

Onni Hermanni Halonen

HAPETUSVIRTAUSREAKTORI TSAR:N AEROSOLISAANNON MÄÄRITYS

Tulosten vertailu kirjallisuusarvoihin

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Toukokuu 2022

TIIVISTELMÄ

Hermanni Halonen: Hapetusvirtausreaktori TSAR:n aerosolisaannon määrittäminen
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, Teknis-luonnontieteellinen
Toukokuu 2022

Aerosoleilla on merkittävä vaikutus ilmastoon ja ilmanlaatuun. Hengitettyä ilmakehän aerosolit ovat terveydelle haitallisia ja ne vaikuttavat ilmastoon monimutkaisilla tavoilla. Vaikutukset ovat osittain vielä tuntemattomia ja siksi ne ovat laajan kiinnostuksen kohteena. Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan ns. sekundäärisiä orgaanisia aerosoleja. Tällaiset aerosolihiukkaset syntyvät vasta ilmakehään päädyttyään ja sisältävät hiili-hiili-sidoksia.

Sekundääristen aerosolien muodostuminen voi viedä aikaa jopa päiviä. Toisaalta aerosolien muodostumisesta halutaan saada dataa tiheällä aikaresoluutiolla, jotta erotetaan eri tekijöiden vaikutuksia. Tähän tarkoitukseen on kehitetty hapetusvirtausreaktori TSAR, jolla jäljitellään aerosolien muodostumista ilmakehässä kuitenkin huomattavasti lyhyemmällä näytteen viipymäajalla. TSAR:ssa näyte virtaa laminaarisesti kvartsilasisen putken läpi. Putken ympärillä on UV-valot, jotka saavat näytteen reagoimaan ja muodostamaan aerosoleja. Viipymäaika reaktorissa on kymmenien sekuntien luokkaa, jolloin pystytään vielä tutkimaan esimerkiksi auton kiihdytyksen tuottamia aerosoleja.

Tässä työssä tutkittiin sekundääristen aerosolien saantoa TSAR:ssa. Saanto kuvaa muodostuneen aerosolin ja aerosoleja tuottavan lähtöaineen massojen suhdetta. Lähtöaineena työssä oli tarkoitus käyttää näytekaasuun sekoitettua tolueenia, naftaliinia ja xyleeniä, joista ainoastaan tolueenin muodostamat aerosolit onnistuttiin näkemään mittauslaitteissa. Tolueenilla tehdyt mitaukset suoritettiin neljällä eri näytteen tolueenipitoisuudella ja jokainen näistä neljällä eri UV-valon intensiteetillä. Näiden vaikutuksia aerosolisaantoon tutkittiin ja verrattiin vastaavanlaisiin kirjallisuusarvoihin.

Saadut tulokset vastasivat osittain kirjallisuusarvoja. Kuitenkin saannolle saatiin myös noin kolminkertaisia arvoja verrattuna useimpiin kirjallisuusarvoihin. Suurimmat arvot saatiin suurilla tolueenipitoisuuksilla. Tämä on juuri päinvastoin kuin kirjallisuusarvoissa, joissa suuri tolueenipitoisuus pienensi saantoa. Tulokset ovat selitettävissä esimerkiksi näyteaineen fragmentoitumisella, mutta tarkempien syiden selvittäminen vaatii vielä myöhempää tutkimusta.

Työssä tutkittiin myös tolueenin altistumista OH-radikaaleille, jotka ovat mukana aerosolien muodostumisessa. OH-radikaalien pitoisuus ilmakehässä tunnetaan, jolloin saatuja tuloksia voidaan jatkossa paremmin verrata näytteen käyttäytymiseen ilmakehässä. OH-altistumiselle saatiin kahdella eri tavalla laskemalla erilaiset arvot, mikä johtuu todennäköisesti laskuissa käytetystä huonosta reaktiovakion arvosta. OH-altistumisen vaikutusta saantoon pystyttiin kuitenkin tutki-
maan ja tulokset vastasivat pääpiirteissään odotettua.

Avainsanat: sekundäärinen orgaaninen aerosoli, TSAR, hapetusvirtausreaktori, saanto

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Hermanni Halonen: Determination of Aerosol Yield in Oxidation Flow Reactor TSAR
Bachelor's thesis
Tampere University
Degree Programme in Engineering and Natural Sciences, BSc (Tech), Science and Engineering
May 2022

Aerosols have a significant impact on climate and air quality. When inhaled, atmospheric aerosols are harmful to health and affect the climate in complex ways. The effects are in part still unknown and are therefore of widespread interest. This work focuses on looking at the so-called secondary organic aerosols. Such aerosol particles are formed only after they release into the atmosphere and contain carbon-carbon bonds.

The formation of secondary aerosols can take up to days. On the other hand, it is desired to obtain data on the formation of aerosols with dense time resolution in order to distinguish the effects of various factors. An oxidation flow reactor TSAR has been developed for this purpose. It simulates the formation of aerosols in the atmosphere with a considerably shorter sample residence time. In TSAR, the sample flows laminaarily through a quartz glass tube. There are UV lights around the tube that cause the sample to react and form aerosols. The residence time in the reactor is in the order of tens of seconds, when it is still possible to study the aerosols produced by, for example, the acceleration of a car.

In this work, the yield of secondary aerosols in TSAR was investigated. The yield describes the ratio of the masses of aerosol formed to the mass of aerosol-producing starting material. The intention was to use toluene, naphthalene and xylene mixed with the sample gas as starting material but only the aerosols formed by toluene could be seen in the measuring devices. Measurements with toluene were performed at four different toluene concentrations of the sample and each with four different intensities of UV light. The effects of these on aerosol yield were studied and compared to similar literature values.

The results obtained partially corresponded to the literature values. However, yields of about three times the literature values were also obtained. The highest values were obtained at high toluene concentrations. This is vice versa to the literature values where a high toluene content reduced the yield. The results can be explained, for example, by the fragmentation of the sample material, but further investigation is needed to determine the more specific reasons.

The work also investigated the exposure of toluene to OH radicals involved in the formation of aerosols. The concentration of OH radicals in the atmosphere is known, so that the results obtained can be better compared with the behavior of the sample in the atmosphere in the future. Different values for OH exposure were obtained by two different calculations, probably due to the incorrect value of the reaction constant used in the calculations. However, the effect of OH exposure on yield could be investigated and the results were broadly in line with expectations.

Keywords: secondary organic aerosol, TSAR, oxidation flow reactor, yield

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

ALKUSANAT

Haluan kiittää opinnäytetyön ohjaajaani Miikka Dal Masoa mielenkiintoisesta kandityön aiheesta sekä ohjauksesta ja hyvistä vinkeistä työn eteenpäin viemiseksi. Lämpimät kiitokset myös Olga Garmashille, Pauli Simoselle ja Avinash Kumarille yhteistyöstä ja neuvoista työn aikana. Kiitokset kaikille, jotka mahdollistivat työskentelyni aerosolifysiikan laboratoriossa ja antoivat mittauslaitteistot käyttööni. Kolmen vuoden jälkeen olen saavuttanut nyt merkittävän välitavoitteen opinnoissani kandityöni valmistuttua. Tästä on hyvä jatkaa eteenpäin maisterivaiheeseen.

Tampereella, 9.5.2022

Onni Hermanni Halonen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. TAUSTA JA TEORIA	3
2.1 Sekundääristen aerosolien muodostuminen.....	3
2.2 Aerosolien mittaaminen.....	3
2.3 SOA:n saannon määrittäminen	4
2.4 TSAR:n hyödyntäminen käytännössä	5
3. MITTAUSLAITTEISTO JA MITTAUSTEN SUORITTAMINEN	7
3.1 Hapetusvirtausreaktori TSAR.....	9
3.2 Vocus PTR-TOF ja SMPS.....	11
3.3 Mittausten suorittaminen	12
4. MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN LASKENTA	14
4.1 Mittaustulokset.....	14
4.2 Aerosolien saanto	17
4.3 OH-altistuminen	18
5. VIRHEARVIO.....	21
6. VERTAILU KIRJALLISUUSARVOIHIN.....	23
6.1 Vertailu mittauksiin CAPS ZJU -savusumukammiolla	23
6.2 Vertailu mittauksiin Caltech-ympäristökammiolla.....	24
6.3 Vertailu mittauksiin PAM-hapetusvirtausreaktorilla	25
6.4 Vertailu mittauksiin CAPS:n ympäristökammiolla	26
7. YHTEENVETO.....	27
8. LÄHTEET	29

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AS	Ammoniumsulfaatti
CPC	Kondensatioydinlaskuri (Condensation Particle Counter)
DMA	Differentiaalisen liikkuvuuden analysaattori (Differential Mobility Analyzer)
Owlstone V-OVG	Permeaatiouuni (The Vertical Owlstone Vapor Generator)
PAM	Potentiaalinen aerosolimassa (Potential Aerosol Mass)
ppb	Miljardisosa (parts per billion)
RH	Ilman suhteellinen kosteus (Relative Humidity)
SMPS	Hiukkasten kokojakaumaa mittaava spektrometri (Scanning Mobility Particle Sizer)
SOA	Sekundäärinen orgaaninen aerosoli
TSAR	Hapetusvirtausreaktori (Tampere Secondary Aerosol Reactor)
UV	Ultravioletti
VOC	Haihtuva orgaaninen yhdiste (Volatile Organic Compound)
Vocus PTR-TOF	Lentoaikaan perustuva massaspektrometri (Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight)

1. JOHDANTO

Aerosolihiukkaset ovat kaasussa leijuvia kiinteitä tai nestemäisiä pienhiukkasia [1, s. 3]. Aerosoleja on maan ilmakehässä ja niitä tutkitaan esimerkiksi niiden ilmasto- ja terveysvaikutusten vuoksi. Ne vaikuttavat säähän ja ilmastoon edistämällä pilvien muodostumista sekä heijastamalla ja absorboimalla auringon valoa. Lisäksi pienhiukkassaasteiden hengittäminen on epäterveellistä. Aerosoleja syntyy sekä luonnollisista että antropogeenisistä, eli ihmisen aikaansaamista lähteistä. [2, s. 576] [3] Iso osa ilmakehän aerosoleista on ns. sekundäärisiä orgaanisia aerosoleja. Tällöin aerosolit ovat muodostuneet lähtöaineiden hapettumisen seurauksena useamman vaiheen kautta vasta ilmakehään päättymisen jälkeen [4].

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin aerosolien muodostumista hapetusvirtausreaktori TSAR:ssa (Tampere Secondary Aerosol Reactor) sekä verrattiin mittaamalla ja laskeamalla saatuja tuloksia muissa vastaavissa tutkimuksissa saatuihin tuloksiin. Tarkoituksena oli selvittää, miten tehokkaasti tutkittava lähtöaine muodostaa aerosoleja eri olosuhteissa TSAR:ssa ja toimiiko TSAR oletetulla tavalla.

TSAR:lla jäljitellään ilmakehän SOA:n (sekundäärinen orgaaninen aerosoli) muodostumista lyhyellä näytteen viipymäajalla, jolloin voidaan hyvin tutkia nopeasti muuttuvien päästölähteiden vaikutuksia SOA:n saantoon. Aerosolien muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi lähtöaineet ja niiden konsentraatiot, ilmankosteus sekä UV-valon (ultravioletti) intensiteetti [5]. Mittaukset tehdään käyttämällä näyteaineena tolueenia sekä muuttelemalla näytteen tolueenipitoisuutta ja näytteen hapettamiseen käytettyjen UV-valojen intensiteettiä.

Saatuja tuloksia halutaan verrata teoreettisesti ennustettuun käyttäytymiseen sekä aiemmin muissa tutkimuksissa saatuihin tuloksiin, jolloin tiedetään paremmin, miten reaktori todellisuudessa toimii. Tiedetään, että eroa teoreettiseen ennusteeseen saa aikaan mm. se, etteivät aineet reagoi keskenään aivan, kuten on ennustettu. Näytteen reagoidessa tapahtuu esimerkiksi fragmentaatiota, mikä pienentää aerosolien muodostumista. Lisäksi hiukkasia depositoituu reaktorin seinämiin, eivätkä ne pääse virtaamaan mittalaitteisiin asti [5].

Tämän työn luvussa 2 käydään läpi teoriaa SOA:n muodostumisesta ja sen mittaamisesta. Työssä käytetty mittalaitteisto sekä mittausten suorittaminen esitellään luvussa 3.

