitellään sähköisen liikkuvuuden käsite ja integraalinen liikkuvuusanalysaattori (tästä eteenpäin vain ”liikkuvuusanalysaattori”). Sille johdetaan rajaliikkuvuus ja keräystehokkuus, sekä esitetään hiukkaskoon ja lukumääräpitoisuuden mittaamisen perusta. Lopuksi esitellään vielä lyhyesti differentiaalinen liikkuvuusanalysaattori.

¹ Ensimmäisten liikkuvuusanalysaattorien aikaan kondensaattori oli englanniksi ”condenser” (nykyenglanniksi ”capacitor”) (Duff 1916, s. 361), joten liikkuvuusanalysaattoria voisi vastaavasti kutsua suomeksi esimerkiksi kondensaattorianalysaattoriksi. Tällaista termiä ei kuitenkaan näe käytettävän. Integroivan liikkuvuusanalysaattorin ohella sopivia nimityksiä ovat esimerkiksi 0. kertaluokan liikkuvuusanalysaattori ja sähkösuodatin (electrostatic precipitator).

3.1 Virran mittaamisesta

Useimmat sähköiseen liikkuvuuteen perustuvat mittalaitteet havaitsevat hiukkaset sähköisesti. Poikkeuksen tähän muodostavat luvun 3.5 DMPS ja SMPS (Differential Mobility Particle Sizer ja Scanning Mobility Particle Sizer). Sähköinen havaitseminen tarkoittaa hiukkasten kuljettaman sähkövirran mittaamista, mihin on 3 pääasiallista keinoa: 1) virran mittaaminen Faradayn kuppi -aerosolielektrometrillä (FCAE), 2) virran mittaaminen keräyselektrodilta ja 3) virran mittaaminen ilman hiukkasten keräämistä.

FCAE on paljon käytetty instrumentti aerosolin kuljettaman sähkövirran mittaamiseen. Se koostuu kaikki hiukkaset keräävästä suodattimesta ja sen ympäröivästä Faradayn häkistä. Faradayn häkki eristää suodattimelle kerääntyneen varauksen tuottaman sähkökentän sisäänsä, joten Gaussin lain mukaisesti häkkiin on tultava vastaava määrä vastakkaista varausta muualta. Tämän varauksen siirtymistä mitataan elektrometrillä, jolloin saadaan hiukkasten kuljettama sähkövirta. FCAE tai sen esiaste on ollut käytössä jo 1800-luvun lopulla (McClelland 1898 ja Zeleny 1898, Flagan 1998 mukaan).

Keräyselektrodilta mittaamisella tarkoitetaan sitä, että hiukkaset kerätään sähkökentän avulla elektrodille, joka on kytketty virtaa mittaavaan elektrometriin. Erona FCAE:lla mittaamiseen on, että keräyselektrodia varten tarvitaan ulkoinen jännitelähde, ja kaikki hiukkaset eivät välttämättä tule mitatuksi. Esimerkkinä keräyselektrodilta mittaamisesta käy TSI:n EEPS (Johnson et al. 2004).

Keräämätön mittausmenetelmä on periaatteeltaan jokseenkin samankaltainen FCAE-mittauksen kanssa: johdekappaleen rajaamassa tilavuudessa olevien varausten määrä muuttuu, ja kappaleeseen muualta sen vuoksi tuleva virta mitataan (Lehtimäki 1983, Rostedt 2018 mukaan). Tässä oleellisesti myös varaaja on saman Faradayn häkin sisässä, eli sisään tuleva virta johtuu hiukkasissa valmiiksi olevasta varauksesta. Keräämätön mittaus voidaan toteuttaa myös siten, että varattu aerosoli virtaa johdekappaleen (esimerkiksi rengas) läpi siten, että varaajaa kytketään pulsseittain päälle ja pois (Fierz et al. 2014). Tällöin johdekappaleen sisässä oleva varaus muuttuu ajan funktiona, mikä indusoi sille hiukkasten varauksesta ja pitoisuudesta riippuvan sähkövirran.

Tässä työssä hyödynnetään FCAE:a ja keräyselektrodilta mittaamista. Näihin liittyviä epäideaalisuuksia ovat muun muassa elektrometrin nolasta poikkeava vasteaika, kohina sekä offsetvirta ja sen lämpötilariippuvuus. Lisäksi FCAE:n suodattimen keräysehokkuus ei ole täydellinen, eikä sen Faradayn häkki eristä sisäpuolen sähkökenttää ulkomaailmasta täydellisesti (onhan siinä oltava aukot virtaukselle sisään ja ulos) – näiden merkitys on kuitenkin hyvin pieni. Epäideaalisuuksiin ei muutenkaan ole tarve mennä tämän työn puitteissa tarkemmin.

3.2 Sähköinen liikkuvuus

Sähköisesti varatun hiukkasen sähköinen liikkuvuus Z määritellään sen sähkökentässä saaman terminaalinopeuden v_T ja sähkökentän voimakkuuden E suhteena

$$Z \equiv \frac{v_T}{E}. \quad (3.1)$$

Terminaalinopeudella hiukkasen kiihtyvyyks on 0, joten Newtonin toisen lain mukaan myös siihen vaikuttavien voimien summa on 0. Jos huomioidaan vain sähkökenttään liittyvä voima \vec{F}_E ja kaasun liikettä vastustava voima (ilmanvastus) \vec{F}_d , saadaan

$$\vec{F}_E + \vec{F}_d = q\vec{E} + \vec{F}_d = ne\vec{E} + \vec{F}_d = 0, \quad (3.2)$$

missä $q = ne$ on hiukkasen sähkövaraus ja n varausluku. Stokesin lain mukaan pallo-
maisena hiukkasena kokema vastusvoima on

$$\vec{F}_d = -3\pi\eta d_p \vec{v}, \quad (3.3)$$

missä η on kaasun dynaaminen viskositeetti ja \vec{v} hiukkasen nopeus suhteessa kaasujatkumoon. Laki pätee vain Stokesin alueella, eli kun hiukkasen Reynoldsin luku Re_p on riittävän pieni. ”Riittävän pieni” riippuu määritelmästä: $Re_p < 1$ (virhe enintään 12 %; Hinds 1999) tai $Re_p < 0,1$ (virhe enintään 1 %; Kulkarni et al. 2011). Reynoldsin luku tulee Navierin–Stokesin yhtälön dimensiottomasta muodosta, ja se kuvaa virtauksessa inertiaivoiman suhdetta muodonmuutosta vastustavaan eli viskoosiin voimaan. Hiukkaselle Reynoldsin luku on

$$Re_p = \frac{\rho_g v d_p}{\eta}, \quad (3.4)$$

missä ρ_g on kaasun tiheys ja v hiukkasen vauhti suhteessa kaasujatkumoon.

Kun hiukkanen on riittävän pieni, sitä ympäröivää kaasua ei voi pitää enää jatkumona, vaan yksittäisinä törmäilevinä molekyyleinä. Pieni hiukkanen voi ikään kuin liukua näiden molekyylien välisessä tyhjiössä, mikä vaikuttaa vastusvoiman suuruuteen. Cunningham (1910) esitti tämän vuoksi liukukorjauskertoimen C_c käyttöä, jonka kanssa Stokesin alueen vastusvoimaksi saadaan

$$\vec{F}_d = -\frac{3\pi\eta d_p \vec{v}}{C_c}. \quad (3.5)$$

Jatkumoalueella (ilmassa normaaliolosuhteissa $d_p \gtrsim 1 \mu\text{m}$) C_c lähestyy arvoa 1, muuten $C_c > 1$. Liukukorjauskertoimen arvo riippuu kaasusta, hiukkasista ja olosuhteista. Se esitetään usein kokeellisten vakioiden α , β ja γ avulla muodossa

$$C_c = 1 + Kn \left(\alpha + \beta \exp \left(-\frac{\gamma}{Kn} \right) \right), \quad (3.6)$$

missä hiukkasen kokoa kuvataan Knudsenin luvulla

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p}, \quad (3.7)$$

missä λ on kaasumolekyylin keskimääräinen vapaa matka (Hinds 1999; Kulkarni et al. 2011). Tässä työssä käytetään Allenin ja Raaben (1982) öljyhiukkasille määrittämiä arvoja $\alpha = 1,155$, $\beta = 0,471$, $\gamma = 0,596$ ja $\lambda = 67,3$ nm.

Nyt yhtälöistä (3.2) ja (3.5) saadaan Stokesin alueella liukukorjauskertoimella korjattuna

$$ne\vec{E} = \frac{3\pi\eta\vec{v}_T d_p}{C_c}. \quad (3.8)$$

Terminaalinopeus on positiivisesti varatulle hiukkaselle sähkökentän suuntainen, joten yhtälöistä (3.1) ja (3.8) saadaan edelleen

$$Z = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_p}. \quad (3.9)$$

Usein kirjoitetaan myös $Z = neB$, missä $B = \frac{C_c}{3\pi\eta d_p}$ on mekaaninen liikkuvuus.

Yhtälöä (3.9) voidaan pitää sähköisen liikkuvuuden määritelmänä. Se antaa sähköisesti varatun hiukkasen terminaalinopeuden tietyn suuruudessa sähkökentässä, ja se riippuu sekä hiukkasen että kantajakaasun ominaisuuksista. Sähköistä liikkuvuutta (tai pikemminkin sen jakaumaa) voisi siis pitää aerosolin (koostuu hiukkasista ja kantajakaasusta) eikä pelkän hiukkasen ominaisuutena. Yleensä kuitenkin puhutaan hiukkasen sähköisestä liikkuvuudesta Z_p , mikä on varsin luontevaa: usein kokeellisessa järjestelyssä erilaiset hiukkaset ovat saman kaasun kannettavina, jolloin erot johtuvat vain hiukkasista.

Hiukkasen ominaisuuksista liikkuvuuteen vaikuttavat varaus ja koko (koko vaikuttaa myös liukukorjauskertoimen kautta, mitä ei näe yhtälöstä (3.9) suoraan). Tämä tarjoaa paljon hyödynnetyn mahdollisuuden samaistaa sähköinen liikkuvuus hiukkasen kokoon: jos varaus tunnetaan, voidaan liikkuvuudesta laskea koko. Kuten luvussa 2 kuitenkin näytettiin, hiukkasten varausluvut ovat yleensä useammalle arvolle jakautuneita, mikä mutkistaa koon määrittämistä. Erityisesti on huomattava, että kahdella hyvin eri kokoisella hiukkasella voi olla sopivilla varausluvuilla täsmälleen sama sähköinen liikkuvuus. Varausjakauman tuoma epävarmuus sähköisen liikkuvuuden ja hiukkaskoon välillä on tämän työn keskiössä.

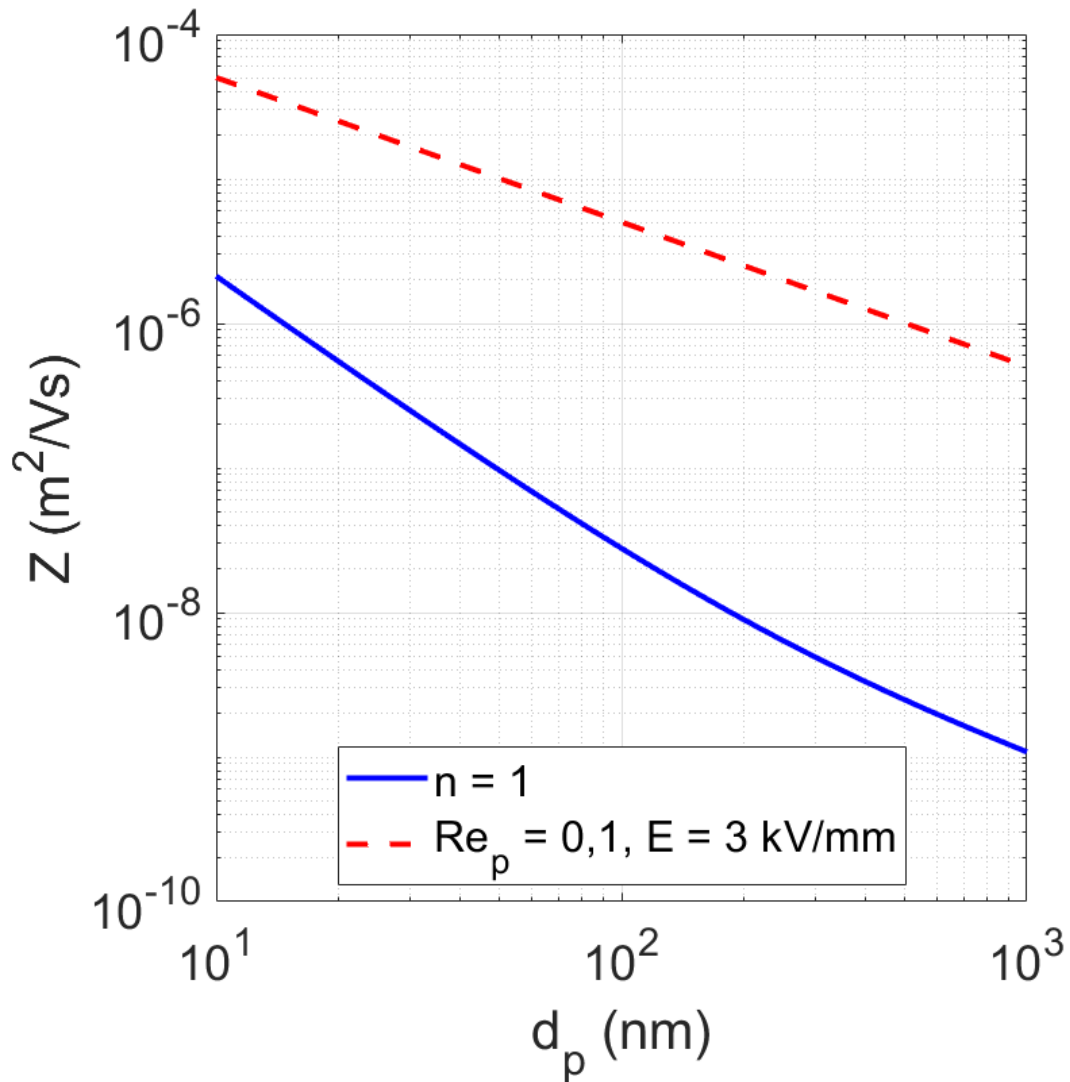
Voidaan myös huomauttaa, että edellä oletettiin Stokesin lain mukainen tilanne. Yhtälön (3.9) sähköinen liikkuvuus ei tuota suoraan sähkökentän kanssa kertomalla hiukkasen terminaalinopeutta, jos Reynoldsin luku kasvaa liian suureksi. Lisäksi hiukkanen oletettiin pallomaiseksi, mitä se ei aina ole; hiukkanen voi olla myös muun muotoinen, jolloin d_p on sen karakteristinen pallomaista hiukkasta vastaava liikkuvuuskoko. Toisaalta d_p voitaisiin korvata myös massaekvivalenttihalkaisijalla ja muotokertoimella (Hinds 1999).

Yleisesti aerosolihiukkanen saavuttaa terminaalinopeutensa normaaliolosuhteissa niin nopeasti, että kiihdytysaikaa voi pitää merkityksettömän pienenä. Hinds (1999, s. 112) on taulukoinut erikokoisten hiukkasten relaksaatioaikoja, ja esimerkiksi $1 \mu\text{m}$:n hiukkaselle relaksaatioaika on $3,5 \cdot 10^{-6}$ s. Relaksaatioaika pienenee hiukkaskoon pienetessä.

Kuvassa 6 on yhtälön (3.9) mukaan laskettu sähköinen liikkuvuus ilmassa normaaliolosuhteissa kertavaratulle ($n = 1$) hiukkaselle. Kuvaan on merkitty myös sähköinen liikkuvuus hiukkasille, joiden Reynoldsin luvuksi tulisi 0,1 sähkökentän voimakkuudella 3 kV/mm , mikä vastaa kuivan ilman läpilyöntijännitettä. Muita käytettyjä lähtöarvoja ovat $\eta = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$ ja $\rho_g = 1,2 \text{ kg/m}^3$.

Vakiovarauksisella hiukkasella sähköinen liikkuvuus on hiukkaskoon monotonisesti laskeva funktio kuvan 6 mukaisesti. Riittävän tarkasti erottavalla sähköisen liikkuvuuden mittauksella pystyisi määrittämään hiukkaskoon koko kuvan alueella. Täytyy kuitenkin huomioida, että kuva on logaritmisella asteikolla, eli pienemmillä liikkuvuuksilla (suuremmilla hiukkasilla) koon erotuskyky heikkenee. Liikkuvuuden jyrkempi kulmakerroin pienillä hiukkasilla johtuu jyrkemmin pienenevästä liukukorjauskertoimesta.

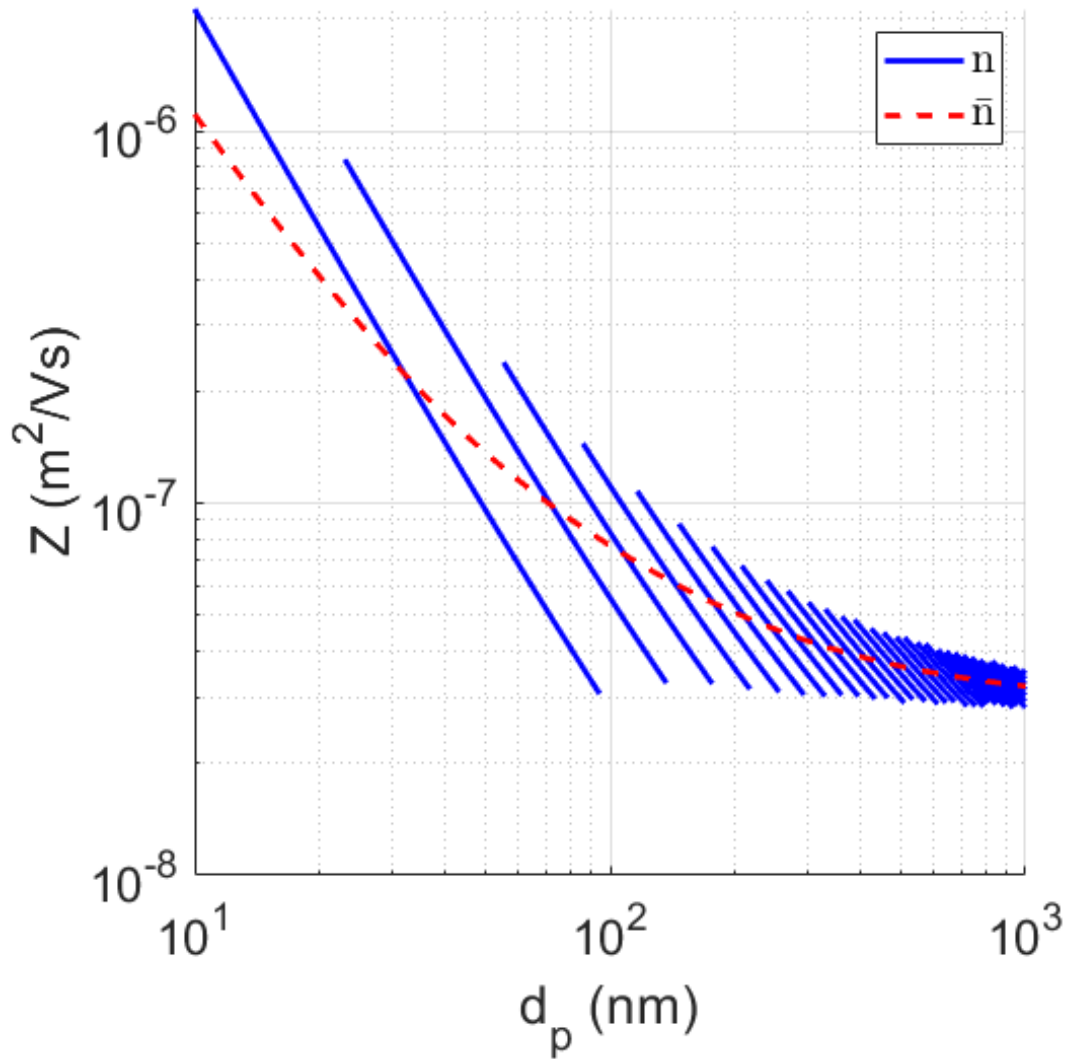
Toisaalta kuvan 6 mukaan suuressakin sähkökentässä liikkuvuuden pitäisi olla vähintään kymmeniä kertoja suurempi (ja ero kasvaa hiukkasen kasvaessa), jotta Reynoldsin luvuksi voisi tulla 0,1 normaaliolosuhteissa. Kun tätä peilaa kuvan 4 keskivaraukseen tai kuvan 5 varausjakaumiin, on yhtälöiden (3.1) ja (3.9) samaistaminen soveliasta. Tätä tullaan hyödyntämään luvussa 3.3.1 rajaliikkuvuuksien laskennassa.



Kuva 6: Kertavaratun ($n = 1$) hiukkasen sähköinen liikkuvuus. Vertailuna sähköinen liikkuvuus enemmän varautuneille hiukkasille, joiden Reynoldsin luvuksi tulisi 0,1 ilman läpilyöntijännitettä vastaavassa sähkökentässä.

Kuvassa 7 on varaajalla varattujen hiukkasten sähköinen liikkuvuus. Varaus on laskettu Fuchsin teorian mukaisesti samoilla parametreilla kuin kuvissa 4 ja 5. Siniset viivat vastaavat kunkin yksittäisen varausluvun sähköistä liikkuvuutta. Ne on piirretty sille hiukkaskokoalueelle, jolla kyseiselle varausluvulle varautuu vähintään 5 % hiukkasista.

Sähköinen liikkuvuus pienenee tässäkin tapauksessa hiukkaskoon kasvaessa, eli sitä voi käyttää koon arviointiin. Kuvasta nähdään kuitenkin hiukkaskoon mukana kasvavan keskivarauksen vaikutus: sen mukainen liikkuvuus pienenee paljon hitaammin kuin kuvassa 6, eli eri hiukkaskokojen erottaminen toisistaan liikkuvuuden perusteella käy hankalaksi jo aiemmin. Toisaalta huomataan, että isoilla hiukkasilla varausjakauman sähköinen liikkuvuus suppenee kohti keskivarauksen liikkuvuutta, kun taas nanohiukkasilla hiukkasten todelliset liikkuvuudet voivat poiketa paljonkin keskivarauksella lasketusta liikkuvuudesta.



Kuva 7: Varatun hiukkasen sähköinen liikkuvuus. Varaus laskettu Fuchsin mukaan, $N_i t = 5 \cdot 10^{12} \text{ s/m}^3$, $m_i = 109 \text{ amu}$ ja $Z_i = 1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Jakaumasta on huomioitu kullakin hiukkaskoolle ne varausluvut, joiden osuus on vähintään 5 %.

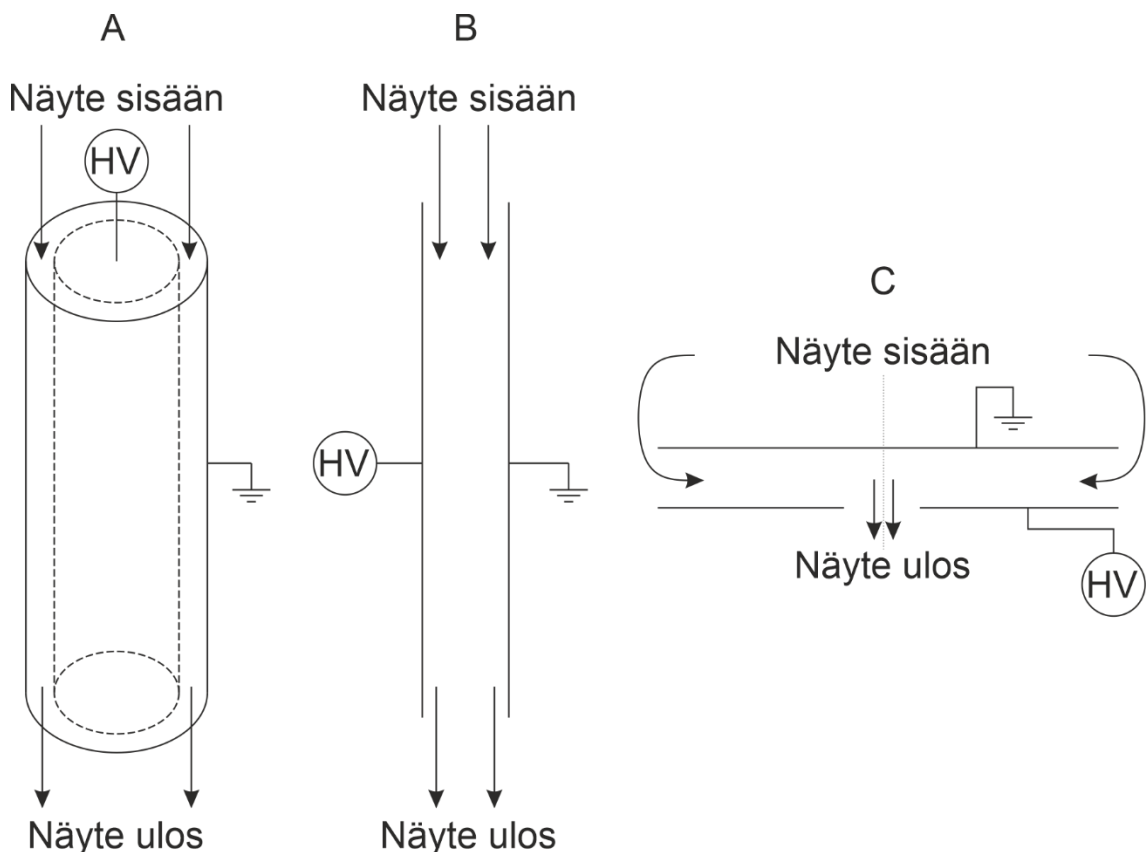
Siinä missä keskivarauksella liikkuvuuden ja hiukkaskoon yhteydessä erotuskykyyn liittyy vain liikkuvuuden laskun jyrkkyys, tulee varausjakauman kohdalla vastaan aidosti saman liikkuvuuden hiukkaset. Esimerkiksi liikkuvuudella $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ löytyy 3 eri hiukkaskokoa: 33 nm, 50 nm ja 60 nm.

Kuten luvussa 2 todettiin, keskivaraus on käyttökelpoinen suure varaajan vasteen ja varatusta aerosolista mitatun virran kannalta. Mikäli aerosoli kuitenkin luokitellaan sähköisen liikkuvuuden perusteella ennen mittaamista, keskivarauksen käyttäminen tuottaa laskentaan virhettä. Tässä työssä pyritään selvittämään kyseisen virheen merkitystä sähköisessä mittauksessa.

3.3 Liikkuvuusanalysointilaitteet

Liikkuvuusanalysointilaitteet (integraattorit) ovat laitteita, jotka keräävät varautuneita hiukkasia sähköisesti. Ne koostuvat kahdesta elektrodista, joiden välistä näyteaerosoli virtaa. Elektrodien välinen sähkökenttä liikuttaa varattuja hiukkasia siten, että ainakin osa niistä kerääntyy toiselle elektrodille. Keräystehokkuus riippuu elektrodien mitoista, sähkökentän voimakkuudesta, virtausnopeudesta ja hiukkasten sähköisestä liikkuvuudesta. Kyseessä on sähkösuodatin, jos tarkoitus on kerätä kaikki hiukkaset. Jos keräys elektrodi on kytketty elektrometriin, voidaan keräytyneet hiukkaset mitata sähköisesti. Toisaalta myös läpäisevät hiukkaset voidaan mitata.

