



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

HEINO KUULUVAINEN
NANOHIUKKASTEN POMPPAAMINEN JA VARAUSENSIIR-
TO SÄHKÖISESSÄ ALIPAINEMPAKTORISSA

Diplomityö

Tarkastajat: Prof. Jorma Keskinen ja
Dos. Annele Virtanen
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan
tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 5.10.2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

KUULUVAINEN, HEINO: Nanohiukkasten pomppaaminen ja varauksensiirto sähköisessä alipaineimpaktorissa

Diplomityö, VII + 66 sivua

Marraskuu 2011

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Prof. Jorma Keskinen ja Dos. Annele Virtanen

Avainsanat: pomppaaminen, varauksensiirto, nanohiukkaset, impaktori, ELPI

Ilmakehän aerosolihiukkasten tutkimuksessa on hiljattain noussut esille uudenlainen tarve mitata hiukkasten olomuotoa. Pienten hiukkasten olomuodon mittaaminen on lähtökohtaisesti haastavaa, mutta eräs potentiaalinen menetelmä perustuu niiden pomppaamiseen impaktorissa. Tässä työssä selvitettiin sähköisen alipaineimpaktorin ELPI:n mahdollisuuksia alle 200 nm hiukkasten pomppaamisen mittaamisessa. Koska ELPI mittaa hiukkasia sähköisesti, oli pomppaamisen rinnalla huomioitava myös hiukkasten kontaktissa impaktorialustaan tapahtuva varauksensiirto.

Hiukkasten pomppaamiselle ja varauksensiirrolle ELPI:ssä luotiin laskennallinen malli, joka perustuu aiemmin julkaistuihin, alun perin yli mikrometrin kokoisille hiukkasille suunnattuihin, teorioihin sekä alipaineimpaktorin virtausmallinnukseen. Teoreettisen ja laskennallisen lähestymistavan vastapainona oli kokeellinen osio, jossa tehtiin mittauksia erityisesti pomppaamiseen soveltuvilla puhtailla teräsalustoilla varustetulla ELPI:llä sekä yksiasteimpaktorilla. Yksiasteimpaktorilla suoritettavat mittaukset olivat luonteeltaan lähellä perustutkimusta, ja niissä pyrittiin selvittämään nanohiukkasten käyttäytymistä suhteessa pomppaamisen ja varauksensiirron teorioihin. ELPI:llä toteutetuissa mittauksissa puolestaan testattiin mallin toimivuutta ja niin sanottujen tunnuslukujen käyttökelpoisuutta. Tunnuslukumenetelmän tavoitteena oli määritellä yksinkertaiset virtajakautusta laskettavat tunnusluvut, jotka kuvaisivat hiukkasten pomppaamisen ja varauksensiirron voimakkuutta.

ELPI:lle tehty malli kuvasi hyvin hiukkasten käyttäytymistä laitteessa. Etenkin hiukkasjakautumalle tehtävä sovitus, jossa mallinnetut virrat sovitetaan mitattuihin ELPI:n virtoihin kolmen vapaan parametrin avulla, osoittautui toimivaksi tavaksi saada tietoa hiukkasten ominaisuuksista. Tunnuslukumenetelmä ei kyennyt yhtä tarkkaan analyysiin, varsinkaan hiukkaskoon muuttuessa. Yksiasteimpaktorilla tehdyistä mittauksista saatu informaatio tuki pääosin mallin teoreettisia oletuksia ja vahvasti perustietämystä nanohiukkasten varauksensiirrosta. Vaikka laajasta tutkimusalueesta jäi myös paljon avoimia kysymyksiä, antavat tämän työn tulokset hyvän pohjan niin ELPI:n käytölle kuin mahdollisten uusien sovellusten kehittämiseksi aerosolihiukkasten pomppaamisen ja varauksensiirron saralla.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

KUULUVAINEN, HEINO: Bouncing and charge transfer of nanoparticles in an electrical low pressure impactor

Master of Science Thesis, VII + 66 pages

November 2011

Major: Engineering Physics

Examiners: Prof. Jorma Keskinen and Doc. Annele Virtanen

Keywords: bouncing, charge transfer, nanoparticles, impactor, ELPI

In the atmospheric aerosol research, a novel need for measuring the phase state of particles has recently become an issue. Measuring the phase state of small particles may be challenging but there is one potential method based on particle bouncing in an impactor. In this work, the possibilities of an electrical low pressure impactor ELPI to measure the bounce behavior of particles with diameters below 200 nm were examined. Because the ELPI measures electrically charged particles, also charge transfer between a particle and impactor substrate has to be taken into account.

A new computational model was created to describe bouncing and charge transfer of particles in an ELPI. It is based on previously published theories, originally describing particles with diameters over one micrometer, and on a flow field model of a low pressure impactor. In contrast to the theoretical and computational approach, experiments were performed with an ELPI, equipped with pure steel substrates suitable for bouncing measurements, and with a single stage impactor. The single stage impactor measurements were characteristically basic research and nanoparticle behavior was examined in relation to the theories of bouncing and charge transfer. The ELPI was used for testing the model and the feasibility of so called characteristic factors. The idea behind the factors was to define simple numbers that would describe the amount of bouncing and charge transfer of particles.

The model represented well the behavior of particles in the ELPI. Especially a fitting method, in which modelled ELPI currents were fitted into measured currents, was shown to be a useful source of information of particle properties. The method of characteristic factors was less accurate, in particular, when particle size changed. The information from the single stage impactor measurements supported mainly the theoretical assumptions of the model and improved the basic knowledge of charge transfer. Although some questions remained unsettled in this wide range of research, the results of this work still lay the ground for the future usage of ELPI as well as for totally new applications related to the bouncing and charge transfer of aerosol particles.

ALKUSANAT

Kaikki hyvä loppuu aikanaan, niin myös puurtaminen tämän diplomityön parissa. Työ on tehty hartaasti mutta ei yksinoikeudella. Haluan esittää kiitokseni diplomityöni tarkastajille paitsi tämän prosessin aikaisesta tuesta ja viisaista neuvoista myös aikaisemmasta johdatuksesta tieteen maailmaan. Ilman professori Jorma Keskinen suomaa mahdollisuutta työskennellä aerosolifysiikan laboratoriossa ja hänen antamaansa vapautta seurata myös oman mielenkiintoni jyväsiä tämä työ ei koskaan olisi päässyt alkuun. Dosentti Annele Virtasta haluan kiittää erityisesti aidon kiinnostuksen herättämisestä ilmakehän aerosolitutkimusta kohtaan.

Jo useiden vuosien ajan olen saanut nauttia aerosolifysiikan laboratorion rennosti ilmapiiristä ja työtovereitteni monipuolisesta osaamisesta. Aina tarvittaessa apu on löytynyt läheltä, kiitos siitä. Tämän työn osalta erityiskiitos kuuluu DI Anssi Arffmanille, jonka virtauslaskennan tuloksia olen saanut käyttää suoraan hyväkseni omassa mallissani ja jonka kanssa olen myös saanut vaihtaa henkeviä ajatuksia impaktorien sielunelämästä. Yksiasteimpaktorilla tehtyjen mittausten onnistumisesta haluan kiittää erityisesti DI Erkkä Saukkoa. Kokonaisuudessaan tämän diplomityön eri vaiheissa tärkeä rooli on ollut niin sanotulla ”tylyttämisen” kulttuurilla, jonka voisi kauniimmin sanottuna tarkoittavan jotakin rakentavan kritiikin suuntaista. Tämän kulttuuriin edustajina haluan kiittää huonetovereitani DI Juha Harraa ja DI Matti Happosta sekä aerosoliryhmämme entistä jäsentä DI Antti Lambergia.

Työni tuskin olisi ollut aina yhtä mielekästä, jos mieleni ei olisi työn ohella päässyt myös virkistäytymään. Kiitos tästä kuuluu kaikille niille ystäville ja perheenjäsenille, joille pienet hiukkaset eivät välttämättä ole nousseet fyysistä kokoaan suurempaan asemaan. Erityisen kiitollinen olen musiikillisten ja urheilullisten harrastusteni parissa kokemistani hienoista hetkistä. Kun aloitin tämän diplomityön kirjoittamisen, ensimmäinen ajatukseni oli, että pienen runon sijaan haluaisin päättää työn alkusanat erään musiikkikappaleen nuotteihin. Valitettavasti nuotit eivät nyt tähän mahdu, mutta kappaleen voin paljastaa — se on jazzklassikko *Billie's bounce*, jonka nimi sopii hyvin tämän diplomityön aiheeseen. Kuunnelkaa ja kuvitelkaa nanometrien kokoisten hiukkasten pomppivan iloisesti silmienne edessä!

Tampereella 17. marraskuuta 2011



Heino Kuuluvainen

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Aerosoleista	4
2.1 Ilmakehän aerosoli	4
2.2 Hiukkasten materiaali ja rakenne	6
2.3 Aerosolifysiikan peruskäsitteitä	7
2.4 Aerosolimittalaitteita	10
3. Hiukkasen vuorovaikutus pinnan kanssa	14
3.1 Adheesio	14
3.2 Törmäyksen energiahäviömekanismit	16
3.3 Pomppaamisen rajanopeus	17
3.4 Tribosähköinen ilmiö	19
3.5 Varauksensiirto hiukkasen törmätessä pintaan	20
3.6 Pomppaamisen ja varauksensiirron kokeellinen tutkimus	23
4. Pomppaaminen alipaineimpaktorissa	27
4.1 Sähköisen alipainempakorin toiminta	27
4.2 Pomppaamisen mallinnus	30
4.3 Varauksensiirron mallinnus	34
4.4 Jakaumasta laskettavat tunnusluvut	36
5. Mittaukset ja niiden analyysi	39
5.1 Mittaukset yksiasteimpaktorilla	39
5.2 Mittaukset kaskadi-impaktorilla	42
6. Tulokset	45
6.1 Varauksensiirto yksiasteimpaktorissa	45
6.2 Jakauman käyttäytyminen kaskadi-impaktorissa	50
6.3 Tunnuslukumenetelmän toimivuus ja herkkyys	52
6.4 Havaintoja ja huomioita mittauksista	55
7. Yhteenveto	60
Lähteet	63

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Latinalaiset symbolit

A	kontaktipinta-ala
B	mekaaninen liikkuvuus
b_c	kontaktivarauksen hiukkaskokoriippuvuuden parametri
C	kapasitanssi
C_C	liukukorjauskerroin
C_R	restituutioparametri
d_{50}	katkaisukohta
d_a	hiukkasen aerodynaaminen halkaisija
d_c	karakteristinen mitta
d_j	suuttimen halkaisija
d_m	hiukkasen liikkuvuushalkaisija
d_p	hiukkasen halkaisija
E	energia
e	alkeisvaraus ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
F	voima
f	hiukkaskokojakauma
\mathcal{F}_b	pomppaustekijä
\mathcal{F}_c	varauksensiirtotekijä
g	hiukkasten varausjakauma
H	Hamakerin vakio
h	elastisuusparametri
I	sähkövirta
K_E	Coulombin vakio ($8,988 \cdot 10^9$ N m ² /C ²)
Kn	Knudsenin luku
k	Boltzmannin vakio ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
m	massa
N	hiukkasten lukumääräpitoisuus
n	varausluku
P	varaajan läpäisy
P_b	pomppaustodennäköisyys
p	paine
Q	tilavuusvirtaus
q	sähkövaraus
S	Sutherlandin vakio (110,4 K)
Stk	Stokesin luku

T	lämpötila
T_r	lämpötilan referenssiarvo (293,15 K)
t	aika
V	sähköinen potentiaali
v	nopeus
\mathcal{V}	pomppaamisen rajanopeus
Y	kimmokerroin eli Youngin moduuli
Z	sähköinen liikkuvuus
z	separaatioetäisyys

Kreikkalaiset symbolit

α	pomppaamisen materiaalivakio
β	verrannollisuuskerroin varauksensiirrossa
χ	keräystehokkuus
δ	apusuure Hertzin elastisuusteoriassa
ϵ_0	tyhjiön permittiivisyys
ϵ_r	suhteellinen permittiivisyys
η	viskositeetti
η_r	viskositeetin referenssiarvo ($18,203 \cdot 10^{-6}$ Pa s)
γ	pintaännitys
λ	keskimääräinen vapaa matka
λ_r	vapaan matkan referenssiarvo (0,0664 μm)
ν	Poissonin luku
ϕ	työfunktio
ρ	tiheys
ρ_{eff}	efektiivinen tiheys
σ	akkomodaatiokerroin
τ	relaksaatioaika
ϱ	atomien lukumäärätiheys

Lyhenteet

CPC	kondensatiohiukkaslaskuri
DMA	differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite
ELPI	sähköinen alipaineimpaktori
SMPS	skannaava liikkuvuuskokoluokittelija
SOA	sekundäärinen orgaaninen aerosoli
VOC	haihtuva orgaaninen yhdiste

1. JOHDANTO

Aerosoli on systeemi, jossa kiinteät tai nestemäiset hiukkaset leijuvat kaasussa. Yleisen määritelmän mukaan hiukkasten koko voi vaihdella kahdesta nanometristä aina sataan mikrometriin asti (Hinds 1999). Aerosolit ovat luonnollinen osa ihmisten elinympäristöä ja maapallon ekosysteemiä. Hyvänä esimerkkinä nestepisaroista koostuvista aerosoleista voidaan mainita pilvet, joiden muodostuminen saattaa olla erittäin monimutkainen prosessi. Siihen vaikuttavat eri lähteistä, kuten meristä, metsistä tai liikenteestä, emittoituvat kaasumaiset yhdisteet, mahdolliset pienet primääriset hiukkaset ja ilmakehän muuttuvat olosuhteet. Koska näitä pilvien syntyyn johtavia fysikaalisia prosesseja ei tunneta riittävän tarkasti, muodostavat aerosolit edelleen suurimman epävarmuustekijän ilmaston muutosta kuvaavissa malleissa (IPCC 2007).