Mittauksissa saatua dataa sekä tulosten laskenta ja saadut lopputulokset on esitetty luvussa 4. Luvussa 5 käydään läpi tulosten virhearvio ja luvussa 6 tuloksia verrataan kirjallisuusarvoihin. Lopuksi luvussa 7 on yhteenveto työstä ja saaduista tuloksista.

2. TAUSTA JA TEORIA

Aerosoleja voidaan luokitella useiden eri ominaisuuksien mukaan. Yksi tapa on jakaa aerosolit orgaanisiin ja epäorgaanisiin aerosoleihin niiden kemiallisen koostumuksen mukaan. Joitain poikkeuksia lukuun ottamatta orgaaniset yhdisteet sisältävät hiili-hiili-sidoksia. Kaikki loput yhdisteet ovat epäorgaanisia.

Toinen tapa jaotella aerosolihiukkaset on jakaa ne primäärisiin ja sekundäärisiin aerosoleihin. Ilmakehän aerosolihiukkasista primäärisiä ovat ne, jotka ovat muodostuneet jo ennen ilmakehään päätymistä. Sekundääriset aerosolit taas muodostuvat vasta myöhemmin esimerkiksi hapettumisen seurauksena. [4]

Ilmakehän SOA:t muodostuvat VOC:n (haihtuva orgaaninen yhdiste) hapettuessa [6, s. 5156]. Otsoni (O_3) sekä hydroksyyli-radikaali (OH) ovat merkittävimpiä VOC:n hapettajia. Hapettumisessa muodostuu polaarisia funktionaalisia ryhmiä, jolloin yhdisteen polaarisuus kasvaa ja molekyylit muodostavat tiukempia sidoksia. Tällöin yhdisteen kylläinen höyrynpaine laskee ja tiivistyy aerosolihiukkanen. [7, s. 574-575]

2.1 Sekundääristen aerosolien muodostuminen

Sekundääristen aerosolien muodostuminen ilmakehässä perustuu näyteaineen hapettumiseen. Ilmakehän otsoni muuttuu happiatomeiksi fotolyysillä, jonka aiheuttaa aurin-gosta tuleva UV-valo. Happiatomit ja ilmassa oleva vesi muodostavat hydroksyyli-radikaaleja. Tämän jälkeen hydroksyyli-radikaalit hapettavat näyteaineen molekyylejä. [5]

Hapettumisessa muodostuu polaarinen hydroksyyli-ryhmä (-OH). Polaarisuus laskee yhdisteiden kylläistä höyrynpainetta, jolloin ne alkavat tiivistyä muodostaen sekundäärisiä aerosoleja. [7, s. 574-575] Tarkempi kemiallinen mekanismi SOA:n muodostumiselle on edelleen epäselvä, vaikka siitä on tehty tutkimuksia [8].

2.2 Aerosolien mittaaminen

Aerosolien mittaustavat voidaan jakaa kahteen osaan. Ensimmäinen on aerosolihiukkasten kerääminen substraattiin, kuten filteriin ja niiden analysoiminen myöhemmin laboratoriossa. Usein kuitenkin halutaan pystyä erottamaan paremmin eri tekijöiden vaikutukset mittaustuloksiin. Tällöin toisena vaihtoehtona on kerätä reaaliaikaisempaa dataa, joka voidaan esimerkiksi nähdä mittauksia suoritettaessa mittalaitteista. [9, s. 10]

Merkittävin suure, joka vaikuttaa aerosolin käyttäytymiseen, on aerosolihiukkasten kokojakauma. Hiukkaset oletetaan usein yksinkertaisuuden vuoksi pallon muotoisiksi, jolloin niiden kokoa on suoraviivaista arvioida mittaamalla niiden massaa. [1, s. 8]

Hyvä tapa tutkia molekyylien tai aerosolihiukkasten kokoa on mitata niiden massa-varaus-suhdetta. Kun esimerkiksi molekyyli varataan sähköisesti ja ohjataan sähkökenttään, se alkaa kiihtyä. Lorentzin laista sähkökentässä \bar{E} sekä Newtonin toisesta laista m -massaisen hiukkasen, jonka varaus on q kiihtyvyydeksi \bar{a} saadaan

$$\bar{a} = \frac{q\bar{E}}{m}. \quad (1)$$

Jos tutkittavan aineen kemialliset ominaisuudet tunnetaan, voidaan valita sopiva tapa varata molekyylit tai aerosolihiukkaset sähköisesti niin, että niiden varaus tunnetaan. Tämän jälkeen ohjaamalla näyte sähkökenttään voidaan käytettävästä laitteesta riippuen mitata esimerkiksi molekyylin saamaa vakiokiihtyvyyttä tai aerosolihiukkasen nopean kiihdytyksen jälkeen saamaa vakionopeutta väliaineessa. Lopulta kaavan 1 avulla voidaan päätellä tutkittavien molekyylien tai aerosolihiukkasten massa.

2.3 SOA:n saannon määrittäminen

SOA:n saanto Y hapetusreaktorissa saadaan kaavalla

$$Y = \frac{\Delta M}{\Delta HC}, \quad (2)$$

missä ΔM on tuotetun orgaanisen aerosolin massa ja ΔHC on reagoivan lähtöaineen massa. Kun lähtöaineena on tolueeni (C_7H_8), sen reagoivan osuuden massa $\Delta[toluene]$ noudattaa teoreettisesti kaavaa

$$\Delta[toluene] = [toluene]_0(1 - e^{-k_{OH+toluene} \times OH_{exp}}), \quad (3)$$

missä $[toluene]_0$ on tolueenin konsentraatio alussa ja $k_{OH+toluene}$ tolueenin ja OH-radikaalin välisen reaktion reaktiovakio, joka on $k_{OH+toluene} = 6,16 \times 10^{-12}$ [10]. OH_{exp} on tolueenin altistuminen (exposure) OH-radikaaleille ja se määritellään

$$OH_{exp} = [OH] \times t, \quad (4)$$

missä $[OH]$ on keskimääräinen OH-radikaalien konsentraatio ja t näytteen keskimääräinen viipymäaika hapetusreaktorissa. OH-altistuminen saadaan myös laskettua kaavalla

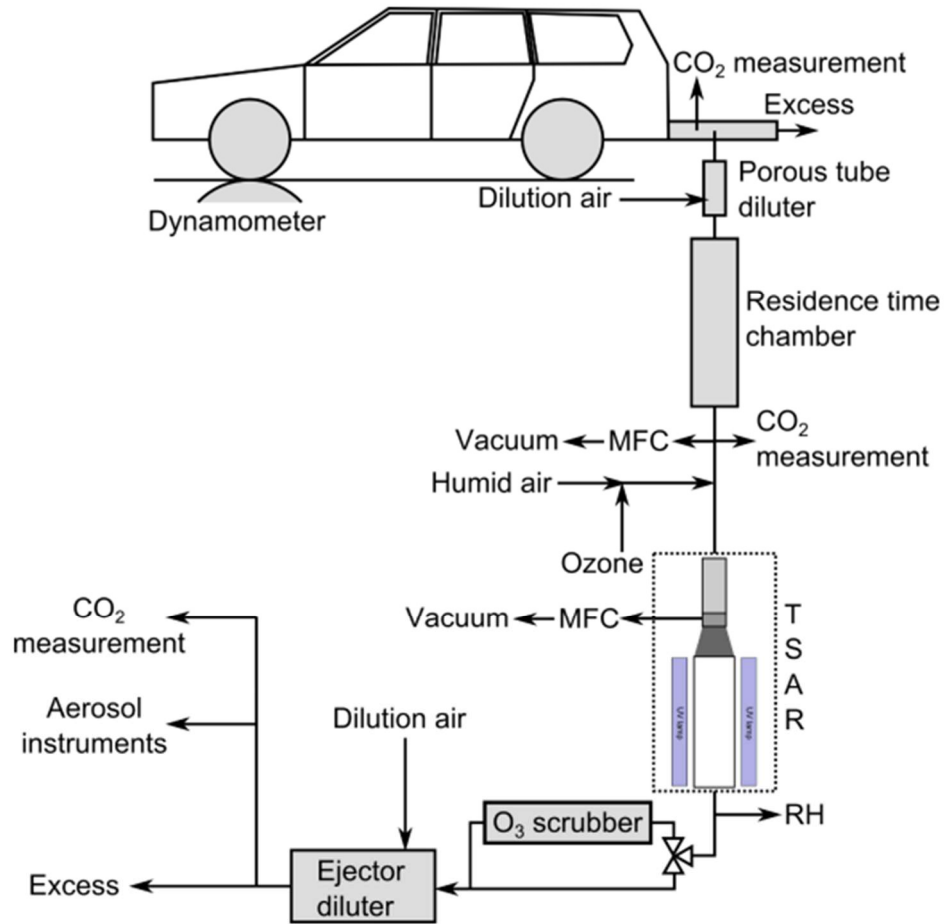
$$OH_{exp} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{tol_b}{tol_a}\right), \quad (5)$$

missä k on hapetusreaktion reaktiokerto, tol_b on tolueenikonsentraatio ennen näytteen kulkemista TSAR:n läpi ja tol_a konsentraatio TSAR:n jälkeen. Tolueenikonsentraation sijaan voidaan käyttää myös jonkin muun aineen konsentraatioita ja valita reaktiokerto arvo tämän aineen reagoimisen mukaan. Ilmakehässä OH-radikaaleja on luokkaa $10^6 \frac{1}{cm^3}$. Kun siis tiedetään näytteen altistuminen OH-radikaaleille mittauksissa, voidaan arvioida, millaista näytteen viipymäaikaa mitattu reaktio ilmakehässä vastaa.

2.4 TSAR:n hyödyntäminen käytännössä

Hapetusvirtausreaktori TSAR:lla on tarkoitus tutkia SOA:n muodostumista nopeasti muuttuvista päästölähteistä, kuten autosta. Auton tuottamiin päästöihin vaikuttaa merkittävästi se, miten autolla esimerkiksi kiihdytetään. Kiihdytys kestää vain hetken aikaa, kun taas sen aikaansaamat sekundääriset aerosolit syntyvät vasta paljon pidempien aikojen kuluessa. Tällöin on hankalaa enää erottaa, millainen vaikutus nimenomaan kiihdyttämällä on ollut aerosolien muodostumiseen.

TSAR:lla aerosolit saadaan muodostettua huomattavasti nopeammin ja syntyneiden aerosolien pitäisi vastata hyvin ilmakehässä hitaammin syntyviä aerosoleja. Kuvassa 1 on havainnollistettu pakokaasun muodostamien aerosolien mittaamista TSAR:lla.



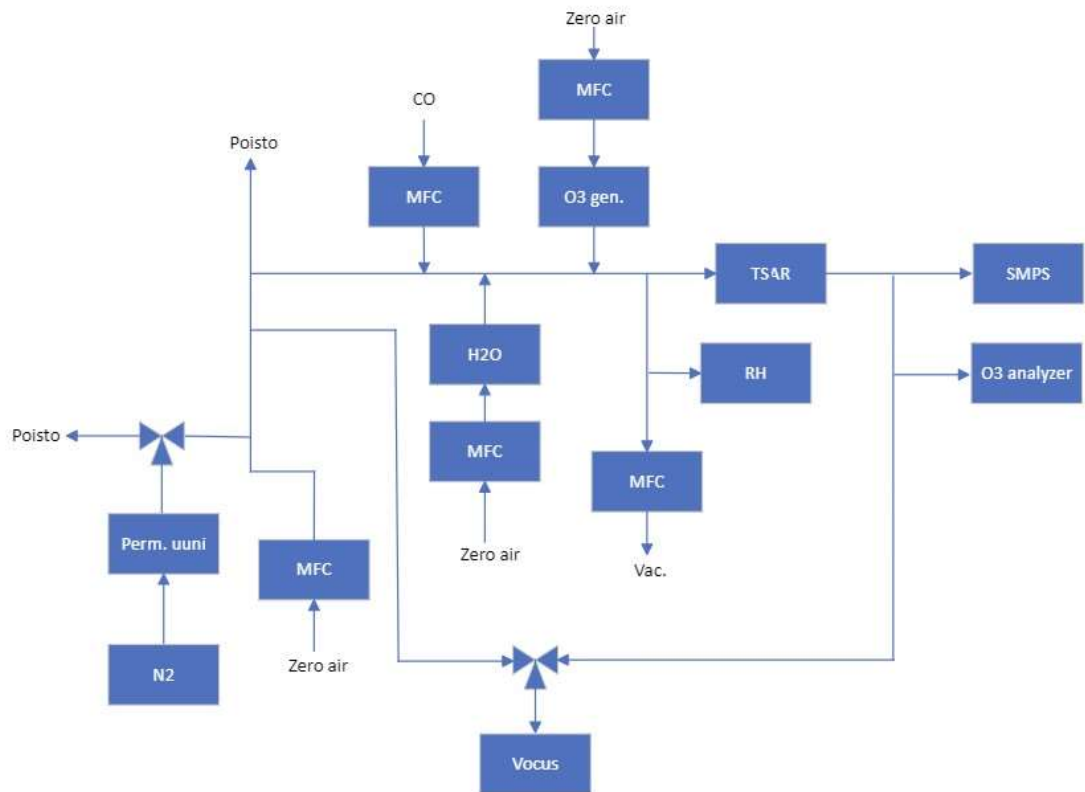
Kuva 1. Auton pakokaasun TSAR:ssa muodostaman SOA:n mittaaminen [11].