Yleisiä liikkuvuusanalysointilaitteiden geometrioita ovat annulaarinen, planaarinen ja radiaalinen. Annulaarirakenteessa (kuva 8 A) elektrodit ovat kaksi samankeskistä sylinteriä. Planaarirakenteessa (kuva 8 B) elektrodit ovat vastakkaiset levyt. Radiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte (kuva 8 C) puolestaan koostuu vastakkaisista kiekkomaisista elektrodeista, joista toisen keskellä on aukko. Virtaus kulkee kiekkojen välistä radiaalisesti joko ulkokehältä keskelle tai päinvastoin.



Kuva 8: A) Annulaarinen B) planaarinen ja C) radiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteet.

Liikkuvuusanalysaattorin toiminta on periaatteen tasolla aina samanlaista geometriasta riippumatta. Sillä on jokin rajaliikkuvuus, jota suuremman sähköisen liikkuvuuden hiukaset kerääntyvät aina. Pienemmän liikkuvuuden hiukkasista kertyy vain liikkuvuuden ja rajaliikkuvuuden suhteen mukainen osuus. Rajaliikkuvuus voidaan laskea fyysisten mittojen, tilavuusvirtauksen ja keräysjännitteen perusteella.

Seuraavassa alaluvussa johdetaan annulaarisen liikkuvuusanalysaattorin rajaliikkuvuus ja keräystehokkuus. Rajaliikkuvuus voitaisiin johtaa muillekin rakenteille hyvin samankaltaisella käsittelyllä, mutta tässä tyydytään esittelemään niiden osalta vain lopputulos. Sitä seuraavissa alaluvuissa esitellään liikkuvuusanalysaattoreilla mitattavia suureita ja liikkuvuusanalysaattoreihin liittyviä epäideaalisuuksia. Lopuksi esitellään vielä lyhyesti differentiaalinen liikkuvuusanalysaattori.

3.3.1 Rajaliikkuvuus ja keräystehokkuus

Tarkastellaan Flagania (1998) mukaillen annulaarista liikkuvuusanalysaattoria, jonka sisä- ja ulkoelektrodien säteet ovat R_1 ja R_2 , pituus L ja elektrodien välinen potentiaaliero V . Elektrodien välinen sähkökenttä on

$$E(r) = \frac{V}{r \ln \frac{R_2}{R_1}}, \quad (3.10)$$

missä r on radiaalinen etäisyys sisäkkäisten sylinterien yhteiseltä symmetria-akselilta. Tällöin hiukkasen radiaalinen nopeus liikkuvuusanalysaattorin sähkökentässä on (kun kiihtymisaika on häviävän pieni)

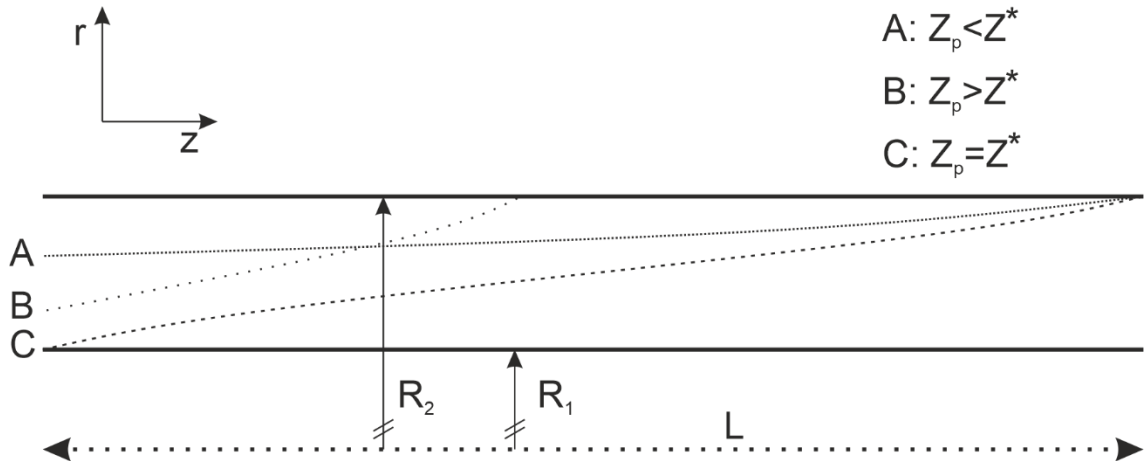
$$u_r = \frac{dr}{dt} = E(r)Z_p = \frac{VZ_p}{r \ln \frac{R_2}{R_1}}. \quad (3.11)$$

Hiukkasen lentorata liikkuvuusanalysaattorissa noudattaa yhtälöä

$$\frac{dz}{dr} = \frac{dz}{dt} \frac{dt}{dr} = \frac{u_z(r)}{u_r}, \quad (3.12)$$

missä z on virtauksen etenemisen suuntainen koordinaatti ja $u_z(r) = \frac{dz}{dt}$ on virtauksen mikä tahansa pyörteetön nopeusprofiili. Esimerkkejä lentoradoista on kuvassa 9.

Oletetaan, että näytteessä on hiukkanen, joka tulee liikkuvuusanalysaattoriin juuri sisemmän sylinterin pinnan vieressä, ja jota sähkökenttä liikuttaa kohti ulompaa sylinteriä. Oletetaan lisäksi, että hiukkanen osuu ulompaan sylinteriin juuri liikkuvuusanalysaattorin lopussa, eli se kulkee z -suunnassa koko matkan L . Merkitään tämän hiukkasen sähköistä liikkuvuutta Z^* . Tätä hiukkasta vastaa kuvan 9 lentorata C.



Kuva 9: Kolme esimerkkiä (A, B ja C) hiukkasen lentoradasta annulaarisessa liikkuvuusanalyssaattorissa. Symmetria-akseli on pituudella L merkitty katkoviiva. Kaikki piirretyt lentoradat ovat keräytyville hiukkasille. Virtaus on vasemmalta oikealle, keräyselectrodi on ulompi eli kuvassa ylempi. Lentoradat ovat hahmotelmia eivätkä vastaa todellisia virtausprofilleja.

Yhtälöiden (3.11) ja (3.12) avulla saadaan

$$L = \int_0^L dz = \int_{R_1}^{R_2} \frac{u_z(r)}{u_r} dr = \frac{\ln \frac{R_2}{R_1}}{VZ^*} \int_{R_1}^{R_2} u_z(r)r dr. \quad (3.13)$$

Toisaalta tilavuusvirtaus liikkuvuusanalyssaattorin läpi on

$$Q = \int_{R_1}^{R_2} u_z(r)2\pi r dr. \quad (3.14)$$

Nyt yhtälöistä (3.13) ja (3.14) saadaan

$$Z^* = \frac{Q \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi VL}. \quad (3.15)$$

Johdossa oletettu keräytyvä hiukkanen oli aluksi mahdollisimman kaukana keräyselectrodista, joten tällä tai suuremmalla liikkuvuudella kaikki hiukkaset kerääntyvät (esimerkiksi kuvan 9 lentorata B). Pienemmällä liikkuvuudella vain osa kerääntyy. Liikkuvuutta Z^* kutsutaan liikkuvuusanalyssaattorin kriittiseksi liikkuvuudeksi tai rajaliikkuvuudeksi.

Tarkastellaan seuraavaksi hiukkasta, jolla on pienempi sähköinen liikkuvuus. Olkoon hiukkasen liikkuvuus Z_p sellainen, että kun sen radiaalinen sijainti on alussa r_0 , se päättyy keräyselectrodille juuri edettyään matkan L z -suunnassa (kuvan 9 lentorata A). Yhtälön (3.13) mukaisesti saadaan matkalle yhtälö

$$L = \frac{\ln \frac{R_2}{R_1}}{VZ_p} \int_{r_0}^{R_2} u_z(r)r dr. \quad (3.16)$$

Tilavuusvirtaus alueella, jolla $r > r_0$, on

$$Q(r_0) = \int_{r_0}^{R_2} u_z(r) 2\pi r dr. \quad (3.17)$$

Yhtälöistä (3.16) ja (3.17) saadaan taas

$$Z_p = \frac{Q(r_0) \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi V L}. \quad (3.18)$$

Liikkuvuudella Z_p kerääntyvät siis ne ja vain ne hiukkaset, jotka olivat aluksi kohdassa $r_0 \leq r \leq R_2$. Jos hiukkaset ovat jakautuneet tasaisesti koko poikkipinta-alalle liikkuvuus-analysaattorin sisään tulossa, on hiukkaspitoisuus sama jokaisessa kohdassa sisään tuloa. Siten sisään tulo pinnan $\{r_0 \leq r \leq R_2 \wedge z = 0\}$ läpäisevän hiukkasvuon $\Phi(r_0)$ ja kokonaihiukkasvuon Φ suhteen on oltava

$$\frac{\Phi(r_0)}{\Phi} = \frac{Q(r_0)}{Q}. \quad (3.19)$$

Yhtälöiden (3.15), (3.18) ja (3.19) mukaan saadaan

$$\frac{\Phi(r_0)}{\Phi} = \frac{Z_p}{Z^*}. \quad (3.20)$$

Tämä on liikkuvuudella Z_p kerääntyvien hiukkasten osuus kaikista hiukkasista. Näin ollen liikkuvuusanalysaattorin keräystehokkuudeksi E_{ma} saadaan

$$E_{ma} = \begin{cases} \frac{Z_p}{Z^*}, & \text{kun } Z_p < Z^* \\ 1, & \text{muulloin.} \end{cases} \quad (3.21)$$

Keräystehokkuus ja rajaliikkuvuus johdettiin edellä annulaariselle liikkuvuusanalysaattoreille. Keräystehokkuus noudattaa yhtälöä (3.21) myös planaarisella ja radiaalisella geometrialla. Niiden rajaliikkuvuudet eivät noudata yhtälöä (3.15), mutta ne saa johdettua vastaavasti kuin edellä. Planaariselle geometrialle rajaliikkuvuudeksi tulee

$$Z_p^* = \frac{Qd}{wLV}, \quad (3.22)$$

missä d on elektrodien välinen etäisyys ja w kanavan leveys. Radiaaliselle geometrialle saadaan

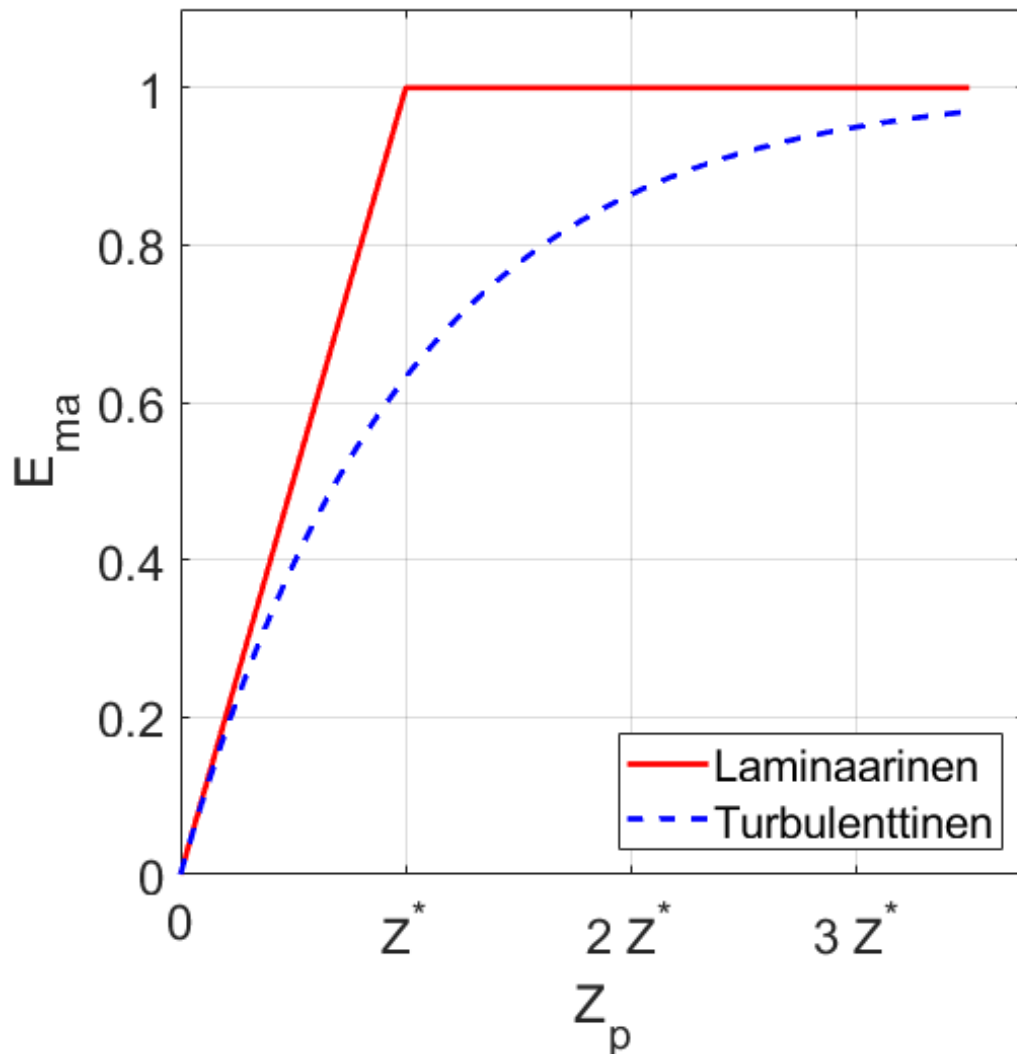
$$Z_r^* = \frac{Qd}{\pi V (R_2^2 - R_1^2)}, \quad (3.23)$$

missä d on jälleen elektrodien välinen etäisyys, R_2 kiekkojen säde ja R_1 toisen kiekon keskellä olevan reiän säde.

Mikäli virtaus liikkuvuusanalysaattorin läpi on turbulентtinen, saadaan keräystehokkuus yhtälöllä (Tammet 1970; Flagan & Seinfeld 1988)

$$E_{ma,turb} = 1 - \exp\left(-\frac{Z_p}{Z^*}\right). \quad (3.24)$$

Kuvassa 10 on yhtälöiden (3.21) ja (3.24) mukaiset keräystehokkuudet sähköisen liikkuvuuden funktiona laminaariselle ja turbulентtiselle virtaukselle. Oletuksena on ei ollenkaan turbulентtinen tai täysin turbulентtinen virtaus koko liikkuvuusanalysaattorin analyttisellä matkalla. Kuvasta näkee hyvin, kuinka voimakkaasti turbulentsi pyöristää keräystehokkuuskäyrän muotoa. Turbulenttisella virtauksella lähestytään täyttä keräystehokkuutta paljon hitaammin.



Kuva 10: Liikkuvuusanalysaattorin keräystehokkuus laminaarisella ja turbulентtisella virtauksella.

3.3.2 Liikkuvuusanalysoijan epäideaalisuudet

Tilavaraus vaikuttaa elektrodien väliseen sähkökenttään ja siten rajaliikkuvuuteen. Yleisesti ottaen sen vaikutus on merkittävää vasta suurilla varaustiheyksillä, eikä siitä tarvitse välittää kuin äärimmäisissä olosuhteissa. Tammet (1970) esittää tilavarauksen tuottamalle virheelle matemaattisesti raskaahkon, joskin edelleen yksinkertaistetun, käsittelyn. Tämän työn puitteissa tilavarauksen vaikutus oletetaan kaikissa tilanteissa merkityksettömäksi.

Sähkökenttä ei ole liikkuvuusanalysoijassa ikinä täysin samanlainen koko analyttisen osan pituudelta. Reunoilla kenttäkuva muuttuu, mikä myös vaikuttaa hiukkasten liikkeeseen. Tämä voidaan korjata sillä, että laskennassa käytetään fyysisten mittojen sijasta jotain efektiivistä mitta. Efektiivisen mitan tarkoituksena on huomioida sähkökentän reunaefekti siten, että rajaliikkuvuus voidaan määrittää ideaalisten yhtälöiden mukaisesti. Vaihtoehtoisesti rajaliikkuvuudelle voidaan määrittää korjauskerroin.

Diffuusio vaikuttaa etenkin pienillä hiukkasilla ja pienillä keräysjännitteillä. Yhtälöiden (3.11) ja (3.12) perusolettamuksena on hiukkasen deterministinen lentorata. Niiden määrittämä lentorata on kuitenkin vain odotusarvo todelliselle lentoradalle, joka on diffuusion vuoksi odotusarvon ympärille levittäytyvä normaalijakauma.

Kutakin jakauman lentorataa vastaa niin kutsuttu ilmeinen sähköinen liikkuvuus. Sillä tarkoitetaan sellaista liikkuvuutta, jolla hiukkanen keräytyisi ilman diffuusiota kuten se keräytyy diffuusion kanssa. Ilmeinen liikkuvuus on siis eräänlainen jakauma, jonka odotusarvo vastaa liikkuvuusmittauksen tulosta.

Jos todellinen sähköinen liikkuvuus on huomattavasti rajaliikkuvuutta suurempi, myös suurin osa normaalisti jakautuneista lentoradoista kerääntyy liikkuvuusanalysoijaan: keräystehokkuus on likimain 1 eli ideaalinen diffuusiosta huolimatta. Pienellä liikkuvuudella ilmeisen liikkuvuuden jakauma on sen aiheuttamien lentoratojen jakauman mukaisesti normaali, ja odotusarvo on likimain sama kuin todellinen liikkuvuus, jolloin keräystehokkuus on myös ideaalinen.

Kun hiukkasen todellinen liikkuvuus on lähellä rajaliikkuvuutta, lentoratojen jakaumasta merkittävä osa kerääntyy ja samoin merkittävä osa ei kerääny. Mitattu keräystehokkuus ei voi kuitenkaan olla suurempi kuin 1, joten lentoratojen normaalijakauma ei enää siirry suoraan ilmeiseen liikkuvuuteen. Ilmeisen liikkuvuuden jakauma vääristyy siten, että normaalijakauman kaikki rajaliikkuvuutta suuremmat ilmeiset liikkuvuudet vastaavat rajaliikkuvuutta. Tämä pienentää ilmeisen liikkuvuuden odotusarvoa eli mittaustulosta. Tämän

vuoksi diffuusion vaikutus näkyy nimenomaan lähellä rajaliikkuvuutta. Keräystehokkuuden muoto pyöristyy rajaliikkuvuuden ympäristössä siten, että todellinen keräystehokkuus on ideaalia pienempää.

Tammet (1970) esittää ilmeiselle sähköiselle liikkuvuudelle suhteellisen keskihajonnan

$$s_z = \sqrt{\mu \frac{2kT}{neV}}, \quad (3.25)$$

missä μ on geometriasta riippuva vakio. Annulaariselle liikkuvuusanalysointorille saadaan arvio

$$\mu \approx \left(\frac{R_2^2 - R_1^2}{2L^2} + \frac{R_2^2 + R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \right) \ln \frac{R_2}{R_1}. \quad (3.26)$$

Diffuusion merkitystä instrumentin toimintaan voi yhtälön (3.25) mukaan hahmottaa kaasun lämpöliikkeen keskimääräisen energian sekä sähkökentän hiukkaseen tekemän työn keskinäisenä suhteena.

Muita mahdollisesti vaikuttavia epäideaalisuuksia ovat hiukcashäviöt näytteen sisään- ja ulostulossa, isoille hiukkasille painovoima sekä instrumentin mahdolliset epäsymmetrisyydet. Painovoiman merkitys tulee esiin vasta hyvin suurilla hiukkasilla, eikä siitä tarvitse tämän työn puitteissa välittää. Instrumentin epäsymmetrisyyksillä viitataan esimerkiksi virheeseen annulaarisen liikkuvuusanalysointorin elektrodien keskityksessä tai planaargeometriassa elektrodien keskinäiseen vinouteen.

3.4 Liikkuvuusanalysointorilla mitattavat suureet

Liikkuvuusanalysointoreihin perustuvia mittalaitteita on erilaisia ja niillä mitataan erilaisia aerosoliin liittyviä suureita. Parhaimmillaan useita liikkuvuusanalysointoreita hyödyntävä tarkasti määritelty laite voi mitata sopivalla hiukkaskokovälillä aerosolin kokojakauman tarkalla resoluutiolla, kuten esimerkiksi TSI:n EEPS. Tässä keskitytään yksinkertaisiin sensorityyppisiin mittalaitteisiin ja niillä mitattaviin suureisiin.

Yleensä suoraan mitattava suure on sähkövirta, minkä lisäksi tunnetaan tilavuusvirtaus ja varaajan toiminta. Näiden perusteella arvioidaan aerosolin ominaisuuksia. Osa arvioista voi olla tarkkoja, kun taas osa perustuu likimääräisiin approksimaatioihin ja on päteviä vain tiettyjen ehtojen täytyessä.

Tarkastellaan aluksi liikkuvuusanalysointoria ja yhtä tiettyä hiukkaskokoa d_p laminaarisella virtauksella. Liikkuvuusanalysointorin keräämä ja siltä mitattava virta on

$$I_{ma} = eQ \sum N_n n E_{ma}(n) \quad (3.27)$$

ja kokonaisvirta noudattaa yhtälöä (2.21). Keräytyksi virtaosuudeksi tulee

$$E_{ma,I} = \frac{\sum N_n n E_{ma}(n)}{\sum N_n n}. \quad (3.28)$$

Jos keräystehokkuus on kaikilla näytteen varausluvuilla alle 1, eli jos $Z_p < Z^*$ kaikilla tarkasteltavilla hiukkasilla, on $E_{ma}(n) = n E_{ma}(1)$ yhtälöiden (3.9) ja (3.21) mukaan. Kun vielä muistetaan yhtälön (2.27) mukainen tehollinen varausluku, saadaan virtaosuudeksi

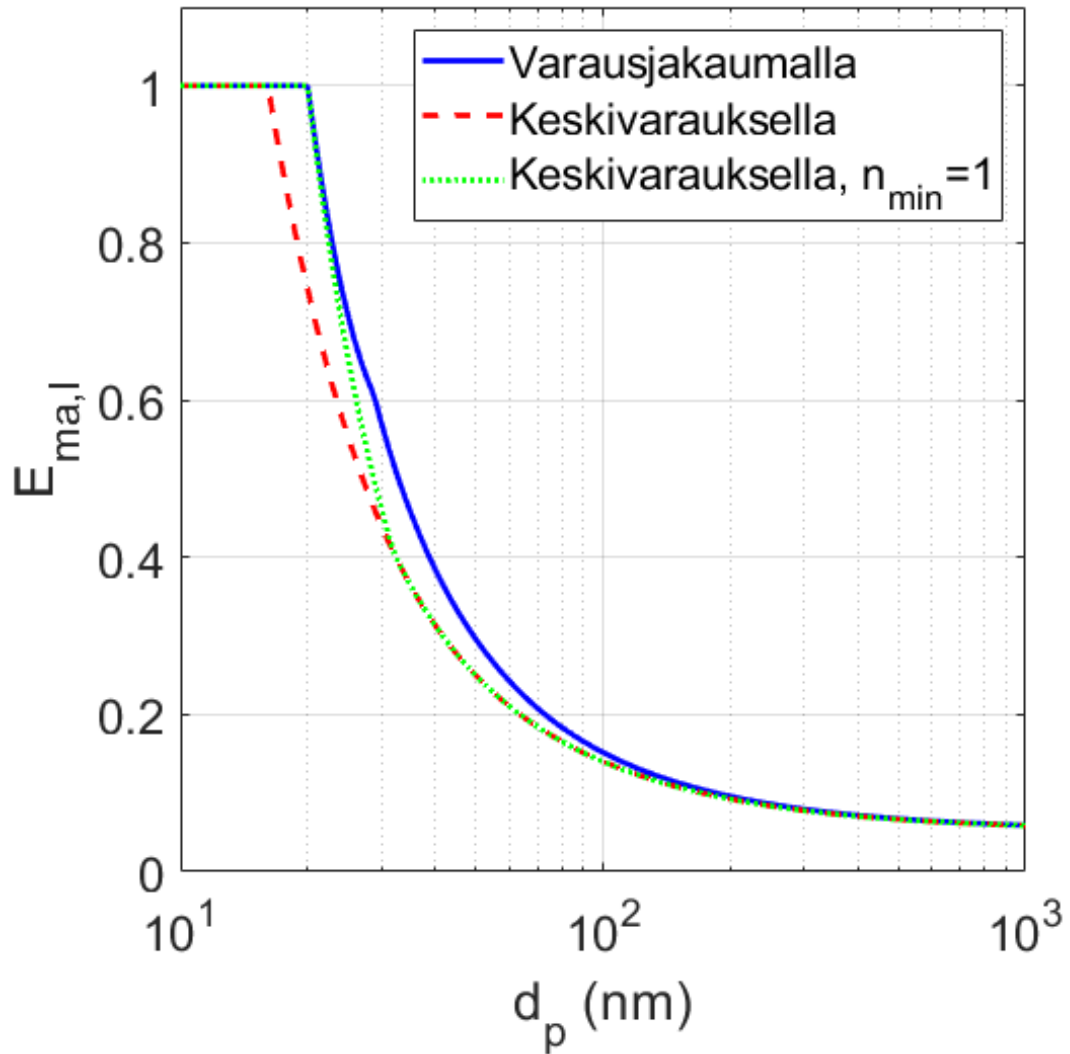
$$E_{ma,I} = \frac{E_{ma}(1) \sum N_n n^2}{\sum N_n n} = \frac{Z_p(1)}{Z^*} \bar{n}_{eff}. \quad (3.29)$$

Jos siis tehollinen varausluku on tiedossa, on virtaosuuden ennustaminen siitä suoraviivaista. Toisaalta liikkuvuusanalysointorin avulla voi mitata tehollisen varausluvun. Huomiona vielä, että jos keskivaraus ja tehollinen varausluku tunnetaan, voi niiden avulla arvioida varausjakaumaa. Erityisesti, jos varausjakauma oletetaan normaali- tai log-normaali-jakaumaksi, niin tarkat keskivaraus ja tehollinen varausluku kahtena riippumattomana parametrina riittävät määrittämään sen tarkasti.

Yhtälö (3.29) pätee vain, kun kyseisellä hiukkaskoolla ei ole varauslukua, jolla liikkuvuus ylittäisi rajaliikkuvuuden. Yhtälö (3.28) pätee joka tapauksessa.