Aerosolifysiikka on kautta historiansa kamppailut sen ongelman kanssa, miten fysikaalisesti yksinkertaiset ja hyvin määritellyt ominaisuudet saadaan mitattua pienistä hiukkasista. Nykyään kehitetään jatkuvasti uusia mittalaitteita, joilla aerosolien ominaisuuksia kuten hiukkasten lukumäärä, koko ja massa saadaan mitattua entistä luotettavammin, tarkemmin ja nopeammin. Ongelma on monesti käännetty myös toisinpäin, kuten hiukkaskoon tapauksessa. Miten ominaisuus määritellään niin, että se voidaan helposti mitata ja että se kuitenkin on intuitiivisesti verrattavissa vastaavaan makroskooppisten kappaleiden ominaisuuteen? Vähemmän tutkituissa ilmiöissä, kuten hiukkasten pomppaamisessa ja varauksensiirrosta, kysymys on edelleen ajankohtainen.

Sähköinen alipaineimpaktori, ELPI (engl. *electrical low pressure impactor*) (Keskinen *et al.* 1992), on aerosolimittalaite, joka luokittelee hiukkaset kaskadi-impaktorissa kahdelletoista eri asteelle aerodynaamisen koon perusteella ja mittaa varattujen hiukkasten aiheuttaman sähkövirran elektrometreillä. ELPI:ä käytetään erityyppisten aerosolien mittaamiseen eri ympäristöissä, ja sen suuri etu verrattuna moneen perinteisempään mittalaitteeseen on juuri elektrometreihin perustuva reaaliaikainen mittaus. Ilmakehätutkimuksessa ELPI:ä on käytetty viime vuosina muun muassa hiukkasten efektiivisen tiheyden analyysiin yhdessä hiukkasten liikkuvuuskokojakaumaa mittaavan laitteiston kanssa (Kannosto *et al.* 2008) ja aerosolin diffuusiovarautumiseen verrannollisten suureiden mittaamiseen (Kuuluvainen *et al.* 2010).

Metsien tuottamat biogeeniset sekundääriset orgaaniset aerosolit (SOA, engl. *secondary organic aerosol*) muodostavat huomattavan osan maapallon luontaisesta

aerosolin tuotosta (Tunved *et al.* 2006). Äskettäin tehtiin merkittävä havainto koskien kasvikkammissa tuotettuja SOA-hiukkasia, kun niiden huomattiin pomppaavan ELPI:n impaktorialustoilta. Tukeutuen tähän ja mittauksissa kerättyihin elektronimikroskooppinäytteisiin pääteltiin, että hiukkaset ovat olomuodoltaan amorfisia kiinteitä (Virtanen *et al.* 2010). Aikaisemman käsityksen mukaan SOA-hiukkasten uskottiin olevan nestemäisiä, ja uudella havainnolla tuleekin todennäköisesti olemaan kauaskantoiset seuraukset SOA-tutkimuksen tulevaisuudessa ja ilmastomalleissa. Vaikka tässä tutkimuksessa juuri tulos on se merkittävin, täytyy muistaa, että myös tulokseen johtanut menetelmä eli impaktorin käyttö hiukkasten olomuodon todentamiseen pomppauksen kautta oli käytännössä täysin uusi. Tämä luo varmasti jatkossa paineita myös menetelmän kehityksen, testaamisen ja verifioinnin suuntaan. Jo ole-massa olevan reaaliaikaisen mittalaitteen ELPI:n hyödyntäminen olisi luonnollisesti ensisijaista, mutta toisaalta sähköinen mittaus tuo tähän kuvaan omat haasteensa. Lopullisena päämääränä siintää ehkä jo vastaus kysymykseen, pystyykö tällaisen hiukkasten pomppaamista mittaavan menetelmän avulla määrittelemään jonkin mittattavissa olevan ominaisuuden tai suureen, josta olisi todellista hyötyä esimerkiksi mallinnuksessa tai joka laajentaisi käsityksiä siitä, millaisia nuo pienet ihmissilmälle näkymättömät hiukkaset oikeastaan ovat.

Tässä työssä pyritään selvittämään ELPI:n mahdollisuuksia hiukkasten pomppaamisen analyysissa. Koska ELPI mittaa hiukkaset sähköisesti, käsi kädessä pomppaamisen kanssa kulkee myös tribosähköinen ilmiö eli hiukkasten varauksensiirto törmäyksessä impaktorialustaan. Työn teoreettinen osa syventyykin paitsi aerosolihiukkasten pomppaamisen teoriaan myös varauksensiirtoa käsittelevään teoriaan. Pohjan teoreettiselle tarkastelulle luovat urauurtavat tutkimukset (Dahneke 1971; John *et al.* 1980), joissa hiukkasten ja pinnan vuorovaikutusta käsitellään juuri pomppaamisen ja varauksensiirron kannalta. Mielenkiintoisen näkökulman käsittelyyn tuo se, että lähes kaikki aikaisempi kokeellinen tutkimus aiheista ja niihin liittyvät teoreettiset mallit on tehty yli mikrometrin kokoisille hiukkasille. Tässä työssä mielenkiinto kohdistuu kuitenkin SOA-hiukkasten tapaan alle 200 nanometrin hiukkasiin.

Teoreettisen tarkastelun pohjalta työssä luodaan malli sille, miten hiukkaset ELPI:ssä käyttäytyvät, kun pomppaamista ja varauksensiirtoa tapahtuu. Mallia sovelletaan monipuolisesti sekä suoraan analyysiin että tukemaan simulaatioiden kautta yksinkertaisempaa tunnuslukumenetelmää, jossa ilmiöitä kuvaavat tunnusluvut voidaan laskea suoraviivaisesti ELPI:n virroista. Työn ehkä tärkein anti liittyy kuitenkin kokeelliseen osioon, jossa vahvistetaan mallissa tehtyjä yksittäisiä oletuksia, testataan tunnuslukumenetelmän toimivuutta ja selvitetään perustutkimusluontoisesti eri materiaalia olevien nanohiukkasten käyttäytymistä pomppaamisen ja varauksensiirron osalta. Kokeellisina menetelminä käytetään paitsi suoraan ELPI:llä tehtyjä

mittauksia myös yksiasteimpaktoria ja hiukkasten optista lukumäärän mittausta impaktorin ylä- ja alapuolelta.

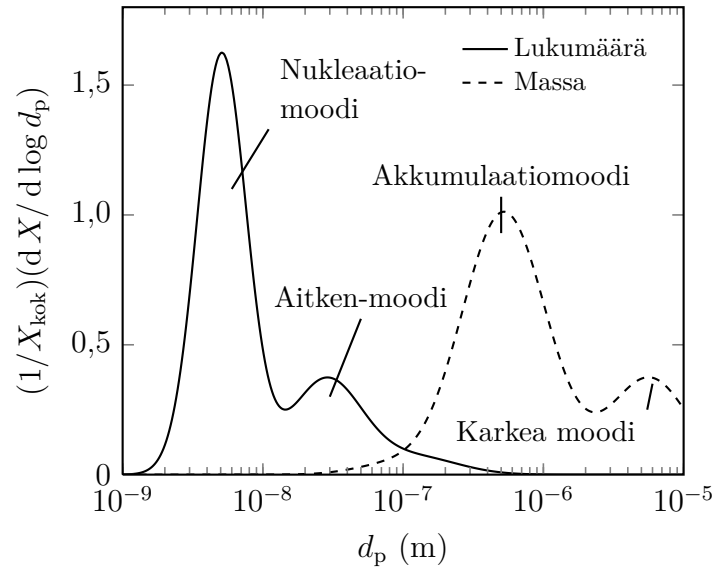
2. AEROSOLEISTA

2.1 Ilmakehän aerosoli

Aerosolia on läsnä kaikkialla ilmakehässä. Sen sisältämien hiukkasten määrä ja koostumus voivat kuitenkin olla täysin erilaisia ilmakehän eri kerroksissa tai maantieteellisesti eri alueilla, ja ne ovat jatkuvan muutoksen alaisena. Muutos johtuu ilmassojen virtauksista ja kulkeutumisesta, aerosolin synty- ja muutosprosesseista, lukuisista luonnollisista ja antropogeenisistä lähteistä ja hiukkasten poistumasta nieluihin kuten maanpintaan. Ilmakehän alimman kerroksen, troposfäärin, aerosolin koostumus riippuu usein vahvasti paikallisista hiukkaslähteistä, joita voivat olla luonnolliset lähteet kuten meret ja metsät tai ihmisen toiminnasta aiheutuvat lähteet kuten liikenne ja teollisuus.

Yksi aerosolin tärkeä mitattava ominaisuus on hiukkasten lukumääräpitoisuus, joka ilmoittaa kuinka monta hiukkasta on tietyssä tilavuudessa kaasua. Ilmakehässä eri ympäristöissä mitattavat pitoisuudet vaihtelevat huomattavasti. Esimerkiksi puhtaassa meri-ilmassa on yleensä vain 100–300 hiukkasta kuutiosenttimetrissä, kun taas kaupunkiympäristössä pitoisuus saattaa nousta jopa arvoon 10^8 cm^{-3} (Seinfeld ja Pandis 2006). Kokonaispitoisuuden lisäksi aerosoleissa on eroa myös siinä, minkä kokoisia hiukkasia ne sisältävät. Aerosolihiukkaset esiintyvät miltei aina hiukkaskoon suhteen lognormaaleissa jakaumissa, niin myös ilmakehässä, jossa yleensä on läsnä useampia jakaumia eli moodeja. Moodit luokitellaan yleensä karkeasti kokonsa perusteella neljään kategoriaan: nukleaatiomoodi (alle 10 nm), Aitken-moodi (10–100 nm), akkumulaatiomoodi (0,1–2 μm) ja karkea moodi (2–50 μm) (Seinfeld ja Pandis 2006). Kuvassa 2.1 on piirretty esimerkki ilmakehän aerosolin lukumäärä- ja massajakaumista. Huomataan, että lukumääräpitoisuus painottuu selkeästi pienempiin moodeihin, kun taas hiukkasten massa näkyy selvästi vain suuremmissa moodeissa. Kun aerosolien pitoisuus X (esim. lukumäärä- tai massapitoisuus) piirretään muodossa $dX/d \log d_p$ logaritmisella asteikolla hiukkaskoon funktiona, lognormaali jakauma eli yksi moodi saa symmetrisen muodon. Tällaisessa kuvassa moodien pinta-alat ovat suoraan verrannollisia niiden pitoisuuksiin.

Tämän työn motivoinnin kannalta tärkeä käsite on sekundäärinen orgaaninen aerosoli eli SOA, mikä tarkoittaa orgaanisista kaasumaisista yhdisteistä (VOC, *volatile organic compound*) ilmassa muodostuvaa aerosolia. Ilmakehän kaasumaiset orgaaniset yhdisteet voivat olla peräisin joko biogeenisistä lähteistä kuten metsistä tai



Kuva 2.1: Esimerkki ilmakehän aerosolijakaumasta, jossa on neljä moodia. Kuvassa on esitetty normeerattuna sekä lukumääräjakauma että massajakauma.

antropogeenisistä lähteistä, joihin lukeutuvat muun muassa erilaiset polttoprosessit ja öljyntuotanto. Kaiken kaikkiaan ilmakehän SOA-hiukkasista noin 90 % arvioidaan olevan biogeenistä alkuperää (Hallquist *et al.* 2009). Kaasumaisten orgaanisten yhdisteiden lisäksi SOA-hiukkasten muodostumisprosessissa on merkittävä rooli myös ilmakehän otsonilla, vapailta hydroksidiradikaaleilla tai nitraattiradikaaleilla, jotka hapettavat yhdisteitä alhaisemman höyrynpaineen omaaviksi yhdisteiksi, jolloin hiukkasten muodostuminen nukleaatiolla on mahdollista (Seinfeld ja Pandis 2006). Lisäksi luonnossa tapahtuvissa uusien hiukkasten muodostumisissa ja kasvuissa olennaista on myös auringon UV-säteily, joka katalysoi hapetusreaktioita. Suurimpia biogeenisten SOA-hiukkasten lähteitä ovat eittämättä metsät, ja ne muodostavatkin merien, autiomaiden ja vulkaanisen toiminnan ohella yhden suurimmista luonnollisista aerosolilähteistä maapallolla (Tunved *et al.* 2006; Seinfeld ja Pandis 2006). Viime aikoina yksi aerosolitutkimuksen painopisteistä on ollut juuri sekundääristen hiukkasten muodostuminen ilmakehässä, mikä on johtanut merkittäviin kehitysaskeliin tutkimuksen eri saroilla. Haasteita kuitenkin riittää edelleen pienien molekyyliklusterien ja ionien mittaamisessa, hiukkasmuodostuksen tutkimisessa laboratorio-olosuhteissa ja kenttämittauksissa sekä uusien teoreettisten nukleaatiomallien ja parametrisaatioiden soveltamisessa (Kerminen *et al.* 2010).