3. MITTAUSLAITTEISTO JA MITTAUSTEN SUORITTAMINEN

Työssä käytetään OFR-254-tyyppistä TSAR-hapetusvirtausreaktoria, jonka tarkoitus on jäljitellä sekundääristen aerosolien muodostumista ilmakehässä. Aerosolien muodostaminen perustuu tutkittavan näyteaineen hapettamiseen. Mittausten tavoitteena oli tutkia, miten sekundääristen aerosolien muodostuminen TSAR:ssa riippuu päästöaineen konsentraatiosta ilmassa sekä fotolyysiä aikaansaavan UV-valon intensiteetistä. Kuvassa 2 on esitetty kaaviokuva ja kuvassa 3 valokuva käytetystä mittauslaitteistosta.

Ennen kuin näyte voitiin ohjata TSAR:iin, oli se tuotettava erilaisilla laitteilla. Laitteistossa käytettiin Aadco Instrumentsin 737-sarjan nollailmageneraattoria tuottamaan puhdasta nollailmaa, johon muita näytteen komponentteja voitiin sekoittaa. Näytteeseen sekoitettiin hiilimonoksidia kaasupullosta, otsonia otsonigeneraattorista sekä vettä kostuttimesta. Näiden virtauksia säädeltiin massavirtasäätimillä. Lisäksi näytteeseen pystyttiin sekoittamaan jotakin haluttua päästöainetta, jonka vaikutusta aerosolisaantoon haluttiin erityisesti tutkia. Tämän päästöaineen tuottoa kontrolloitiin Owlstone V-OVG -permeaatiuunilla (The Vertical Owlstone Vapor Generator), jonka toiminta perustuu lämpötilan ja sitä kautta näytteen kylläisen höyrynpaineen säätelyyn [12]. Suuremmalla kylläisellä höyrynpaineella läpäisyputkessa olevaa ainetta pääsee tunkeutumaan enemmän putken seinämien läpi tutkittavaan näytteeseen.

Mittauslaitteiden toiminta perustuu varattujen hiukkasten käyttäytymisen tutkimiseen sähkökentässä. Mittauslaitteina käytetään molekyylien lentoaikaan perustuvaa Vocus PTR-TOF (Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight) -massaspektrometriä sekä SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) -spektrometriä. Vocus PTR-TOF:ia käytetään TSAR:iin menevän ja sieltä tulevan näyteaineen massapitoisuuden määrittämiseen. Lisäksi muodostuneiden aerosolien kokojakaumaa mitataan SMPS-spektrometrillä. Olennaisimpina suureina laitteistosta mitattiin myös otsonikonsentraatiota, hiilimonoksidikonsentraatiota, ilman suhteellista kosteutta (RH) sekä näytteen kokonaisvirtausta.



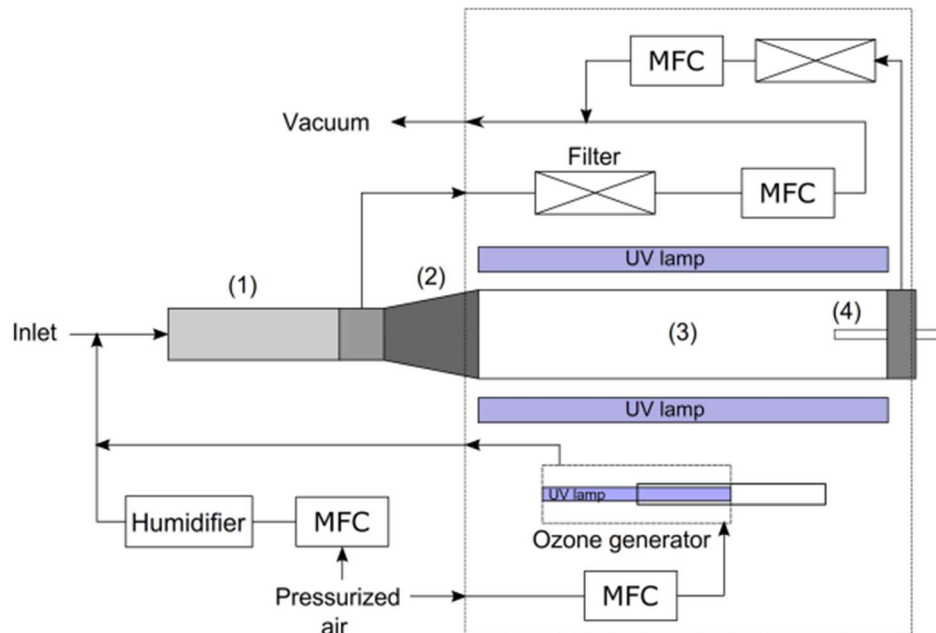
Kuva 2. Kaaviokuva mittauslaitteistosta.



Kuva 3. Valokuva mittauslaitteistosta.

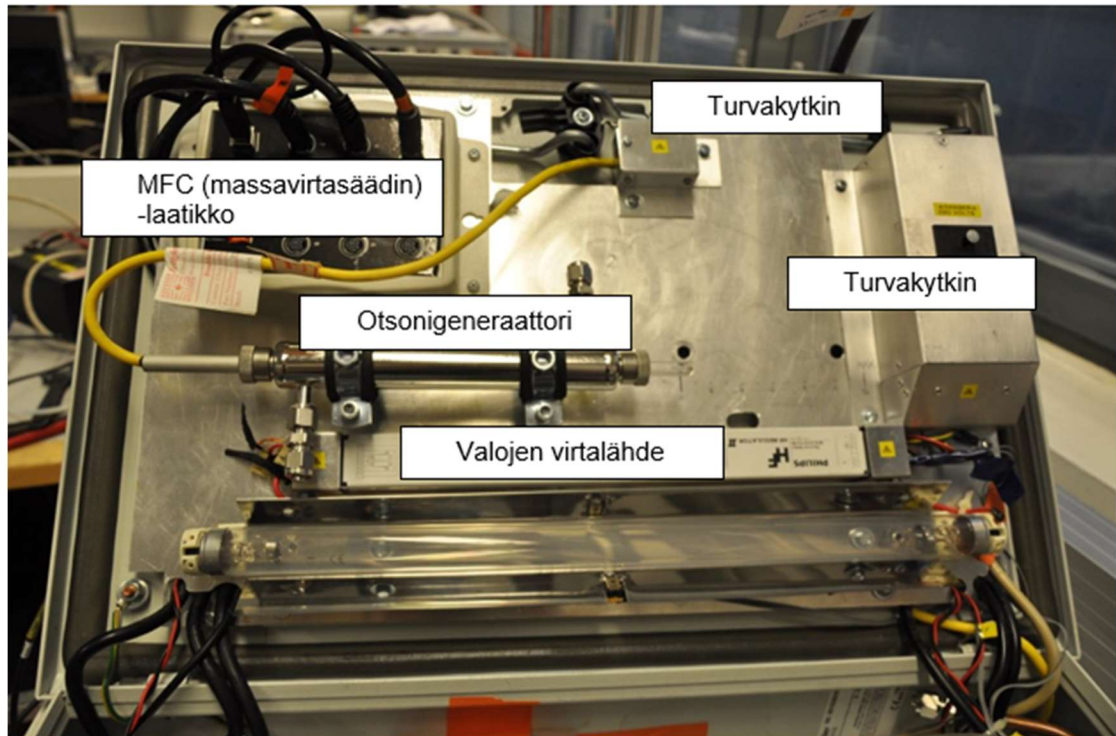
3.1 Hapetusvirtausreaktori TSAR

Keskeinen laite mittauslaitteistossa on hapetusvirtausreaktori TSAR. TSAR koostuu viipymäkammioista, laajenemisputkesta sekä hapetusreaktorista, jotka on esitetty kuvassa 4.

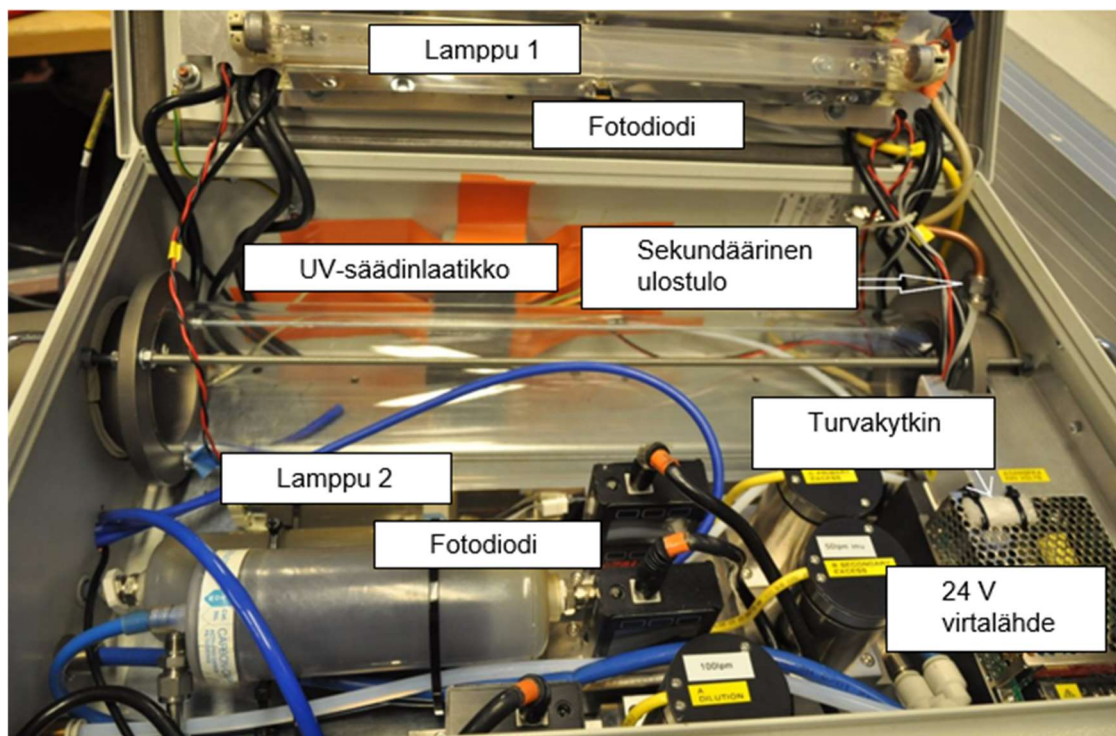


Kuva 4. Hapetusvirtausreaktori TSAR:n pohjapiirros: viipymiskanava (1), laajenemisputki (2), hapetusreaktori (3). [5]

Viipymäkammio on ruostumattomasta teräksestä valmistettu putki, jonka läpi näyte virtaa. Tällöin näytteen eri komponentit sekoittuvat keskenään ja virtaus muuttuu likimain laminaariseksi. Seuraavaksi näyte kulkee kartiomaisen laajenemisputken läpi, jossa virtauksen poikkipinta-ala kasvaa ja virtausnopeus pienenee. Näin näytteen viipymäaika reaktorissa saadaan sopivaksi. Tämän jälkeen näyte menee hapetusreaktoriin. Reaktori koostuu kvartsilasisesta putkesta, jonka ympärillä on 254 nm UV-valot. Valot muodostavat otsonista OH-radikaaleja fotolyysillä. Reaktorin jälkeen näyte ohjataan mittauslaitteisiin. Kuvissa 5 ja 6 on valokuvat TSAR:sta kotelo avattuna. [5]



Kuva 5. TSAR sisältä, kansiosa. [13]



Kuva 6. TSAR sisältä, pohjaosa. [13]