Kuvassa 11 on varatusta aerosolista saatava liikkuvuusanalysointorin virtaosuus hiukkaskoon funktiona. Rajaliikkuvuus vastaa hiukkasta, jolle $d_p = 20$ nm ja $n = 1$. Hiukkasen varaus on laskettu Fuchsin mukaan kuten muun muassa kuvissa 4 ja 5. Mukana on varausjakaumasta yhtälöllä (3.28) laskettu eli tarkka virtaosuus sekä keskivarauksesta kahdella tavalla arvioitu virtaosuus. Keskivarauservioissa jokaisella hiukkasella on niiden keskivaraus, jolloin virtaosuus on suoraan keräystehokkuuden $E_{ma}(\bar{n})$ mukainen. Toinen käyrä seuraa suoraan keskivarausta, toisessa asetetaan ehto $\bar{n} \geq 1$. Virtaosuuden voisi laskea myös tehollisella varausluvulla, mutta sitä ei tässä tarkastella, koska tehollisen varausluvun selvittäminen vaatii joko tiedon varausjakaumasta tai mittauksen liikkuvuusanalysointorilla.

Kun $d_p > 100$ nm, kuvan 11 virtaosuus on likimain sama kaikilla 3 tavalla laskettuna. Pienemmillä hiukkasilla tulee eroa: keskivarauskella laskeminen aliarvioi virtaosuutta. Aliarviointi johtuu siitä, että suurempien varauslukujen hiukkaset sekä kerääntyvät tehokkaammin että kantavat enemmän virtaa hiukkasta kohti. Toisaalta on selvää, että alarajan asettaminen korjaa virhettä, sillä neutraalit hiukkaset eivät kannata virtaa. Yleensä alaraja huomioidaan (esimerkiksi Rostedt et al. 2009), mutta ei aina (Marra et al. 2010). Tässä työssä kaikki keskivarauskella laskeminen huomioidaan alarajan tästä eteen päin.



Kuva 11: Liikkuvuusanalysointin virtaisuus. Keräys on laskettu varausjakaumasta, keskivarauksesta tai keskivarauksesta siten, että sen minimi on 1. Rajaliikkuvuus vastaa hiukasta, jolle $d_p = 20$ nm ja $n = 1$. Varaus laskettu Fuchsin mukaan, $N_i t = 5 \cdot 10^{12}$ s/m³, $m_i = 109$ amu ja $Z_i = 1,4$ cm²/Vs.

Kuvan 11 virtaosuudet ovat hiukkaskoon monotonisesti laskevia funktioita (pois lukien pienten hiukkasten tasanne $E_{ma,l} = 1$). Siten mitatusta virtaosuudesta voi arvioida hiukkaskokoa. Jos esimerkiksi virtaisuus on $E_{ma,l} = 0,4$, kooksi arvioidaan $d_p = 40$ nm (varausjakauma eli tarkka arvio). Toisaalta keskivarauksella lasketun virtaosuuden arvio olisi $d_p = 32$ nm. Käytännöllisissä tapauksissa hiukkasten koko on jakautunut, ja tämä arvio olisi arvio jonkinlaisesta keskikoosta. Toisaalta kun on jokin arvio keskikoosta, voi kokonaisvirran suuruuden perusteella arvioida myös jollain tasolla hiukkasten kokonaispitoisuutta, kun varaajan keskivaraus hiukkaskoon funktiona tunnetaan.

Hiukkaskokoa voi arvioida virtasuhteesta vain rajatulla välillä. Virtaisuus on pienimmillä hiukkasilla vakio ja suurimmilla likimain vakio, joten koon erotuskyky katoaa, jos liian iso

osa hiukkasista kuuluu näihin ääripäihin. Lisäksi sähköinen kohina rajoittaa mittaustarkkuutta, joten 1) kokonaisvirran on oltava riittävän suuri ja 2) liikkuvuusanalysaattorin virtaosuuden on oltava riittävän mutta ei liian suuri. Paras toiminta-alue on jossain kohdan $E_{ma,I} = 0,5$ ympäristössä. Hyvän toiminta-alueen paikkaa ja leveyttä voi säätää rajaliikkuvuuden avulla. Lisäksi siitä saadaan erilainen turbulenttisella virtauksella.

Yhtälöt (2.24) ja (2.25) määrittävät varaajaan pohjautuvan sähköisen mittalaitteen kokonaislukumäärävasteen. Liikkuvuusanalysaattorin ja sitä seuraavan FCAE:n lukumäärävasteet saadaan virtasuhteen ja kokonaisvasteen avulla:

$$R_{N,ma} = R_N E_{ma,I} = P \bar{n} e Q \frac{\sum N_n n E_{ma}(n)}{\sum N_n n} = P e Q \sum N_n n E_{ma}(n), \quad (3.30)$$

ja

$$R_{N,FCAE} = R_N (1 - E_{ma,I}) = P e Q \sum N_n n (1 - E_{ma}(n)). \quad (3.31)$$

Jos $Z_p < Z^*$ kaikilla tarkasteltavilla hiukkasilla, tulee vasteiksi

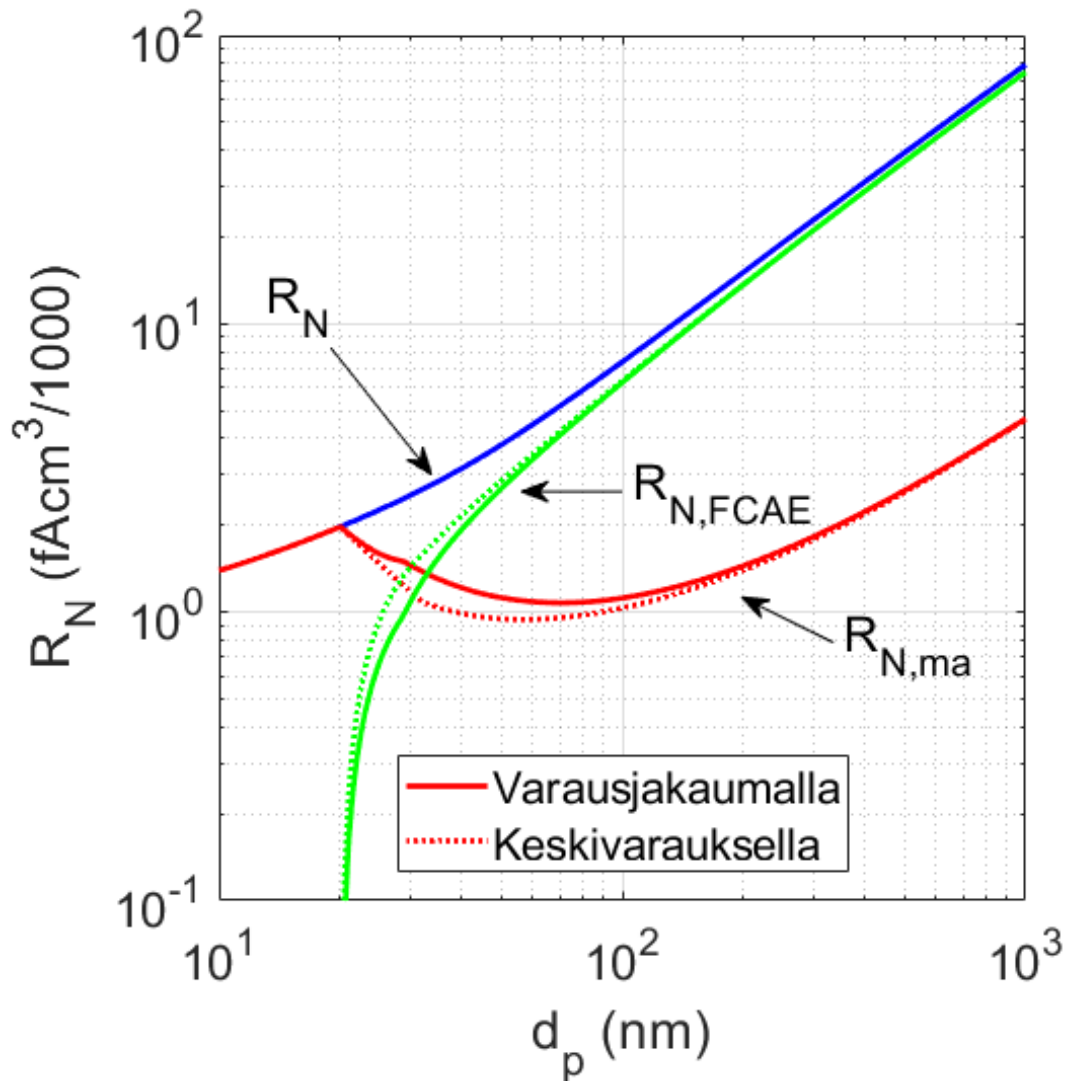
$$R_{N,ma} = P \bar{n} e Q \frac{Z_p(1)}{Z^*} \bar{n}_{eff} \quad (3.32)$$

ja

$$R_{N,FCAE} = P \bar{n} e Q \left(1 - \frac{Z_p(1)}{Z^*} \bar{n}_{eff} \right). \quad (3.33)$$

Kuvassa 12 on varaajasta, liikkuvuusanalysaattorista ja FCAE:sta koostuvan sensorin vasteet yhtälöiden (2.25), (3.30) ja (3.31) mukaisesti. Vasteen taustalla oleva keräystehokkuus on laskettu 1) varausjakaumasta (tarkka), ja 2) keskivarauksesta siten, että varausluvun minimi on 1. Varaajan läpäisyksi oletetaan tässä yksinkertaisuuden vuoksi (mutta täysin epärealistisesti) $P = 1$. Rajaliikkuvuus ja hiukkasten varaus vastaavat aiempia kuvia.

Kuvasta voi todeta, että tällaisella varausjakaumalla keskivarauksen käyttö laskennassa ei aiheuta kovinkaan suurta virhettä vasteen arviointiin. Jos $d_p > 100$ nm, keskivarauksella ja varausjakaumalla laskemalla saa käytännössä samat vasteet. Eroa tulee taas pienillä hiukkasilla. Keskivarauslaskenta aliarvioi liikkuvuusanalysaattorin virtaa, ja suhteellinen ero on enimmillään luokkaa 20 %, mikä ei olisi sensorityyppiselle laitteelle huono. Tässä on taas huomioitava, että tulokset voivat olla erinäköiset jollain muulla rajaliikkuvuudella, muunlaisella varaajalla tai turbulenttisella virtauksella.



Kuva 12: Varaajasta, liikkuvuusanalysointorista ja FCAE:sta koostuvan sensorin lukumäärävaste. Keräys on laskettu varausjakaumasta ja keskivarauksella ($\bar{n} \geq 1$). Rajaliikkuvuus vastaa hiukkasta, jolle $d_p = 20$ nm ja $n = 1$. Varaus laskettu Fuchsin mukaan, $N_i t = 5 \cdot 10^{12}$ s/m³, $m_i = 109$ amu ja $Z_i = 1,4$ cm²/Vs.

Hiukkasten lukumääräpitoisuutta voisi nyt arvioida 2 yksinkertaisella tavalla.

1. Ensin arvioidaan virtasuhteen avulla hiukkaskokoa kuvasta 11. Sitten katsotaan saatua hiukkaskokoa vastaava lukumäärävaste kuvasta 12. Lukumääräpitoisuus voidaan nyt laskea vasteen ja virran perusteella yhtälön (2.24) mukaan. Pitoisuuden saa näin monodispersiiviselle (tai kapealle) kokojakaumalle.
2. Liikkuvuusanalysointorin vastetta voi arvioida vakiona kokovälillä 10 – 300 nm. Sen mukaisen hiukkaskoosta riippumattoman pitoisuusarvion virhe pysyy kohtullisena, kunhan valtaosa virrasta tulee kyseisen kokovälin hiukkasista.

Pitoisuuden voi laskea sensorin virroista polydispersiiviselle kokojakaumalle myös silloin, kun vastetta ei oleteta vakioksi. Tällöin oletetaan kokojakauman muoto – yleensä 1-moodinen log-normaalijakauma, jolle oletetaan sopiva geometrinen keskihajonta (Amanatidis et al. 2016).

Edellä esitetty tapa keskikoon ja lukumääräpitoisuuden arviointiin oli jokseenkin graafinen. Tarkastellaan tätä seuraavaksi matemaattisemmin. Otetaan esimerkiksi Aerasensen NanoTracer ja NanoMonitor. Molemmat pohjautuvat samaan Marra et al. (2010) esittelemään sensoriin (toinen on käsikäyttöinen, toinen seinään kiinnitettävä laite). Sensori koostuu triodityyppisestä koronavaraajasta, planaarisesta liikkuvuusanalysaattorista, FCAE:sta ja ilmaa sensorin läpi imevästä puhaltimesta. Siinä ei mitata virtaa erikseen liikkuvuusanalysaattorilta, vaan pelkältä FCAE:lta. Virralle mitataan kuitenkin erikseen arvot keräysjännitteellä ja ilman keräysjännitettä. Kuvassa 13 on sensorin havainnekuva sekä keräysjännite ja esimerkki mitatusta virrasta ajan funktiona.

Aerasensen sensori mittaa 2 virtaa: I_1 , kun $V = V_1 = 0$ ja I_2 , kun $V = V_2$. I_1 on kokonaisvirta ja I_2 :ssa kokonaisvirrasta puuttuu liikkuvuusanalysaattorin keräämä virta. Jos ei enää rajoituta yhteen ainoaan hiukkaskokoon, saadaan

$$I_1 = \int_{d_p=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} neQN_n(d_p) \frac{dN(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p) \quad (3.34)$$

ja

$$I_2 = \int_{d_p=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} neQN_n(d_p) (1 - E_{ma}(n, d_p)) \frac{dN(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p), \quad (3.35)$$

missä $dN(d_p)/d \ln(d_p)$ on hiukkasten lukumääräkokojakauma.

Keskivaraus hiukkaskoolla d_p on

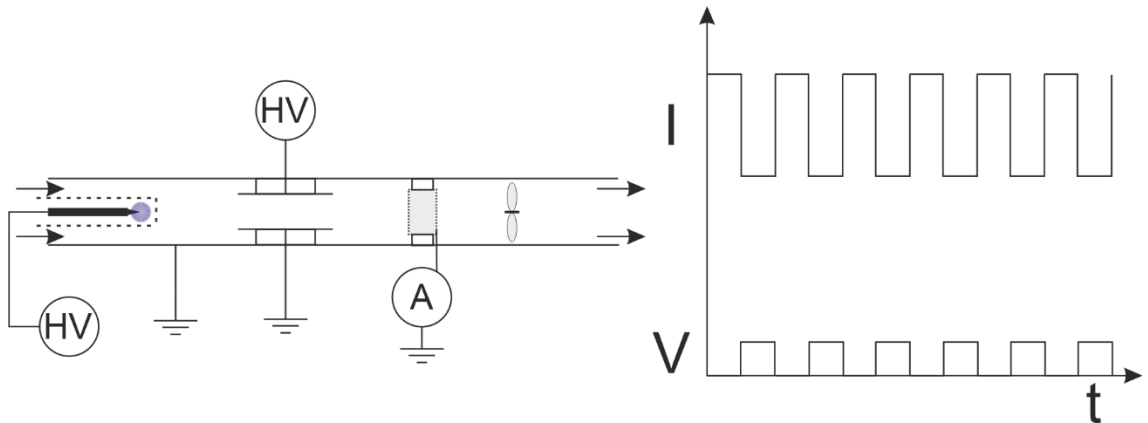
$$\bar{n}(d_p) = \sum_{n=0}^{\infty} nN_n(d_p) \quad (3.36)$$

ja sensorin käyttämälle varaajalle $\bar{n} \propto d_p$ (Marra et al. 2010). Tällöin saadaan

$$I_1 = C_1 \int_{d_p=0}^{\infty} d_p \frac{dN(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p) = C_1 N \bar{d}_p, \quad (3.37)$$

missä C_1 on vakio ja \bar{d}_p hiukkasten keskikoko. Jos keskikoolle on jokin valistunut arvaus \bar{d}_p^* , saadaan yhtälöstä (3.37) hiukkasten lukumääräpitoisuudelle arvio

$$N_{app} = \frac{I_1}{C_1 \bar{d}_p^*}. \quad (3.38)$$



Kuva 13: Aerasensen sensorin havainnekuva sekä keräysjännite ja virta ajan funktiona (Marra et al. 2010, mukailten).

Marra et al. (2010) toteavat, että polttoprosesseihin liittyvien ultrapienien hiukkasten keskipikkoko on ulkoilmassa tyypillisesti 25 – 100 nm. Tällöin arvauksella $\bar{d}_p^* = 50$ nm arvio N_{app} poikkeaisi todellisesta lukumääräpitoisuudesta enintään kertoimella 2.

Kirjoittajat esittävät myös toisen tavan määrittää hiukkaspitoisuuden. Virtojen erotukseksi tulee yhtälöiden (3.9), (3.22), (3.34) ja (3.35) mukaan

$$I_1 - I_2 = \int_{d_p=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} neQN_n(d_p) \frac{neC_c(d_p)wLV}{3\pi\eta d_p Qd} \frac{dN(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p) \\ \propto \int_{d_p=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} n^2 N_n(d_p) \frac{C_c(d_p)}{d_p} \frac{dN(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p). \quad (3.39)$$

Jos varausjakauma on kapea, on keskivarauksen neliö likimain sama kuin neliöllisten varauslukujen keskiarvo, siis

$$\bar{n}^2 = \left(\sum_{n=0}^{\infty} nN_n(d_p) \right)^2 \approx \sum_{n=0}^{\infty} n^2 N_n(d_p) = \overline{n^2}. \quad (3.40)$$

Leveämmällä varausjakaumalla arvion virhe kasvaa. Yhtälöä (3.40) hyödyntämällä yhtälöstä (3.39) saadaan

$$I_1 - I_2 \propto \int_{d_p=0}^{\infty} \bar{n}^2(d_p) \frac{C_c(d_p)}{d_p} \frac{dN(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p). \quad (3.41)$$

Sensorin varaajalle oli $\bar{n} \propto d_p$ ja toisaalta yhtälön (3.6) mukaan voidaan arvioida $C_c(d_p) \propto 1/d_p$, kun d_p on pieni (Marra et al. 2010 mukaan kun $d_p < 100$ nm), joten virtojen erotukselle saadaan

$$I_1 - I_2 \approx C_2 \int_{d_p=0}^{\infty} \frac{d N(d_p)}{d \ln(d_p)} d \ln(d_p) = C_2 N, \quad (3.42)$$

missä C_2 on vakio.

Virtojen erotus on siis suoraan verrannollinen lukumääräpitoisuuteen approksimaatioiden puitteissa. Marra et al. (2010) laskelmien mukaan sensorin mittaaman lukumääräpitoisuuden virhe on enintään $\pm 20\%$, kun valtaosa hiukkasista on kokovälillä 10 – 300 nm.

Yhtälöistä (3.37) ja (3.42) saa myös paremman arvion hiukkasten keskikoolle:

$$\bar{d}_p \approx \frac{C_2}{C_1} \frac{I_1}{I_1 - I_2}. \quad (3.43)$$

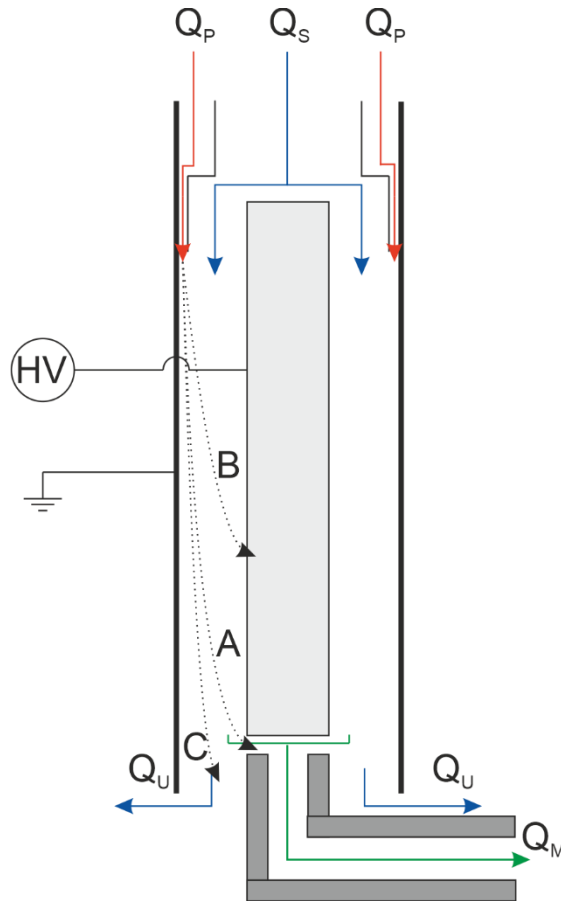
Näin saadun keskikoon perusteella voi myös arvioida pitoisuusarvion hyvyttä. Jos saadaan $\bar{d}_p > 100$ nm, alkaa kokojakauma sisältää enenevässä määrin hiukkasia, joille on $d_p > 300$ nm. Tällöin pitoisuuden arvio alkaa heiketä.

Huomataan, että myös Aerasensen sensorin keskikoon arvio perustuu yhtälön (3.43) mukaan virtasuhteeseen. Tällä arviolla on rajallinen toiminta-alueensa aivan kuten graafisessa tarkastelussa edellä. Myös lukumääräpitoisuus saadaan täysin vastaavasti kuin edellä graafisen arvion vaihtoehdossa 2.

3.5 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite (DMA) on laite, joka luokittelee aerosolihiukkasia niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan. Integraalisessa liikkuvuusanalysointilaite aerosoli tulee sisään tasaisesti jakautuneena ja voi poistua koko virtauksen poikkileikkauksen alueella. DMA:ssa ideana on, että aerosoli tulee sisään hyvin määriteltynä kapeana kaistaleena virtausalan toisella reunalla ja ulostuloon otetaan samoin vain kapea kaistale. Tällöin on olemassa jokin juuri sopiva sähköinen liikkuvuus, jolla hiukkaset pääsevät ulostuloon eli tulevat luokitelluiksi. Liian suuren ja liian pienen liikkuvuuden hiukkaset päätyvät muualle – DMA:n elektrodeille tai siinä käytettävän suojausvirtauksen mukana suodattimelle.

Kuvassa 14 on yksinkertaistettu havainnekuva annulaarisesta DMA:sta. Polydispersiivinen näyte tulee sisään ylhäältä ulkoreunalta virtauksessa Q_P . Ylhäältä keskeltä tulee suojausvirtaus Q_S . Sisemmän (säde R_1) ja ulomman (säde R_2) sylinterin välillä on jännite V . Luokiteltu monodispersiivinen näyte tulee ulos alhaalta keskeltä virtauksessa Q_M ja suojausvirtaus poistuu alhaalta reunalta virtauksessa Q_U .



Kuva 14: DMA:n yksinkertaistettu havainnekuva. Kuvaan on hahmoteltu myös 3:n eri liikkuvuuden mukaiset lentoradat. Hiukkasella A on juuri sopiva liikkuvuus luokitteluun, B:llä liian suuri ja C:llä liian pieni.

Kuvassa on myös lentoradat A, B ja C, jotka vastaavat liikkuvuudeltaan erilaisia hiukkasia. Hiukkasella A on juuri oikea liikkuvuus ja se tulee ulos monodispersiivisessä näytteessä. Hiukkasella B on liian suuri liikkuvuus ja se deponoituu sisäelektrodille. Hiukkasella C on liian pieni liikkuvuus ja se päättyy poistoon. Vastakkaisen varauspolariteetin hiukkaset deponoituvat ulkoelektrodille ja neutraalit hiukkaset päättyvät poistoon.

Virtauksen Q_P keskeltä virtauksen Q_M keskelle päätyvän hiukkasen sähköinen liikkuvuus on DMA:n kriittinen liikkuvuus (Flagan 2011)

$$Z_{DMA}^* = \frac{(Q_S + Q_U) \ln \frac{R_2}{R_1}}{4\pi VL}. \quad (3.44)$$

Mikäli diffuusion vaikutusta ei huomioida, virtaukseen Q_M päätyy hiukkasia liikkuvuusväliä $Z_{DMA}^* - \Delta Z \leq Z_p \leq Z_{DMA}^* + \Delta Z$, missä (Flagan 2011)

$$\Delta Z = Z_{DMA}^* \frac{Q_P + Q_M}{Q_S + Q_U}. \quad (3.45)$$

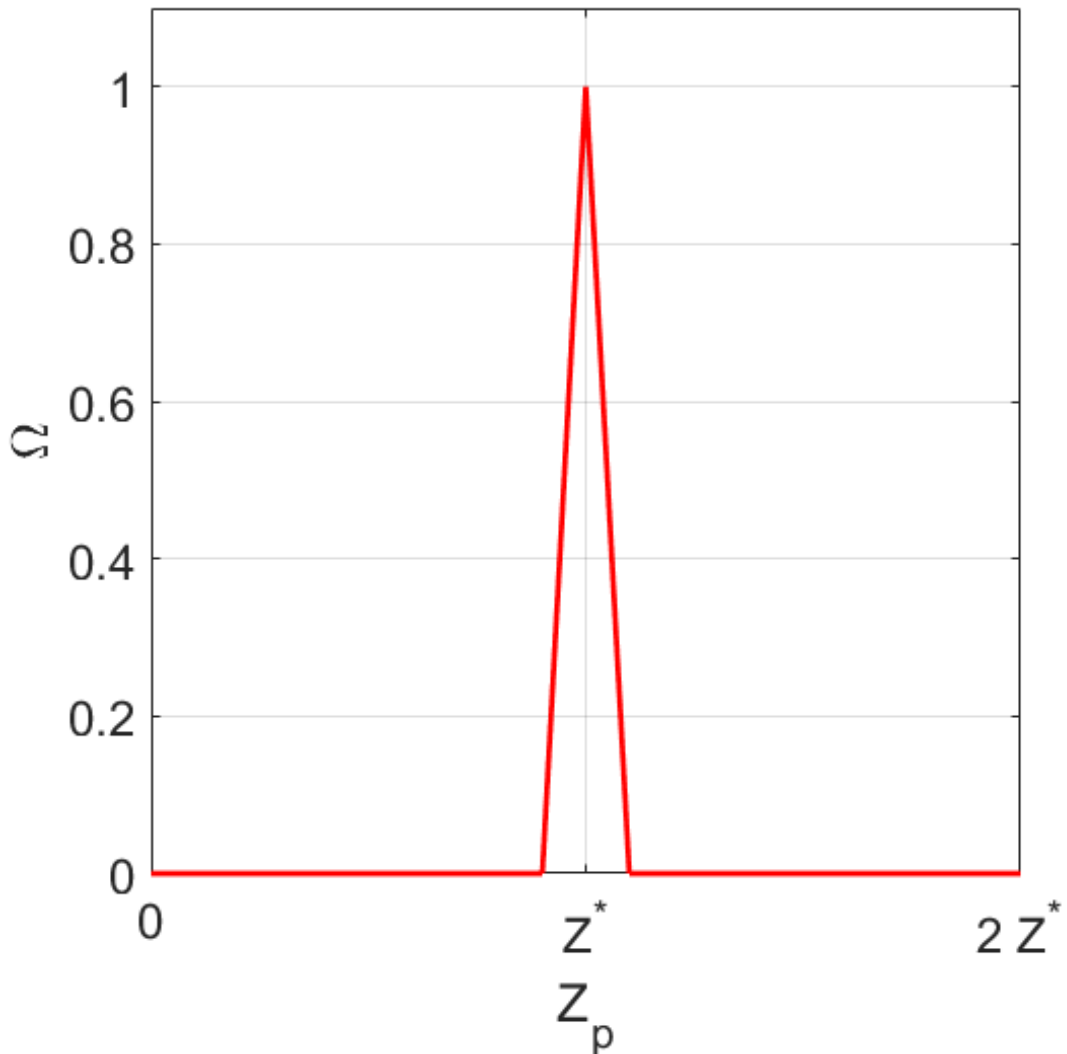
Yleensä virtaukset tasapainotetaan siten, että $Q_P = Q_M$ ja $Q_S = Q_U$. Tällöin saadaan

$$Z_{DMA}^* = \frac{Q_S \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi VL} \quad (3.46)$$

ja

$$\Delta Z = Z_{DMA}^* \frac{Q_P}{Q_S}. \quad (3.47)$$

Hiukkasten todennäköisyyttä tulla luokitelluksi kutsutaan DMA:n siirtofunktioksi Ω . Siirtofunktio on tasapainotetuilla virtauksilla ilman diffuusion vaikutusta kolmiomainen. Se on edellä mainitun liikkuvuusvälin ulkopuolella nolla ja nousee välin reunoilta lineaarisesti arvoon 1 kohdassa $Z_p = Z_{DMA}^*$ (Flagan 2011). Usein puhutaankin DMA:n siirtokolmiosta. Diffuusio pyöristää kolmion muotoa ja sen merkitys kasvaa hiukkaskoon pienetessä. Kuvassa 15 on DMA:n ideaalinen ei-diffusiivinen siirtofunktio.