Ilmakehän aerosolit vaikuttavat ilmastoon suorasti vuorovaikuttamalla auringon säteilyn kanssa: heijastamalla, absorboimalla ja sirottamalla säteilyä. Tämä suora vaikutus ja sen merkitys maapallon säteilytasapainossa tunnetaan jo melko hyvin (Haywood ja Boucher 2000). Toinen väylä, jonka kautta aerosolit vaikuttavat ilmastoon, ovat pilvet ja ennen kaikkea niiden muodostuminen. Puhtaan veden tiivis-

tyminen ilmassa pisaroiksi vaatisi suuren määrän ylikylläistä höyryä. Tällaisen tilan syntyminen ilmakehässä on harvinaista, ja käytännössä veden tiivistyminen tapahtuu-kin alhaisemmillä höyryn määrillä pienten pilviytiminä toimivien aerosolihiukkasten päälle. Koska pilvet vaikuttavat ilmastoon lähinnä viilentävästi heijastamalla aurin-gon säteilyä takaisin avaruuteen, myös aerosolihiukkasten kokonaisvaikutus ilmastoon on tämän epäsuoran ilmiön takia viilentävä (IPCC 2007). Epävarmuus vaikutuksen suuruudesta on kuitenkin hyvin suuri, koska monimutkaisia mekanismeja aerosolihiukkasten emissiosta tai muodostumisesta pilvien syntyyn ei vielä tunneta kovin hyvin globaalin ilmakehämallin tarpeisiin.

2.2 Hiukkasten materiaali ja rakenne

On varsin ymmärrettävää, että aerosolihiukkaset voivat olla materiaaliltaan ja ke-mialliselta koostumukseltaan hyvin erilaisia, mutta yhtä intuitiivista ei ehkä ole se, että hiukkaset saattavat erota merkittävästi toisistaan myös fysikaalisen rakenteensa perusteella. Yleisimmillään hiukkaset voidaan jakaa kiinteisiin ja nestemäisiin. Nes-temäiset hiukkaset ovat käytännössä aina pallomaisia pisaroita, jotka ovat yleensä muodostuneet nukleaatiolla ja kondensaatiolla kaasumaisten yhdisteiden tiivistyessä pienemmän ydinhiukkasen pinnalle. Nestemäiset hiukkaset voivat myös kasvaa tör-mätessään toisiinsa, jolloin ne muodostavat suuremman, yleensä jälleen pallomaiseksi sulautuvan hiukkasen. Tätä prosessia kutsutaan koagulaatioksi.

Kiinteät hiukkaset puolestaan voivat olla fysikaaliselta rakenteeltaan hyvin mo-ninaisia: erimuotoisia kiteitä, agglomeraatteja tai amorfisia palloja. Suuremmilla biologisilla hiukkasilla, kuten bakteereilla, viruksilla tai siitepölyllä, rakenne saat-taa olla hyvinkin monimutkainen. Pienten kiinteiden hiukkasten syntyvaiheita ei monissa tilanteissa tunneta kovin hyvin. Ehkä yksinkertaisin tapaus on kiteisen kiin-teän hiukkasen syntyminen nestemäisestä hiukkasesta, kun ympäristön ilmankosteus muuttuu ja vesi haihtuu hiukkasesta. Hiukkasen kiinteytyminen saattaa tapahtua myös faasitransition kautta nesteestä amorfiseen, jolloin ympäristön muutokset ovat edelleen oleellisessa asemassa. Ainakin ilmakehässä tällaisten prosessien olemassaol-lolle on löydetty tukea (Zobrist *et al.* 2008). Toisaalta kiinteitä hiukkasia voi syntyä myös suoraan nukleaation kautta kaasumaisista yhdisteistä, mihin ainakin joidenkin dikarboksyylihappojen on todettu kykenevän (Wagner *et al.* 2011). Kun pienet kiin-teät pallomaiset hiukkaset törmäilevät keskenään, ne saattavat tarttua toisiinsa ja muodostaan suurempia hiukkasia, jotka eivät sulaudu pallomaiseksi vaan säilyttävät ketjumaisen rakenteen. Tällaisia hiukkasia kutsutaan agglomeraateiksi. Esimerkiksi autojen moottoreista tulevat nokihiukkaset ovat yleensä agglomeraatteja.

Aerosolihiukkasten materiaalin ja rakenteen kokeellisessa tutkimuksessa korostuu erityisesti muutama kysymys. Miten näytteenotto hoidetaan ja miten se vaikuttaa tuloksiin? Mitä mitattavat suureet kertovat alkuperäisen aerosolin ominaisuuksis-

ta? Esimerkiksi perinteistä kemiallista analyysiä tehdessä on ensin saatava jollakin tavalla kerättyä hiukkasia analyysiin riittävä massa, mietittävä, voiko hiukkasmateriaalin kemialle tapahtua jotain keräyksessä tai analyysin aikana, ja arvioitava tuloksena saatavien kemiallisten yhdisteiden roolia alkuperäisessä aerosolifaasisissa. Kemiallisen analyysin menetelmät perustuvat usein hiukkasten liuottamiseen nesteeseen, mutta myös kiinteää hiukkasmassaa voidaan analysoida. Jälkimmäiseen kategoriaan kuuluu esimerkiksi differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri, DSC (engl. *differential scanning calorimeter*), jossa kerättyä näytettä lämmitetään ja lämpötilan nousua verrataan nostoon tarvittavaan lämpö määrään. Kalorimetrillä voidaan mitata esimerkiksi näytteiden faasitransitioita (Zobrist *et al.* 2008). On syytä muistaa, että kerätyn bulkkimateriaalin ominaisuudet kuten tiheys tai kemiallinen koostumus eivät välttämättä suoraan vastaa hiukkasten ominaisuuksia. Toisaalta, jos ollaan kiinnostuneita lyhyen aikaskaalan muutoksista aerosoleissa ja etenkin hyvin pienistä hiukkasista, bulkkimateriaalin keräys ja analyysi eivät edes tule kyseeseen. Kokeellisessa tutkimuksessa onkin pääsääntöisesti tukeuduttava useampien erityyppisten menetelmien käyttöön ja näistä saatavan informaation kokonaisvaltaiseen tulkinnaan. Esimerkkeinä menetelmistä mainittakoon aerosolimittalaitteisiin perustuvat menetelmät kuten efektiivisen tiheyden määrittäminen, kuvausmenetelmät kuten elektronimikroskopia ja yksittäisten hiukkasten kemialliseen koostumuksen selvittämiseen soveltuva massaspektrometria.

2.3 Aerosolifysiikan peruskäsitteitä

Aikaisemmin määriteltiin aerosoli systeemiksi, joka koostuu kaasusta ja siinä leijuvista pienistä hiukkasista. Vaikka useimmiten aerosoleista puhuttaessa puhutaan juuri hiukkasista ja niiden ominaisuuksista, on syytä muistaa, että yhtäläillä myös kaasun ominaisuuden vaikuttavat aerosolin käyttäytymiseen. Aerosolifysiikan kannalta yksi tärkeimmistä kaasun ominaisuuksista on keskimääräinen vapaa matka, etäisyys, jonka yksittäinen kaasumolekyyli liikkuu keskimäärin toisiin kaasumolekyyliin tapahtuvien törmäysten välillä. Ilman keskimääräinen vapaa matka paineessa 101 kPa ja lämpötilassa 293 K, λ_r , on 66,4 nm. Vapaan matkan riippuvuus paineesta ja lämpötilasta sekä kaasun koostumuksesta voidaan kirjoittaa (Baron ja Willeke 2001)

$$\lambda = \lambda_r \left(\frac{101}{p} \right) \left(\frac{T}{293} \right) \left(\frac{1 + S/293}{1 + S/T} \right), \quad (2.1)$$

missä paineen yksikkö on kilopascal ja lämpötilan yksikkö kelvin. S on kaasun koostumuksesta riippuva Sutherlandin vakio, joka on ilmalle 110,4 K. Myös kaasun viskositeetti vaikuttaa aerosolin ominaisuuksiin. Viskositeetin voidaan ajatella kuvaavan fluidin (neste tai kaasu) sisäistä kitkaa tai sen kykyä siirtää liikemäärää molekyylien keskinäisten törmäysten kautta. Mitä suurempi viskositeetti, sitä ”paksumpaa” fluidi

on. Kaasun viskositeetti riippuu lämpötilasta ja kaasun koostumuksesta seuraavasti (Baron ja Willeke 2001)

$$\eta = \eta_r \left(\frac{T_r + S}{T + S} \right) \left(\frac{T}{T_r} \right)^{3/2}, \quad (2.2)$$

missä T_r on vertailulämpötila ja η_r vertailuviskositeetti. Ilmalle nämä referenssiarvot ovat 293,15 K ja $18,203 \cdot 10^{-6}$ Pa s.

Jos ajatellaan aerosolia hiukkasten näkökulmasta, oleellista on se, miten yksittäinen hiukkanen tavallaan näkee kaasun ja kaasumolekyylit. Hiukkaset ovat usein liikkeessä suhteessa ympäröiviin kaasumolekyyleihin. Tämä voi johtua hiukkaseen kohdistuvista voimista, kuten Maan vetovoima, tai siitä, että hiukkasta ympäröivän kaasun liikemäärä jostain syystä muuttuu. Mikäli hiukkasen halkaisija on selvästi suurempi kuin kaasun vapaa matka, voidaan hiukkasen ohi virtaavaa kaasua ajatella jatkuvana fluidina. Tällöin puhutaan jatkumoalueesta. Jos taas hiukkasen halkaisija on selvästi pienempi kuin kaasun vapaa matka, voidaan hiukkanen ajatella ikään kuin yhtenä suurena kaasumolekyylinä, johon muut yksittäiset kaasumolekyylit törmäilevät. Tällöin hiukkasen sanotaan olevan vapaalla molekyylialueella.

Tarkastellaan hiukkasta lähtökohtaisesti ensin jatkumoalueella. Lähes poikkeuksetta, lukuun ottamatta aivan suurimpia hiukkasia joissakin tilanteissa, aerosolihiukkasen ohi kulkeva kaasuvirtaus on laminaarisella alueella. Tällöin pätee Stokesin laki, jonka mukaan nopeudella v liikkuvaan hiukkaseen vaikuttaa väliaineen vastusvoima (Hinds 1999)

$$F_D = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_C}, \quad (2.3)$$

missä d_p on hiukkasen halkaisija ja C_C on liukukorjauskerroin, jonka tehtävä on korjata tämä lähtökohtaisesti jatkumoalueella pätevä lauseke toimimaan myös vapaalla molekyylialueella. Liukukorjauskertoimen lauseke voidaan johtaa teoreettisesti sovittamalla vapaan molekyylialueen tarkastelu jatkumoalueen teoriaan. Usein sille on kuitenkin käytetty erilaisia semiempiirisiä lausekkeita. Tässä työssä liukukorjauskerroin lasketaan (Fuchs ja Sutugin 1971)

$$C_C = \frac{1 + \text{Kn}}{1 + \left(\frac{4}{3\sigma} + 0.377 \right) \text{Kn} + \frac{4}{3\sigma} \text{Kn}^2}, \quad (2.4)$$

missä Kn on Knudsenin luku, kaasun vapaan matkan ja hiukkasen säteen suhde, ja σ on akkomodaatiokerroin, jonka arvona käytetään yleensä ykköstä.