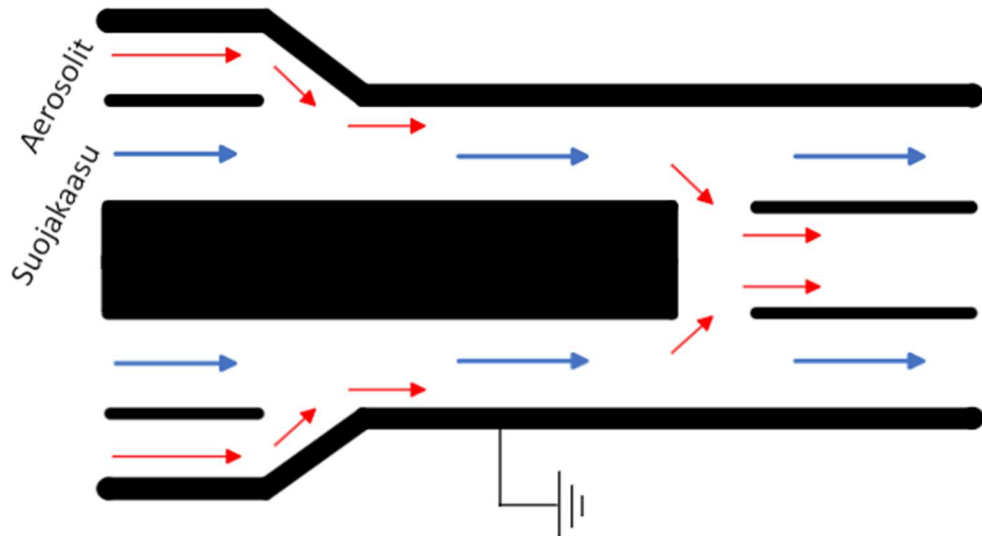
Näytteen viipymäaika reaktorissa on muutaman kymmenen sekunnin luokkaa. Vaihtoehtona aerosolien muodostamiselle olisi käyttää ympäristökammiota, jossa viipymäaika on useita tunteja. Viipymäajan halutaan kuitenkin olevan lyhyempi, jolloin erotetaan paremmin eri päästölähteiden vaikutukset ja saadaan reaaliaikaisempaa dataa. Toinen vaihtoehto olisi mikrosukumukammio, jossa viipymäaika taas on TSAR:n viipymäaika lyhyempi, alle 10 sekuntia. Vaikka aikaresoluutio on TSAR:ia parempi, ongelmana on, etteivät sekundääriset aerosolit ehdi välttämättä muodostua kokonaan. TSAR:lla saavutetaan hyvin molempien edellä mainittujen vaihtoehtojen hyvät puolet. [5]

3.2 Vocus PTR-TOF ja SMPS

Mittalaitteiston tolueenipitoisuutta seurattiin molekyylin lentoaikaan perustuvalla Vocus PTR-TOF -massaspektrometrillä. Vocus mittaa VOC:ien massavaraussuhdetta kiihdyttämällä niitä sähkökentässä [14]. Aika, joka molekyylillä kestää kulkea detektoriin mitataan, jolloin tunnetaan hiukkasen sähkökentässä saama kiihtyvyyden. Mikäli hiukkasen sähkövaraus tunnetaan, voidaan tästä teoriakappaleessa esitetyn kaavan 1 avulla päätellä molekyylin massa. [15]

Muodostuneiden aerosolien kokojakaamaa ja sitä kautta massapitoisuutta tutkittiin SMPS-spektrometrillä. SMPS erottelee aerosolihiukkaset sähköisen liikkuvuushalkaisijan mukaan, josta tietyillä oletuksilla voidaan laskea tutkittavien hiukkasten massa [16]. SMPS koostuu differentiaalisen liikkuvuuden analysaattorista eli DMA:sta (Differential Mobility Analyzer) ja kondensaatioydinlaskurista eli CPC:stä (Condensation Particle Counter).

DMA:ssa on kaksi sisäkkäistä sylinteriä, joiden väliin ohjataan virtaamaan suojakaasua, kuten ilmaa. Sisemmässä sylinterissä on näyteaukko, josta näytettä voi kulkea sylinterin sisälle. Tutkittava näyte ionisoidaan ja ohjataan virtaamaan suojakaasun mukana lähellä analysaattorin ulkoseinämää. Ulomman ja sisemmän sylinterin välille tehdään jännite, jolloin varattu näyte kiihtyy nopeasti tasapainovauhtiin kohti sisempää sylinteriä. Tietyn nopeuden saaneet hiukkaset osuvat näyteaukkoon. Näin voidaan käydä läpi eri nopeuden saamia hiukkasia ja määrittää kunkin lukumääräpitoisuus näytteessä. Tästä saadaan lopulta määritettyä hiukkasten kokojakaama. [17] Havainnollistava kuva virtauksista differentiaalisen liikkuvuuden analysaattorissa on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Kaaviokuva suojakaasun ja näytteen virtaamisesta differentiaalisen liikkuvuuden analysointilaitteessa. Mukailten [18]

CPC mittaa optisesti aerosolihiukkasten lukumäärää. Hiukkaset ohjataan kulkemaan höyryn läpi, josta osa tiivistyy hiukkasten pinnalle. Tällöin hiukkaset kasvavat niin, että ne pystytään havainnoimaan. Tuntemalla tietyn kokoisten hiukkasten lukumäärä, voidaan päätellä tuotetun aerosolin kokonaismassa.

3.3 Mittausten suorittaminen

Mittauksissa suunniteltiin alun perin käytettäväksi kolmea eri näyteainetta: tolueenia, naftaliinia ja xyleeniä. Näistä kuitenkin ainoastaan tolueeni ja sen muodostamat aerosolit onnistuttiin näkemään mittauslaitteissa. Ongelmaa koitettiin ratkaista nostamalla kiinteän naftaliinin ja xyleenin lämpötiloja permeaatiouunissa jopa sulamispisteen yläpuolelle. Myös näytteen laimennussuhdetta sekä TSAR:n UV-valojen voimakkuutta muuteltiin ilman tuloksia. Tietyn aineen laimennussuhde näytteessä kuvaa koko näytteen massan ja kyseisen aineen massan suhdetta. Tolueenilla saatiin hyvät mittaustulokset ja niiden todettiin olevan riittävät. Ongelmat naftaliinin ja xyleenin kanssa johtuivat todennäköisimmin viasta mittauslaitteissa.

Tolueeni on ilmakehän yleisin aromaattinen hiilivety ja se on pääasiassa peräisin antropogeenisistä lähteistä [19]. Tolueenia on bensiinissä ja bensiinin palaessa sitä päätyy ilmakehään [20] [21] [22]. Bensiiniautosta tulee n. 13-kertainen määrä sekundäärisiä aerosoleja primäärisiin verrattuna. Lewandowskin et al. tekemän tutkimuksen mukaan tolueeni saa aikaan arviolta 10-20 % SOA:n muodostumisesta kaupunki-ilmassa useissa

kaupungeissa Yhdysvalloissa [23]. Tolueenin yhteys sekundääristen aerosolien muodostumiseen ilmakehässä on siis merkittävä ja siksi tolueeni sopii hyvin näyteaineeksi mittauksiin. [24]

Mittaukset tolueenilla otettiin neljällä eri näytteen laimennussuhteella: 41, 81, 121 ja 161. Nämä vastaavat tolueenipitoisuuksia 8,1 ppb, 3,6 ppb, 2,5 ppb ja 1,9 ppb (parts per billion). Jokaisella tolueenipitoisuudella käytettiin kolmea eri UV-valon intensiteettiä: 100 %, 40 % ja 20 % valojen maksimitehokkuudesta. Lisäksi otettiin kaksi vertailumittausta ilman UV-valoja. Toisessa vertailumittauksessa Vocus kytkettiin mittaamaan tolueenin määrää ennen sen kulkemista TSAR:n läpi ja toisessa sen jälkeen.

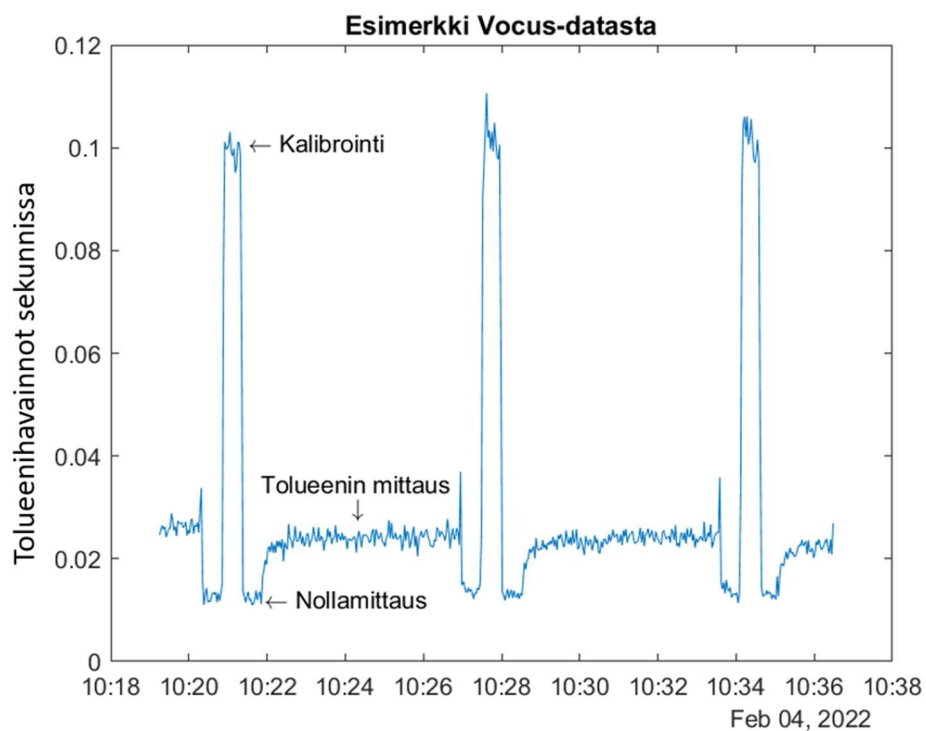
Mittauksissa huomattiin, että kun laimennusvirtausta kasvatetaan tarpeeksi suureksi, paine virtausletkuissa kasvaa liikaa, eikä SMPS pysty enää havaitsemaan hiukkasia. Jotta saatiin pidettyä haluttu laimennussuhde, oli pienennettävä sekä puhtaan ilman, että tolueenin virtausta. Näin kokonaisvirtaus pysyi sopivan suuruisena.

4. MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN LASKENTA

Mittauksissa saadut tulokset käsiteltiin ja niistä tehtiin aikasarjat MATLABissa (The MathWorks Inc.). Saadusta datasta laskettiin aerosolien saanto kaavalla 2. ΔM saatiin SMPS:llä mitatusta datasta ja ΔHC Vocus-datasta. Arvoina käytettiin MATLABilla lasketuja keskiarvoja aikaväleiltä, joilla olosuhteet reaktorissa olivat vakiintuneet.