Kuva 15: DMA:n ideaalinen ei-diffusiivinen siirtofunktio tasapainotetuilla virtauksilla, virtaussuhteella $Q_P/Q_S = 0,1$.

Kuten tiedetään yhtälöstä (3.9), sähköinen liikkuvuus on hiukkaskoon ja varausluvun funktio. Siten DMA:lla voi luokitella hiukkasia niiden koon perusteella, jos varaus tunnetaan. Varusjakauma vaikuttaa tähän, sillä eri kokoisilla hiukkasilla voi olla erisuuruisen varausluvun vuoksi eri liikkuvuudet. Erityisesti, jos kaikilla hiukkasilla on sama varausluku, esimerkiksi $n = 1$, on hiukkaskoon päättely hyvin yksinkertaista yhtälöiden (3.9) ja (3.46) mukaisesti.

DMA:n edellä käytetään yleensä neutraloijaa. Neutraloija on bipolaarinen varaaja, joka saattaa näytteen varauksen ikääntynyttä ilmakehän aerosolia vastaavaan vakiotilaan (steady state). Varaajaa kutsutaan neutraloijaksi, koska tässä vakiotilassa aerosoli on kokonaisuutena neutraali: osa hiukkasista on neutraaleja ja osalla on negatiivinen ja osalla positiivinen sähkövaraus. Varaustilan voi laskea myös bipolaariselle tapaukselle Fuchsin teorialla, joskin useimmiten käytetään Wiedensohlerin (1988, Flagan 2011 mukaan) approksimaatiota. Luokittelussa oletetaan yleisin varausluku $n = 1$, ja mukaan tulevien monivarautuneiden suurempien hiukkasten osuus voidaan laskea.

DMA:lla voi luokitella pienimmillään nanometrien kokoisia hiukkasia tai jopa pieniä ioneja. Yleensä hiukkaskoon ylärajana pidetään noin $1 \mu\text{m}$. Järvinen et al. (2018) esittelivät kuitenkin huomattavan suurikokoisen DMA:n (analyttisen osan pituus $1,7 \text{ m}$), jolla saavutetaan hyvä resoluutio ainakin $5 \mu\text{m}$:iin asti.

Koska DMA:lla voi luokitella hiukkasia koon mukaan tarkasti, se on myös erinomainen instrumentti hiukkasten kokojakaumien mittaamiseen. DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) on laitteisto, joka koostuu DMA:sta, jännitteen ohjauksesta ja hiukkaslaskurista (Fissan et al. 1983, Flagan 2011 mukaan; ten Brink et al. 1983). Hiukkaslaskurina käytetään tyypillisesti yksittäishiukkaslaskentaan kykenevää kondensaatiohiukkaslaskuria, joka esitellään lyhyesti luvussa 4.1.2.

DMPS:ssä jännitettä muutetaan portaittain. Jokaisen muutoksen jälkeen pitoisuuden annetaan tasoittua, minkä jälkeen se mitataan. Tämän jälkeen vaihdetaan taas jännitettä. Pitoisuusmittauksen tarkkuutta voi parantaa mittausaikaa kasvattamalla ja jakauman kokoresoluutiota jänniteportaita lisäämällä. Molemmat toimenpiteet myös lisäävät kokonaisen jakauman mittaamiseen kuluva aikaa. Toisaalta mittausaikaa ei voi pienentää rajattomasti, ja DMPS onkin vasteajaltaan hidas.

Vastaavalla laitteistolla käytetään myös paljon nopeampaa SEMS-tekniikkaa (Scanning Electrical Mobility Spectrometer; TSI:n markkinoimana SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer). Sen toiminta perustuu eksponentiaalisesti jatkuvasti muutettavaan jännitteeseen,

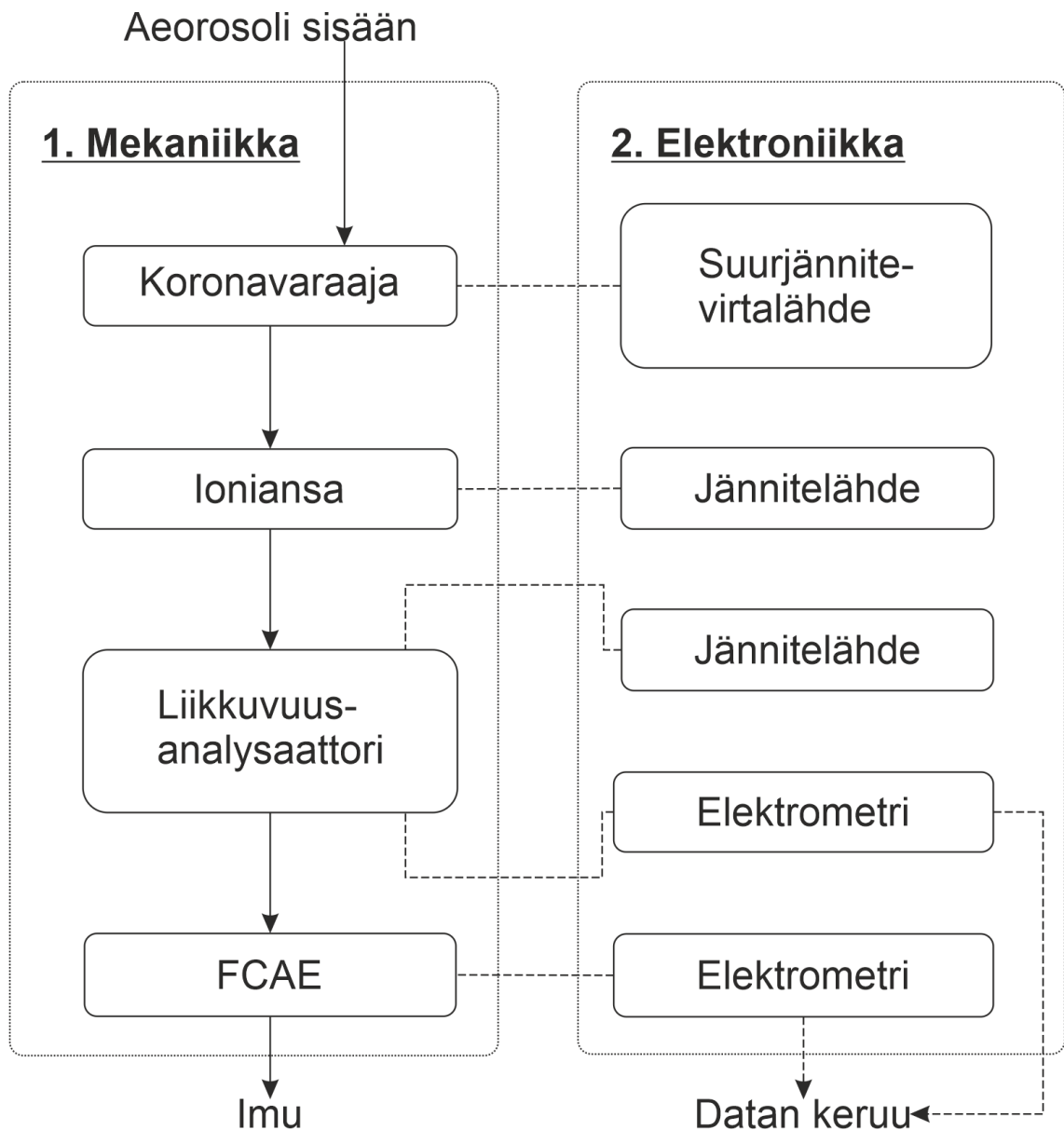
ja koko DMA:n mittausalueen kattava kokojakauman mittaus voidaan suorittaa alle minuutissa (Wang & Flagan 1990). Tämäkin on liian kauan hyvin nopeasti muuttuvalle jakaumalle, mutta on silti huomattava parannus DMPS:n vasteaikaan.

DMA:lla sekä DMPS:llä tai SEMS:llä voi mitata myös varaajan tuottaman varausjakauman. Tällöin DMA:lla tuotetaan ensin monodispersiivinen kokojakauma. Monodispersiivinen näyte varataan varaajalla, minkä jälkeen aerosolin liikkuvuusjakauma mitataan DMPS:llä tai SEMS:llä. Koska kaikki hiukkaset ovat nyt samankokoisia, voidaan mitattu liikkuvuusjakauma muuttua varausjakaumaksi. Tästä lisää luvussa 4.2.2.

DMA on paljon tarkempi laite hiukkaskoon määrittämiseen kuin integraalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto. DMA on kuitenkin huomattavasti yksinkertaista liikkuvuusanalysointilaitteistoa kalliimpi. Toisaalta DMA:n läpäisevä pitoisuus on monissa tilanteissa niin pieni, ettei se sovi kovin hyvin yhteen sähköisen mittauksen kanssa. Sähköinen mittaus sopii taasen muuten hyvin sensorityyppisiin mittalaitteisiin. Näiden syiden vuoksi myös integraaliset liikkuvuusanalysointilaitteistot ovat edelleen tärkeitä. Toisaalta liikkuvuusanalysointilaitteistoja käytetään myös TSI:n EEP:n kaltaisissa mittalaitteissa, jotka mittaavat aerosolin kokojakauman käytännössä kerralla – vasteaika ei rajoita kokovälin skannaamista vaan elektrometrien vasteaika ja näytteen sekoittuminen (Johnson et al. 2004).

4. KOKEELLINEN JÄRJESTELY

Työssä tutkittiin varausjakauman vaikutusta liikkuvuusmittaukseen, kun $\bar{n} \approx 1$. Diodivaraajalle mitattiin P , \bar{n} ja $P\bar{n}$ kokovälillä 10 – 100 nm. Muutamalla hiukkaskoolla mitattiin myös varausjakauma. Liikkuvuusanalysointin rajaliikkuvuus määritettiin 1-varauksisilla hiukkasilla. Lisäksi mitattiin varaajan, liikkuvuusanalysointin ja FCAE:n muodostaman sensorikokonaisuuden (kuva 16) vasteet ja virtaosuudet. Tarkoitukseni oli verrata yksittäisten komponenttien tuloksista laskettua kokonaisuuden toimintaa suoriin mittauksiin sensorikokonaisuutena. Tässä luvussa esitellään käytetyt mittausjärjestelyt. Tulosten laskenta ja virheen määrittäminen selostetaan seuraavassa luvussa



Kuva 16: Mittauksissa käytetty sensorikokonaisuus.

4.1 Mittalaitteita: SCAR ja CPC

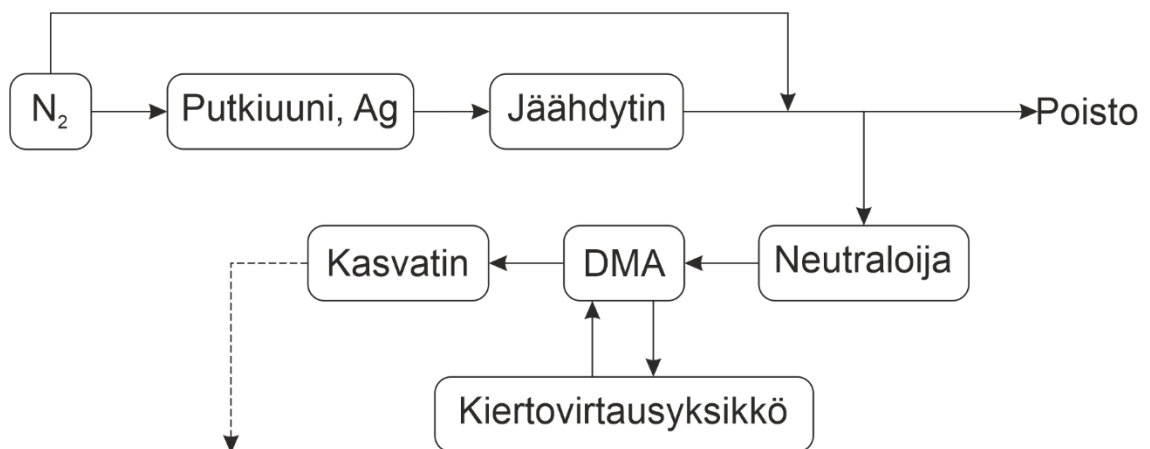
Testiaerosolit tuotettiin SCAR-laitteistolla (Singly charged aerosol reference; Yli-Ojanperä et al. 2010), ja kaikissa kokeissa mitattiin lukumääräpitoisuuksia kondensaatiohiukkaskaslaskurilla (CPC; condensation particle counter). Nämä esitellään seuraavaksi.

SCAR:n perusideana on tuottaa hyvin kapealla jakaumalla halutun kokoisia hiukkasia, joista jokaisella on 1 alkeisvarauksen sähkövaraus (positiivinen tai negatiivinen). SCAR mahdollistaa yhdessä FCAE:n ja tilavuusvirtausmittauksen kanssa SI-jäljitettävän lukumääräpitoisuusreferenssin. CPC taas on hiukkasten lukumääräpitoisuutta mittaava laite, jonka toiminta perustuu hiukkasten kondensaatiokasvuun ja optiseen havaitsemiseen. Kasvattaminen on pienten hiukkasten havaitsemiseksi välttämätöntä, sillä parhaidenkin optisten tekniikoiden alahavaintoraja on noin 100 nm (Cheng 2011).

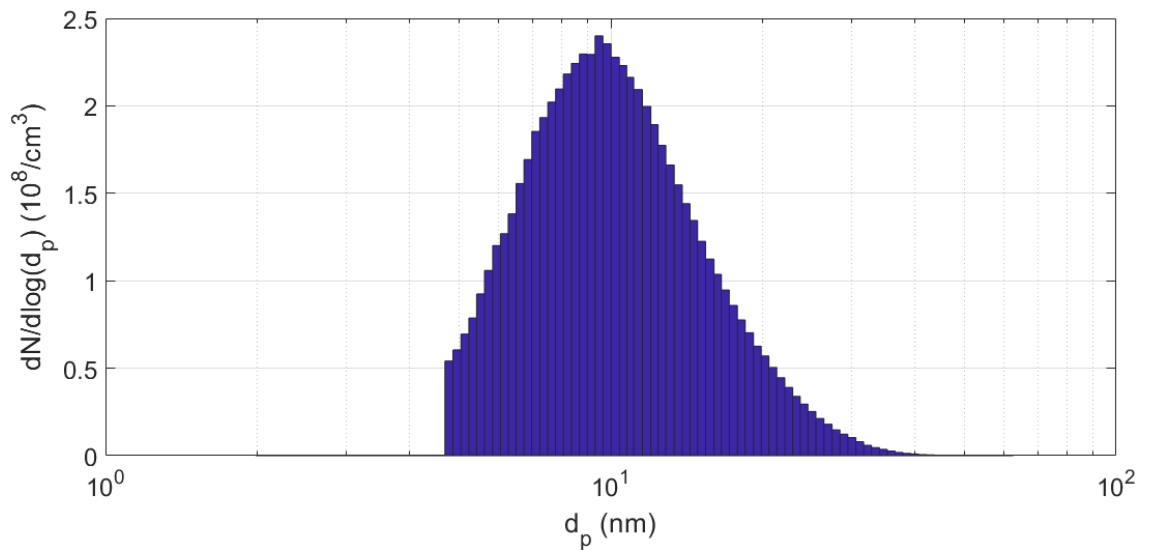
4.1.1 SCAR

SCAR tekee ensin pieniä hiukkasia, luokittelee ne DMA:lla ja sitten kasvattaa ne. Työssä käytetty SCAR (kuva 17) koostui hopealla ladatusta putkiuunista, jäähdyttimestä, neutraloijasta, DMA:sta ja kasvattimesta. Kantajakaasu oli typpeä. DMA:n suojailmavirtaus toteutettiin kiertovirtausyksiköllä, joka on kaasua kierrättävä ja suodattava laite.

Uunista saatiin kuvan 18 mukainen kokojakauma, jonka moodi oli vajaat 10 nm. Näyte neutraloitiin radioaktiivisella neutraloijalla (^{85}Kr) ja luokiteltiin DMA:lla. DMA:n ulostulossa hiukkasten koko oli 10 nm, ja näin monivarautuneiden hiukkasten osuus saatiin häviävän pieneksi: Yli-Ojanperä et al. (2010) mittauksissa vain 0,104 % hiukkasista oli 2-alkeisvarauksisia (primääriaerosolin jakauma oli kuvaa 18 kapeampi, mutta ero ei ole suuri).

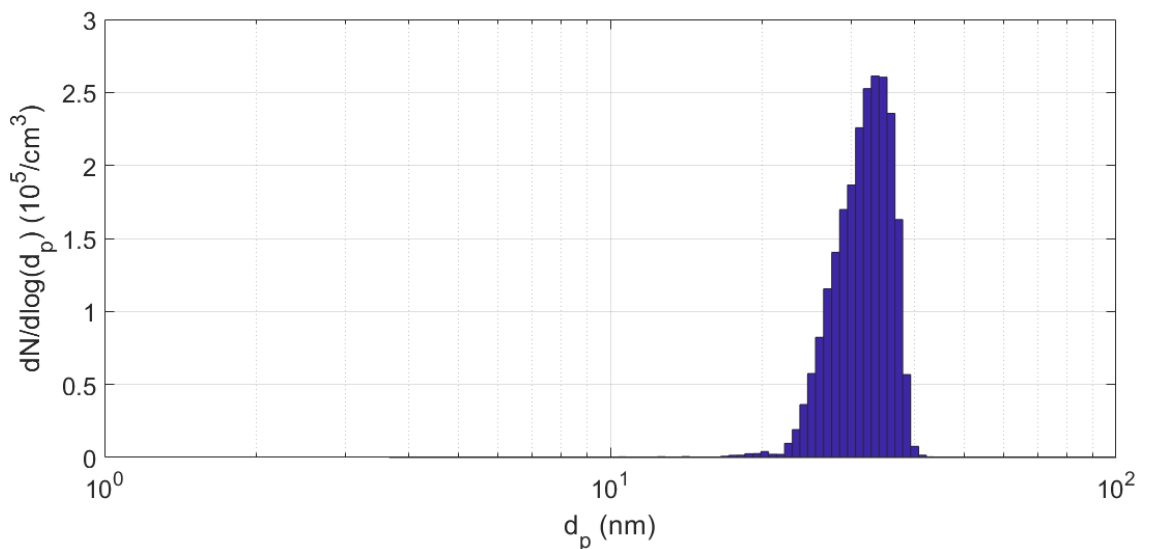


Kuva 17: Mittauksissa käytetty SCAR-laitteisto.



Kuva 18: SCAR:n uunista saatu hopeahiukkasten kokojakauma, mitattu SMPS:llä. Jakauma katkeaa vasemmalla reunalla alahavaintorajalla.

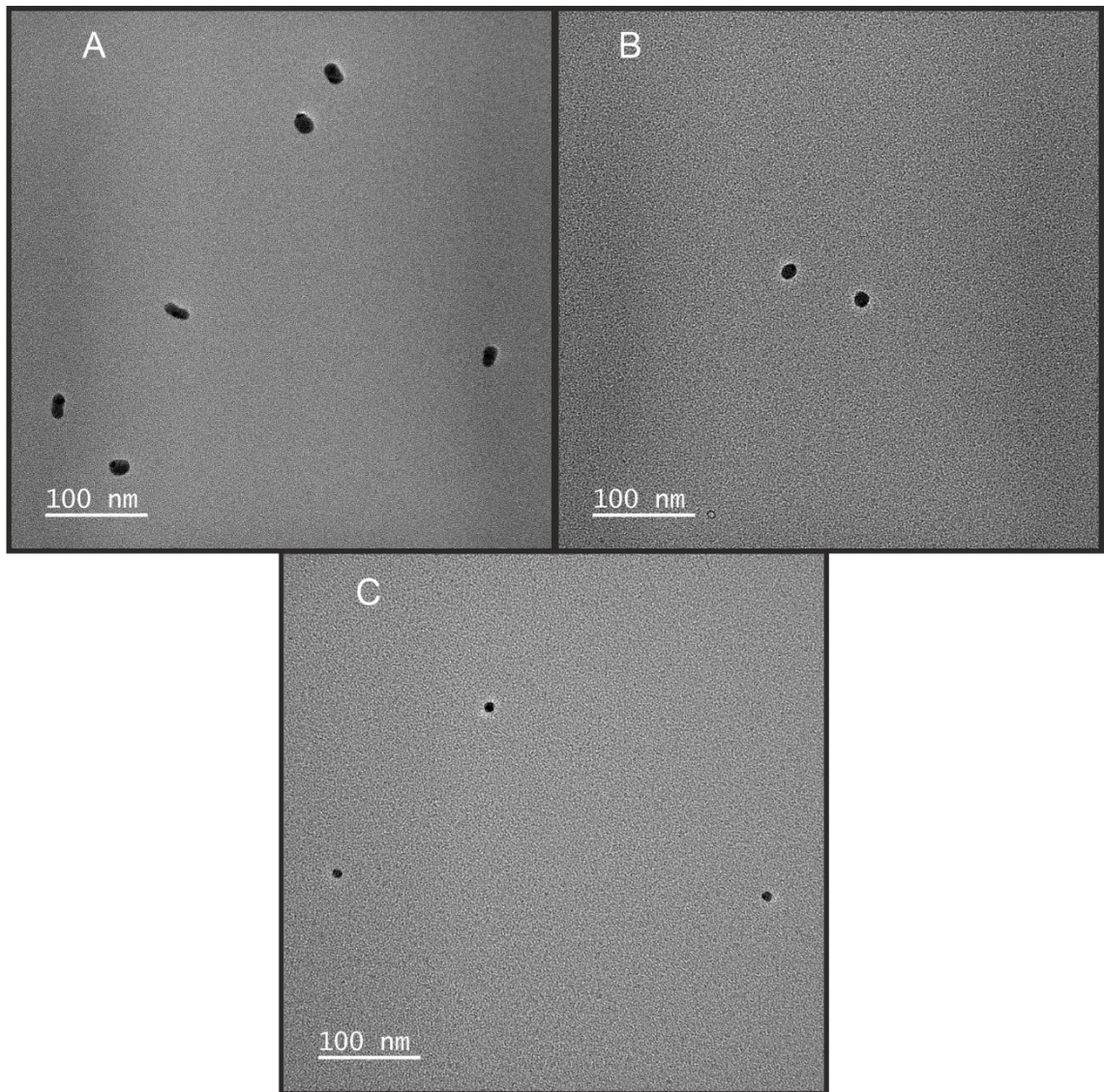
10 nm:n hiukkaset kasvatettiin haluttuun kokoon. Kasvatin koostui putken sisässä olevasta dioktyylisebacaatilla (DOS, CAS-numero 122-62-3) kostutetusta lasikuitusukasta ja putken päällä olevasta lämmittimestä. DOS höyrystyi, ja jäähtyessään sitä tiivistyi hiukkasiin. Kokojakaumaa säädettiin lämpötilalla. SCAR:sta saadut hiukkaset olivat siis hopeaydintä lukuun ottamatta nestemäisiä DOS-hiukkasia. Kuvassa 19 on esimerkki tuotetusta kokojakaumasta: se oli 1-huippuinen ja kapea, ja siitä saatiin toisella DMA:lla liki monodispersiivinen aerosoli. SCAR:n ansiosta testiaerosolissa ei ollut mukana suurempia monivarautuneita hiukkasia. Pienimmät hiukkaskoot ($d_p < 13$ nm) säädettiin suoraan SCAR:n DMA:lla ja kasvatin pidettiin kylmänä.



Kuva 19: SMPS:llä mitattu SCAR:n tuottama kokojakauma kasvattimen ulostulossa, $d_p \approx 33$ nm.

Nestemäiset hiukkaset ovat pyöreitä, mutta pienimmät hiukkaset olivat kiinteää hopeaa. Muoto vaikuttaa varautumiseen, joten niiden pyöreys varmistettiin läpivalaisuelektronimikroskoopilla (TEM; transmission electron microscope). Hiukkasista otettiin näytteitä 3 koolla: 17, 14 ja 10 nm. Kuvassa 20 on esimerkit lukuisista tuotetuista kuvista kaikilla 3 koolla. Kuten kuvastakin näkyy, suurimpia hiukkasia ei voi pitää pyöreinä, vaan ne näyttävät kahden pienemmän hiukkasen muodostamilta agglomeraateilta. Pienemmät hiukkaset näyttivät pääasiassa pyöreiltä, kuten esimerkkikuvassakin. Keskimmaisella koolla mukana oli harvoja hieman pitkulaisia hiukkasia, mutta suurin osa oli pyöreitä.

Varsinaisissa mittauksissa suurimmat hopeahiukkaset olivat kooltaan alle 13 nm ja isomilla hiukkasilla käytetty hopeaydin oli 10 nm. Voidaan siis todeta, että kaikki mittauksissa käytetyt hiukkaset olivat pyöreitä.



Kuva 20: Hopeahiukkasia läpivalaisuelektronimikroskoopissa. A) $d_p = 17$ nm, B) $d_p = 14$ nm, C) $d_p = 10$ nm. Kuvat on tuotettu Tampereen mikroskopiakeskuksessa (Tampere Microscopy Center).

4.1.2 Kondensaatiohiukkaslaskuri CPC

CPC kasvattaa hiukkaset ensin kondensaatiolla suuremmiksi, ja havaitsee ne sitten optisesti. Kasvatus- eli työaine voi olla esimerkiksi butanolia. Kasvattimen jälkeistä havaintoaluetta valaistaan laserilla ja hiukkasten sirottamaa valoa mitataan valodetektorilla. Kukin hiukkanen tuottaa detektorille sähköisen pulssin, ja laitteen elektroniikka laskee pulssien lukumäärän A tietyssä ajassa t . Kun tähän yhdistetään näytteen tunnettu tilavuusvirtaus Q , saadaan hiukkasten lukumääräpitoisuus

$$N_{CPC} = \frac{A}{Qt}. \quad (4.1)$$

Jos havaintotilavuudessa on useampi hiukkanen kerralla, eri hiukkasten tuottamat pulssit voivat ”sulautua yhteen” laskurilla, eikä pulssien lukumäärä enää vastaa hiukkasten lukumäärää. Suurilla pitoisuuksilla yksittäisten hiukkasten laskemisen virhe siis kasvaa, mutta silloin pitoisuus voidaan määrittää aerosolin kokonaisuutena aiheuttamasta valon intensiteetin vaimenemisesta. Tämän työn mittauksissa CPC toimi koko ajan yksittäishiukkaslaskurina, jolloin pitoisuuden tarkkuus on hyvä.