Kun karakterisoidaan aerosolihiukkasen liikettä, hyödyllinen käsite on mekaaninen liikkuvuus B , joka määritellään hiukkasen nopeuden ja väliaineen vastusvoiman

suhteena (Hinds 1999)

$$B = \frac{v}{F_D} = \frac{C_C}{3\pi\eta d_p}. \quad (2.5)$$

Huomataan, että mekaaninen liikkuvuus ei lopulta riipu nopeudesta vaan ainoastaan hiukkasen halkaisijasta ja väliaineen ominaisuuksista: viskositeetista ja liukukorjauskertoimen kautta vapaasta matkasta. Myöhemmin esiteltävien aerosolimittalaitteiden kannalta tärkeä suure on myös sähköinen liikkuvuus Z , joka määritellään yksinkertaisesti mekaanisen liikkuvuuden ja hiukkasen varauksen q tulona (Hinds 1999)

$$Z = qB = neB, \quad (2.6)$$

missä n on hiukkasen varausluku eli alkeisvarausten määrä ja e on alkeisvaraus. Mekaanisen liikkuvuuden (2.5) avulla voidaan kirjoittaa myös monta muuta aerosolihiiukkasen dynamiikkaan liittyvää suuretta. Relaksaatioaika $\tau = mB$ on hyödyllinen suure, kun tarkastellaan hiukkasen liiketilan muutoksia. Jos hiukkanen esimerkiksi joutuu paikallaan olevaan ilmaan alkunopeudella v_0 , se kulkee matkan $s = v_0\tau$, jota kutsutaan pysähtymismatkaksi. Kun aerosolihiiukkanen joutuu käyräviivaiseen liikkeeseen virtauksen kääntyessä jonkin esteen takia, hyödyllinen käsite on pysähtymismatkan ja esteen karakteristisen mitan d_c suhde, Stokesin luku (Hinds 1999)

$$\text{Stk} = \frac{s}{d_c}. \quad (2.7)$$

Esteen karakteristisen mitan valinta on suhteellista ja se riippuu usein sovelluskoh-teista.

Aerosolihiiukkasten koolle on vaikea määrittellä yksikäsitteistä mitta. Tämä johtuu osittain siitä, että hiukkaset voivat olla muodoltaan ja tiheydeltään hyvin erilaisia, ja toisaalta siitä, että joitakin pienten hiukkasen ominaisuuksia on vaikea, ellei jopa mahdoton mitata. Tilavuusekvivalentti halkaisija on sellaisen pallonmuotoisen hiukkasen halkaisija, jolla on sama tilavuus ja sama massa kuin tarkasteltavalla hiukkasella. Se on luonteeltaan hyvin teoreettinen, ja sen määrittäminen käytännössä on vaikeaa. Liikkuvuushalkaisija d_b on paljon käytetty mitta aerosolifysiikassa. Liikkuvuushalkaisija tarkoittaa sellaisen pallonmuotoisen hiukkasen halkaisijaa, jolla on sama mekaaninen liikkuvuus, kuin tarkasteltavalla hiukkasella. Yleensä nimenomaan liikkuvuushalkaisija samaistetaan hiukkasen yleiseen halkaisijaan d_p . Hiukkasen aerodynaamisen halkaisijan d_a puolestaan määrittää pallonmuotoinen hiukkanen, jolla on veden tiheys ρ_0 (1 g/cm^3) ja sama putoamisnopeus kuin tarkasteltavalla hiukkasella. Hiukkasen putoamisnopeus tarkoittaa saturaationopeutta, jonka hiukkanen saavuttaa gravitaatiokentässä paikallaan olevassa kaasussa. Liikkuvuushalkaisija ja

aerodynaaminen halkaisija suhtautuvat toisiinsa (Ristimäki 2006)

$$\rho_{\text{eff}}C_C(d_b)d_b^2 = \rho_0C_C(d_a)d_a^2, \quad (2.8)$$

missä ρ_{eff} on hiukkasen efektiivinen tiheys. Pallonmuotoisilla hiukkasilla efektiivinen tiheys vastaa bulkkitiheyttä.

Usein aerosolihiukkaset tai ainakin osa niistä ovat sähköisesti varattuja. Hiukkasen varaus voi olla seurausta luonnollisista ja spontaaneista prosesseista tai aerosolimittalaitteiden kohdalla erityisen, hiukkasten sähköiseen varaamiseen suunnitellun varaaajan aikaansaama. Mittalaitteissa vain sähköisesti varautunutta hiukkasta voidaan ohjata sähkökentän avulla tai detektoida sähkövirtaa mittaamalla. Aerosolihiukkanen voi periaatteessa varautua eli saada varauksen kolmella eri tavalla: korkeissa lämpötiloissa siitä voi emittoitua elektroneita tai ioneja, kaasussa olevat ionit voivat liittyä hiukkaseen tai mekaanisessa kosketuksessa pintaan hiukkanen voi varautua sähköstaattisesti (Hinds 1999). Luonnollisesta tai bipolaarisesta varautumisesta puhutaan, kun kaasussa on sekä positiivisia että negatiivisia ioneja. Tällöin lämpöliikkeen seurauksena hiukkasiin ajautuvat ionit aiheuttavat hiukkaspopulaation tasapainotilanteen, jota voidaan approksimoida teoreettisilla ja semiempiirisillä varausjakaumamalleilla. Luonnollista varautumista tapahtuu esimerkiksi ilmakehässä ja radioaktiivisissa varaaajissa. Koronapurkaukseen perustuvissa varaaajissa hiukkaset varautuvat myös ionien ajautuessa hiukkasiin, mutta erotuksena luonnolliseen varautumiseen ionit ovat unipolaarisia, niiden konsentraatio on usein paljon suurempi ja varautumista voidaan mallintaa kahdella eri mekanismilla, joita kutsutaan diffuusiovarautumiseksi ja kenttävarautumiseksi. Näin saadaan aikaan hiukkasille suuriakin varauksia, mikä on oleellista joidenkin aerosolimittalaitteiden kannalta. Tämän työn kannalta tärkeä mekanismi on myös sähköstaattinen varautuminen, josta on kyse, kun kiinteiden hiukkasten varaus muuttuu mekaanisessa kontaktissa pintaan.

2.4 Aerosolimittalaitteita

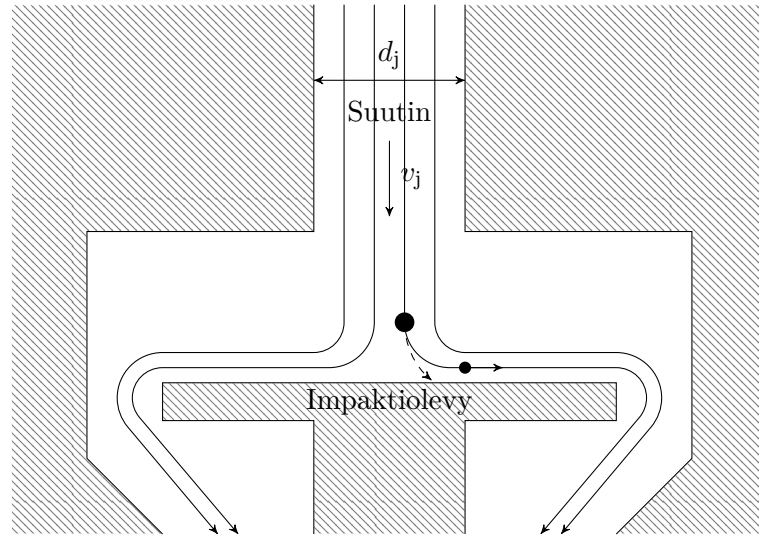
Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto DMA (engl. *differential mobility analyzer*) (Knutson ja Whitby 1975) on jo useamman vuosikymmenen ajan ollut yksi eniten käytettyjä aerosolifysiikan mittalaitteita. Laitteen idea on luokitella hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan. Sylinterisymmetrinen DMA koostuu kahdesta sisäkkäin olevasta metallisylinteristä, joiden välillä on jännite. Sylinterien välisessä tilassa kulkee virtaus siten, että sisään tulee puhdasta suojailmaa ja polydispersi aerosoli ulomman sylinterin reunalta. Kun tietyllä polariteetilla varatut hiukkaset tulevat DMA:han, niiden lentoradat kaareutuvat sylinterien välisen jännitteen aiheuttamassa sähkökentässä kohti sisempää sylinteriä. Sisemmässä sylinterissä on yhdessä kohtaa pieni rako, josta tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset

pääsevät laitteesta ulos. Tätä kutsutaan monodisperssiksi virtaukseksi ja sen sisältämien hiukkasten liikkuvuutta voidaan muuttaa säätämällä DMA:n jännitettä. DMA itsessään ei anna hiukkasista mitään informaatiota, mutta muiden mittalaitteiden edessä käytettynä se antaa mahdollisuuden tehdä mittauksia hiukkasten liikkuvuuskoon funktiona.

Toinen tärkeä mittalaite aerosolifysiikassa on kondensaatiohiukkaslaskuri, CNC (engl. *condensation nucleus counter*) (McMurry 2000), joka mittaa aerosolin pitoisuutta optisesti. TSI:n valmistamaa kaupallista versiota laitteesta kutsutaan nimellä CPC (engl. *condensation particle counter*). Optisen havainnoinnin edellytyksenä on, että hiukkaset ovat riittävän suuria. Tämän takia CPC:ssä hiukkaset johdetaan ensin kondensaatiokammion läpi, jossa ylikylläistä höyryä tiivistyy hiukkasten ympärille ja ne kasvavat. Riippuen CPC:n mallista, kondensaatiokammiossa käytetään nesteenä yleensä joko vettä tai butanolia. Kondensaation seurauksena noin kymmenen mikrometrin kokoisiksi kasvaneet hiukkaset pystytään havaitsemaan optisella laitteistolla joko yksittäin tai suurempien pitoisuuksien tapauksessa ns. pilvimoodilla, jossa havainnoidaan hiukkaspilvestä sironnutta valoa.

Differentiaalinen liikkuvuuskokoluokittelija DMPS (engl. *differential mobility particle sizer*) (Keady *et al.* 1983) on käytännössä DMA:n ja CPC:n yhdistelmä. DMPS:ssä yleensä radioaktiivisessa varaajassa varattu aerosoli johdetaan DMA:n läpi, ja monodisperssin aerosolin pitoisuus mitataan CPC:llä. DMA:n jännitettä muutetaan tietyn rampin mukaisesti, jolloin saadaan mitattua alkuperäisen polydisperssin aerosolin pitoisuus hiukkasten sähköisen liikkuvuuden funktiona. Toimintaperiaatteeltaan vastaava mittalaite on myös SMPS (engl. *scanning mobility particle sizer*) (Wang ja Flagan 1990) sillä erotuksella, että siinä DMA:n jännitettä ei muuteta portaittain vaan liukuvasti. Jotta molempien laitteiden mittauksesta päästään useimmiten haluttuun lopputulokseen eli hiukkasten pitoisuusjakaumaan liikkuvuuskoon funktiona, tarvitaan jonkinlaista inversiota (Happonen 2009).

Impaktiota on käytetty hyväksi pölyn keräämiseen analyysia varten työympäristöissä jo 1900-luvun alkupuolella (Hinds 1999). Hiukkasten impaktioon perustuvaa keräintä kutsutaan impaktoriksi, ja sitä käytetään erityisesti hiukkasten massan keräämiseen ja mittaamiseen sekä silloin, kun halutaan poistaa muilla mittalaitteilla mitattavasta näytteestä tiettyä aerodynaamista rajakokoa suuremmat hiukkaset. Lähes kaikki impaktorit ovat toimintaperiaatteeltaan samanlaisia (kuva 2.2). Virtaus kiihtyy suuttimessa ja kohtaa kohtisuorassa sitä vasten olevan levyn, jolloin se kääntyy 90 astetta. Tällöin osa hiukkasista, jotka ovat aerodynaamiselta kooltaan pienempiä, seuraavat lähestulkoon virtausviivoja, kun taas osa hiukkasista, jotka ovat aerodynaamiselta kooltaan suurempia, eivät inertiansa vuoksi ehdi kääntymään virtauksen mukana vaan impaktoituvat levyn pintaan. Sanotaan, että impaktorilla on tietty katkaisukohta eli aerodynaaminen koko, jota suuremmat hiukkaset keräytyvät ja jota



Kuva 2.2: Poikkileikkauskuva impaktorista. Aerodynaamisesti pienempi hiukkanen seuraa virtausviivoja ja suurempi hiukkanen impaktoituu levyn pintaan.

pienemmät pääsevät impaktorista läpi. Ideaalissa tapauksessa keräystehokkuudesta, χ (engl. *collection efficiency*), muodostuva käyrä olisi tämän mukaan porraskäyrä, mutta käytännössä siitä muodostuu aina kulumistaan pyörästynyt s-käyrä. Katkaisukohta määritelläänkin yleisesti sen mukaan, minkä kokoisista hiukkasista 50 % keräytyy ja 50 % pääsee läpi. Impaktorin katkaisukohdan laskennallisen määrittämisen taustalla on se, että tietyllä impaktorigeometrialla katkaisukohtaa d_{50} vastaa yksikäsitteinen Stokesin luku

$$\text{Stk}_{50} = \frac{s}{d_c} = \frac{v_j \tau}{d_j/2} = \frac{\rho_p v_j C_C}{9\eta_j} d_{50}^2, \quad (2.9)$$

missä v_j on virtauksen nopeus suuttimessa ja karakteristisena mittana on käytetty suuttimen sädettä $d_j/2$. Yhtälöstä (2.9) huomataan, että katkaisukohta d_{50} on itse asiassa suoraan verrannollinen Stokesin luvun neliöjuureen $\sqrt{\text{Stk}_{50}}$. Tämä pätee myös keräystehokkuuskäyrän muissa pisteissä, minkä takia keräystehokkuuskäyriä usein esitetään Stokesin luvun neliöjuuren funktiona. Toisaalta yhtälö (2.9) antaa eväitä halutun katakaisukohdan omaavan impaktorin suunnitteluun, sillä muuttamalla suutinnopeutta v_j , suuttimen halkaisijaa d_j tai painetta, joka vaikuttaa liukukorjauskertoimeen C_C , saadaan impaktorille erilaisia katkaisukohtia.