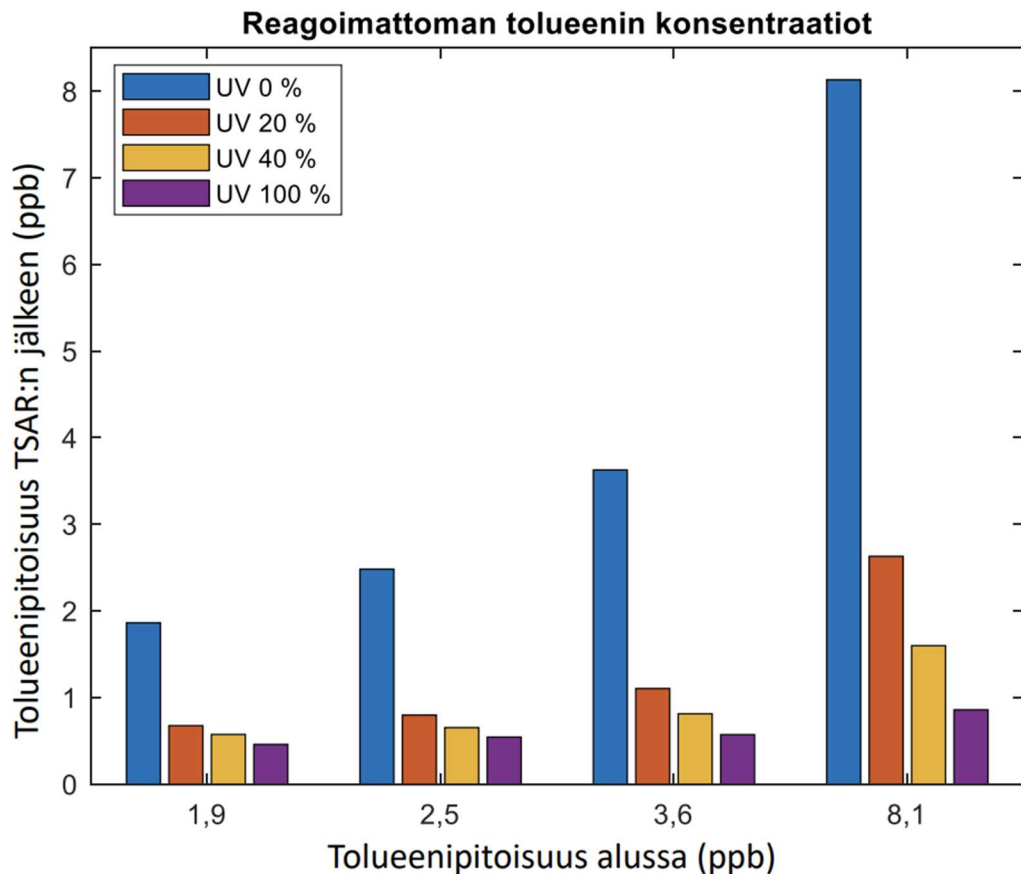
4.1 Mittaustulokset

Esimerkki Vocusella mitatusta tolueenidatasta on esitetty kuvassa 8. Vocus laskee tietyn suuruisten tolueenihavaintojen määrää sekunnissa. Jotta tiedetään, millaista tolueenikonsentraatiota yksi havainto vastaa, Vocus suorittaa kalibroinnin tasaisin väliajoin. Kalibroinnin aikana konsentraation tiedetään olevan 5 ppb, jolloin mittausdata saadaan skaalattua oikein yksikköön ppb. Lisäksi kalibroitisykliä molemmin puolin Vocus tekee nollamittauksen näytteellä, jossa ei ole tolueenia. Vähentämällä tämä saadaan poistettua taustakohina mittaustuloksista.



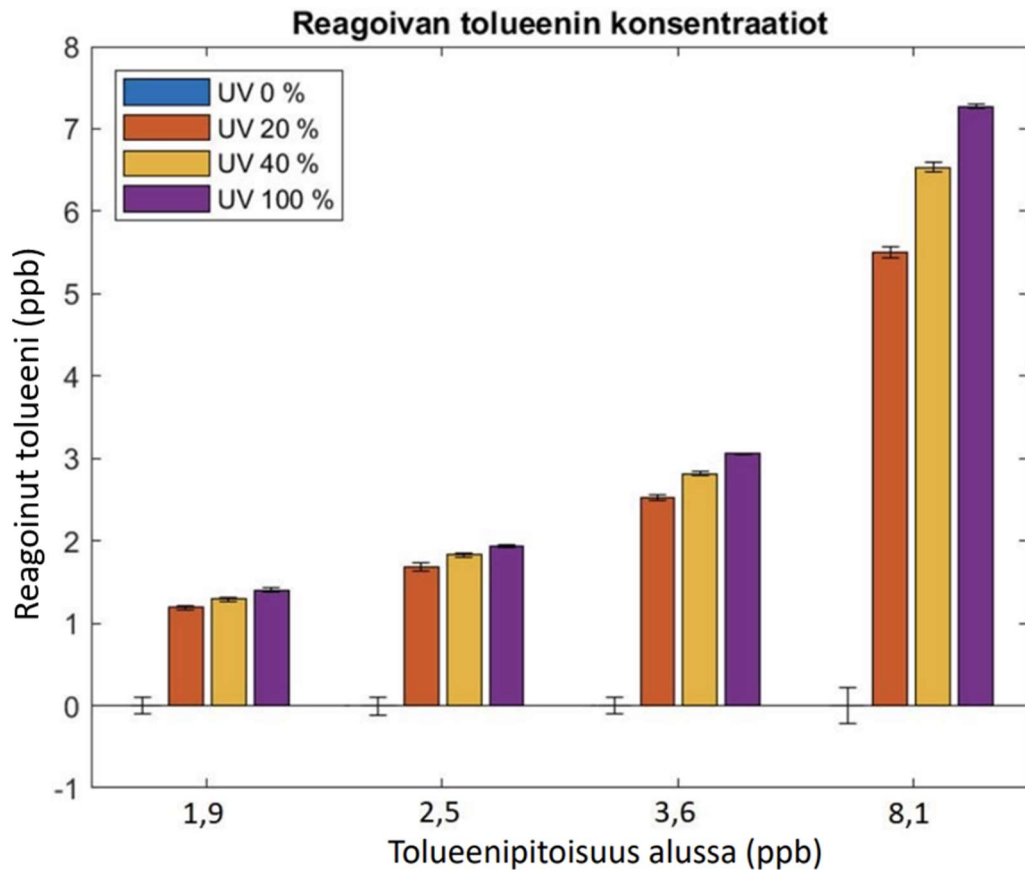
Kuva 8. Esimerkki Vocusella saadusta mittausdatasta.

Keskiarvoistetut tulokset tolueenikonsentraatiolle tolueenin reagoitua TSAR:ssa on esitetty kuvassa 9. Nähdään, että tolueenin alkukonsentraation kasvaessa myös sen konsentraatio hapetusreaktorin jälkeen kasvaa. Lisäksi UV-intensiteetin kasvu pienentää reagoimattoman tolueenin pitoisuutta. Tulokset vastaavat hyvin ennustettua käyttäytymistä.



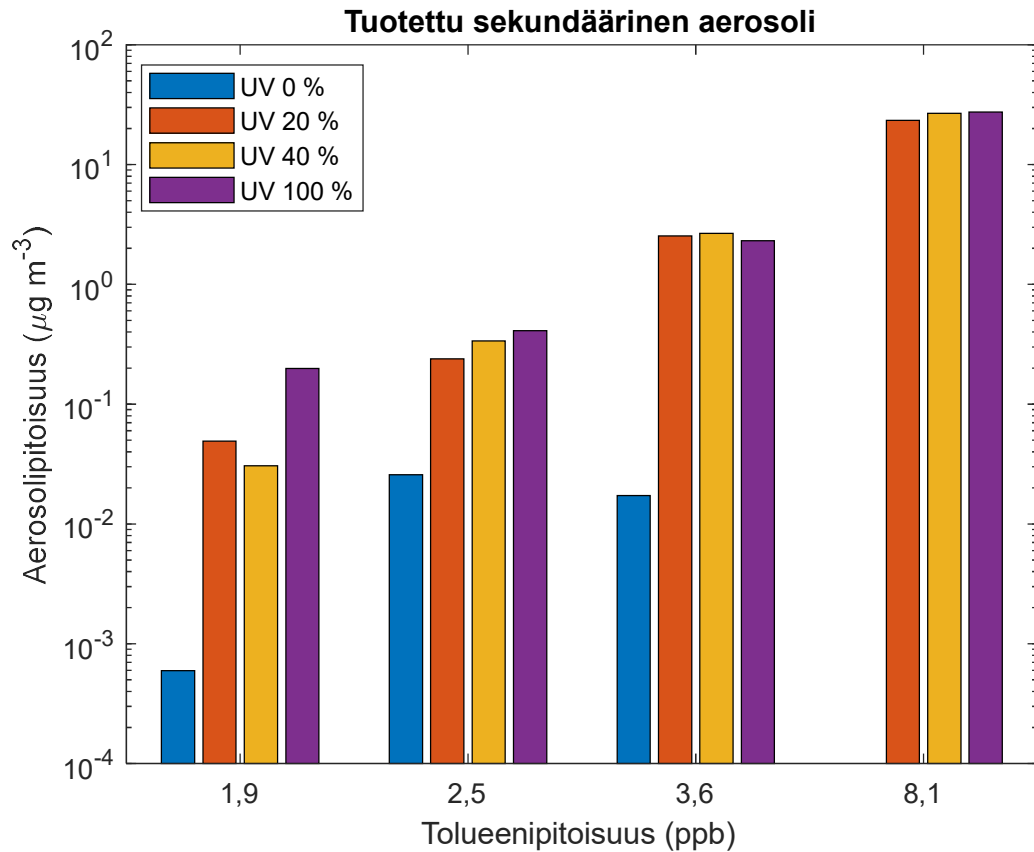
Kuva 9. Tolueenikonsentraatiot hapetusreaktorin läpi kulkemisen jälkeen.

Tuloksista saadaan laskettua reagoineen tolueenin pitoisuus vähentämällä reagoimattoman tolueenin pitoisuus Vocus-datasta saaduista pitoisuuksista UV-valon ollessa pois päältä. Reagoinut tolueeni on esitetty kuvassa 10 yhden keskihajonnan virherajoilla. Virhelaskentaa on käsitelty tarkemmin luvussa 5.



Kuva 10. TSAR:ssa reagoineen tolueenin konsentraatiot.

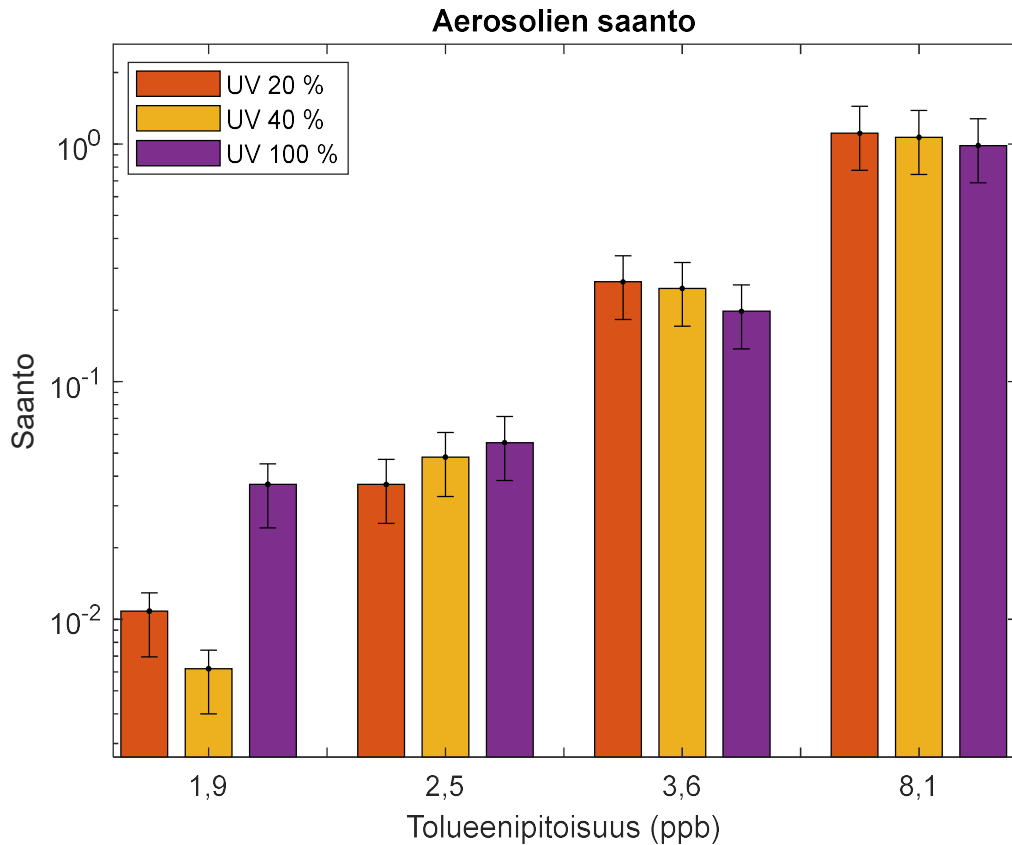
Tuotetun sekundäärisen aerosolin massa saatiin SMPS-datasta. SMPS mittaa aerosolien pitoisuutta yksitellen eri massaisille hiukkasille. Näin saadaan selville aerosolien kokojakauma. Tulosten laskennassa käytettiin kokojakaumista integroimalla saatavia kokonaismassoja, jotka on esitetty kuvassa 11. Nähdään, että näytteessä alun perin olevan tolueenipitoisuuden kasvaessa tuotetun aerosolin massa myös kasvaa. Aiemmin kuvasta 10 nähtiin, että tällöin myös reagoivan tolueenin määrä kasvaa. Tulos vastaa hyvin odotettua. Nähdään myös, että UV-intensiteetin kasvaessa tuotetun aerosolin massa pääosin kasvaa. UV-valon nimenomaan on tarkoituskin saada aikaan aerosolien muodostumista. Kuitenkin UV-valojen ollessa kokonaan pois päältä tolueenin ei pitäisi reagoida, eikä siis myöskään aerosoleja pitäisi muodostua. Tämä ennuste toteutuu ainoastaan 8,1 ppb tolueenikonsentraatiolla. On epäselvää, miksi aerosoleja muodostuu ilman reaktion aikaansaavaa UV-valoa ja tätä on ehkä syytä tutkia myöhemmin lisää. Jokaisella tolueenipitoisuudella aerosoleja muodostuu kuitenkin selvästi vähemmän ilman UV-valoa kuin sen kanssa.