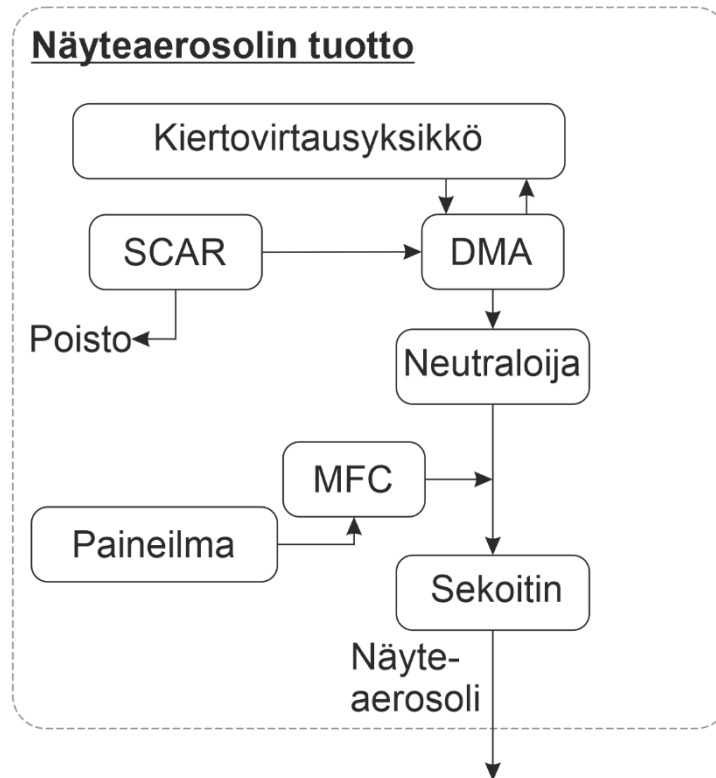
4.2 Varaajan karakterisointi

Varaajaa ja ioniansaa käsiteltiin yhtenä kokonaisuutena, eli kaikki mittaukset tehtiin niille yhdessä. Kun tässä tai tulevissa luvuissa puhutaan varaajasta, niin ioniansan ajatellaan sisältyvän siihen. Ioniansalle haettiin sopiva jännite siten, että kaikki ionit juuri ja juuri keräytyivät, ja sen jälkeen jännitettä nostettiin vielä reilut 50 % helppoon tasalukuun.

Varaajalle määritettiin mittauksin A) läpäisy P , keskimääräinen varausluku \bar{n} ja näiden tulo $P\bar{n}$ hiukkaskoon funktiona sekä B) varausjakauma muutamalla eri hiukkaskoolla. P on tässä kaikkien hiukkasten läpäisy varaajan ollessa päällä, eli se sisältää myös varautumattomat hiukkaset. Samoin \bar{n} on kaikkien hiukkasten keskivaraus, eli sekin sisältää varautumattomat hiukkaset. Ne voisi määrittellä myös varattujen hiukkasten läpäisyä ja varattujen hiukkasten keskivarauksena – tulo $P\bar{n}$ on molemmilla tavoilla sama.

Molemmissa mittauksissa A) ja B) käytettiin samaa kuvan 21 mukaista näyteaerosolin tuottoa. Muuten mittaukset olivat erilaiset ja esitellään omissa alaluvuissaan.

SCAR:lla ja DMA:lla tuotettiin monodispersiivinen näyteaerosoli, jota laimennettiin pienellä määrällä ilmaa. Näin varaajan ionikoostumus vastasi paremmin todellista mittausta ilmakehästä – kuivakin paineilma sisältää varmasti hieman vesihöyryä, jolloin koronapurkaus voi tuottaa hydratoituneita protoneja. Tämä haluttiin varmistaa, sillä niitä pidetään ilmassa toimivien diffuusiovaraajien yleisimpinä positiivisina ioneina (Pui 1976).

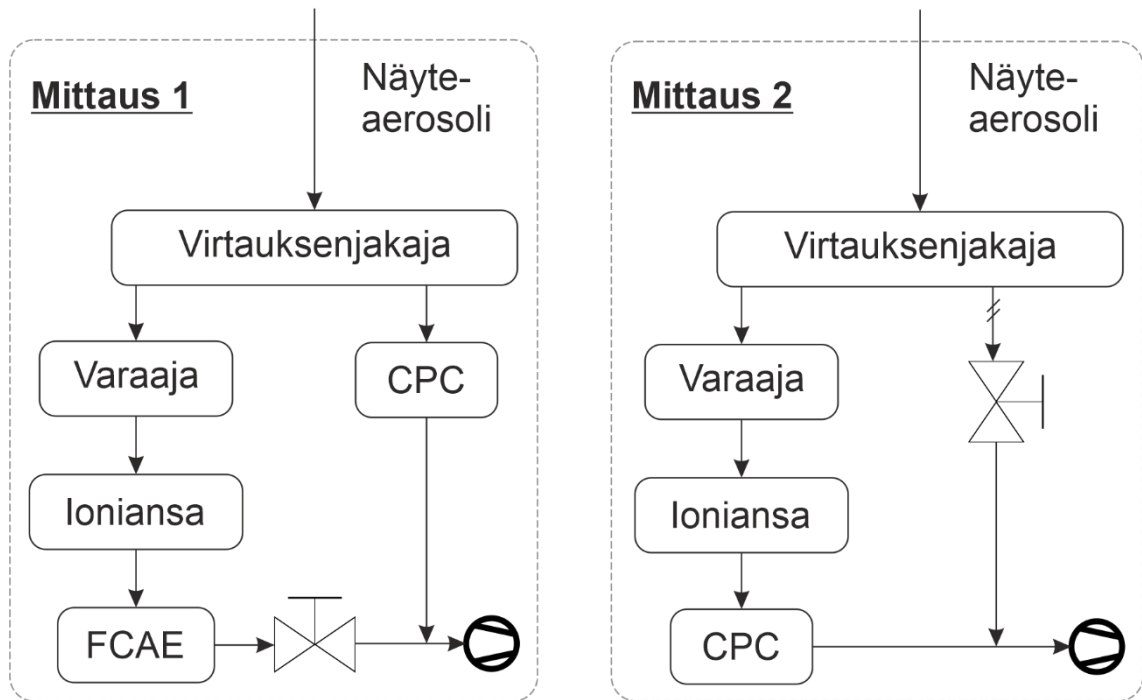


Kuva 21: Näyteaerosolin tuotto varaajan karakterisoinnissa.

Kuvan MFC on massavirtasäädin (mass flow controller), ja sillä säädettiin ilmalaimenuksen virtausta. Neutraloijana oli radioaktiivinen lähde (^{241}Am). Sen käyttäminen ei olisi ollut välttämätöntä, mutta näin näyte vastasi paremmin ilmakehästä mitattavaa ikääntyntä aerosolia. Vaihtoehtona olisi ollut käyttää 1-varauksisia hiukkasia, ja niillä mittaamalla olisi saatu hieman erilaiset tulokset varauksen polariteetista riippuen (Qi et al. 2009). Sekoittimella varmistettiin, että hiukkaset jakautuivat tasaisesti näytteeseen.

4.2.1 Varaajan karakterisointi: P , \bar{n} ja $P\bar{n}$

Varaajan P , \bar{n} ja $P\bar{n}$ mitattiin kuvan 22 laitteistolla. Mittaukset 1 ja 2 suoritettiin jokaisella hiukkaskoolla peräkkäin: mittausten välillä vaihdettiin napin painalluksella pneumaattisesti ohjatulla kahden kolmitiehanan muodostamalla systeemillä. Näin virtauksenjakajan toisessa haarassa oli aina varaaja ja sen 1) perässä FCAE ja rinnalla CPC tai 2) perässä CPC. Lukumääräpitoisuus mitattiin varaajan molemmilta puolilta samalla CPC:llä vain pienellä ajallisella erolla. Oletuksena oli, ettei näyteaerosolin pitoisuus muuttunut mittausten välillä. Toinen vaihtoehto olisi ollut käyttää kahta CPC:tä, jolloin mittaus olisi ollut samanaikainen, mutta CPC-laitteiden välinen ero olisi kasvattanut virhettä. Hiukkasten kantama varaus mitattuun FCAE:lla, ja sen perässä olevalla neulaventtiilillä säädettiin tilavuusvirtaus tarkasti samaksi CPC:n kanssa (noin 1 lpm), jolloin virtaus oli mittauksesta (1 tai 2) riippumatta vakio sekä varaajan että näytteen tuoton läpi.



Kuva 22: Varaajan karakterisoinnissa käytetty mittausjärjestely.

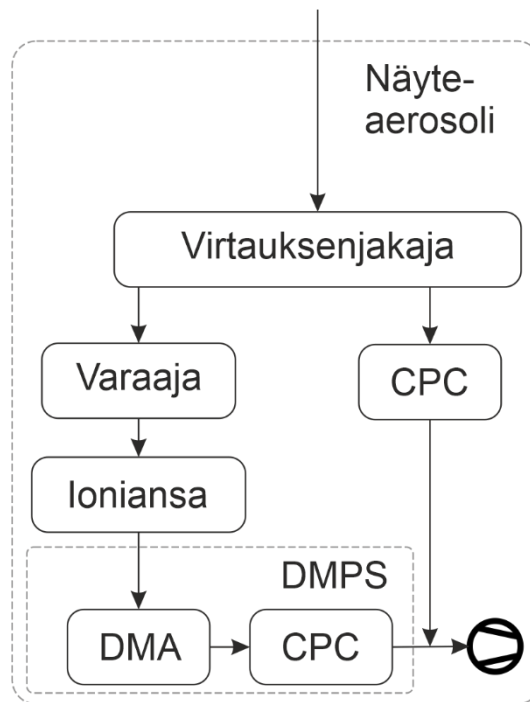
Mitattavat suureet olivat varaajan sisääntulon lukumääräpitoisuus N_{in} , ulostulon lukumääräpitoisuus N_{out} ja FCAE:n mittaama virta I_{FCAE} . Jokaisen mittapisteen yhteydessä tarkistettiin FCAE:n virta ilman hiukkasia nollakorjausta varten.

4.2.2 Varaajan karakterisointi: varausjakaumat

Varausjakaumat mitattiin DMPS:llä 3 hiukkaskoolla kuvan 23 laitteistolla. Varaajan rinnalla olevaa CPC:tä käytettiin vain pitoisuuden seuraamiseen ja kokojakauman huipun hakemiseen. Varausjakauma mitattiin DMA:n ja toisen CPC:n muodostamalla DMPS:llä.

Kullakin hiukkaskoolla haettiin ensin 1-varauksisten hiukkasten huippua vastaava jännite DMPS:lle. Tästä saatiin jännitteet myös muille varausluvuille tarkemmin kuin hiukkaskoosta laskemalla. Eri varauslukujen suhteelliset osuudet selvitettiin mittaamalla pitoisuudet niitä vastaavien liikkuvuuksien kohdalta. Varautumattomien hiukkasten osuutta arvioitiin kokonaispitoisuutta (DMA:n ohitus) ja DMPS:n mittaaman jakauman pitoisuutta vertaamalla. Jakaumasta laskettua pitoisuutta korjattiin DMA:n 1-varauksisten hiukkasten mitatulla läpäisyllä.

Parhaimmillaan eri varausluvut erottuvat toisistaan täysin, eli pitoisuus menee vierekkäisten varauslukujen liikkuvuuksien välissä ainakin lähes nolnaan. Tällöin varauslukujen suhteelliset osuudet voi laskea suoraan saatujen pitoisuuksien mukaisina. Tästä tulee jonkin verran virhettä, sillä näyteaerosoli ei ole koskaan täydellisen monodispersiivinen, mutta virhettä voi pitää hyvin pienenä silloin, kun varausluvut erottuvat toisistaan hyvin.

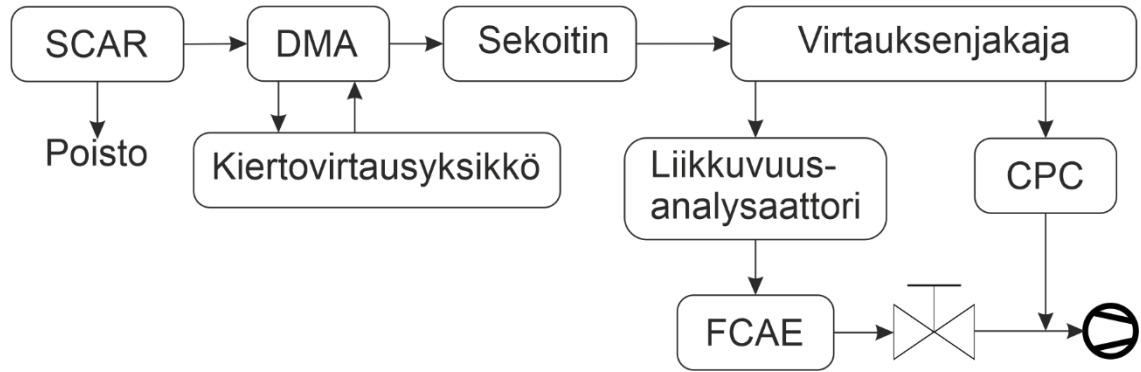


Kuva 23: Varausjakaumien mittauksessa käytetty mittausjärjestely.

Jos peräkkäiset varausluvut eivät erotu kunnolla, suoran laskennan virhe kasvaa. Se ei välttämättä haittaa, mutta tarkemmat tulokset vaativat monimutkaisemman laskentarutiinin. Laskenta alkaa varaajan sisäänmenon kokojakaumasta. Kun sen olettaa saavan jonkin varausjakauman varaajassa, voi DMPS:n DMA:n vasteen laskea sen siirtofunktiosta. Todellinen varausjakauma saadaan algoritmilla, joka minimoi lasketun ja mitatun vasteen välisen eron (Biskos et al. 2005). Jos varaukset ovat toisaalta riittävän suuria, varauslukua voi pitää jokseenkin jatkuvana suureena, jolloin mitatut pitoisuudet ovat suoraan verrannollisia varausjakauman tiheysfunktioon $dN_{out}/d \log n$ (Heikkilä et al. 2020 supplementary information), mikä yksinkertaistaa jakauman määrittämistä.

4.3 Liikkuvuusanalysointin karakterisointi

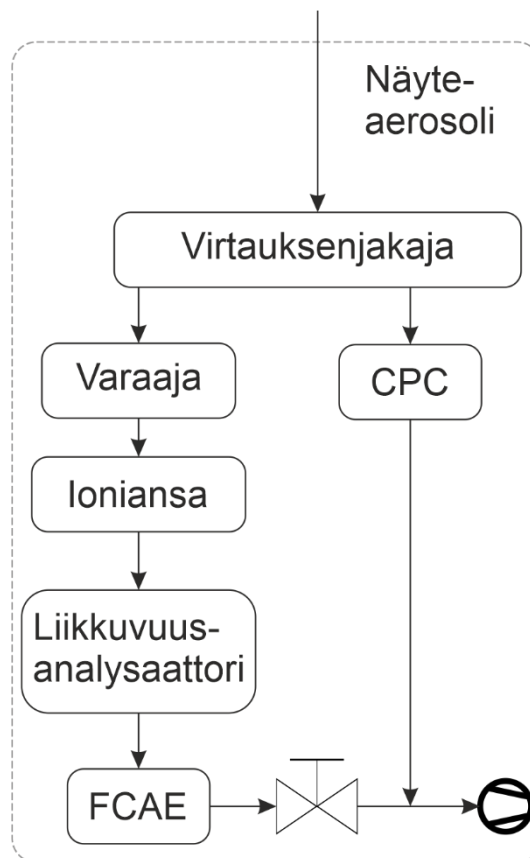
Käytetty liikkuvuusanalysointin oli annulaarinen, ja sille määritettiin kokeellisesti rajaliikkuvuus samoilla tilavuusvirtauksella ja keräysjännitteellä kuin varaaja- ja sensorimittauksissa. Kuten kuvasta 24 nähdään, näytteen tuotto oli muuten samanlainen kuin varaajan karakterisoinnissa, mutta siitä jätettiin SCAR:n jälkeinen neutraloija ja ilmalaimennus pois. Liikkuvuusanalysointin rinnalla oltua CPC:tä käytettiin vain pitoisuuden tarkkailuun ja näyteaerosolin pitoisuushuipun hakemiseen. Mitattavat suureet olivat liikkuvuusanalysointin ja FCAE:n virrat I_{ma} ja I_{FCAE} . Jokaisen mittapisteen yhteydessä mitattiin virrat myös ilman hiukkasia nollakorjausta varten.



Kuva 24: Mittausjärjestely liikkuvuusanalysoijan kalibroinnissa.

4.4 Sensorikokonaisuuden vaste

Kuvan 16 sensorikokonaisuudelle mitattiin vaste hiukkaskoon funktiona kuvan 25 mukaisin koejärjestelyin. Näyteaerosolin tuotto oli kuten varaajamittauksissakin eli kuvassa 21. Varaajan ja liikkuvuusanalysoijan toimintaparametrit olivat samat kuin edellä yksittäisinä komponentteina. Mitattavat suureet olivat sisäänmenon pitoisuus N_{in} sekä liikkuvuusanalysoijan ja FCAE:n virrat I_{ma} ja I_{FCAE} . Virrat mitattiin jokaisen mittapisteen yhteydessä myös ilman hiukkasia nollakorjausta varten.



Kuva 25: Mittausjärjestely sensorikokonaisuuden vastemittauksessa.

5. MITTAUSTULOKSET

Tässä luvussa esitetään mittaustulokset, niiden laskenta ja mittausepävarmuus. Kuvan 16 sensorikokonaisuuden toiminnassa verrataan 1) kokonaisuuden mittaustuloksia ja 2) komponenttien mittauksista laskettua kokonaisuuden toimintaa. Laskentaa tehdään keskivarauksesta ja varausjakaumasta lähtien, ja tässä tarkastellaan erityisesti sitä, pieneekö laskennan virhe merkittävästi varausjakauma huomioimalla.

Useimmat mittaustulokset pohjautuvat sähkövirran tai hiukkaspitoisuuden mittaamiseen tai DMA:n luokitteluun hiukkaskokoon. Lisäksi on mitattu letkujen pituuksia ja tilavuusvirtauksia. DMA:n luokittelumalle hiukkaskoolle mittausepävarmuutena pidetään siirtokäyrän puolikorkeuden leveyttä. Siinä ei siis huomioida epävarmuuksia DMA:n virtauksissa, jännitteessä tai valmistajan ilmoittamissa efektiivisissä mitoissa – näiden merkitystä voi pitää pienenä siirtokäyrän puolikorkeuden leveyteen verrattuna, etenkin kun huomioidaan, että hiukkasten kokojakauma on hyvin kapea jo DMA:n sisäänmenossa kuvan 19 mittauksesta saadun geometrisen keskihajonnan (1,14) perusteella. Huomiona vielä kuitenkin, että esimerkiksi DMA:n suojailmavirtauksen kierrolle lasketaan arvo saatavilla olevien kalibroitietojen mukaisesti, ja vasta näin saatua virtausta pidetään tarkkana.

Sähkövirrat ja hiukkaspitoisuudet on mitattu 1 Hz:n näytteenottotaajuudella ja mittausajat ovat vähintään 30 s. Mittaustulos on saatu keskiarvo ja mittausepävarmuus vastaa keskihajontaa. Laitteiden sisäiset epätarkkuudet voidaan olettaa tilastollisen virheen rinnalla merkityksettömän pieniksi, joskin niidenkin mittaustulosta korjataan tunnettujen kalibroitietojen perusteella.

Tilavuusvirtauksille mittaustuloksena pidetään usean mittauksen otoskeskiarvoa \bar{x} ja tilastollisena virheenä keskiarvon keskivirhettä

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}}, \quad (5.1)$$

missä s on otoskeskihajonta ja N otoksen koko. Mittausepävarmuus lasketaan virheen kasautumislailalla tilastollisesta virheestä ja mittarin valmistajan ilmoittamasta mittausepävarmuudesta – joskin osoittautui, että tilastollinen virhe jäi virtauksessa merkityksettömän pieneksi. Letkujen pituuksien epävarmuus arvioidaan mittaajan arvioiman lukematarkkuuden perusteella. Keskiarvon keskivirhettä hyödynnetään myös liikkuvuusanalysointin karakterisoinnissa rajaliikkuvuuden epävarmuuden määrittämisessä.

Suorista mittaustuloksista x_i lasketuille muille suureille $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ saadaan virhe virheen kasautumislailalla. Virheeksi tulee

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (5.2)$$

missä Δx_i ovat suorien mittaustulosten x_i virheet. Muuttujat oletetaan toisistaan riippumattomiksi. Vastaavasti saadaan mittausepävarmuus suorien mittausten hajonnoista ja mittausepävarmuuksista.

Todellisuudessa pitoisuudet laitteen sisään- ja ulostuloissa riippuvat toisistaan. Ne kuitenkin mitataan eriaikaisesti, joten mittaustulokset ovat riippumattomat. Samoin pitoisuudet ja mitattavat sähkövirrat riippuvat toisistaan, ja osa pitoisuuksista ja virroista mitataan samaan aikaan. Mittaukset on kuitenkin suoritettu siten, että pitoisuus ja virta on saanut tasoittua säätöjen jälkeen, ja työssä käytetty SCAR tuottaa hyvin tasaisen hiukkaspitoisuuden. Tämän vuoksi suurin osa mittausepävarmuudesta on satunnaisvirhettä lähes tasaisena pysyvän keskiarvon ympärillä, eikä muuttujien riippumattomuusoletuksen arvioida vaikuttavan mittausepävarmuuteen.

Muissa kuin varausjakauman mittaamisessa suoria mittauksia korjataan diffuusiohäviöiden ja CPC:n havaintotehokkuuden osalta. Lisäksi kaikissa mittauksissa on mitattu myös nollaa. CPC:n osalta nollamittaus on tarkistus siitä, että pitoisuus todella menee nollaan. Nollissa mitattua virtaa käytetään varsinaisen mittauksen virran korjaamiseen (mittaustuloksesta vähennetään nollavirta). Varausjakaumaa mitatessa diffuusioikorjaukset eivät ole tarpeen, sillä tarkoituksena on vain selvittää kunkin varausluvun suhteellinen osuus.

CPC:n havaintotehokkuus hiukkaskoon funktiona saatiin laiteyksilön kalibrointitodistuksesta. Pitoisuuksissa ja virroissa huomioitiin diffuusiohäviöt letkuissa ja putkissa virtauksenjakajan ja kaikkien instrumenttien ja mittalaitteiden välillä (paitsi varausjakaumaa mitatessa, missä sillä ei ole merkitystä). Gormley & Kennedy (1949, Brockmann 2011 mukaan) esittivät analyyttisen ratkaisun suoran pyöreän putken siirtotehokkuudelle diffuusion suhteen (siis $1 - \text{diffuusiohäviöt}$) laminaarisessa virtauksessa:

$$\eta_{diff} = \begin{cases} 1 - 2,56\xi^{2/3} + 1,2\xi + 0,177\xi^{4/3}, & \text{kun } \xi < 0,02 \\ 0,819 \exp(-3,657\xi) + 0,097 \exp(-22,3\xi) \\ \quad + 0,032 \exp(-57\xi) & , \quad \text{kun } \xi > 0,02, \end{cases} \quad (5.3)$$

missä

$$\xi = \frac{\pi DL}{Q}, \quad (5.4)$$

L on putken pituus ja D hiukkasen diffuusiokerroin

$$D = kTB = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p}. \quad (5.5)$$

5.1 Varaajan karakterisointi: P , \bar{n} ja $P\bar{n}$

Kuten luvussa 4.2.1 kerrottiin, mitatut suureet olivat varaajan sisääntulon lukumääräpitoisuus N_{in} , ulostulon lukumääräpitoisuus N_{out} ja FCAE:n mittaama virta I_{FCAE} . Niistä laskettiin läpäisy P , keskivaraus \bar{n} ja näiden tulo $P\bar{n}$ yhtälöiden (2.19), (2.22) ja (2.23) mukaan. Tulolle ja keskivarukselle sovitettiin yhtälön (2.26) mukaiset potenssifunktiot pienimmän neliösumman menetelmällä. Mittaustulokset ovat kuvassa 26 ja sovitteen tiedot taulukossa 1.

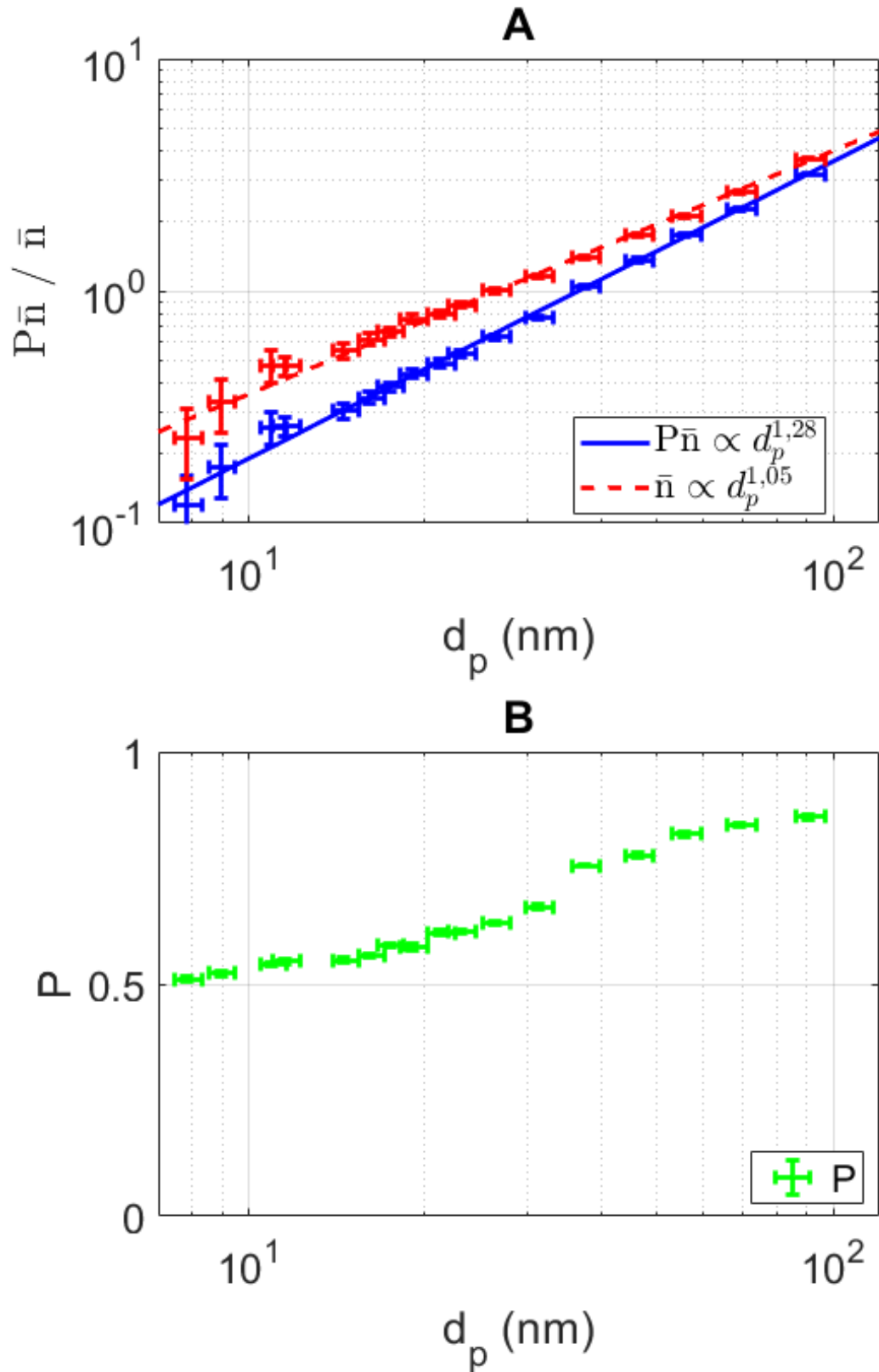
Taulukko 1. Varaajan $P\bar{n}$ -tulon ja keskivaruksen \bar{n} sovitteiden tiedot. Sovitteet ovat muotoa $f = xd_p^y$, missä hiukkaskoko d_p on nanometreissä.