Jos katkaisukohdaltaan erilaisia, mutta samalla tilavuusvirtauksella toimivia, impaktoreita laitetaan peräkkäin, muodostuu ns. kaskadi-impaktori. Kaskadi-impaktoreita on perinteisesti käytetty aerosolihiukkasten massajakauman mittaamiseen aerodynaamisen koon funktiona. Sähköinen alipaineimpaktori, ELPI, on kaskadi-impaktori, jolla perinteisen massan keräyksen ja mittauksen lisäksi pystytään mittaamaan reaaliaikaisesti koronavaraajalla varattujen hiukkasten aiheuttamaa sähkövirtaa

impaktoriasteille. Virrat mitataan herkillä elektrometreillä, jotka on kytketty impaktoriasteiden muodostamiin Faradayn hakeihin. Kun tiedetään pääosin diffuusio-varautumiseen perustuvan koronavaraajan tehokkuus, voidaan ELPI:n antamasta virtajakaumasta laskea tietyillä oletuksilla esimerkiksi hiukkasten lukumäärä- ja massajakauma. Tarkempi kuvaus ELPI:n toiminnasta on esitetty luvussa 4.

3. HIUKKASEN VUOROVAIKUTUS PINNAN KANSSA

3.1 Adheesio

Adheesio käsittää fysiikassa hyvin laajan kirjon teorioita ja sovelluksia, eikä sen semantiikka tieteellisessä keskustelussa ole välttämättä yksikäsitteistä. Mittal (1975) määrittelee adheesioita kvalitatiivisesti kahden materiaalin pyrkimykseksi kiinnittyä toisiinsa. Tässä määritelmässä adheesio on yläkäsite ilmiöille autoheesio (homoheesio) ja heteroheesio, joista ensimmäinen on adheesiota samanlaisten materiaalien välillä ja jälkimmäinen adheesiota erilaisten materiaalien välillä. Kuitenkin hyvin usein adheesiosta puhutaan vain erilaisten materiaalien välisenä ilmiönä, jolloin samanlaisten materiaalien välistä vastaavaa vuorovaikutusta kuvataan termillä koheesio. Käytännön sovelluksia, jotka pyrkivät maksimoimaan adheesioita, ovat esimerkiksi erilaiset teipit, liimat ja maalit.

Kvantitatiivista tarttumapintaa adheesioon saadaan siihen liittyvän voiman ja työn kautta. Kun esimerkiksi pöydän pintaan kiinnitetty teipin pala halutaan irrottaa, on teippiin kohdistettava pöydästä pois päin suuntautuva voima. Voimaa, joka pitää teippiä pöydässä kiinni, kutsutaan adheesiovoimaksi, ja irrottamiseen tarvittavan voiman tulee olla itseisarvoltaan vähintään adheesiovoiman suuruinen. Adheesio voidaan toisaalta määritellä myös työn kautta. Kun teippiä irrottaa pöydästä, adheesiovoima ei vaikuta ainoastaan hetkellisesti vaan tietyn etäisyyden z sisällä pöydän pinnasta. Työ voidaan tällöin laskea integraalina (Mittal 1975)

$$W = \int_0^z F_{\text{adh}}(x) dx, \quad (3.1)$$

missä F_{adh} on adheesiovoima ja x on etäisyys pöydän pinnasta. Etäisyys, jonka sisällä adheesiovoimat vaikuttavat saattaa olla hyvinkin pieni, aerosolihiukkasten tapauksessa vain muutamien atomien paksuuden verran (Hinds 1999). Määriteltävä on myös se, milloin hiukkanen tai teipin pala on kiinni pöydässä eli etäisyys pintaan on nolla. Työn integraalilausekkeen kautta päästään siihen rinnastettavaan adheesioenergian käsitteeseen. Vaikka adheesiovoiman käsite on helposti ymmärrettävä ja yksikäsitteinen, on vuorovaikutuksen alkuperästä ja adheesioita mekaniikasta olemassa monia erilaisia teorioita. Teoriat lähtevät joko makroskooppisesta, mikroskooppisesta,

molekyylitason tai atomitason tarkastelusta, ja sovelluskohteissa tarvitaan yleensä useamman tason tarkastelua (Ebnesaajjad 2006).

Aerosolihiukkaset tarttuvat adheesiovoimien takia hyvin erilaisiin pintoihin. Tämä on ominaisuus, joka erottaa aerosolihiukkaset molekyyleistä ja suuremmista pölyhiukkasista tai muista kappaleista (Hinds 1999). Molekyylit törmäävät pintaan kimmoten siitä pois, ja suurempiin kappaleisiin vaikuttavat muut voimat, kuten painovoima, ovat usein voimakkaampia kuin adheesiovoima. Adheesiolla on suuri merkitys monissa aerosolifysiikan sovelluksissa. Erilaiset suodattimet ja keräimet ovat hyödyntäneet jo kauan hiukkasten taipumusta tarttua pintoihin. Viime aikoina adheesiovoimien rooli on korostunut menetelmissä, joissa materiaaleja pinnoitetaan nanohiukkasilla muuttaen oleellisesti joitain niiden ominaisuuksia kuten kosteuskäyttäytymistä (Stepien *et al.* 2011). Vaikka adheesiovoimat useimmiten sitovat pintaan tarttuneet hiukkaset vahvasti siihen kiinni, toisinaan hiukkaset myös irtoavat pinnasta ulkoisten voimien tai voimakkaan virtauksen takia. Tällöin puhutaan resuspensiosta (Hinds 1999). Resuspensiota voi tapahtua esimerkiksi impaktoreissa, joissa virtaus tai impaktoituvien hiukkasten törmäykset saattavat irrottaa aikaisemmin impaktoituneita hiukkasia impaktiolevyn pinnasta. Ilmiötä voidaan kutsua poispuhaltumiseksi (engl. *blow-off*).

Aerosolihiukkasiin kohdistuvista adheesiovoimista merkittävimpiä ovat molekyylivälietäisyyden Londonin–van der Waalsin voimat. Ne johtuvat pohjimmiltaan molekyylivälietäisyyden satunnaisesta elektronitiheyden vaihtelusta, hetkellisestä polarisoitumisesta ja sähköisistä voimista. Kahden makroskooppisen pallon, esimerkiksi aerosolihiukkasen, välistä van der Waals -vuorovaikutusta kuvataan potentiaalikuopalla, jonka syvyys on (Dahneke 1971)

$$E_{\text{adh}} = \frac{Hd}{12z_0}, \quad (3.2)$$

missä H on Hamakerin vakio, z_0 on separaatioetäisyys ja $d = d_1d_2/(d_1 + d_2)$, missä d_1 ja d_2 ovat pallojen halkaisijat. Jos $d_2 \rightarrow \infty$, tilanne vastaa yhden pallon ja tason tapausta, jossa d on suoraan pallon halkaisija. Separatioetäisyys z_0 tarkoittaa keskimääräistä etäisyyttä, joka pintojen epätasaisuuksien vuoksi jää pallojen tai pallon ja pinnan väliin. Yleensä separaatioetäisyyden oletetaan olevan 0,4 nm. Separatioetäisyys voi kuitenkin muuttua esimerkiksi aerosolihiukkasen adheesioprosessissa, jossa adheesiovoimat ja hiukkasen muodonmuutos pienentävät sitä ja sitovat hiukkasen yhä kiinteämmin pintaan. Tämä prosessi saattaa kestää jopa muutamia tunteja (Hinds 1999). Hamakerin vakio kahdelle makroskooppiselle kappaleelle voidaan kirjoittaa (Kleman ja Lavrentovich 2003)

$$H_{12} = \pi^2 \varrho_1 \varrho_2 D_{12}, \quad (3.3)$$

missä ρ_1 ja ρ_2 ovat kappaleiden atomien lukumäärä tilavuusyksikköä kohti. Vakio D_{12} liittyy Lennard–Jones-potentiaaliin $w_L = -D_{12}/r^6$, ja se riippuu kappaleiden molekyylien ominaisuuksista kuten polarisoitumisesta mutta ei kappaleiden geometriasta. Hamakerin vakion yksikkö on joule ja sen arvot vaihtelevat materiaaleista riippuen muutamista tseptojouleista satoihin tseptojouleihin ($1 \text{ zJ} = 10^{-21} \text{ J}$). Bergström (1997) määrittäi Hamakerin vakion arvoja teoreettisesti lähtien Lifshitz-teoriasta ja kokeellisesti havaituista eri aineiden dielektrisistä ominaisuuksista. Tyhjiölle lasketut arvot vaihtelivat lyijyn ja silikan välisestä 53,7 zJ:sta timantin ja piinitridin 220 zJ:een. Kun väliaineena oli vesi, Hamakerin vakio sai selvästi pienempiä arvoja.

Puhuttaessa aerosolihiukkasten adheesiosta on van der Waals -vuorovaikutuksen ohella syytä nostaa esille ainakin kaksi muuta adheesiomekanismia. Ensinäkin, jos hiukkasella on sähköinen nettovaraus q , se indusoi pintaan vastakkaismerkkisen varauksen, jolloin havaitaan attraktiivinen sähköinen voima (Hinds 1999)

$$F_E = \frac{K_E q^2}{z_q^2}, \quad (3.4)$$

missä K_E on Coulombin vakio ja z_q varausten separaatioetäisyys, joka voi poiketa aiemmin mainitusta separaatioetäisyydestä. Toinen mekanismi liittyy nestemäisiin molekyyliin, joita normaaleissa olosuhteissa usein absorboituu hiukkasen pinnalle. Hiukkasen ja pinnan väliin jäävän nesteen pintajännityksen ansiosta syntyy attraktiivinen voima, joka voidaan yli 90 % kosteudessa ja sileiden pintojen tapauksessa kirjoittaa (Hinds 1999)

$$F_S = 2\pi\gamma d_p, \quad (3.5)$$

missä γ on nesteen pintajännitys. Kaikki kolme edellä esiteltyä aerosolihiukkasiin liittyvää adheesiovoimaa ovat verrannollisia hiukkasen halkaisijan ensimmäiseen potenssiin, mikä vastaa hyvin myös valtaosaa kokeellisista havainnoista. Van der Waals -voimat ja nesteen pintajännityksestä aiheutuvat voimat ovat suurempia kuin sähköiset voimat, jos hiukkaset eivät ole voimakkaasti varattuja (Hinds 1999).

3.2 Törmäyksen energiahäviömekanismit

Vaikka adheesiovoimat usein riittävät sitomaan aerosolihiukkasen pintaan, näin ei välttämättä aina käy. Mikäli hiukkanen kohtaa pinnan riittävän suurella kohtisuoralla nopeudella, saattaa tapahtua törmäys, jossa osa hiukkasen liike-energiasta palautuu sille ja hiukkanen pomppaa pinnasta. Törmäys ei kuitenkaan ole lähelläkään elastista kuten molekyylien tapauksessa, vaan siinä tapahtuu aina merkittäviä energiahäviöitä. Energiahäviöt voidaan tässä yhteydessä kutsua myös dissipatiivisiksi prosesseiksi, jotka ovat itse asiassa edellytys sille, että hiukkanen voi tarttua pintaan. Jos dissipa-

tiivisiä prosesseja ei olisi, adheesiovoimien vaikutuksen alaiseksi joutunut hiukkanen palaisi aina pintakosketuksen jälkeen alkuperäiseen positioonsa ja energiatilaansa.

Aerosolihiukkasen kontaktissa tai törmäyksessä pintaan on siis aina läsnä energiahäviöitä. Dahneke (1971) luokittelee energiahäviöt aerosolihiukkasen ja pinnan vuorovaikutuksessa neljään kategoriaan:

- (i) plastinen muodonmuutos
- (ii) sisäinen kitka
- (iii) akustiset aallot pintamateriaaliin
- (iv) pinnan taipuminen.

Mekanismit (i) ja (iv) riippuvat hiukkaskoosta, ja niiden vaikutus pienillä hiukkasilla on lähes olematon, mutta suuremmilla vaikutus voi kasvaa merkittäväksi. Sisäinen kitka (ii) tarkoittaa törmäyksessä syntyvää ainesosasten liikettä eli lämpöä, ja pintamateriaaliin generoituvat akustiset aallot (iii) pitävät sisällään aineeseen syntyvät atomitason värähtelyt. Näiden kahden mekanismin osuus energiahäviöistä ei ole yleensä suuri, mutta ilmiöt ovat jollain tasolla aina läsnä.