Kuva 11. Tuotettu sekundäärinen aerosoli.

4.2 Aerosolien saanto

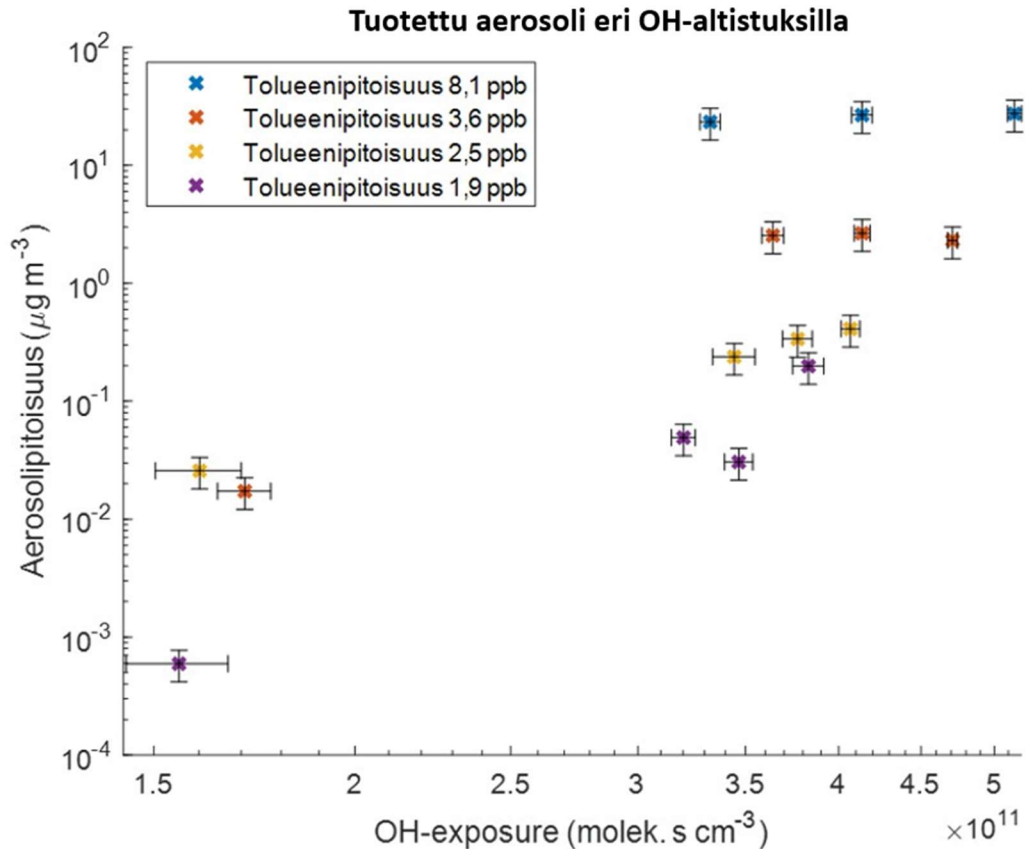
Kuvien 10 ja 11 tuloksista laskettiin aerosolien saanto kaavalla 2. Tulokset virherajoiheen on esitetty kuvassa 12. Nähdään, että saanto kasvaa tolueenipitoisuuden kasvaessa. UV-valojen vaikutus saantoon ei ole näin selkeä. Pienimmillä tolueenipitoisuuksilla saadut arvot ovat kuitenkin niin pieniä, että tämä alkaa olemaan laitteiston havaintotarkkuuden rajalla. Keskittymällä suurempiin arvoihin vaikuttaisi siltä, että suurempi UV-intensiteetti pienentää aerosolien saantoa.



Kuva 12. Aerosolisaanto reaktorissa.

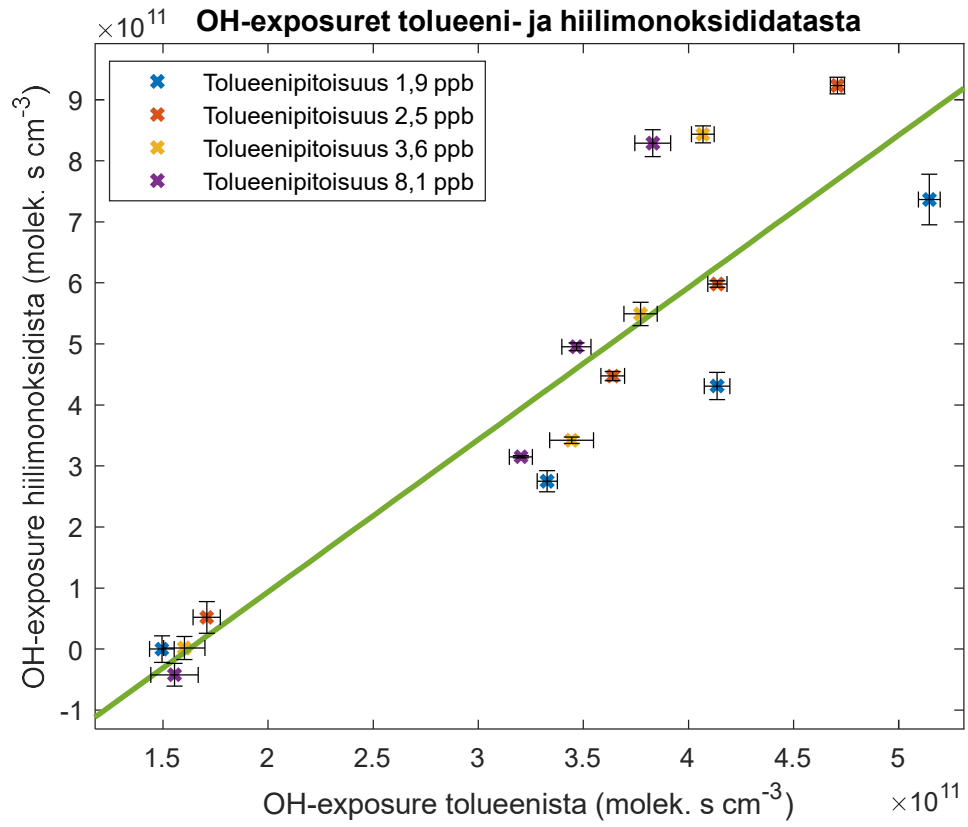
4.3 OH-altistuminen

Mittausdatasta saadaan laskettua myös näytteen OH-altistuminen kaavalla 5. Reaktiovakioille käytetään teoriakappaleessa esitettyä arvoa ja tolueenikonsentraatioille käytetään kuvassa 10 esitettyjä arvoja. Eri mittauksille saadaan näin eri OH-altistusarvoja. Tuotetun aerosolin massapitoisuus vastaavan OH-altistuksen funktiona on esitetty kuvassa 13. Nähdään, että kun aerosolihiukkasia syntyy enemmän, on myös näytteen OH-altistuminen ollut likimain suurempaa. OH-radikaalit osallistuvat aerosoleja muodostavaan reaktioon, joten tulos vastaa odotettua.



Kuva 13. Tuotetun aerosolin massapitoisuus OH-altistuksen funktiona.

Vertailun vuoksi lasketaan OH-altistuminen myös mitatusta hiilimonoksidipitoisuudesta. Hiilimonoksidin ja OH-radikaalin reagoiessa reaktiovakio on $k = 2,37 \times 10^{-13}$ [25]. Kuvassa 14 on esitetty vertailu tolueenilla ja hiilimonoksidilla saaduista OH-altistuksista. Pisteisiin on sovitettu suora, jonka kulmakertoimeksi saatiin 2,494. Tolueenidatasta ja hiilimonoksididatasta saadut OH-altistukset eivät siis aivan vastaa toisiaan, vaan hiilimonoksidista saadut arvot ovat keskimäärin noin puolitoistakertaisia verrattuna tolueenista saatuihin arvoihin. Pisteet osuvat kuitenkin suoralle melko hyvin. Eroa tulosten välillä saisi korjattua käyttämällä eri arvoja reaktiovakioille. Jatkossa voikin olla hyvä miettiä, onko reaktiovakioille parempia arvoja. Dixon-Lewisin mukaan reaktiovakion arvo on $1,48 \times 10^{-13}$, mutta tällä arvolla hiilimonoksidilla saadaan noin kaksinkertaisia OH-altistuksia tolueeniin verrattuna [26].



5. VIRHEARVIO

Tuloksia laskettaessa tolueenikonsentraation arvoina käytettiin mittausdatasta saatuja keskiarvoja sopivilla aikaväleillä. Datassa oli kohinaa, mikä aiheutti satunnaista virhettä tuloksiin. Virherajoina tolueenin massapitoisuuksille käytettiin Matlabilla laskettuja yhden keskihajonnan suuruisia virherajoja.

Lisäksi muutokset reaktorin olosuhteissa muuttuivat aina hitaasti. Jos jonkin parametrin arvoa muutettiin, alkoivat sen vaikutukset näkyä vasta viiveellä mittauslaitteissa. Tämän vuoksi olosuhteiden odotettiin aina likimain vakiintuvan ennen kuin katsottiin mittaus aloitetuksi. Tämä tehtiin silmämääräisesti seuraamalla hiilimonoksidipitoisuutta, eikä siksi tilanne reaktorissa aina välttämättä ollut vielä täysin stabiili.

Näiden lisäksi SMPS:n epätarkkuus aiheutti satunnaista virhettä tuloksiin. Kandidaatin työn ohjaajan Miikka Dal Mason mukaan tuotetun aerosolimassan maksimivirheelle voidaan käyttää arvoa 30 %, joka on melko suuri virhe.

Lopulta virherajat aerosolisaannolle saadaan reagoineen tolueenin ja muodostuneen aerosolin massapitoisuuksien virherajoista. Näistä voidaan laskea suurin ja pienin mahdollinen saanto kaavoilla

$$Y_{max} = \frac{\Delta M_{max}}{\Delta HC_{min}} \quad (6)$$

ja

$$Y_{min} = \frac{\Delta M_{min}}{\Delta HC_{max}}, \quad (7)$$

missä ΔM_{min} ja ΔM_{max} ovat pienin ja suurin mahdollinen tuotetun aerosolin massapitoisuus, ja ΔHC_{min} ja ΔHC_{max} ovat pienin ja suurin mahdollinen reagoineen tolueenin massapitoisuus.

Myöskään lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden käyttäytyminen laitteistossa ei ole ideaalista. Todellisuudessa osa muodostuvista aerosolihiukkasista depositoituu laitteiston seiniin, eikä niitä siis nähdä lopuksi mittauslaitteissa. Virtaus reaktorissa on kuitenkin likimain laminaarista viipymäkanavan ansiosta. Simosen et. al. mukaan hiukcashäviöt yli 5 nm hiukkasilla TSAR:ssa ovat alle 10 % ja täten merkityksettömän pienet [5]. Hiukkasien depositoitumista ei siksi huomioida tulosten laskennassa. Tämä aiheuttaa kuitenkin pientä systemaattista virhettä tulokseen.

Myös hiukkasten fragmentoituminen pienentää saatuja tuloksia systemaattisesti. Tolueneeni muodostaa reaktorissa suurempia molekyylejä reagoidessaan OH-radikaalien kanssa. Reaktioiden edetessä molekyyleihin kertyy lisää happea, joka pienentää molekyylien kylläistä höyrynpainetta. Tällöin aerosoleja muodostuu enemmän. Välillä molekyylit saattavat kuitenkin hajota osiin eli fragmentoitua, jolloin niiden hiilen määrä vähennee. Tällöin kylläinen höyrynpaine taas kasvaa, eikä aerosoleja tiivisty yhtä helposti.