Suure	Parametri x (10^{-3})	Parametri y	Selitysaste R^2
$P\bar{n}$	9,96	1,28	99,9
\bar{n}	32,2	1,05	99,7

Kuten taulukosta 1 ja kuvasta 26 huomataan, potenssifunktiosovite kuvaa $P\bar{n}$ -tuloa ja keskivarausta \bar{n} erinomaisesti koko mittausten hiukkaskokovälillä. Varaaja toimii käytetyllä tilavuusvirtauksella ja varausvirralla lähes puhtaana diffuusiovaraajana. $P\bar{n}$ -tulo kasvaa hieman keskivarausta jyrkemmin, koska hiukkasten läpäisy paranee suuremmalla hiukkaskoolla. Läpäisy ei voi kuitenkaan kasvaa rajatta, joten jossain kohtaa $P\bar{n}$ -tulo taittuisi samalle kulmakertoimelle keskivaruksen kanssa, kunnes tarpeeksi suurilla hiukkasilla läpäisy alkaisi taas pienetä ja $P\bar{n}$ -tulo kasvaisikin keskivarausta hitaammin. Läpäisy näyttääkin taipuvan jo tasaisemmaksi yli 50 nm:n kokoisilla hiukkasilla.

Mittausepävarmuudet näyttävät kaikille 3 suurelle hyvin pieniltä. Tämä johtuu osin SCAR:n tasaisesta hiukkastuotosta (pitoisuuden tarkkuus) ja osin suuresta pitoisuudesta (virran tarkkuus). On kuitenkin huomioitava, että tästä ei voi vielä päätellä mitään varaajan toiminnan tasaisuudesta pidemmän päälle. Jos varaajalla mitataankin viikon päästä hieman eri olosuhteissa (esimerkiksi eri ilmankosteus, eri ilmanpaine tai likaantuneempi varaaja), niin tulokset voivat poiketa enemmän. Pienestä mittausepävarmuudesta voi kuitenkin todeta, että varaajan toiminta oli mittausten aikana hyvin tasaista.

Huomataan kuvasta vielä, että keskivaraus saavuttaa arvon $\bar{n} = 1$ suunnilleen hiukkaskoon $d_p = 26$ nm kohdalla. Tätä pienemmällä koolla merkittävä osa hiukkasista on neutraaleja: esimerkiksi hiukkaskoolla $d_p = 10$ nm voi arvioida 65 % hiukkasista neutraaleiksi ja loput 1-varauksisiksi. Tuolla hiukkaskoolla ei selvästi olisi mielekästä käyttää liikkuvuusanalysointia keräystehokkuuden laskentaan keskivarausta.



Kuva 26: Varaajalle mitatut $P\bar{n}$ -tulo ja keskivaraus \bar{n} potenssifunktiosovitteilla sekä läpäisy P .

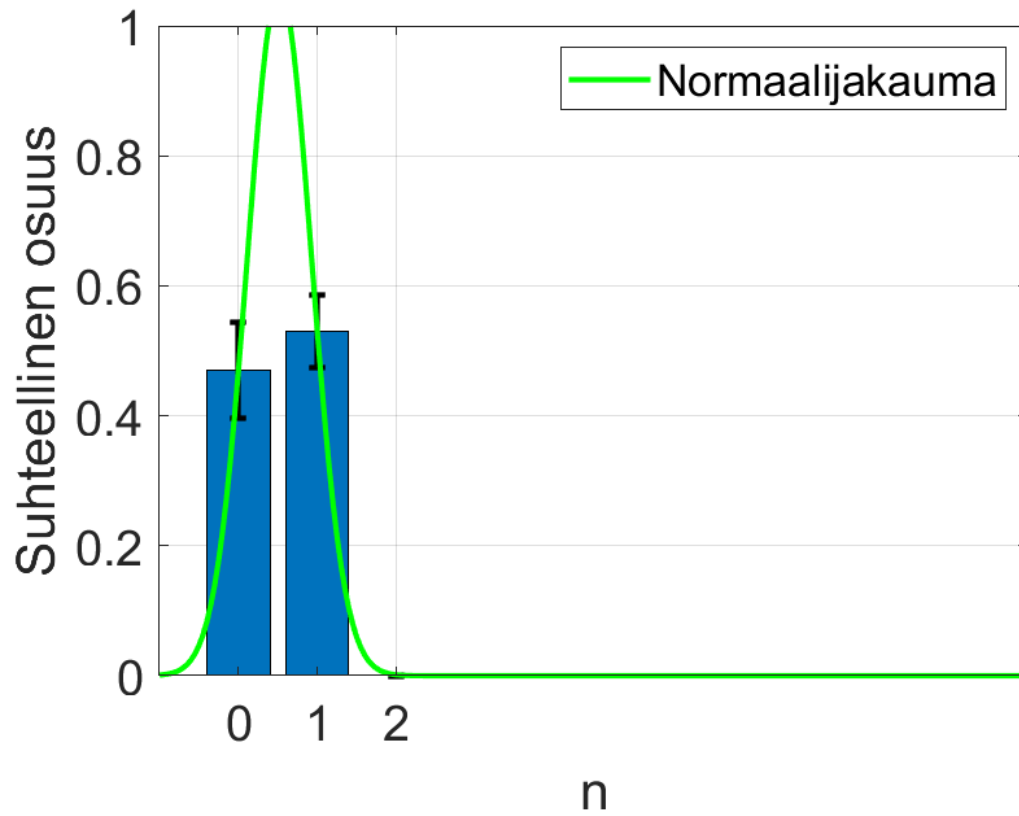
5.2 Varaajan karakterisointi: varausjakaumat

Varausjakaumat mitattiin 3 eri hiukkaskoolla: $d_p = 14$ nm, $d_p = 25$ nm ja $d_p = 75$ nm. Jakaumat ovat kuvissa 27, 28 ja 29. Kuvissa on mukana myös sovitetut normaali- ja log-normaalijakaumat. Log-normaalijakaumaa ei ole määritelty, kun $n \leq 0$, joten sitä ei käytetä kahdelle pienemmälle hiukkaskoolle. Periaatteessa varautumattomatkin hiukkaset voisi sisällyttää mukaan, jos varauslukua siirtäisi ensin yhden suuremmaksi. Pienemmille hiukkasille sovittaminen on kuitenkin ylipäänsä kyseenalaista, sillä merkityksellisiä (nollasta poikkeavia) mittapisteitä on niin vähän, että soviteen saa parametrien määrän takia istumaan täydellisesti. Suurimmalla hiukkaskoolla (kuva 29) sovittamisessa ja sovitteiden vertailussa on enemmän mieltä, kun sillä esiintyy enemmän eri varauslukuja. Sovitteiden tiedot on kerätty taulukkoon 2. Normaalijakaumaa kuvataan keskiarvolla (tässä tapauksessa keskivarauksella) \bar{n} ja keskihajonnalla σ , log-normaalijakaumaa geometrisella keskiarvolla \bar{n}_g ja geometrisella keskihajonnalla σ_g .

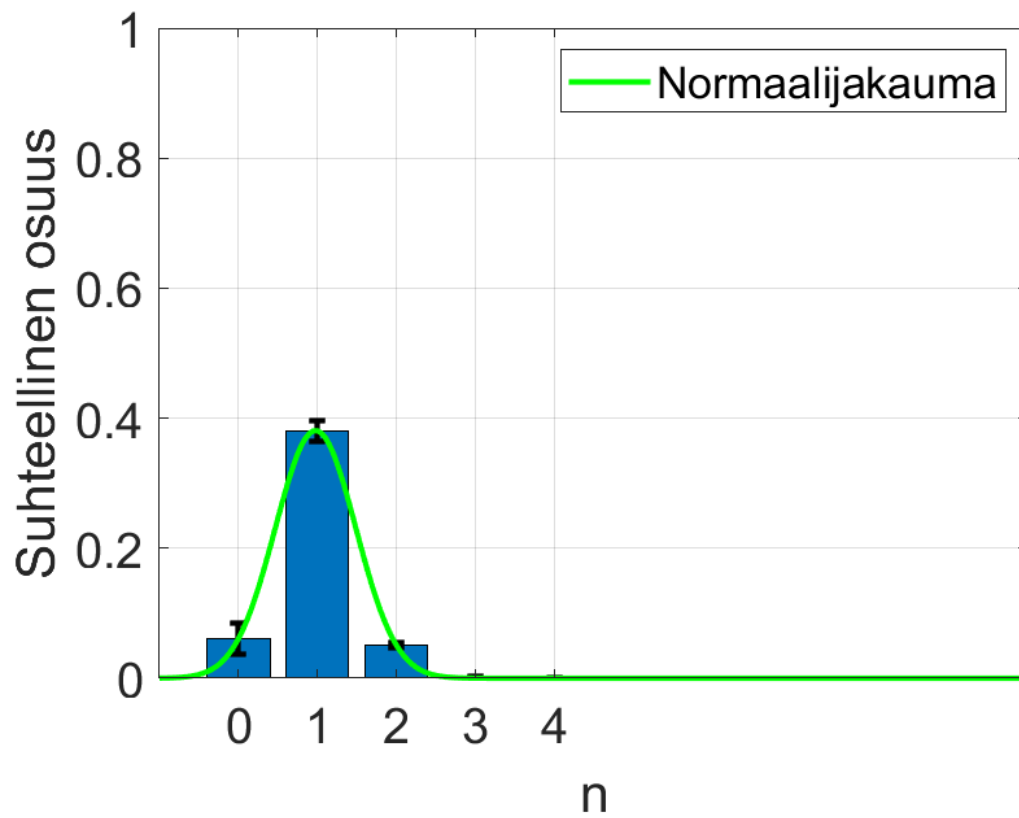
Mitatuista varausjakaumista vain suurimman hiukkaskoon tapauksessa esiintyy sen verran monta eri varauslukua, että sovitteiden selitysasteen R^2 tarkastelu on mielekäästä. Taulukosta 2 huomataan, että molemmat jakaumat kuvaavat varausjakaumaa varsin hyvin, joskin log-normaali selvästi paremmin. Normaalijakaumasovitteiden keskiarvojen perusteella mitatut varausjakaumat vastaavat hyvin kuvan 26 keskivarauksia.

Taulukko 2. *Varausjakaumien sovitteiden keskiluvut, hajontaluvut ja selitysasteet.*

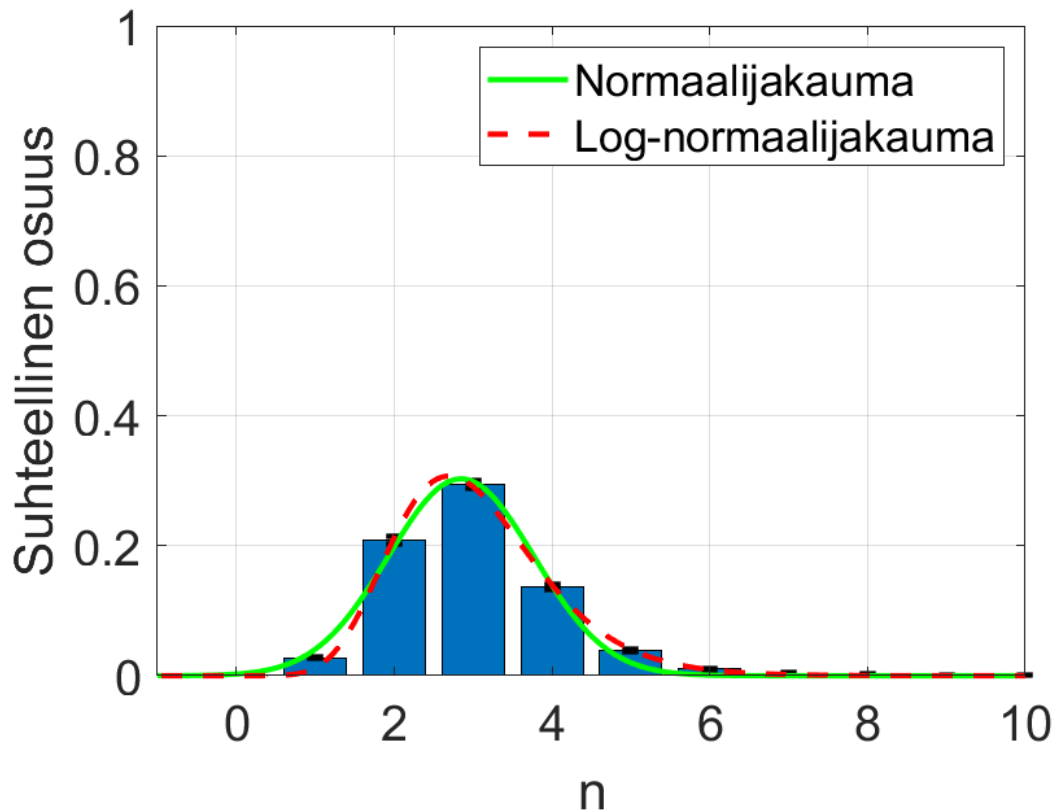
d_p (nm)	Normaalijakauma			Log-normaalijakauma		
	\bar{n} (nm)	σ (nm)	R^2	\bar{n}_g (nm)	σ_g	R^2
14	0,52	0,41	-			
25	0,98	0,51	-			
75	2,85	0,92	0,977	2,94	1,37	0,995



Kuva 27: Mitattu varausjakauma sovitteella, $d_p = 14$ nm.



Kuva 28: Mitattu varausjakauma sovitteella, $d_p = 25$ nm.



Kuva 29: Mitattu varausjakauma sovitteilla, $d_p = 75 \text{ nm}$.

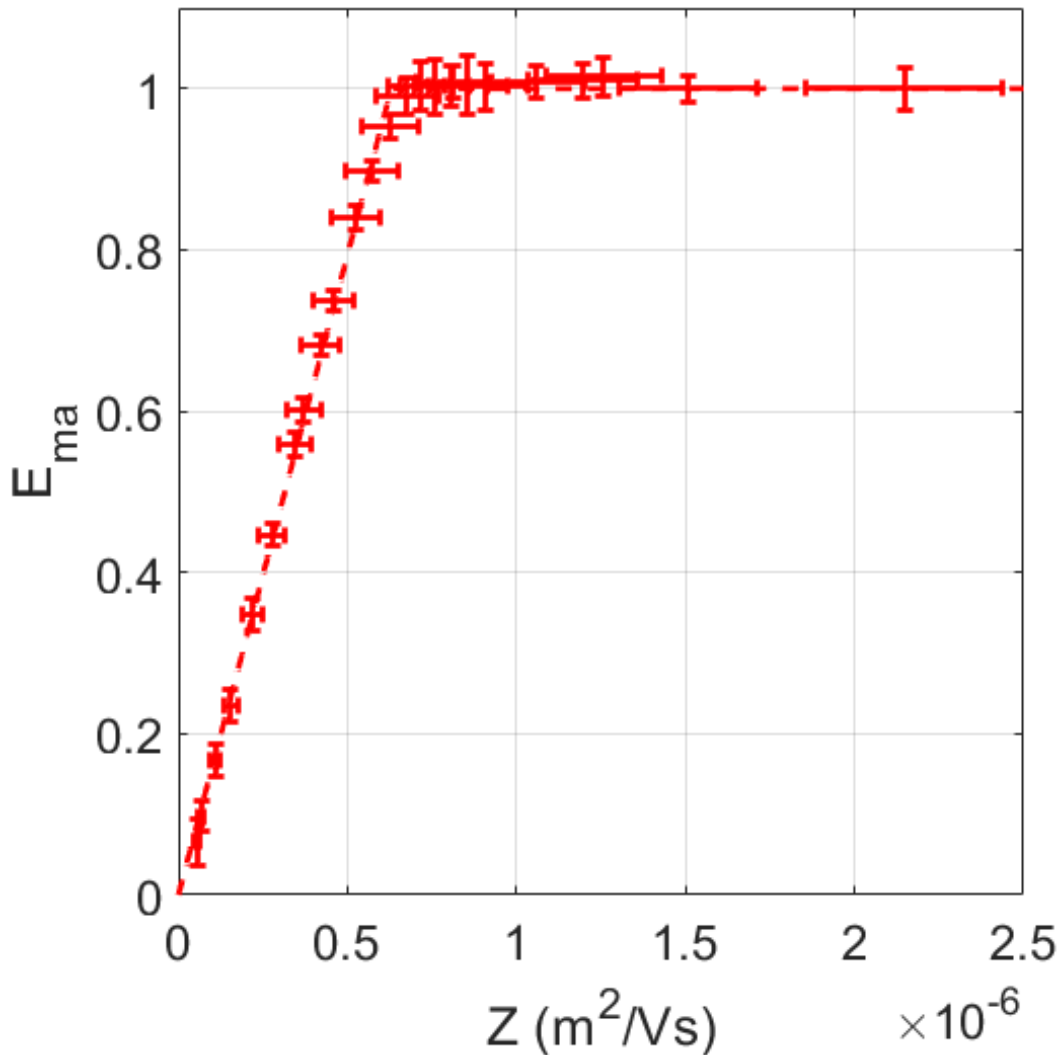
Varausjakauman katsominen yhdellä hiukkaskoolla varausluvun funktiona, kuten kuvissa 27, 28 ja 29, on visuaalisesti havainnollista. Kuvia tarkastelemalla ja niihin funktioita sovittamalla saa hyvän kuvan varausjakauman leveydestä ja erilaisten varausjakaumien välisistä eroista. Varaajan matemaattiseen kuvaukseen tällainen esitystapa ei kuitenkaan ole paras mahdollinen, jos tarkoitus on arvioida varausjakaumia yleisemmin hiukkaskoon funktiona (vaikka on se mahdollista näinkin). On jossain määrin ongelmallista kuvata pisteittäin määriteltyä suuretta (varausluku) jatkuvasti määritellyllä matemaattisella funktiolla. Lisäksi pienet varausluvut tuottavat oman erityisongelmansa, erityisesti jos yrittää käyttää log-normaalijakaumaa.

Parempi matemaattinen esitystapa, jos varausjakaumaa käytetään esimerkiksi laitteen vasteen arviointiin tai inversioalgoritmeissa, on kuvan 5 A kaltainen. Siinä esitetään suhteellinen osuus erikseen kullekin varausluvulle hiukkaskoon funktiona. Tällöin ilmiötä voi myös kuvata ongelmattomasti yksinkertaisilla matemaattisilla funktioilla, kuten esimerkiksi Kaminski et al. (2012) tekee. On kuitenkin hyvä huomata, että varausjakaumien mittaaminen vie paljon aikaa, ja niitä tarvitaan tällaiseen tarkasteluun paljon enemmän. Tämän työn puitteissa jakaumia mitattiin vain 3 hiukkaskoolla, joten käytetty esitystapa sopii tähän paremmin.

5.3 Liikkuvuusanalysointin karakterisointi

Liikkuvuusanalysointin karakterisointiin 1-varauksisilla hiukkasilla. Näin saatua rajaliikkuvuutta voi hyödyntää suoraan, sillä mittaukset tehtiin samalla tilavuusvirtauksella ja keräysjännitteellä kuin sensorikonaisuuden mittaukset. Ideaaliselle rajaliikkuvuudelle laskettiin myös korjauskerroin, ja siitä voi arvioida tulosten järkevyyttä. Korjauskertoimen pitäisi olla likimain 1. Keräystehokkuus sähköisen liikkuvuuden funktiona on kuvassa 30.

Kuvan mukaan liikkuvuusanalysointin virtaus on laminaarinen (vertaa kuva 9). Rajaliikkuvuudeksi saatiin $(6,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$, mikä vastaa hiukkaa, jolle $n = 1$ ja $d_p = 18,6 \text{ nm}$. Mittapisteistä on laskettu niitä vastaava rajaliikkuvuus yhtälön (3.21) mukaan, ja tuloksena pidetään niiden keskiarvoa ja mittausepävarmuutena keskiarvon keskivirhettä (5.1). Laskennassa on käytetty vain niitä pisteitä, joissa mitattu keräystehokkuus on ollut välillä 0,10 – 0,90. Näin on välttytty virheeltä, jonka diffuusio voisi aiheuttaa.

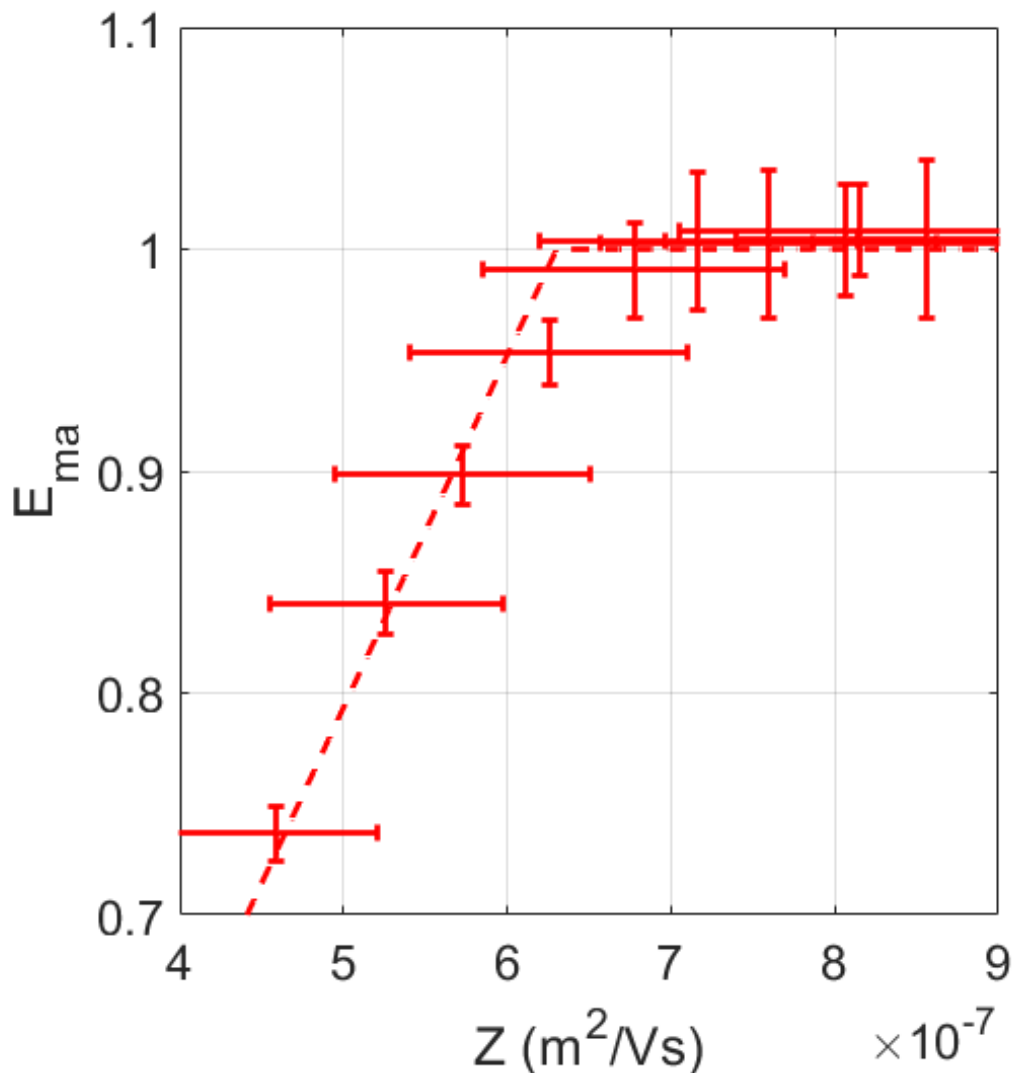


Kuva 30: Liikkuvuusanalysointin mitattu keräystehokkuus ja sovite korjattulla rajaliikkuvuudella.

Vertailun vuoksi, annulaarisen liikkuvuusanalysointin fyysisistä mitoista, tilavuusvirtauksesta ja keräysjännitteestä yhtälöllä (3.15) laskettu ideaalinen rajaliikkuvuus olisi $7.58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$, joten korjauskertoimeksi tulee 0,83. Tämä on kohtalaisen lähellä ideaalista, joten tulosta voi pitää järkevänä.

Keräys näyttää hyvin lähelle sovitteen mukaiselta, joten diffuusion vaikutuksen voi todeta pieneksi. Tätä on kuitenkin parempi arvioida kuvasta 31, jossa nähdään hieman diffuusion aiheuttamaa pyöristymistä rajaliikkuvuuden lähellä. Välillä $(6 - 7) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ olevat mittapisteet jäävät jonkin verran teoreettisen sovitteen alle.

Huomiona vielä se, että kuvassa 31 osa virhepalkeista ja mittapisteistä nousee yli yhden, mikä ei tietenkään ole fyysikaalisesti mahdollista. Ne on kuitenkin jätetty kuvaan näin, jotta mittausepävarmuuden näkisi selkeämmin.