Tietyissä ideaalissa tapauksessa energian säilyminen törmäyksessä kytkeytyy vain hiukkasen plastisiin ja elastisiin muodonmuutoksiin. Elastisilla muodonmuutoksilla tarkoitetaan niitä muodonmuutosprosesseja, joissa energia varastoituu elastiseksi potentiaalienergiaksi ja joiden jälkeen hiukkanen palautuu entiseen muotoonsa energian palautuessa hiukkasen liike-energiaksi. Plastisessa muodonmuutoksessa energia puolestaan sitoutuu hiukkasen pysyviin muodonmuutoksiin eikä palaudu liike-energiaksi. Rogers ja Reed (1984) rajoittivat teoreettisen tarkastelun näihin prosesseihin ja saivat vajaan viiden millimetrin kokoisella teräspallolla tehdyt mittaukset täsmäämään hyvin teorian kanssa.

3.3 Pomppaamisen rajanopeus

Pinnan kohtaavalla hiukkasella on käytännössä kaksi vaihtoehtoa: joko se ensimmäisessä kontaktissa tapahtuvien energiahäviöiden takia jää adheesiovoimien ulottuville ja tarttuu pintaan tai pääsee törmäyksen elastisten muodonmuutosprosessien säilyttämän liike-energian avulla adheesiovoimien ulottumattomiin ja pomppaa pinnasta. Siihen, kumpi näistä vaihtoehdoista toteutuu, vaikuttaa ratkaisevasti nopeus, jolla hiukkanen tulee pinnan läheisyyteen. Teoreettisesti voidaan johtaa rajanopeus, jota suuremmilla nopeuksilla hiukkanen pomppaa pinnasta ja jota pienemmillä nopeuksilla se tarttuu pintaan (Dahneke 1971). Rajanopeus riippuu adheesioenergiasta ja törmäyksen energiahäviöiden suuruudesta.

Hiukkasen törmäyksessä pintaan tapahtuvien energiahäviöiden suuruutta voidaan kuvata dimensiottomalla restitutioparametrilla (engl. *coefficient of restitution*), joka on nopeuksien suhde

$$C_R = \frac{v_r}{v_i}, \quad (3.6)$$

missä v_i on hiukkasen pintaa vasten kohtisuora nopeus juuri ennen törmäystä ja v_r on vastaava nopeus vastakkaiseen suuntaan heti törmäyksen jälkeen. Ensimmäistä voidaan kutsua törmäysnopeudeksi (engl. *incoming velocity*) ja jälkimmäistä kilpistymisnopeudeksi (engl. *rebounding velocity*). Liike-energioiden suhde on vastaavasti $E_{k,r}/E_{k,i} = C_R^2$, mikä pätee myös mekaaniselle kokonaisenergialle ennen ja jälkeen törmäyksen. Ideaalille täysin elastiselle pallolle restitutioparametrin arvo on yksi. Cross (1999) mittasi erilaisten pallojen pomppaamista messinkialustalla ja sai restitutioparametrin arvoksi esimerkiksi tennispallolle 0,81, baseball-pallolle 0,49 ja muoviluvahapallolle odotetusti nolla, eli se ei pompannut lainkaan.

Pinnan kohtaava hiukkanen pomppaa, jos sen mekaaninen kokonaisenergia törmäyksen jälkeen on suurempi kuin adheesioenergia. Pomppaamisen rajanopeudelle \mathcal{V} siis pätee $E_{\text{kok},r} = E_{\text{adh}}$. Ilmaistuna restitutioparametrin ja ennen törmäystä vallinneen kokonaisenergian avulla tämä voidaan kirjoittaa $E_{\text{kok},i} C_R^2 = E_{\text{adh}}$. Kokonaisenergia juuri ennen törmäystä on sama kuin alkutilanteessa, jossa hiukkasella on rajanopeuden mukainen liike-energia $E_{k,0}$ ja adheesioenergian suuruinen potentiaalienergia $E_{p,0}$. Nyt yhtälö saa muodon

$$(E_{k,0} + E_{p,0}) C_R^2 = E_{\text{adh}}. \quad (3.7)$$

Tähän voidaan edelleen sijoittaa $E_{p,0} = E_{\text{adh}}$ sekä $E_{k,0} = \frac{1}{2}m\mathcal{V}^2$, jolloin rajanopeudeksi saadaan ratkaistua

$$\mathcal{V} = \left(\frac{2E_{\text{adh}}}{m} \frac{1 - C_R^2}{C_R^2} \right)^{1/2}. \quad (3.8)$$

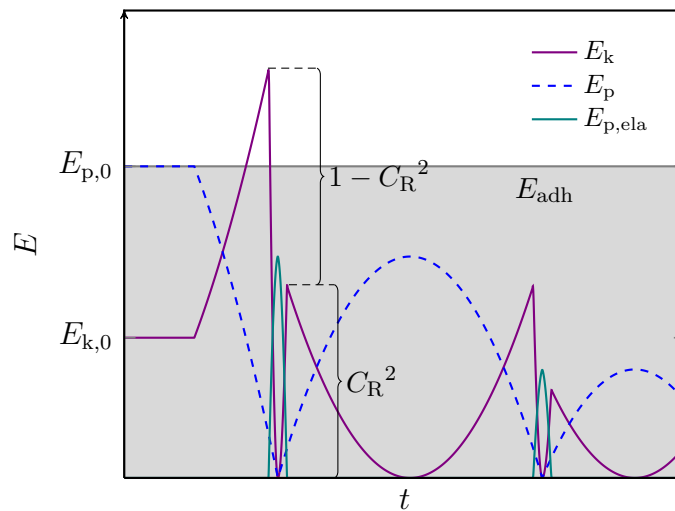
Jos oletetaan muut adheesiovoimien mekanismit van der Waals -vuorovaikutuksen rinnalla merkityksettömiksi, voidaan yhtälöön (3.8) sijoittaa adheesioenergian lauseke (3.2). Näin rajanopeudelle muodostuu yksinkertainen riippuvuus hiukkaskoosta

$$\mathcal{V}(d_p) = \frac{\alpha}{d_p}, \quad (3.9)$$

missä α on materiaalivakio

$$\alpha = \left(\frac{H(1 - C_R^2)}{\pi z_0 \rho C_R^2} \right)^{1/2}. \quad (3.10)$$

Pomppaamisen rajanopeus on siis kääntäen verrannollinen hiukkasen halkaisijaan siten, että verrannollisuuskertoimena on materiaalivakio. Materiaalivakio puolestaan riippuu resitituutioparametrasta C_R , Hamakerin vakiosta A , separaatioetäisyydestä z_0 ja hiukkasen tiheydestä ρ .



Kuva 3.1: Hiukkasen liike-energia, potentiaalienergia ja elastinen potentiaalienergia ajan funktiona yksinkertaistetussa tilanteessa pinnan lähellä.

Kuvassa 3.1 hiukkasen ja pinnan välistä vuorovaikutusta on havainnollistettu yksinkertaistetulla mallilla, jossa hiukkanen tulee vakio adheesiovoiman vaikutuspiiriin tietyllä liike-energialla $E_{k,0}$. Ensimmäisessä kontaktissa pintaan tapahtuvat energiahäviöt ovat tässä tapauksessa niin suuret, ettei hiukkasen kokonaisenergia törmäyksen jälkeen riitä pakenemiseen adheesiovoimien vaikutuspiiristä. Hiukkanen jää mallin mukaan pinnan läheisyyteen pomppimaan kuten pingispallo painovoimakentässä, kunnes pomppiminen lopulta vaimenee olemattomiin. Tämä malli ei dynamiikaltaan ole välttämättä kovin todenmukainen, mutta se havainnollistaa hyvin prosessin liike- ja potentiaalienergioiden suhdetta adheesioenergiaan. Kuvasta 3.1 nähdään, että pienentämällä adheesioenergiaa, kasvattamalla alun liike-energiaa eli hiukkasen alkunopeutta tai pienentämällä törmäyksen energiahäviöitä $(1 - C_R^2)$, hiukkanen voisi tarttumisen sijaan pomppata pinnasta.

3.4 Tribosähköinen ilmiö

Hankaussähkö arkipäiväisenä ilmiönä on kaikille tuttu. Ilmiö tunnettiin jo antiikin Kreikassa, ja sanan elektroni alkuperä juontaakin juurensa kreikan kielen sanaan

$\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\sigma$, joka tarkoittaa meripihkaa. Ilmeisesti sähköinen ilmiö havaittiin, kun meripihka joutui kosketuksiin jonkin muun materiaalin kanssa. Huolimatta pitkästä historiastaan hankaussähkö ei ole fysikaalisesti kovin hyvin tunnettu ilmiö. Se voidaan yksinkertaistaa kahden eri materiaalia olevan kappaleen kontaktiin ja erottamiseen, jolloin elektroneja siirtyy alkutilaan nähden kappaleesta toiseen. Arkisen hankaussähkön käsitteen sijasta voidaan puhua kontaktivarautumisesta tai tribosähköisestä ilmiöstä.

Kahden kappaleen kosketuksessa tapahtuva kontaktivarautuminen johtuu materiaalien erilaisesta taipumuksesta säilyttää elektroninsa (Horenstein 2004). Kontaktissa siirtyvän varauksen määrä liittyy materiaalien työfunktioihin. Perinteisesti työfunktio määritellään minimienergiämääräksi, joka tarvitaan poistamaan yksi elektroni kiinteästä kappaleesta sen pinnan ulkopuolelle. Tällöin siirtynyt nettovaraus on (Matsusaka *et al.* 2010)

$$\Delta q_c = C_0 V_c = -C_0 \frac{\phi_1 - \phi_2}{e}, \quad (3.11)$$

missä C_0 on kappaleiden välinen kapasitanssi kriittisellä etäisyydellä, jossa varauksen siirto on ohi, ja V_c on potentiaaliero kontaktissa. ϕ_1 ja ϕ_2 ovat kappaleiden työfunktioita. Tätä mallia voidaan soveltaa efektiivisesti kaikkiin tilanteisiin, mutta periaatteessa se toimii vain, jos ajatellaan molempien kappaleiden sisältävän vapaita elektroneja. Kahden johteen välillä kontaktivarautumista tapahtuu kuitenkin ani harvoin, sillä varauserot ehtivät tasoittua vapaiden elektronien ansiosta. Mielenkiintoisemmissa tapauksissa, joissa mukana on eristemateriaaleja, syvällisempi teoreettinen tarkastelu lähtee yleensä elektronien pintatiloista ja materiaalien Fermi-tasoista (Matsusaka *et al.* 2010).

Eri materiaalien käyttäytymistä kontaktivarautumisessa voidaan ennustaa suhteellisesti tribosähköisen sarjan avulla (taulukko 3.1). Ne materiaalit, jotka ovat tribosähköisessä sarjassa lähellä positiivista päätä, pyrkivät varautumaan kontaktissa positiivisesti ja negatiivista päätä lähellä olevat negatiivisesti. Kahden materiaalin keskinäisessä kontaktissa ratkaisevaa on niiden suhteellinen sijainti tribosähköisessä sarjassa: periaatteessa lähempänä positiivista päätä oleva varautuu positiivisesti ja toinen negatiivisesti. Mikäli materiaalit kuitenkin ovat sarjassa kovin lähellä toisiaan, varautuminen voi tapahtua myös päinvastoin. Kontaktivarautuminen on atomitasoinen ilmiö, ja pienetkin epäpuhtauden tai pintojen eroavaisuuden voivat johtaa käyttäytymiseen vastoin sitä, mitä tribosähköinen sarja ennustaa.

3.5 Varauksensiirto hiukkasen törmätessä pintaan

John *et al.* (1980) tarkastelivat hiukkasen törmäyksessä metallipintaan tapahtuvaa varauksensiirtoa dynaamisen mallin kautta. Mallin peruseriaatteena on se, että

Taulukko 3.1: Materiaalien tribosähköinen sarja (Horenstein 2004).

POSITIIVINEN	...
kvartsi	kova kumi
silikoni	kupari
lasi	sinkki
villa	kulta
akryyli	polyesteri
ruokasuola	polystyreeni
turkki	luonnonkumi
silkki	polyuretaani
alumiini	polyeteeni
asetyyliiselluloosa	polypropeeni
puuvilla	polyvinylikloridi
teräs	pii
puu	teffon
...	NEGATIIVINEN

törmäyksessä hiukkasesta pintaan siirtyvä kokonaisvaraus q_{tot} saadaan kahden toisistaan riippumattoman prosessin kokonaisvaikutuksesta: kontaktivarautumisesta ja hiukkasen alkuperäisen varauksen siirtymisestä pintaan. Yhtälön muodossa tämä voidaan ilmaista

$$q_{\text{tot}} = q_c + q_t, \quad (3.12)$$

missä q_c on kontaktivaraus ja q_t on siirtynyt varaus. Seuraavassa esitellään tarkemmin näiden käsitteiden teoreettista taustaa kuten John *et al.* (1980) artikkelissaan.