6. VERTAILU KIRJALLISUUSARVOIHIN

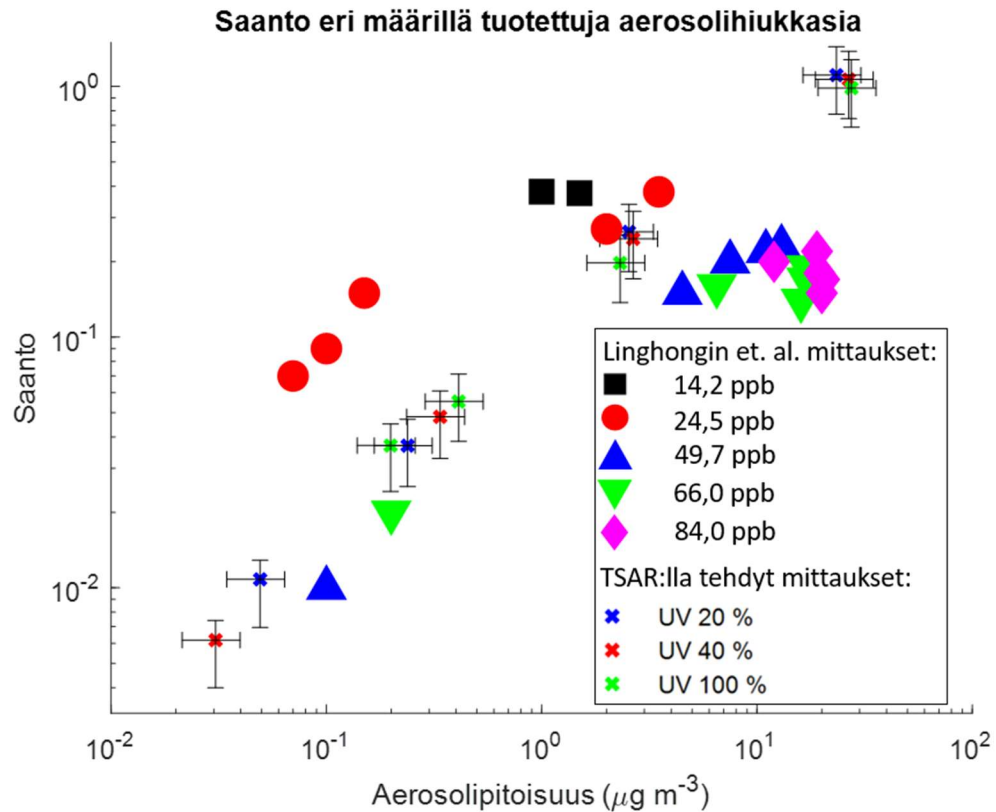
Lopuksi työn tuloksia verrataan kirjallisuusarvoihin vastaavanlaisista tutkimuksista. Näistä voidaan päätellä, vastaavatko tulokset muilla laitteilla tehtyjä havaintoja ja onko saaduissa tuloksissa jotain, mikä vaatii lisätutkimusta.

6.1 Vertailu mittauksiin CAPS ZJU -savusumukammiolla

Linghong et. al. ovat esittäneet kuvan 15 mukaiset tulokset aerosolisaannoille eri aerosolipitoisuuksilla. Mittaukset on suoritettu CAPS-ZJU -savusumukammiolla. Lähtöaineena käytettiin tolueenia, kuten tässäkin työssä. [27] Vastaavat pisteet TSAR:lla saaduista tuloksista on lisätty virherajoihin kuvaan 15. Tuloksia vertaamalla nähdään, että molemmissa mittauksissa suuremmalla aerosolipitoisuudella yleensä myös aerosolien saanto on suurempi.

Savusumukammiolla saaduissa tuloksissa suurempi tolueenin alkukonsentraatio pääosin pienentää saantoa. TSAR:lla tehdyissä mittauksissa reaktioon osallistuneen tolueenin pitoisuuteen vaikuttaa näytteen tolueenipitoisuus ja UV-valojen intensiteetti. Kasvatamalla UV-intensiteettiä luvussa 4 nähtiin, että reagoivan tolueenin määrä kasvaa ja että suurilla tolueenipitoisuuksilla aerosolihiukkasten saanto tällöin pienenee. Pienillä tolueenipitoisuuksilla sama ei päde, mutta saannot ovat niin pieniä, että tulos voi olla liian epätarkka. Nämä tulokset siis vastaavat melko hyvin Linghongin et. al. saamia arvoja. Kuitenkin tolueenipitoisuutta eli edelleen reagoivan tolueenin määrää kasvattamalla myös aerosolisaanto kasvaa, mikä ei vastaa savusumukammiolla saatuja tuloksia.

TSAR:lla tehdyissä mittauksissa suurimmat arvot saannolle olivat jopa suurempia kuin yksi. Tämä on selvästi enemmän kuin savusumukammiolla saadut suurimmat arvot.



Kuva 15. Linghongin et. al. esittämät arvot aerosolisaannolle tolueenilla savusumukammiossa sekä vastaavat tulokset TSAR:illa. Mukailten [27]

6.2 Vertailu mittauksiin Caltech-ympäristökammiolla

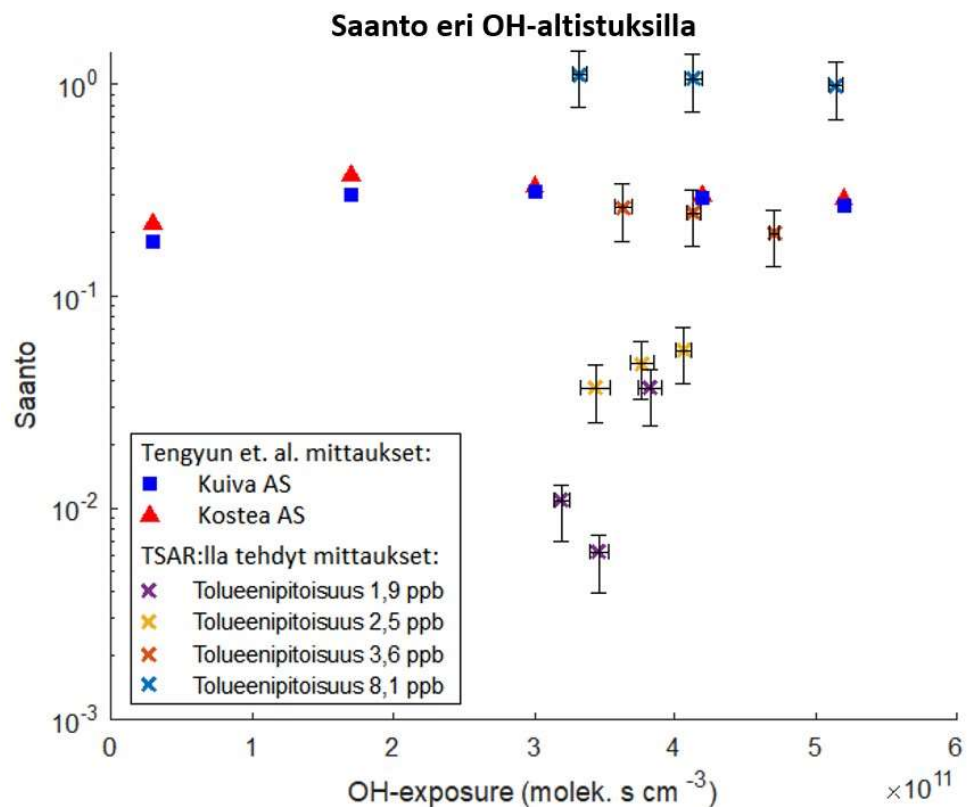
Ng et. al. ovat suorittaneet vastaavia mittauksia tolueenilla 28 m³ teflonisessa Caltech-ympäristökammiossa [8]. Tuloksia mittauksista on esitetty taulukossa 1. Näistä parhaiten TSAR:illa tehtyjä mittauksia vastaa matalalla NO_x-pitoisuudella tehdyt mittaukset, sillä näytteessä ei ollut lainkaan NO_x:ia. Saannot ovat melko lähellä tolueenipitoisuudella 3,6 ppb saatuja tuloksia, mutta ovat Linghongin et. al. saamien saantojen tapaan vain murtoosan tolueenipitoisuudella 8,1 ppb saaduista saannoista.

Taulukko 1. Ngn et. al. esittämät tulokset tolueenilla Caltech-ympäristökammiossa suoritetuista mittauksista. Mukailten [8]

T (K)	RH (%)	NO _x määrä	ΔHC (ppb)	ΔM ₀ (µg/m ³)	SOA saanto (%)
298	5,9	Matala	37,9	41,0±3,0	28.7±0.6
299	4,6	Matala	38,9	43,2±3,2	29.5±0.7
296	4,9	Korkea	60,0	43,8±3,6	19.3±0.4
298	4,9	Korkea	58,2	38,3±3,2	17.4±0.5

6.3 Vertailu mittauksiin PAM-hapetusvirtausreaktorilla

Luvussa 4.3 lasketun OH-altistuksen avulla aerosolisaanto TSAR:ssa voidaan esittää myös OH-altistuksen funktiona. Saannot on esitetty virherajoiheen kuvassa 16. Tengyü et. al. ovat mitanneet SOA:n muodostumista tolueenista PAM (Potential Aerosol Mass) -hapetusvirtausreaktorissa käyttäen tiivistymisytiminä kuivaa ja kosteaa ammoniumsulfaattia (AS). Tästä tutkimuksesta saadut tulokset saannolle OH-altistuksen funktiona on lisätty kuvaan 16.



Kuva 16. Saanto OH-altistuksen funktiona TSAR-mittauksissa sekä Tengyü et. al. esittämät arvot saannolle OH-altistuksen funktiona PAM-hapetusvirtausreaktorissa. Mukailten [28]

Kuvasta 16 nähdään, että Tengyü et. al. saamissa tuloksissa pienellä OH-altistuksella saanto kasvaa OH-altistuksen kasvaessa, kun taas suuremmalla OH-altistuksella saanto pienenee OH-altistuksen kasvaessa. Tämä pätee likimain myös TSAR:lla saaduille tuloksille. Suurilla tolueenipitoisuuksilla OH-altistus on keskimäärin suurempi ja tällöin OH-altistuksen kasvaessa saanto pienenee. Pienillä tolueenipitoisuuksilla taas juuri päinvastoin saanto kasvaa OH-altistuksen kasvaessa.

Mielenkiintoisimpana erona Tengyun et. al. saamiin tuloksiin on, että jälleen TSAR:lla tehdyissä mittauksissa 8,1 ppb tolueenipitoisuudella saannolle saadaan noin kolminkertaisia arvoja. Pienillä tolueenipitoisuuksilla saannot taas ovat selvästi pienempiä, mikä selittyy sillä, että Tengyun et. al. mittauksissa aerosolien tuotto pidettiin koko ajan korkealla, kun taas TSAR:lla tehdyissä mittauksissa aerosolipitoisuus päästettiin laskemaan tällöin matalaksi. 3,6 ppb tolueenipitoisuudella arvot ovat lähellä vertailuarvoja.

Syy suurelle aerosolisaannolle suurella tolueenipitoisuudella jää epäselväksi. Yksi mahdollinen selitys liittyy näytteen laimentamiseen ennen sen kulkemista TSAR:iin. Laimennus otettiin kyllä huomioon laskuissa, mutta lopulta jäi hieman epäselväksi, miten näyttöä laimennettiin. Saadut tulokset ovat joka tapauksessa mielenkiintoisia ja ne vaativat lisää tutkimusta.

6.4 Vertailu mittauksiin CAPS:n ympäristökammiolla

Hildebrandt et. al. ovat tutkineet SOA:n muodostumista tolueenista ympäristökammiossa. Heidän esittämänsä tulokset SOA:n saannoille matalalla alle 5 ppb NO_x-pitoisuudella on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Hildebrandtin et. al. esittämät tulokset SOA:n saannolle kahdella eri aerosolien massapitoisuudella (C_{OA}) CAPS:n ympäristökammiossa suoritetuissa mittauksissa. Mukailten [29]

[Tolu- eeni] (ppb)	T (°C)	[H ₂ O ₂] (ppm)	[Seed] (μgm^{-3})	[OH] \times 10^6 cm^{-3}	RH (%)	Saanto, $C_{OA} =$ $10 \mu\text{gm}^{-3}$ (%)	Saanto, $C_{OA} =$ $20 \mu\text{gm}^{-3}$ (%)
380	20	88	59	1,6	13	26	41
270	11	40	57	1,0	16	29	40
180	11	46	45	0,6	14	49	66
200	32	42	60	1,2	4	23	31
570	21	87	61	1,4	9	18	26
570	21	45	47	1,6	9	20	26

Taulukosta 2 nähdään, että käytetyt tolueenipitoisuudet ovat selvästi suuremmat, kuin mitä käytettiin TSAR:n kanssa. Kuitenkin pienimmillä tolueenipitoisuuksilla saanto on kaikkein suurin, enimmillään 66 %. Tämä on jo aiempia vertailuja lähempänä TSAR:lla saatuja noin 100 % saantoja. Kaiken kaikkiaan taulukon tulokset vaihtelevat paljon eri mittausolosuhteilla. Pienemmillä tolueenipitoisuuksilla saanto siis saattaisi olla jo lähellä suurimpia TSAR:lla saatuja arvoja.

7. YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli selvittää, miten tehokkaasti tutkittava lähtöaine muodostaa aerosoleja eri olosuhteissa TSAR:ssa ja toimiiko TSAR oletetulla tavalla. Reagoivan lähtöaineen ja sen muodostaman aerosolin massapitoisuutta mitattiin ja näistä laskettiin aerosolisaanto. Tuloksia verrattiin aiemmin muissa tutkimuksissa saatuihin tuloksiin.

Mittaukset oli tarkoitus tehdä sekoittamalla tutkittavaan näytteeseen vuorotellen tolueneja, naftaliinia ja xyleeniä, joista vain tolueneja onnistuttiin lopulta havainnoimaan. Toluenein pitoisuutta ja TSAR:ssa olevien UV-valojen intensiteettiä muuteltiin ja tutkittiin, miten tämä vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Toluenein massapitoisuutta laitteistossa seurattiin Vocus PTR-TOF -massaspektrometrillä ja muodostuneiden aerosolien massapitoisuutta SMPS-spektrometrillä. Mittauksissa jäi siis vielä tutkimatta, miten toluenein vaihtaminen johonkin muuhun aineeseen vaikuttaa aerosolien muodostumiseen. Tätä voisi vielä tutkia, kunhan oletettu vika mittalaitteistossa saadaan korjattua.

Tuloksista havaittiin, että erityisesti toluenein pitoisuudella näytteessä on suuri vaikutus saantoon. Kiinnostavaa oli, että suurilla tolueneipitoisuuksilla saanto oli jopa suurempi kuin yksi. Myös eri parametrien vaikutus saantoon oli yllättävää. Esimerkiksi tolueneipitoisuus vaikutti saantoon juuri päinvastoin kuin aiemmin muissa tutkimuksissa tehdyissä mittauksissa. Toisaalta UV-intensiteetin vaikutus vastasi hyvin kirjallisuusarvoja. Tuloksia selittää todennäköisesti reaktorissa tapahtuvien kemiallisten reaktioiden monimutkaisuus. Reaktiossa tapahtuu esimerkiksi näytteen fragmentoitumista, joka vähentää aerosolien muodostumista. Työssä tutkittiin myös näytteen altistumista reaktioon osallistuville OH-radikaaleille. OH-altistuksen vaikutus aerosolisaantoon vastasi melko hyvin kirjallisuusarvoja. Kuitenkaan arvoja OH-altistuksille ei onnistuttu luotettavasti määrittämään. Arvot määritettiin sekä reagoivan toluenein, että hiilimonoksidin avulla ja hiilimonoksidista saatiin lähes systemaattisesti suurempia arvoja. Tulos paranisi muuttamalla laskuissa käytettyjä reaktiovakioiden arvoja.

Tulokset aerosolisaannoille ovat kaiken kaikkiaan uskottavia, mutta niiden selittäminen vaatii lisää tutkimusta. Erityisesti suuri aerosolisaanto suurella tolueneipitoisuudella on mielenkiintoinen tulos. Miksi toluenein suurella pitoisuudella näyttää muodostavan niin tehokkaasti aerosoleja? Lisäksi lähtöaineiden kemiallisia reaktioita aerosolien muodostumisessa ei tunneta täysin. Eri reaktioiden pohjalta lasketut OH-altistukset poikkesivat toisistaan, ja tuloksen saisi korjattua muuttamalla laskuissa käytettyjä reaktiovakiota. Reaktiovakion arvo on kullekin kemialliselle reaktiolle ominainen, mikä viittaa siihen, ettei

reaktio ole sellainen kuin oletettiin. Yllättävä tulos reaktorin toimintaan liittyen oli, että aerosoleja muodostui reaktorissa myös ilman UV-valoa. Pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, että ne voivat selittyä jo mittalaitteiden epätarkkuudella. Voi kuitenkin myös olla, että jokin tuntematon reaktio tuottaa aerosoleja.

8. LÄHTEET

- [1] Hinds, W. C. *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles* (1999). 2nd ed. USA, John Wiley Sons Inc.
- [2] Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M. M. B., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P. M. IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Cambridge: Cambridge University Press. (2014). Saatavissa: https://www.researchgate.net/profile/Abha-Chhabra/publication/271702872_Carbon_and_Other_Biogeochemical_Cycles/links/54cf9ce80cf24601c094a45e/Carbon-and-Other-Biogeochemical-Cycles.pdf.
- [3] Lelieveld, J., Evans, J., Fnais, M., Giannadaki, D. and Pozzer, A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* (London). (2015), pp. 367–371. Saatavissa: <https://doi.org/10.1038/nature15371>.
- [4] Yee, L. D., Craven, J. S., Loza, C. L., Schilling, K. A., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Ziemann, P. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. Secondary Organic Aerosol Formation from Low-NO_x Photooxidation of Dodecane: Evolution of Multigeneration Gas-Phase Chemistry and Aerosol Composition. *The Journal of Physical Chemistry*. (2012). Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/jp211531h>.
- [5] Simonen, P., Saukko, E., Karjalainen, P., Timonen, H., Bloss, M., Aakko-Saksa, P., Rönkkö, T., Keskinen, J., and Dal Maso, M.: A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 1519–1537. (2017). Kuvaa 4 käytetty Creative Commons Attribution 3.0 -lisenssin perusteella. Saatavissa: <https://doi.org/10.5194/amt-10-1519-2017>.
- [6] Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggins, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.14, pp. 5155–5236. (2009). Saatavissa: <https://acp.copernicus.org/articles/9/5155/2009/acp-9-5155-2009.html>.
- [7] Seinfeld, J. H. and Pandis, A. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Hoboken, New Jersey. (2016).

- [8] Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3909–3922. (2007). Saatavissa: <https://acp.copernicus.org/articles/7/3909/2007/>.
- [9] Pramod K., Paul A. B. and Klaus W. *Aerosol Measurement, Principles, Techniques, and Applications*. 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc. (2011).
- [10] Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.* 86, 1, 69–201. (1986). Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00071a004>.
- [11] Simonen, P., Saukko, E., Karjalainen, P., Timonen, H., Bloss, M., Aakko-Saksa, P., Rönkkö, T., Keskinen, J. and Dal Maso, M. Supplement of: A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources, Supplement of *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 1519–1537. (2017). Kuvaa 1 käytetty Creative Commons Attribution 3.0 -lisenssin perusteella. Saatavissa: <https://amt.copernicus.org/articles/10/1519/2017/>.
- [12] V-OVG Vertical Owlstone Vapor Generator. Owlstone Inc. (2015). Saatavissa: https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/V-OVG_Spec_Sheet.pdf.
- [13] Simonen, P. Measuring with TSAR. PowerPoint-esitys saatu Tampereen yliopistolta. [tsarInstructions.pptx](#).
- [14] Blake, R. S., Monks, P. S. and Ellis, A. M. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.* 109, 3, 861–896. (2009). Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr800364q>.
- [15] Wolff, M. M. and Stephens W. E. A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion. *Phys. Rev.* 69 (11–12): 691. (1946). Saatavissa: https://masspec.scripps.edu/learn/ms/pdf/1953_WolffMM.pdf.
- [16] Ahonen, L., Näyteilmän kosteuden vaikutukset dietyleeniglykolia käytettävässä hiukkaskasvatimessa. Pro gradu -tutkielma, Helsingin yliopisto, Fysiikan laitos. (2016). Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/163162/nayteilm.pdf?sequence=1>.
- [17] Komppula, M. Ilmakehän aerosolihiukkasten kokojakauma-analyysiä. Aerosolitutkimusseura R.Y. Report series in aerosol science, Part B. (2002).
- [18] Harald, H. *New Analytical Methods for Size Fractionated, Quantitative, and Element Specific Analysis of Metallic Engineered Nanoparticles in Aerosols and Dispersions*. (2011). s. 28. Lausanne, EPFL. Saatavissa: <https://infoscience.epfl.ch/record/168655>.

- [19] Ji, Y., Zhao, J., Terazono, H., Misawa, K., Levitt, N. P., Li, Y., Lin, Y., Peng, J., Wang, Y., Duan, L., Pan, B., Zhang, F., Feng, X., An, T., Marrero-Ortiz, W., Secret, J., Zhang, A. L., Shibuya, K., Molina, M. J. and Zhang, R. Reassessing the atmospheric oxidation mechanism of toluene. *Proc Natl Acad Sci U S A.* (2017). Saatavissa: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5547634/>.
- [20] Cruz, S. L., Soberanes-Chávez, P., Páez-Martínez, N. and López-Rubalcava, C. Toluene has antidepressant-like actions in two animal models used for the screening of antidepressant drugs *Psychopharmacology.* (2009). Volume 204, Issue 2, s. 279–286. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00213-009-1462-2>.
- [21] Peng, C.-Y., Lan, C.-H., and Yang, C.-Y. Effects of biodiesel blend fuel on volatile organic compound (VOC) emissions from diesel engine exhaust, *Biomass Bioenerg.* (2012). Saatavissa: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20123116571>.
- [22] Wang, J., Jin, L., Gao, J., Shi, J., Zhao, Y., Liu, S., Jin, T., Bai, Z., and Wu, C. Y. Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles, *Sci. Total Environ.*, 445–446, 110–116. (2013). Saatavissa: <https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0048969712016014?via%3Dihub>.
- [23] Kamens, R. M., Zhang, H., Chen, E. H., Zhou, Y., Parikh, H. M., Wilson, R. L., Galloway, K. E. and Rosen, E. P. Secondary organic aerosol formation from toluene in an atmospheric hydrocarbon mixture: Water and particle seed effects. *Atmospheric Environment*, Volume 45, Issue 13, s. 2324–2334. (2011). Saatavissa: <https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S1352231010009623?via%3Dihub>.
- [24] Karjalainen, P., Timonen, H., Saukko, E., Kuuluvainen, H., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Bloss, M., Dal Maso, M., Simonen, P., Ahlberg, E., Svenningson, B., Brune, W. H., Hillamo, R., Keskinen, J. and Rönkkö, T. Time-resolved characterization of primary particle emissions and secondary particle formation from a modern gasoline passenger car. *Atmospheric chemistry and physics* 16.13, pp. 8559–8570. (2016). Saatavissa: <https://acp.copernicus.org/articles/16/8559/2016/>.
- [25] Li, R., Palm, B. B., Ortega, A. M., Hlywiak, J., Hu, W., Peng, Z., Day, D. A., Knote, C., Brune, W. H., de Gouw, J. A. and Jimenez, J. L. Modeling the Radical Chemistry in an Oxidation Flow Reactor: Radical Formation and Recycling, Sensitivities, and the OH Exposure Estimation Equation. *J. Phys. Chem. A*, 119, 19, 4418–4432. (2015). Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp509534k>.

- [26] Dixon-Lewis, G. Flames Structure and Flame Reaction Kinetics VII. Reactions of Traces of Heavy Water, Deuterium and Carbon Dioxide added to rich Hydrogen + Nitrogen + Oxygen Flames. Proc. R. Soc. London A. (1972). Saatavissa: <https://www.jstor.org/stable/78116>.
- [27] Linghong, C., Kaiji, B., Kangwei, L., Biao, L., Zhier, B., Chao, L., Xuecheng W., Chenghang, Z., Xiang G. and Kefa C. Ozone and Secondary Organic Aerosol Formation of Toluene/NO_x Irradiations under Complex Pollution Scenarios. Aerosol and Air Quality Research, 17: 1760–1771. (2017). Saatavissa: <https://aaqr.org/articles/aaqr-17-05-0a-0179.pdf>.
- [28] Tengyu, L., Dan, D. H., Zijun, L., Qianyun, L., ManNin, C. and Chak K. C. Comparison of secondary organic aerosol formation from toluene on initially wet and dry ammonium sulfate particles at moderate relative humidity. Atmos. Chem. Phys., 18, 5677–5689. (2018). Saatavissa: <https://acp.copernicus.org/articles/18/5677/2018/>.
- [29] Hildebrandt, L., Donahue, N. M. and Pandis, S. N. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. Atmos. Chem. Phys., 9, 2973–2986. (2009). Saatavissa: <https://acp.copernicus.org/articles/9/2973/2009/>.