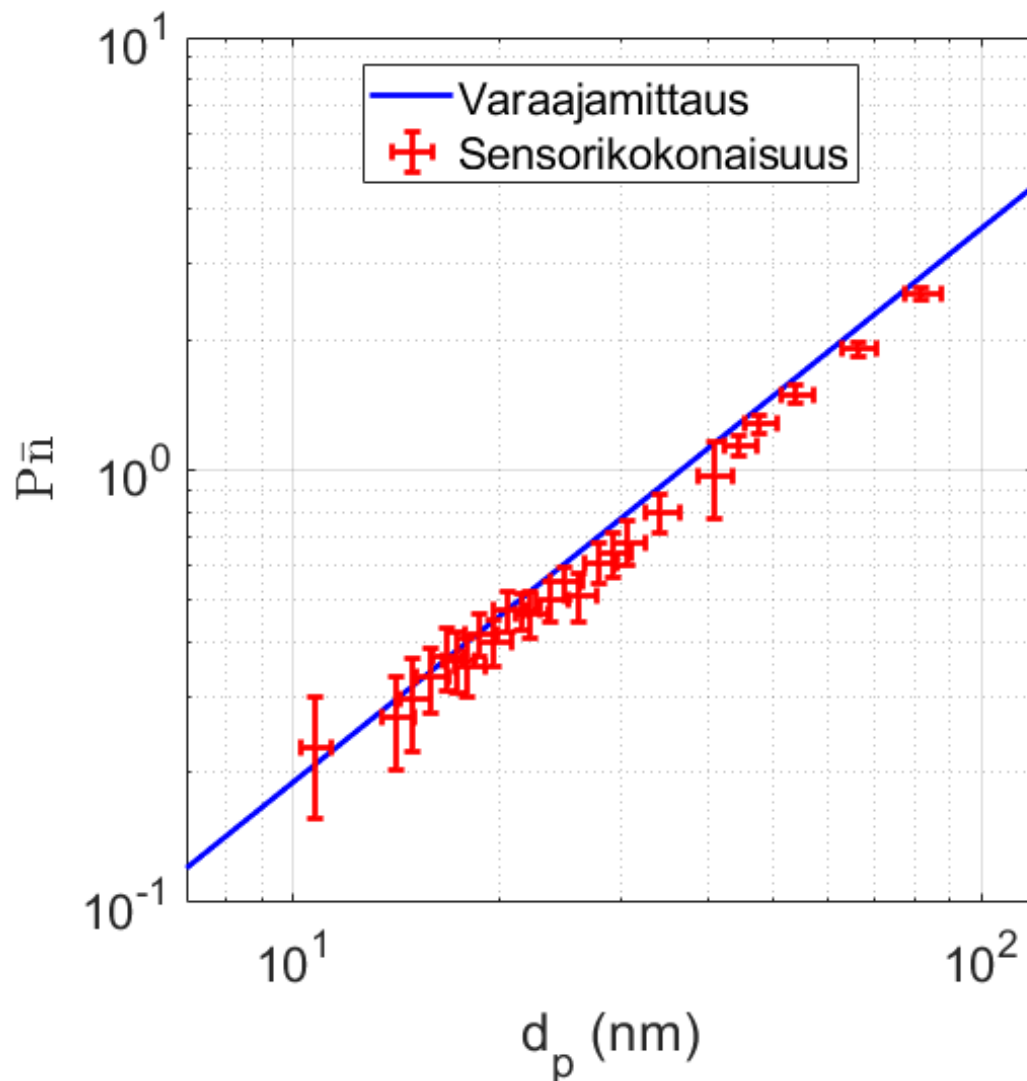


Kuva 31: Liikkuvuusanalysointin mitattu keräystehokkuus ja sovite korjattulla rajaliikkuvuudella, tarkennettu rajaliikkuvuuden läheisyyteen.

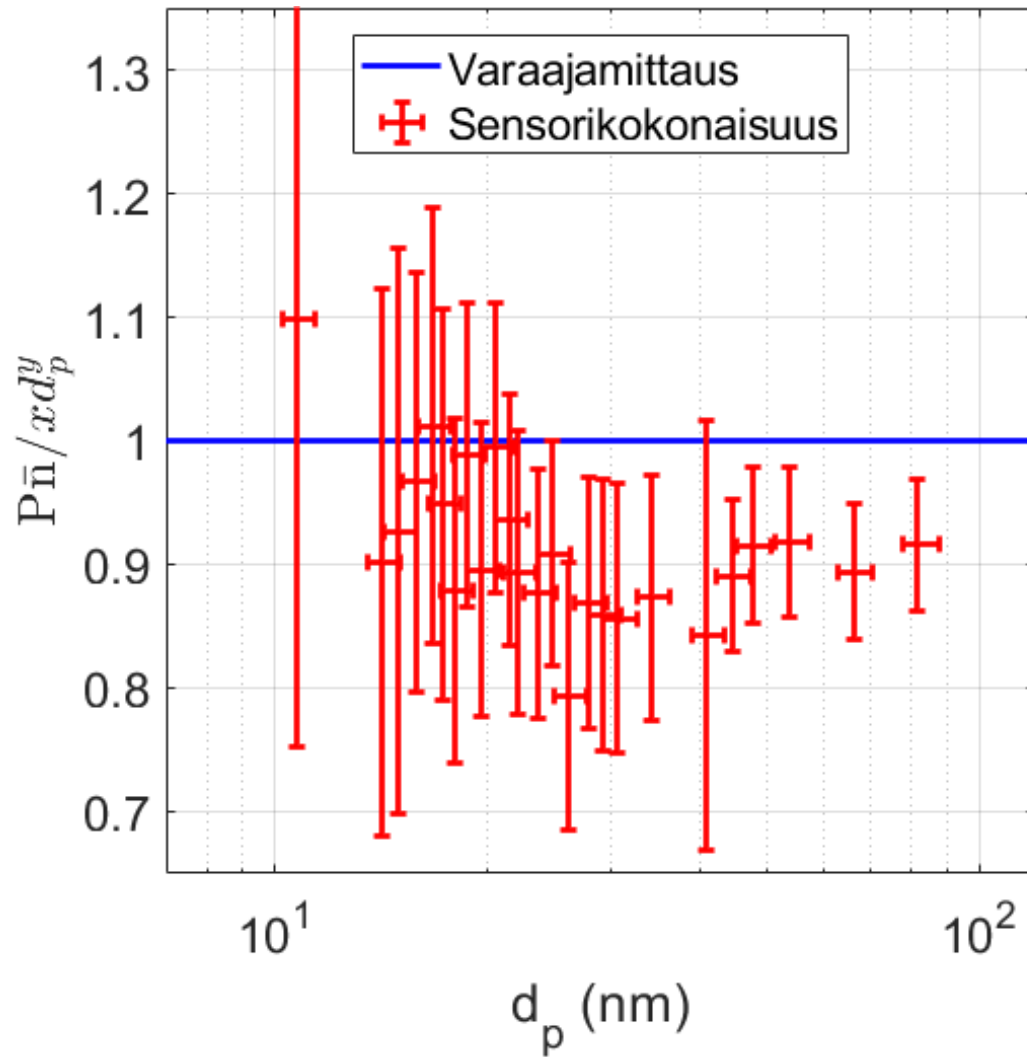
5.4 Sensorikokonaisuuden vaste

Mitatut suureet olivat luvun 4.4 mukaisesti sisäänmenon lukumääräpitoisuus N_{in} , sekä virrat I_{ma} ja I_{FCAE} . Näistä laskettiin lukumäärävasteet yhtälön (2.24) mukaan sekä liikkuvuusanalysointivirtaosuus. Kokonaisvirrasta laskettiin myös varaajan $P\bar{n}$ -tulo yhtälön (2.23) mukaan vertailuksi pelkän varaajan mittauksiin.

Sensorikokonaisuutena saatava $P\bar{n}$ -tulo on kuvassa 32. Mukana on vertailuna varaajamittauksesta kuvan 26 A sovite. Koska varaaja on sama, tuloksen pitäisi olla sama. Tulokset näyttävät vastaavan toisiaan melko hyvin, mutta niiden välillä on pieni ero. Oletettavasti kulmakerroin vaikuttaa yhtä jyrkältä, mutta tulo näyttää jäävän sensorikokonaisuutena hieman pienemmäksi. Tämä tarkoittaa, että kokonaisvirta on hieman odotettua pienempi. Eroa on kuitenkin hankala hahmottaa logaritmiselta asteikolta, joten tarkastellaan suhteellista eroa vielä tarkemmin kuvasta 33.



Kuva 32: $P\bar{n}$ -tulo varaajamittauksen sovitteesta ja sensorikokonaisuuden mittauksesta.



Kuva 33: Sensorikokonaisuutena mitatun $P\bar{n}$ -tulon ja sovitteen suhde.

Kuvan 33 mukaan sensorikokonaisuutena saatava kokonaisvirta on noin 10 % varaajamittausta pienempi. Ero on kohtalaisen merkittävä, ja mahdollisia selityksiä on useita. Varaajan toiminta voi olla hieman erilaista mittausten edetessä tulleen kuormituksen vuoksi tai olosuhteissa on voinut olla jokin muu ero. Systeemissä voi olla huomioimattomia hiukkahäviöitä. Diffuusiohäviöt letkuissa on huomioitu, tilavarauksen vaikutusta ei. Yksi mahdollinen selitys löytyy käytetystä liikkuvuusanalysointorista. Käytetty yksilö on kehitetty alun perin keräämään kaikki varautuneet hiukkaset. Sen rakenteeseen ei mennä tässä sen tarkemmin, mutta alkuperäisen käyttötarkoituksen perusteella on hyvin mahdollista, ettei sen ulostuloa ole optimoitu. Niinpä häviöt keräyselectroodin ulkopuolelle ulostulon läheisyydessä saattavat olla merkittävä tekijä. Lisäksi rajaliikkuvuuden korjauskertoimeksi saatiin 0,83, mitä voisi hyvin selittää merkittävät häviöt liikkuvuusanalysointorin ja FCAE:n välissä: pienempi rajaliikkuvuus johtuu suuremmasta virtaosuudesta, jota voi selittää FCAE:n odotettua pienempi virta.

Mittausten perusteella ei voi selvittää, johtuuko $P\bar{n}$ -tulon ero pelkistä häviöistä, vai onko myös varaus ollut jostain syystä pienempi. Koska varausjakauma- ja keskivarausmittausten tulokset osuvat niin lähelle toisiaan (eli keskivaraus on pysynyt samana näiden mittausten välillä), oletetaan ensisijaisesti, että kyse on häviöistä. Sinänsä 10 %:n ero ei ole vielä yksistään mahdolloman suuri suhteellinen virhe sensorityyppiselle laitteelle, joten syytä ei tarvitsekaan selvittää tässä täydellisesti; vertaa esimerkiksi NanoTracerin $\pm 20\%$ (Marra et al. 2010).

Kuvassa 34 on mitattu virtasuhde sekä keskivarauksesta ja oletetusta varausjakaumasta lasketut virtasuhteet. Laskennallisten virtasuhteiden keräystehokkuuden lähtökohtana on taulukon 1 keskivaraus. "Varausjakaumalla" tapauksessa keskivarauksesta on ensin johdettu log-normaali varausjakauma, jolle $\sigma_g = 1,37$ kuten taulukossa 2. Varausjakauma on laskettu log-normaalijakauman kertymäfunktioista F_{L-N} siten, että kukin varausluku n saa osuuden $F_{L-N}(n + 0,5) - F_{L-N}(n - 0,5)$. Log-normaalijakauman kertymäfunktio on

$$F_{L-N}(n) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(n) - \ln(\bar{n}_g)}{\sqrt{2} \ln(\sigma_g)}\right), \quad (5.6)$$

missä $\operatorname{erf}(n)$ on virhefunktio

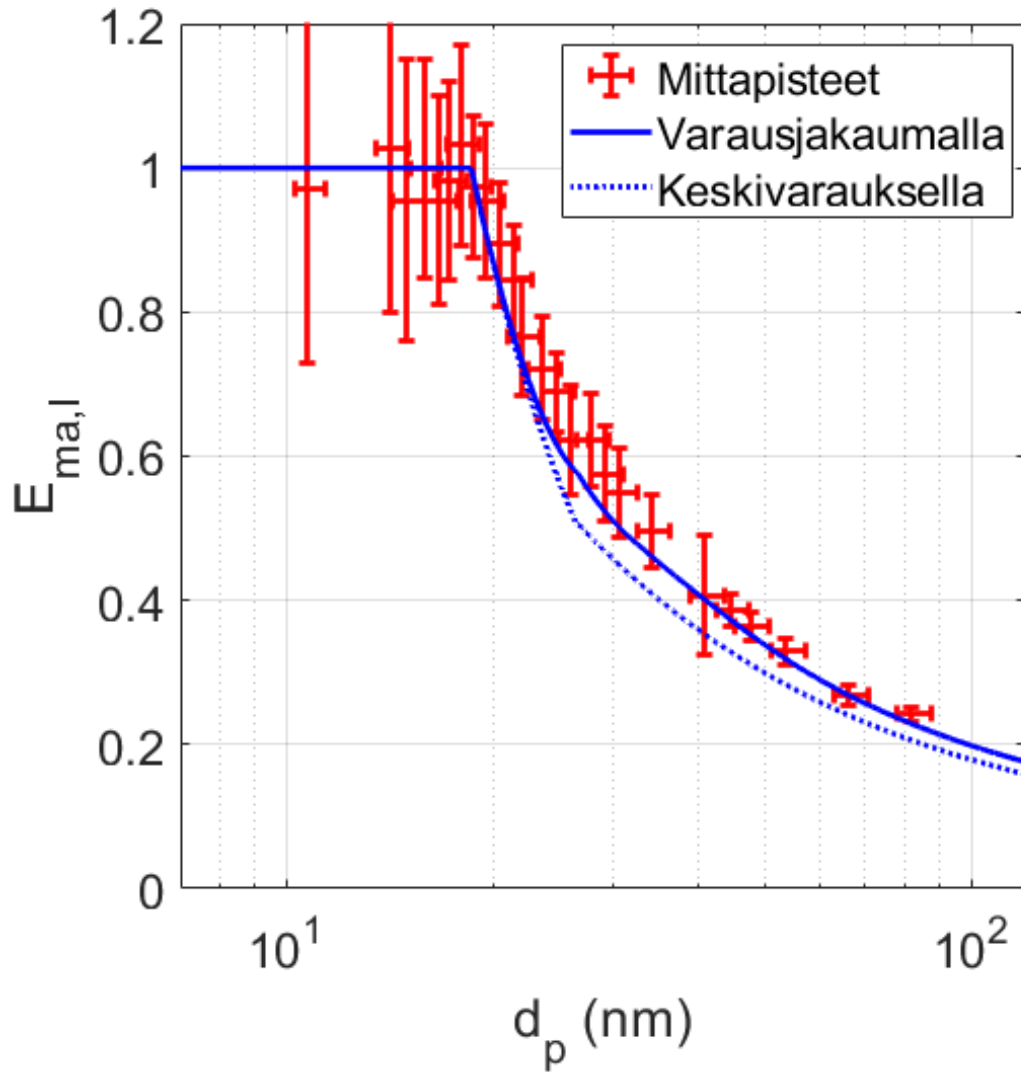
$$\operatorname{erf}(n) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^n \exp(-t^2) dt. \quad (5.7)$$

Varausjakaumaan on laskettu kaikki varausluvut väliltä $1 - \bar{n}_{g,max} \sigma_g^4$, missä $\bar{n}_{g,max}$ on suurimman tarkasteltavan hiukkaskoon geometrinen keskivaraus. Log-normaalijakauman keskiarvosta saa geometrisen keskiarvon yhtälöllä

$$\bar{n}_g = \bar{n} \exp\left(-\frac{\ln^2(\sigma_g)}{2}\right). \quad (5.8)$$

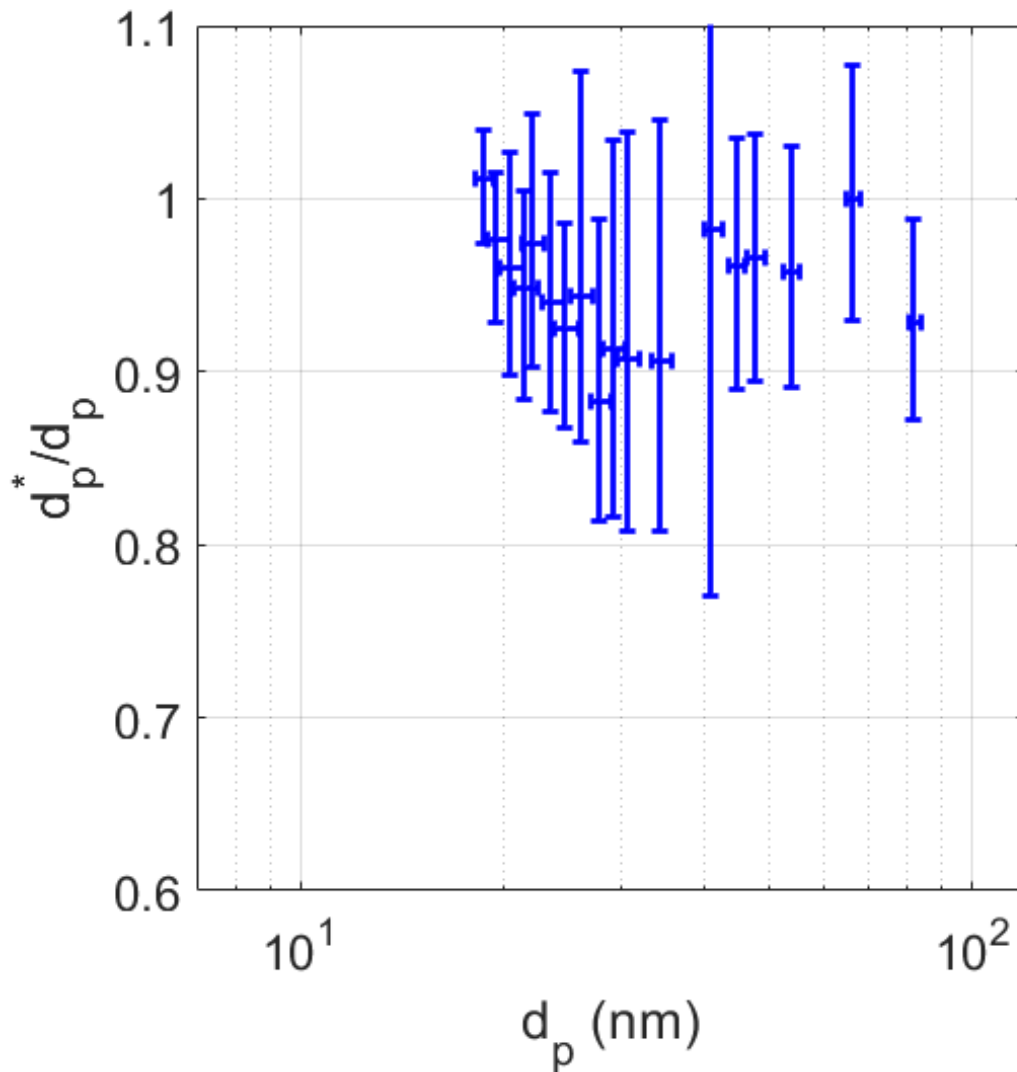
Kullekin varausluvulle lasketaan sähköinen liikkuvuus ja keräystehokkuus yhtälöillä (3.9) ja (3.21), minkä jälkeen kutakin hiukkaskokoa vastaava virtaosuus saadaan yhtälöstä (3.28). Tuonnempana laskettavat vasteet saa virtaosuuden sekä yhtälön (2.25) kokonaisvasteen avulla.

Kuten kuvassa 11, myös kuvan 34 pelkällä keskivarauksella laskettu virtaosuus aliarvioi todellista virtaosuutta koko mittausalueella. Myös varausjakaumasta laskettu virtasuhde jää mitatun alle. Poikkeama on vastakkaiseen suuntaan kuin kuvan 32 $P\bar{n}$ -tulolla. Voi siis olla, että hiukkaset saavat nyt hieman suurempia varauslukuja kuin varaajamittauksessa, tai sitten todellinen varausjakauma on laskettua leveämpi.



Kuva 34: Liikkuvuusanalysointorin virtasuhte. Laskennalliset virtasuhteet mitatusta keskivarauksesta ($\bar{n} \geq 1$) ja log-normaalista varausjakaumasta, $\sigma_g = 1,37$.

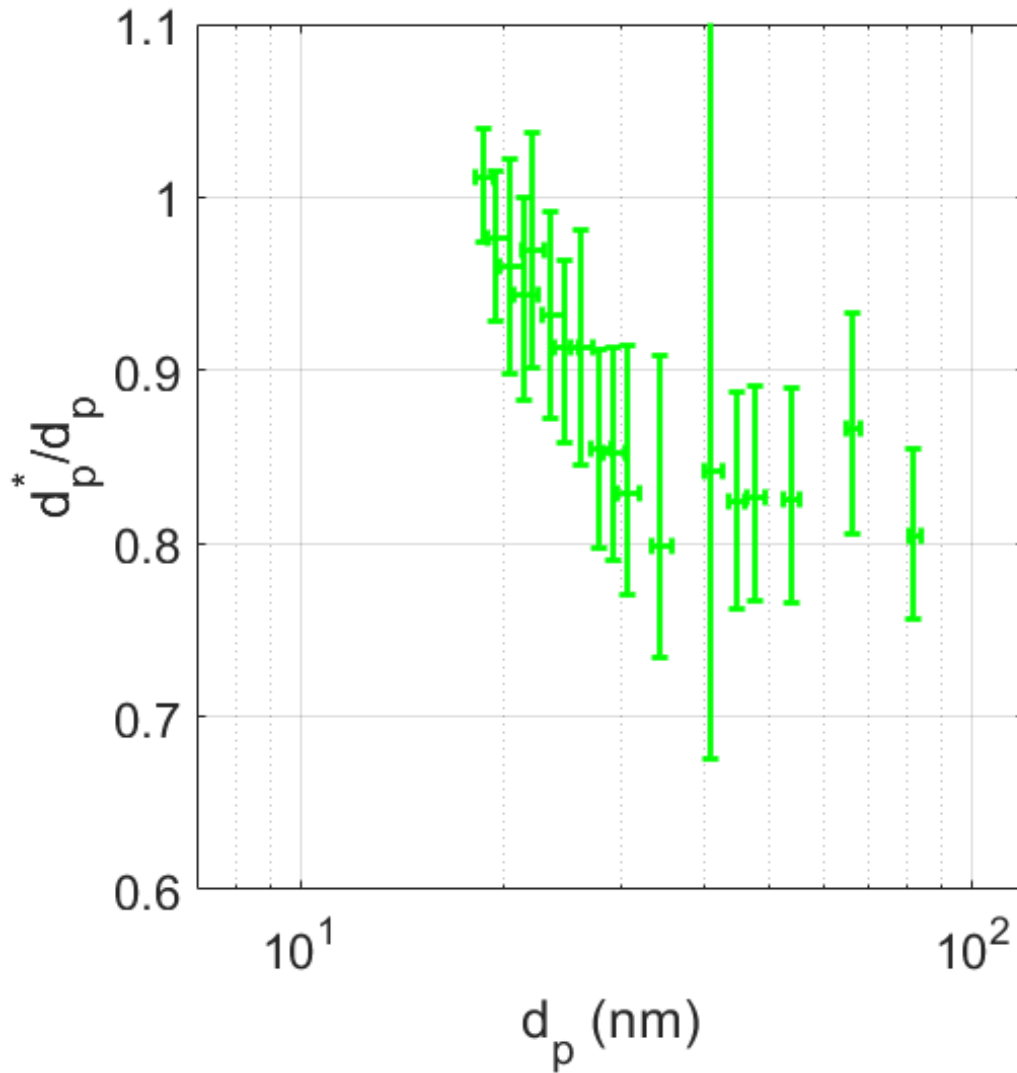
Luvussa 3.4 todettiin, että virtasuhdetta käytetään hiukkaskoon määrittämiseen. Tarkastellaan kuvissa 35 ja 36, millainen virhe hiukkaskoon arvioon tulee, jos verrataan varausjakaumasta tai keskivarauksesta laskettua virtasuhdetta mitattuun. Epävarmuus on laskettu yhtälön (5.2) mukaan, mutta positiivinen ja negatiivinen suunta erikseen, ja laskennassa mitatun virtasuhteen ylärajaksi on asetettu 1.



Kuva 35: Laskennallisesta virtasuhteesta arvioidun hiukkaskoon d_p^* ja todellisen hiukkaskoon d_p suhde. Laskennallinen virtasuhde varausjakaumalla.

Kuvassa 35 hiukkaskokoa arvioidaan varausjakaumasta lasketun virtasuhteen perusteella. Arvio näyttää olevan useimmissa pisteissä noin 5 % todellista hiukkaskokoa pienempi, joissain noin 10 %. Hiukkaskoon arviointiin liittyvä mittausepävarmuus on kuitenkin verrattain suuri: vertailussa kaikkien paitsi kahden pisteen virhepalkki ulottuu yli yhden.

Kuvassa 36 hiukkaskokoa arvioidaan keskivarauksesta lasketusta virtasuhteesta siten, että varausluvun alarajaksi asetetaan 1. Pienimmillä hiukkasilla poikkeama on samaa luokkaa kuin varausjakaumasta laskemalla, mutta suuremmilla hiukkasilla 15–20 %. Tässä tapauksessa virhepalkitkaan eivät yllä enää arvon 1 yli.



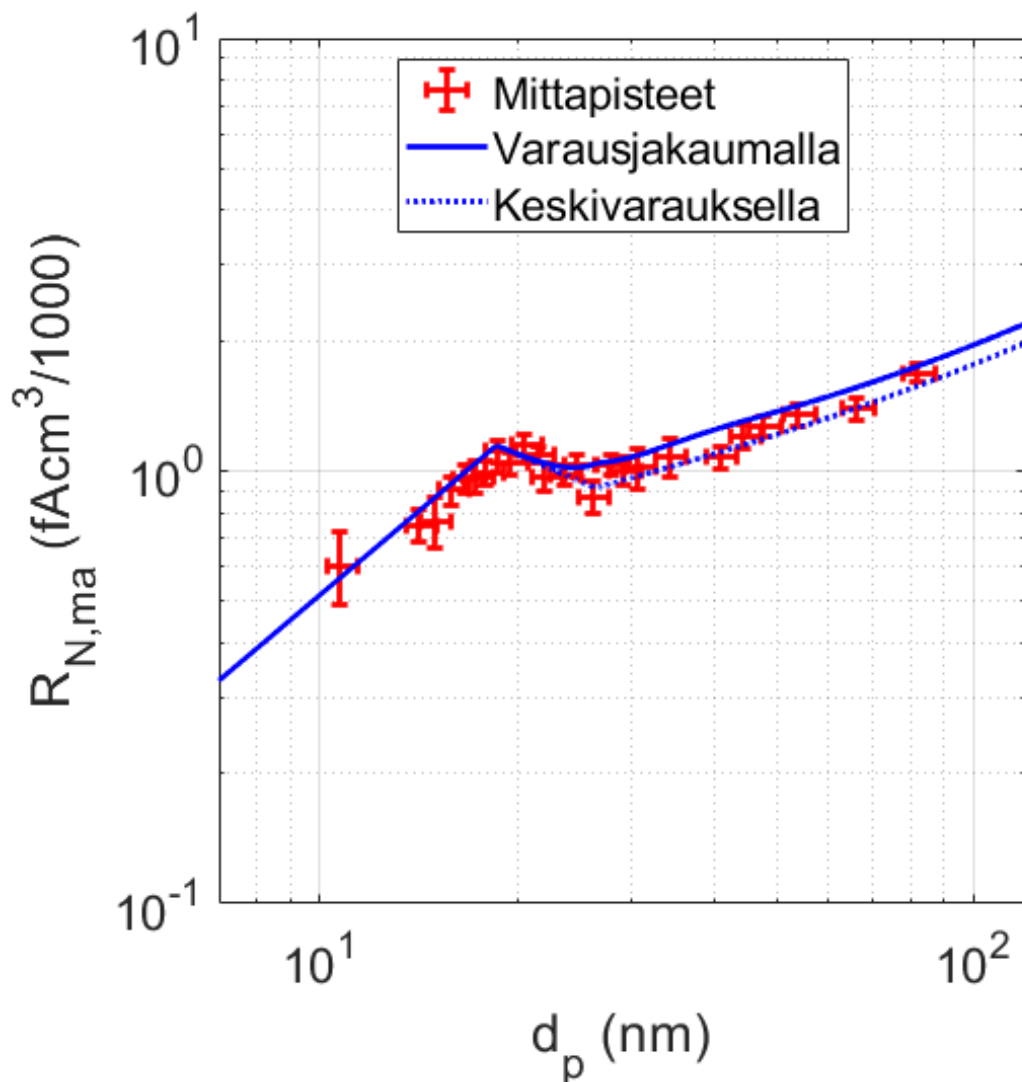
Kuva 36: Laskennallisesta virtasuhteesta arvioidun hiukkaskoon d_p^* ja todellisen hiukkaskoon d_p suhde. Laskennallinen virtasuhde keskivaruuksella.