Aiemmin esille tullut kahden kappaleen kontaktivarautumisen malli perustui kappaleiden väliseen kapasitanssiin ja kappaleiden työfunktioihin. Myös hiukkasen ja pinnan kontaktivarautumisen mallin lähtökohtana on osapuolten välinen kapasitanssi ja potentiaaliero, mutta työfunktioiden sijasta tarkastellaan törmäystä dynaamisena prosessina Hertzin elastisuusteorian pohjalta. Pallonmuotoisen hiukkasen ja pinnan törmäyksessä kontaktipinta-ala A ja kontaktin kesto Δt voidaan kirjoittaa

$$A = \pi r^2 \delta \quad (3.13)$$

$$\Delta t = \frac{2,94}{v} \delta r, \quad (3.14)$$

missä apusuure

$$\delta = \left(\frac{5}{4} \pi \rho v^2 (h_p + h_s) \right)^{2/5}.$$

Yhtälöissä r on hiukkasen säde, v on hiukkasen nopeus, ρ on hiukkasen tiheys, h_p

on hiukkasen materiaalin elastisuusparametri ja h_s on pinnan materiaalin elastisuusparametri. Oletuksena tässä ovat hiukkasen täysin elastinen kohtisuora törmäys pintaan sekä massaltaan ja pinta-alaltaan ääretön pinta. Kontaktipinta-ala A tarkoittaa pallonmuotoisessa hiukkasessa sen kalotin pinta-alaa, joka tavallaan litistyy törmäyksessä vasten pintaa. Elastisuusparametri h määritellään

$$h = \frac{1 - \nu^2}{\pi Y}, \quad (3.15)$$

missä ν on Poissonin luku ja Y on kimmokerroin, jota voidaan kutsua myös Youngin moduuliksi. Poissonin luku on jännityksessä olevan materiaalin poikittaisen venymän ja pitkittäisen venymän suhteen vastaluku, kun taas kimmokerroin kuvaa materiaalille ominaista jännityksen ja venymän suhdetta.

Kontaktivarauksen laskemiseksi tarkastellaan siis hiukkasen ja pinnan väliin muodostuvaa kondensaattoria. Efektiivisenä separaatioetäisyytenä z käytetään 10^{-9} m. Kontaktivaraus on ajan funktiona

$$q_c = CV_c \left(1 - e^{-\Delta t/\tau}\right), \quad (3.16)$$

missä C on kapasitanssi, τ on hiukkas materiaalin relaksaatioaika ja V_c on kontaktipotentiali hiukkasen ja pinnan välillä. Kapasitanssille pätee toisaalta $C = \varepsilon_0 A/z$ ja kontaktipinta-ala A saadaan yhtälöstä (3.13). Kaikille hiukkas materiaaleille siis pätee

$$q_c = \frac{\pi \varepsilon_0 V_c}{Z} \left(\frac{5}{4} \pi \rho v^2 (k_p + k_s)\right)^{2/5} r^2 \left(1 - e^{-\Delta t/\tau}\right). \quad (3.17)$$

Hiukkasen ollessa eristävää materiaalia, $\Delta t \ll \tau$, jolloin $1 - e^{-\Delta t/\tau} \approx \Delta t/\tau$. Relaksaatioaika τ voidaan kirjoittaa $\tau = \varepsilon_r \varepsilon_0 \rho_p$, missä ε_r on suhteellinen permittiivisyys ja ρ_p on resistiivisyys. Sijoittamalla nämä ja kontaktin kesto (3.14) yhtälöön (3.17), saadaan eristehiukkasille

$$q_c = \frac{2,94\pi V_c}{z \varepsilon_r \rho_p} \left(\frac{5}{4} \pi^2 \rho v^2 (k_p + k_s)\right)^{4/5} v^{3/5} r^3. \quad (3.18)$$

Varautuneen hiukkasen tapauksessa pintaan siirtynyttä varausta laskettaessa huomionarvoista on, että kontaktin kesto on tyypillisesti vain luokkaa 10^{-8} s. Hiukkasen ollessa eristävää materiaalia voidaan ajatella, että vain varaus, joka on hiukkasen kontaktipinta-alalla, siirtyy pintaan. Jos hiukkasen varaus alussa on q_0 ja oletetaan sen jakautuvan hiukkasen pinnalle, saadaan siirtynyt varaus

$$q_t = \frac{A}{4\pi r^2} \cdot q_0 = \frac{\delta}{4} \cdot q_0 \quad (3.19)$$

ja edelleen

$$q_t = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{4} \pi \rho v^2 (k_p + k_s) \right)^{2/5} q_0 = \beta q_0, \quad (3.20)$$

missä β merkitsee siis sitä osuutta, joka hiukkasen alkuperäisestä varauksesta siirtyy pintaan. Johdemateriaalia olevilla hiukkasilla $\beta = 1$. Nyt levyyn siirtyneen kokonaisvarauksen yhtälö (3.12) voidaan kirjoittaa

$$q_{\text{tot}} = q_c + \beta q_0, \quad (3.21)$$

missä kokonaisvaraus on lineaarinen ensimmäisen asteen funktio alkuperäisen varauksen suhteen, kulmakertoimena β ja vakioterminä q_c .

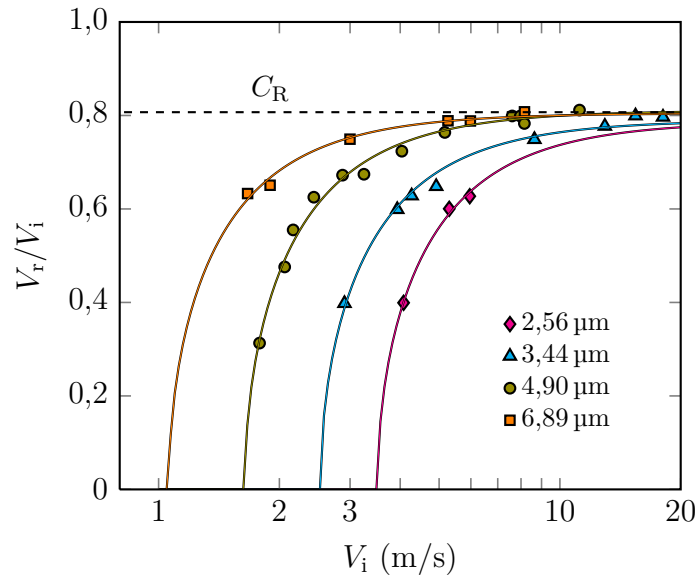
3.6 Pomppaamisen ja varauksensiirron kokeellinen tutkimus

Hiukkasen ja pinnan välisen vuorovaikutuksen kokeellinen tutkiminen on erittäin haasteellista. Fysiikan näkökulmasta siihen liittyy läheisesti kolme melko huonosti tunnettua ja vahvasti materiaaliriippuvaa ilmiötä: osittain epäelastisen kappaleen törmäys, adheesio ja tribosähköinen ilmiö. Ensimmäinen suuri haaste on olosuhteiden vakioiminen. Jotta kokeellista törmäystä voidaan verrata teoreettisiin malleihin, on hiukkasen tai sitä simuloivan pallon oltava mahdollisimman pyöreä ja pinnan sileä sekä puhdas. Mitä suurempia hiukkasia tai palloja käytetään, sitä helpommin tämä luonnollisesti onnistuu. Myös tärkeiden suureiden, kuten hiukkasen nopeus tai pintaan siirtynyt varaus, mittaaminen onnistuu pääsääntöisesti paremmin suurilla hiukkasilla. Toisaalta taas adheesio rooli korostuu vasta pienemmällä aerosolihiukkasilla.

Pomppaamiseen liittyvät kokeelliset tutkimukset ovat pääsääntöisesti liittyneet pomppaamisen rajanopeuden ja restitutioparametrin mittaamiseen. Restitutioparametrin määrittäminen edellyttää hiukkasen tai pallon nopeuden mittaamista lähellä pintaa sekä ennen törmäystä että välittömästi sen jälkeen. Useat aerosolifysiikan näkökulmasta pomppausta tutkivat ovat tässä yhteydessä turvautuneet huomattavasti aerosolihiukkasia suurempiin palloihin, jotta nopeuksien määrittäminen onnistuisi kuvaamalla videokameralla. Esimerkiksi Dahneke (1971) käytti restitutioparametrin mittaamiseen eri materiaaleista valmistettuja 1 cm palloja ja eri pintamateriaaleja. Rogers ja Reed (1984) puolestaan tarkastelivat törmäyksen plastisia ja elastisia prosesseja pudottamalla 5 mm palloja tyhjiössä kahden metrin korkeudesta ja kuvasivat törmäyksen kameralla. Alustat olivat joko terästä tai lasia, ja pallojen materiaaleina käytettiin kuparia ja lasia.

Tarkkoja nopeuden mittauksia on kyetty tekemään myös aerosolihiukkasille. Wall *et al.* (1990) käyttivät mittausjärjestelyä, jossa yksittäisen aerosolihiukkasen nopeus pinnan lähellä mitattiin tarkkaan kohdistettujen laser-säteiden avulla. Kyseessä

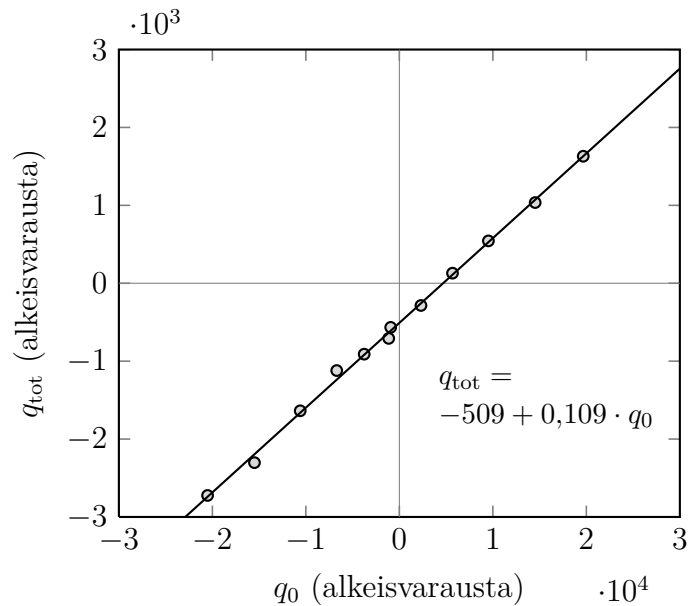
on Dopplerin ilmiöön perustuva nopeuden mittausta (engl. *laser doppler velocimetry*), jossa ohi kulkeva hiukkanen aiheuttaa säteiden interferenssiin nopeuteen verrannollisen Dopplerin signaalin. Mittaukset tehtiin 3–7 μm ammoniumfluoreseini-hiukkasille, jotka ovat melko tarkkaan pallomaisia hiukkasia. Pintamateriaaleina käytettiin mikrokooppisesti tasaisia pintoja: molybdeeniä, piitä, kiillettä ja polyvinyylifluoridia. Hiukkasten törmäysnopeutta säädettiin virtauksen avulla ja pienten törmäysnopeuksien saamiseksi myös hiukkasten sekundäärisiä pomppuja mitattiin. Kuvassa 3.2 on esitetty tällä mittausjärjestelyllä mitattu hiukkasten törmäysnopeuden ja kilpistymisnopeuden suhde törmäysnopeuden funktiona. Kuvasta näkee nopeuksien suhteen muutoksen adheesion dominoimasta alueesta rajanopeuden kautta restitutioparametria lähenevään alueeseen. Wall *et al.* (1990) tekivät mittauksia myös suuremmilla törmäysnopeuksilla aina 100 m/s asti, jolloin nopeuksien suhde alkoi selvästi pienentyä. Tämä johtui siitä, että suurilla törmäysnopeuksilla hiukkasiin tuli plastisia vaurioita ja muodonmuutoksia.



Kuva 3.2: Ammoniumfluoreseini-hiukkasille mitattu nopeuksien suhde törmäysnopeuden funktiona (Wall *et al.* 1990). Kohta, jossa kuvaajat leikkaavat x-akselin, osoittaa pomppaamisen rajanopeuden. Impaktionopeuden kasvaessa nopeuksien suhde lähenee nopeasti restitutioparametrin arvoa.