Suhteellinen ero todelliseen hiukkaskokoon on 2–3-kertainen varausjakauman kautta laskettuun verrattuna. Toisaalta 15–20 % ei välttämättä ole huono tarkkuus sensorityypiselle laitteelle, mutta toisaalta varausjakaumakin on laskettu tässä sen verran yksinkertaisesti, että se kannattaa tehdä. Hiukkaskoolle ei saa silloin yhtä siistiä matemaattista esitystä kuin keskiarvoarviolla yhtälössä (3.43), mutta laskenta on tietokoneella helppoa. Toki on muistettava, että lopulliselle sensorille laskettaisiin keskiarvoarvioinnisakin yhtälön (3.43) parametri C_2/C_1 kokeellisesta datasta.

Varatuille hiukkasille voisi laskea myös tehollisen varausluvun yhtälöstä (3.29). Sen avulla virtasuhteen saa tarkasti kohdalleen laajalla kokoalueella, kunhan se on mitattu tarpeeksi suurella rajaliikkuvuudella. Tässä sen laskeminen ei ole mielekäästä, mutta siitä voisi olla hyötyä esimerkiksi silloin, kun ollaan vasta valitsemassa sensorille sopivaa rajaliikkuvuutta.

Verrataan vielä mitattua ja laskettua vastetta. Yhtälössä (3.42) lukumääräpitoisuus laskettiin liikkuvuusanalysointin keräämästä virrasta, joten tarkastellaan vain sen vastetta kuvassa 38. Vaste tekee rajaliikkuvuuden tuntumassa erikoisen mutkan. Tällä kohdalla osa hiukkasista alkaa mennä liikkuvuusanalysointin läpi, mikä pienentää virtaa. Vaste kääntyy takaisin kasvuun, koska myös varaus kasvaa. Uuteen nousuun käännetään nopeammin kuin kuvassa 12, koska tässä huomioidaan myös läpäisy ja $P\bar{n} \propto d_p^{1,28}$.

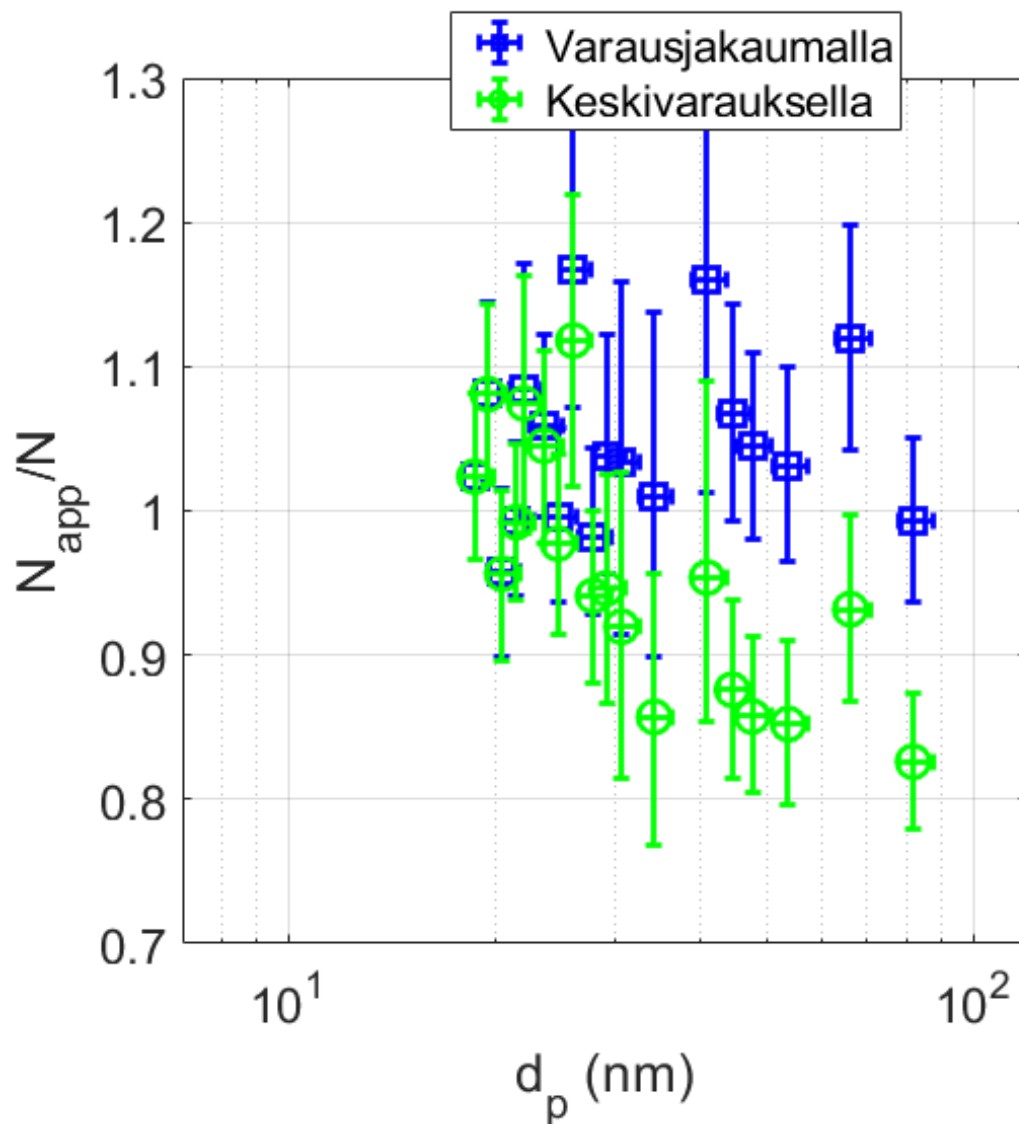
Jos pitoisuutta arvioitaisiin vakiovasteella, ei olisi juurikaan väliä, onko vaste laskettu keskivarauksella vai varausjakaumalla. Molemmista tapauksista vakioksi voisi ottaa $R_{N,ma} \approx 1 \text{ fAcm}^3/1000$. Jos vasteen ottaisi lasketusta käyrästä arvioidun hiukkaskoon kohdalta, tulisi laskutapojen välille eroja. Täytyy huomioida, että jos $E_{ma,l} \approx 1$, ei hiukkaskoon arvio ole kovin hyvä. Sen vuoksi pienemmillä hiukkasilla kannattaisi kuitenkin käyttää jotain vasteen vakioarviota. Suuremmilla hiukkasilla keskivaraus aliarvioi vastetta, kun taas varausjakaumasta laskemalla saadaan mitattua suurempi vaste.



Kuva 38: Liikkuvuusanalysointin lukumäärävaste. Laskennalliset vasteet mitattua keskivarauksesta ja log-normaalista varausjakaumasta, $\sigma_g = 1,37$.

Tarkastellaan lukumääräpitoisuuden arviointia. Arvioidaan ensin hiukkaskoko d_p^* virtasuhteesta kuten edellä, minkä jälkeen kuvan 38 käyristä katsotaan sitä vastaava vaste. Kuvassa 39 on näin saatavan lukumääräpitoisuuden suhde todelliseen. Mukana on vain ne hiukkaset, joilla $E_{ma,I} < 1$.

Lähellä rajaliikkuvuutta molemmilla laskentatavoilla saa samat pitoisuudet. Hiukkaskoon kasvaessa varausjakaumalla lasketun pitoisuuden suhteellinen ero todelliseen on pääasiassa pienempi kuin keskivarauksella, joskaan ei kaikissa mittapisteissä. Kuitenkin lähes jokaisessa mittapisteessä pitoisuusarvio on varausjakauman kautta oikea mitausepävarmuuden puitteissa. Kun $d_p > 30$ nm, suurin osa varausjakaumaa vastaavista pisteistä on 7 %:n sisällä oikeasta pitoisuudesta, kun taas keskivarauksella arvion suhteellinen poikkeama on 5–17 %.



Kuva 39: Arvioidun ja todellisen pitoisuuden suhde. Arvio perustuu virtasuhteen mukaiseen hiukkaskokoon ja sitä vastaavaan laskennalliseen vasteeseen.

Menetelmillä saa yhtä hyvän arvion, kun $18 \text{ nm} < d_p < 30 \text{ nm}$. Kun $d_p > 30 \text{ nm}$, arvioidun pitoisuuden suhteellinen ero todelliseen on varausjakaumalla laskien noin puolet pienempi kuin pelkällä keskivarauksella. Kuvan 38 perusteella ero ei vaikuta näin suurelta, vaan se johtunee hiukkaskoon arvioinnin tarkkuudesta. Lisäksi on hyvä muistaa, että sensorikokonaisuutena mitattu $P\bar{n}$ -tulo oli noin 10 % pienempi kuin varaajamittauksessa. Jos vasteet laskettaisiin tämän pienemmän $P\bar{n}$ -tulon mukaan, ne olisivat 10 % pienemmät. Koska keskivarauslaskenta pääosin aliarvioi pitoisuutta ja varausjakaumalla laskettu yliarvioi, olisi varausjakauman käytön etu huomattavasti tässä todettua suurempi.

6. YHTEENVETO

Tässä diplomityössä vertailtiin yksinkertaisen sähköisen pienhiukkassensorin vasteen ja mittaustulosten laskentaa hiukkasten varausjakaumasta ja pelkästä keskivarauksesta. Varauksen vaikutusta virtasuhteeseen ja sensorin asteiden vasteisiin tarkasteltiin ensin teoreettisesti. Tämän jälkeen selvitettiin varauksen käsittelytavan vaikutusta sensorin mittaamaan hiukkaskokoon ja lukumääräpitoisuuteen kokeellisesti.

Teoreettisessa tarkastelussa varausjakauma oletettiin tarkkaan tunnetuksi, joten sillä lasketut virtasuhteet ja vasteet olivat tarkkoja. Mitattuihin virtasuhteisiin ja vasteisiin vertailtaessa varausjakauman oletettiin noudattavan log-normaalijakaumaa samalla geometrisella keskihajonnalla hiukkaskoosta riippumatta. Varausjakaumia mitattiin 3 hiukkaskoolla, ja käytettävä geometrinen keskihajonta valittiin näistä yhden perusteella.

Jatkuvan matemaattisen funktion samaistaminen diskreettiin muuttujaan (varausluku) voidaan tehdä muutamalla tavalla. Tässä työssä kunkin varausluvun osuus laskettiin sovitejakauman kertymäfunktioista $\pm 0,5$ kyseisen varausluvun ympäriltä. Log-normaalijakauma ei sovi varautumattomien hiukkasten tarkasteluun, mutta sillä ei ollut väliä, koska ne eivät vaikuta mitattavaan virtaan.

Osoittautui, että keskiarvolla laskeminen aliarvioi liikkuvuusanalysointivirtaa. Se ei olekaan yllätys, sillä varausjakauman suuremmin varautuneista hiukkasista suurempi osa kerääntyy ja ne kantavat suhteellisesti enemmän virtaa. Edellä kuvatulla varausjakaumalla laskien hiukkaskoon arvio olikin 2–3 kertaa ja pitoisuuden arvio noin 2 kertaa parempi kuin keskivarauksella ($\bar{n} \geq 1$) arvioiden (suhteellinen ero todelliseen).

Sensorin vaste ja sen virtojen perusteella laskettavat suureet on aina syytä kalibroida kokeellisesti. Sensorin kehitysvaiheessa ja sopivien toimintaparametrien haussa laskennalliset menetelmät ovat kuitenkin tärkeitä. Tässä työssä osoitettiin, kuinka suuren edun laskentaan saa suhteellisen yksinkertaisesti rakennetulla varausjakaumalla. Todennäköisesti varausjakauman huomioimisesta olisi hyötyä jo valistuneella arvauksella järkevästä jakauman leveydestä, joskin yhden jakauman mittaaminen ei vie paljon aikaa.

Työssä rajoituttiin varsin kapealle hiukkaskokovälille. Se ei vähennä tulosten arvoa, sillä paljon suuremmilla hiukkasilla liikkuvuus on kauempana yksinkertaiselle sensorille järkevistä rajaliikkuvuuksista, jolloin eri laskentatapojen välisten erojen voi olettaa kaventuvan olemattomiin, kuten teoreettisissa kuvissa 11 ja 12 näyttää käyvän. Lisäksi kuvatun kaltaisella yksinkertaisella sähköisellä sensorilla ei ylipäänsä voi mitata hiukkaskokoa tai pitoisuutta tarkasti, jos suuri osa hiukkasista on useiden satojen nanometrien kokoisia.

Työn mittauksissa käytettiin ainoastaan kooltaan monodispersiivisiä aerosoleja. Vastaava laskentaan ja kokeisiin pohjaava tarkastelu olisi syytä tehdä myös todellisten työ- ja elinympäristöjen mukaisilla polydispersiivisillä aerosoleilla.

Lopuksi on vielä todettava, että keskivarauksellakin määrittäen suhteelliset erot todelliseen hiukkaskokoon ja lukumääräpitoisuuteen olivat vain noin 15–20 % ja 5–17 %. Tulokset ovat sensorityyppiselle laitteelle aivan hyväksyttäviä, joten siinä mielessä laskentaa voi hyvin tehdä keskiarvoonkin perustuen. Se on hyödyllinen tulos erityisesti, mikäli varausjakauman istuttaminen polydispersiiviseen aerosoliin kävisi raskaaksi. Joissain kaupallisissa sensoreissa mittaustulosten laskenta perustuukin keskivarauksille (esimerkiksi Marra et al. 2010), mikä on saatujen tulosten valossa hyväksyttävää.

LÄHTEET

Adachi, M., Kousaka, Y., Okuyama, K. (1985). Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 16 (2), pp. 109–123.

Allen, M. D., Raabe O. G. (1982). Re-evaluation of Millikan's Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 13 (6), pp. 537–547.

Amanatidis, S., Maricq, M. M., Ntziachristos, L., Samaras, Z. (2016). Measuring number, mass, and size of exhaust particles with diffusion chargers: The dual Pegasor Particle Sensor. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 92, pp. 1–15.

Awad, M. B., Castle, G. S. P. (1975). Ozone Generation in an Electrostatic Precipitator With a Heated Corona Wire. *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 25 (4), pp. 369–374.

Bateson, T. F., Schwartz, J. (2007). Children's response to Air Pollutants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*. Vol. 71 (3), pp. 238–243.

Biskos, G., Mastorakos, E., Collings, N. (2004). Monte-Carlo simulation of unipolar diffusion charging for spherical and non-spherical particles. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 35 (6), pp. 707–730.

Biskos, G., Reavell, K., Collings, N. (2005). Unipolar diffusion charging of aerosol particles in the transition regime. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 36 (2), pp. 247–265.

Boisdron, Y., Brock, J. R. (1970). On the stochastic nature of the acquisition of electrical charge and radioactivity by aerosol particles. *Atmospheric Environment*. Vol. 4 (1), pp. 35–50.

Brockmann, J. E. (2011). Aerosol Transport in Sampling Lines and Inlets in Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K. (edit) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.

Castell, N., Dauge, F. R., Schneider, P., Vogt, M., Lerner, U., Fishbain, B., Broday, D., Bartonova, A. (2017). Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates? *Environment International*. Vol. 99, pp. 293–302.

Cheng, Y.-S. (2011). Condensation particle counters in Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K. (edit) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.

Dhaniyala, S., Fierz, M., Keskinen, J., Marjamäki, M. (2011). Instruments based on electrical detection of aerosols in Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K. (edit) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.

Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, Jr., B. G., Speizer, F. E. (1993). An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *The New England Journal of Medicine*. Vol. 329 (24), pp. 1753–1759.

Duff, W. (1916). *A Text-Book of Physics*, 4th ed. P. Blakiston's Son & Co. Saatavilla [päivitetty 22.6.2021]: <https://archive.org/details/atextbookphysic00carmgoog/page/n6/mode/2up>

Fierz, M., Weimer, S., Burtscher, H. (2008). Design and performance of an optimized electrical diffusion battery. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 40 (2), pp. 152–163.

- Fierz, M., Meier, D., Steigmeier, P., Burtscher, H. (2014). Aerosol Measurement by Induced Currents. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 48 (4), pp. 350–357.
- Fissan, H. J., Helsper, C., Thielen, H. J. (1983). Determination of particle size distributions by means of an electrostatic classifier. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 14 (3), pp. 354–357.
- Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (1988). *Fundamentals of air pollution engineering*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ. Saatavilla [päivitetty 17.3.2022]: <https://resolver.caltech.edu/Caltech-BOOK:1988.001>
- Flagan, R. C. (1998). History of Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 28 (4), pp. 301–380.
- Flagan, R. C. (2011). *Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization in* Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K. (edit) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Fuchs, N. A. (1947). On the charging of particles in atmospheric aerosols. *Izvestiia Akademii Nauk SSSR. Serii Geograficheskaia i Geofizicheskaia*. Vol. 11 (4), pp. 341–348 (Venäjäksi).
- Fuchs, N. A. (1963). On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofisica Pura e Applicata*. Vol. 51 (1), pp. 185–193.
- Gormley, P. G., Kennedy, M. (1949). Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*. Vol. 52, pp. 163–169.
- Heusinkveld, H. J., Wahle, T., Campbell, A., Westerink, R. H. S., Tran, L., Johnston, H., Stone, V., Cassee, F. R., Schins, R. P. F. (2016). Neurodegenerative and neurological disorders by small inhaled particles. *NeuroToxicology*. Vol. 56, pp. 94–106.
- Heikkilä, P., Rossi, J., Rostedt, A., Huhtala, J., Järvinen, A., Toivonen, J., Keskinen, J. (2020). Toward elemental analysis of ambient single particles using electrodynamic balance and laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 54 (7), pp. 837–848.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Hoppel, W. A., Frick, G. M. (1986). Ion—Aerosol Attachment Coefficients and the Steady-State Charge Distribution on Aerosols in a Bipolar Ion Environment. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 5 (1), pp. 1–21.
- Hoppel, W. A., Frick, G. M. (1990). The Nonequilibrium Character of the Aerosol Charge Distributions Produced by Neutralizers. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 12 (3), pp. 471–496.
- Jidenko, N., Bouarouri, A., Gensdarmes, F., Maro, D., Boulaud, D., Borra, J.-P. (2021). Post-corona unipolar chargers with tuneable aerosol size-charge relations: Parameters affecting ion dispersion and particle trajectories for charger designs. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 55 (1), pp. 12–23.
- Johnson, T., Caldow, R., Pöcher, A., Mirme, A., Kittelson, D. (2004). A New Electrical Mobility Particle Sizer Spectrometer for Engine Exhaust Particle Measurements, SAE Technical Paper 2004-01-1341.
- Juuti, P., Arffman, A., Rostedt, A., Harra, J., Mäkelä, J. M., Keskinen, J. (2016). Real-time effective density monitor (DENSMO) for aerosol nanoparticle production. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 50 (5), pp. 487–496.

- Järvinen, A., Aitomaa, M., Rostedt, A., Keskinen, J., Yli-Ojanperä, J. (2014). Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*. Vol. 69, pp. 150–159.
- Järvinen, A., Keskinen, J., Yli-Ojanperä, J. (2018). Extending the Faraday cup aerosol electrometer based calibration method up to 5 μm . *Aerosol Science and Technology*. Vol. 52 (8), pp. 828–840.
- Järvinen, A. (2018). *Novel Electrical Aerosol Instrumentation for Calibration and Charge Measurement Applications*. Tampere University of Technology. Publication 1572.
- Kaminski, H., Kuhlbusch, T. A. J., Fissan, H., Ravi, L., Horn, H.-G., Han, H.-S., Caldow, R., Asbach, C. (2012). Mathematical Description of Experimentally Determined Charge Distributions of a Unipolar Diffusion Charger. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 46 (6), pp. 708–716.
- Kreyling, W. G., Semmler, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Oberdörster, G., Ziesenis, A. (2002). Minute Translocation of Inhaled Ultrafine Insoluble Iridium Particles from Lung Epithelium to Extrapulmonary Tissues. *The Annals of Occupational Hygiene*. Vol. 46 (suppl-1), pp. 223–226.
- Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K. (2011). *Fundamentals of Single Particle Transport in* Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K. (edit) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Kuula, J., Kuuluvainen, H., Rönkkö, T., Niemi, J. V., Saukko, E., Portin, H., Aurela, M., Saarikoski, S., Rostedt, A., Hillamo, R., Timonen, H. (2019). Applicability of Optical and Diffusion Charging-Based Particulate Matter Sensors to Urban Air Quality Measurements. *Aerosol and Air Quality Research*. Vol. 19 (5), pp. 1024–1039.
- Lagarias, J. S. (1960). Discharge Electrodes and Electrostatic Precipitators. *Journal of the Air Pollution Control Association*. Vol. 10 (4), pp. 271–274
- Lawless, P. A. (1996). Particle charging bounds, symmetry relations, and an analytic charging rate model for the continuum regime. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 27 (2), pp. 191–215.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*. Vol. 525 (7569), pp. 367–371.
- Lelieveld, J., Klingmüller, K., Pozzer, A., Pöschl, U., Fnais, M., Daiber, A., Münzel, T. (2019). Cardiovascular disease burden from ambient air pollution in Europe reassessed using novel hazard ratio functions. *European Health Journal*. Vol. 40 (20), pp. 1590–1596.
- Marquard, A., Meyer, J., Kasper, G. (2006). Characterization of unipolar electrical aerosol chargers—Part I. A review of charger performance criteria. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 37 (9), pp. 1052–1068.
- Marra, J., Voetz, M., Kiesling, H.-J. (2010). Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol. 12 (1), pp. 21–37.
- McClelland, J. A. (1898), On the Conductivity of the Hot Gases from Flames. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. Vol. 46, pp. 29–42.
- Mirme, A. (1994). *Electric Aerosol Spectrometry*. *Dissertationes Geophysicales Universitatis Tartuensis* 6.
- Ntziachristos, L., Giechaskiel, B., Ristimäki, J., Keskinen, J. (2004). Use of a corona charger for the characterisation of automotive exhaust aerosol. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 35 (8), pp. 946–963.

- Ohlwein, S., Kappeler, R., Joss, M. K., Künzli, N., Hoffmann, B. (2019). Health effects of ultrafine particles: a systematic literature review update of epidemiological evidence. *International Journal of Public Health*. Vol. 64 (4), pp. 547–559.
- Pui, D. Y. H. (1976). *Experimental Study of Diffusion Charging of Aerosols*, report. University of Minnesota, Particle Technology Laboratory Publication Number 289. Saatavilla [päivitetty 3.4.2022]: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1444561/>, University of North Texas Libraries, UNT Digital Library, crediting UNT Libraries Government Documents Department.
- Pui, D. Y. H., Fruin, S., McMurry, P. H. (1988). Unipolar Diffusion Charging of Ultrafine Aerosols. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 8 (2), pp. 173–187.
- Qi, C., Asbach, C., Shin, W. G., Fissan, H., Pui, D. Y. H. (2009). The Effect of Particle Pre-Existing Charge on Unipolar Charging and Its Implication on Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 43 (3), pp. 232–240.
- Reavell, K., Hands, T., Collings, N. (2002). A Fast Response Particulate Spectrometer for Combustion Aerosols, SAE Technical Paper 2002-01-2714.
- Rostedt, A., Marjamäki, M., Keskinen, J. (2009). Modification of the ELPI to measure mean particle effective density in real-time. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 40 (9), pp. 823–831.
- Rostedt, A., Keskinen, J. (2018). Flow rate-independent electrical aerosol sensor. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 52 (11), pp. 1283–1292.
- Shi, L., Wu, X., Yazdi, M. D., Braun, D., Awad, Y. A., Wei, Y., Liu, P., Di, Q., Wang, Y., Schwartz, J., Dominichi, F., Kioumourtzoglou, M.-A., Zanobetti, A. (2020). Long-term effects of PM_{2.5} on neurological disorders in the American Medicare population: a longitudinal cohort study. *The Lancet. Planetary Health*. Vol. 4 (12), pp. 557–565.
- Stommel, Y. G., Riebel, U. (2007). Comment on the Calculation of the Steady-State Charge Distribution on Aerosols < 100 nm by Three Body Trapping Method in a Bipolar Ion Environment. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 41 (9), pp. 840–847.
- Tammet, H. F. (1970). The Aspiration Method for the Determination of Atmospheric-ion Spectra (Aspiratsioonnyi metod izmereniya spektra aeroionov). *Transactions on Air Ionization and Electro-aerosols (Trudy po aeroionizatsii i elektroaerolyam)* Vol. II. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- Ten Brink, H., M., Plomp, A., Spoelstra, H., van den Vate, J. F. (1983). A High-resolution Electrical Mobility Aerosol Spectrometer (MAS). *Journal of Aerosol Science*. Vol. 14 (5), pp. 589–597.
- Vohra, K., Vodonos, A., Schwartz, J., Marais, E. A., Sulprizio, M. P., Mickley, L. J. (2021). Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: Results from GEOS-Chem. *Environmental Research*. Vol. 195, p. 110754
- Wang, S. C., Flagan, R. C. (1990). Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*. Vol. 13 (2), pp. 230–240.
- White, H. J. (1951). Particle Charging in Electrostatic Precipitation. *AIEE Transactions*. Vol. 70 (2), pp. 1186–1191.
- Wiedensohler, A. (1988). An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 19 (3), pp. 387–389.
- Wright, P.G. (1960). On the discontinuity involved in diffusion across an interface (the Δ of Fuchs). *Discussions of the Faraday Society*. Vol. 30, pp. 100–111.

Yli-Ojanperä, J., Mäkelä, J. M., Marjamäki, M., Rostedt, A., Keskinen, J. (2010). Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR). *Journal of Aerosol Science*. Vol. 41 (8), pp. 719–728.

Zeleny, J. (1898). On the Ratio of the Velocities of the Two Ions Produced in Gases by Röntgen Radiation; and on Some Related Phenomena. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. Vol. 46, pp. 120–154.