Aerosolihiukkasten pomppaamiseen liittyvää varauksensiirtoa on tutkittu kokeellisesti selvästi vähemmän kuin itse pomppaamista. John *et al.* (1980) mittasivat varauksensiirtoa koejärjestelyllä, jossa monodisperssit aerosolihiukkaset pomppasivat impaktorissa ja niiden tuottama virta mitattiin elektrometreillä ennen impaktoria sekä suoraan impaktoriasteelta. Kooltaan välillä 1,5–5 μm vaihdelleiden hiukkasten materiaaleina olivat metyleenisininen, kaliumftalaatti, natriumkloridi ja alumiini. Impaktorin pintamateriaaleina käytettiin puolestaan terästä, ikonellia, titaania ja platinaa. Mittauksissa pyrittiin tutkimaan kattavasti varauksensiirtoon vaikuttavia

tekijöitä yksi kerrallaan ja useille eri materiaalipareille mitattiin esimerkiksi pomppaamisessa alustaan siirtynyttä kokonaisvarausta hiukkasen alkuperäisen varauksen funktiona. Kuvassa 3.3 on esimerkki 3,5 μm metyleenisininen-hiukkasille teräsalustalla mitatusta tapauksesta. Lisäksi tutkittiin hiukkaskoon, törmäysnopeuden, alustan epäpuhtauksien ja alustan ohuen pinnoituksen vaikutuksia varauksensiirtoon. Toisin kuin aiemmin esitetyt pomppausmittauksen saman kokoluokan hiukkasille, nämä varauksensiirtomittaukset on tehty monodispersille aerosolijakaumalle, ei yksittäisille hiukkasille. Tiettävästi pienimmät yksittäiset hiukkaset, joiden varauksensiirtoa on pystytty mittaamaan, ovat olleet kooltaan 100 μm (Matsuyama *et al.* 2003).



Kuva 3.3: Esimerkki mitatusta siirtyneestä kokonaisvarauksesta hiukkasen alkuperäisen varauksen funktiona (John *et al.* 1980). Mittaukset on tehty 3,5 μm metyleenisininen-hiukkasille teräsalustalla ja pistejoukkoon on sovitettu yhtälön (3.21) mukainen lineaarinen funktio.

Mitä pienempiä hiukkaset ovat, sitä enemmän ongelmia niiden pomppaamisen ja varauksensiirron mittaamiseen sekä mittausten selittämiseen teoreettisesti liittyy. Osittain tästä johtuen tutkimusta näistä ilmiöistä ei ole juurikaan tehty selvästi alle mikrometrin kokoisilla hiukkasilla. Ongelmista huolimatta jopa alle sadan nanometrin hiukkasille voidaan tehdä tiettyjä mittauksia pomppaamisen ja varauksensiirron osalta. Vaikka yksittäisen hiukkasen törmäysnopeuteen ja kilpistymisnopeuteen ei päästäisikään käsiksi, pomppaamista voidaan tarkastella tilastollisesti monodispersillä hiukkasjakaumalla mittaamalla, kuinka suuri osa hiukkasista pomppaa tietyssä tapauksessa ja kuinka suuri osa ei. Törmäysnopeudesta saadaan hyvä arvio esimerkiksi mallintamalla impaktorin virtausta ja hiukkasten liikeratoja siinä. Varauksensiirron mittauksiin pienillä, jopa alle sadan nanometrin hiukkasilla sopii periaatteessa lähes sama menetelmä, jota John *et al.* (1980) käyttivät. Mittausten suora vertailukelpoi-

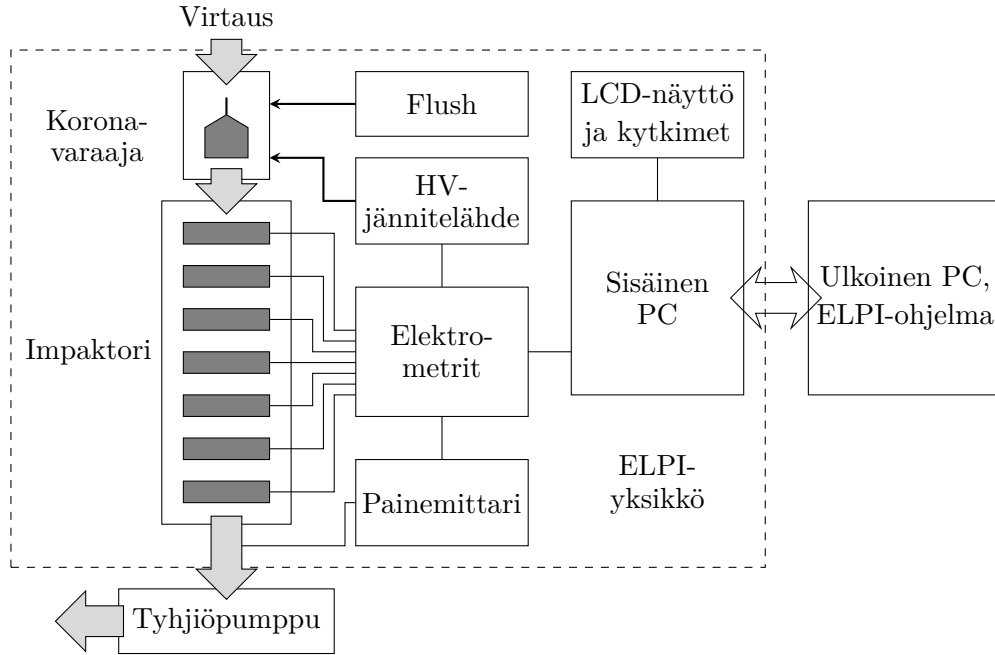
suus teoreettiseen malliin heikkenee, mutta toisaalta eroavaisuudet saattavat nostaa esiin mielenkiintoisia yksityiskohtia pienten hiukkasten käyttäytymisestä.

4. POMPPAAMINEN ALIPAINEMPAKTORISSA

4.1 Sähköisen alipainempakorin toiminta

Sähköinen alipaineimpaktori ELPI yhdistää kaskadi-impaktorin ja reaaliaikaisen sähköisen detektoinnin aerosolihiukkasjakauman mittauksessa. Instrumentin rakennetta on hahmoteltu kuvassa 4.1. Standardikokoonpanossaan ELPI:n kaskadi-impaktori sisältää 13 astetta. Ylimmäinen aste, numero 13, on niin kutsuttu esiaste, jolta ei mitata virtasignaalia. Kaksitoista muuta impaktoriastetta, katkaisukohtiltaan 30 nm–10 µm, on yhdistetty elektrometreihin ja niiltä mitataan sähkövirtaa. Ennen impaktoria ELPI:ssä on unipolaarinen koronavaraaja, joka koostuu suurjännitteessä (4–6 kV) olevasta koronalangasta ja maadoitetusta metallisyylinteristä. Langan koronapurkauksessa syntyvät positiiviset ionit liikkuvat sähkökentässä kohti sylinterin reunoja ja kohtaavat ohi kulkevan aerosolivirtauksen. Pääasiallisena varausmekanismina on diffuusiovarautuminen, mutta myös kenttävarautumista tapahtuu. Tarvittaessa impaktorin jälkeen voidaan käyttää ioniloukkaa, jossa niin sanottu trap-jännite on 400 V. Varaajan ja impaktorin lisäksi mittalaitteyksikkö sisältää elektrometrit, koronan ja ioniloukun jännitelähteet, tarvittavan ohjauselektronikan sekä flush-pumpun ja -suodattimen, joiden avulla laitteeseen saadaan hiukkasvapaata ilmaa. Mittauskäytössä tarvitaan tämän lisäksi tyhjiöpumppu sekä erillinen tietokone, johon on asennettu ELPI-ohjelma. (Marjamäki 2003.)

ELPI on jo alun pitäen suunniteltu pienten, alle mikrometrin, hiukkasten mittaamiseen. Alipaine tehostaa impaktorissa pienten hiukkasten keräytymistä, koska paineen aleneminen kasvattaa liukukorjauskertoimen arvoa ja näin yhtälön (2.9) kautta nähdään, että impaktorin katkaisukohta d_{50} pienenee muiden parametrien pysyessä vakiona. ELPI:n kaskadi-impaktori on suunniteltu tarkoituksella siten, että paine alenee kunkin asteen kohdalla, jolloin alempien asteiden kohdalla päästään impaktio-olosuhteissa riittävän pieneen paineeseen. ELPI:n resoluutiota pienten hiukkasten kohdalla on parannettu myös uusien modifikaatioiden avulla. Suodatinasteen lisääminen 1. asteen alapuolelle pudotti ELPI:n mittausalueen alarajan varaajan rajoittamaan 7 nm (Marjamäki *et al.* 2002). Suodatinasteelle keräytyy käytännössä kaikki 1. asteesta läpi päässeet pienet hiukkaset, mutta vain varautuneet hiukkaset tuottavat näkyvän virtasignaalin. Myöhemmin resoluutiota parannettiin edelleen lisäämällä suodatinasteen ja 1. asteen väliin lisäaste, jonka katkaisukohta on 16,7 nm (Yli-Ojanperä *et al.* 2010). Tässä työssä käytetään ELPI:ä, jossa on sekä suodatinaste



Kuva 4.1: Periaatekuva ELPI:stä (Marjamäki 2003).

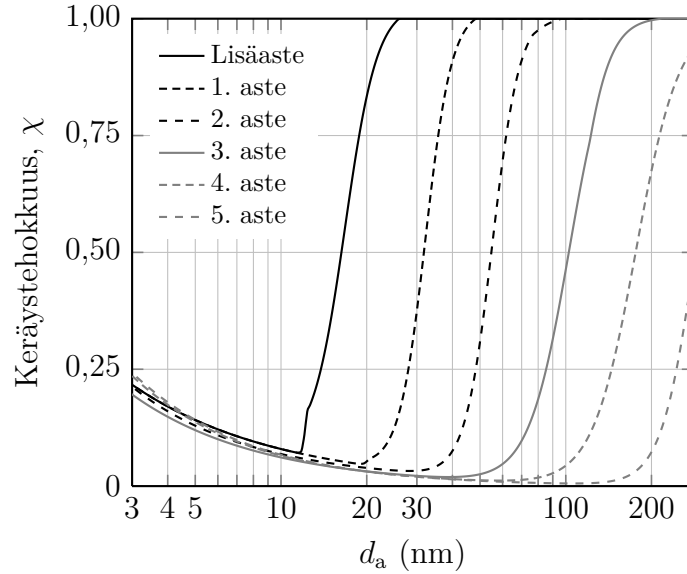
että lisäaste.

Yleisesti impaktorin toiminnan ja sen tuottaman mittausdatan kannalta tärkein yksittäinen tekijä on impaktorin keräystehokkuus χ ja siitä muodostuva katkaisukäyrä. Parhaiten katkaisukäyrä saadaan selville impaktoriyksilölle tehtävillä kalibrointimittauksilla, joissa esimerkiksi DMA:ta ja monodisperssiä aerosolia käyttäen mitataan käyrän pisteet yksi kerrallaan. Kaskadi-impaktorille, kuten ELPI, voidaan käyttää erilaisia kalibrointimenetelmiä, mutta joka tapauksessa jokaisen asteen oma katkaisukäyrä on saatava näkyviin. Kuvassa 4.2 on piirretty tämän työn mittauksissa käytetyn ELPI:n impaktorin katkaisukäyrät, jotka ovat alun perin mittauspisteisiin sovitettujen paloittain määriteltujen jatkuvien funktioiden kuvaajia.

Sähköisen alipaineimpaktorin tapauksessa on myös ensiarvoisen tärkeää tietää, millä tavoin varaaja toimii ja kuinka tehokkaasti se varaan tietyn kokoiset hiukkaset. ELPI:n varaajan tehokkuus ilmoitetaan usein hiukkasten liikkuvuushalkaisijan funktiona Pn -muodossa, missä n on hiukkasten keskimääräinen varausluku ja P on varaajan läpäisy. Trap-jännitteen ollessa nolla varaustehokkuus on (Marjamäki 2003)

$$Pn = \begin{cases} 222,49 \cdot d_p^{1.3637}, & d_p \leq 0,023 \mu\text{m} \\ 68,12 \cdot d_p^{1.32}, & d_p > 0,023 \mu\text{m} \end{cases}, \quad (4.1)$$

missä d_p on liikkuvuushalkaisija mikrometreissä. Vaikka fysikaalisesti relevantti suure on usein juuri keskimääräinen varausluku, kuten tässäkin työssä, laskennallinen analyysi ei vaadi sen erottamista varaajan läpäisystä, sillä varaajan ollessa päällä häviöt on aina huomioitava. Tarvittaessa varaajan läpäisy P voidaan mitata erikseen



Kuva 4.2: ELPI:n keräystehokkuus aerodynaamisen hiukkaskoon funktiona lisäasteelle ja asteille 1-5. Käyrät ovat kokeellisesti mitattuihin pistejoukkoihin sovitettuja jatkuvia funktioita.

esimerkiksi optisella hiukkaslaskurilla, jolloin vastaava keskimääräinen varausluku n kaikille varaajan läpäiseville hiukkasille saadaan jakamalla Pn -käyrä mitatulla läpäisyllä. Varaustehokkuuden kautta impaktorin asteilta elektrometriä avulla mitattavista virroista voidaan laskea hiukkasten lukumääräpitoisuus (Marjamäki 2003)

$$N = \frac{I}{PneQ}, \quad (4.2)$$

missä I on virta, e on alkeisvaraus ja Q on tilavuusvirta impaktorin läpi. Tämä voidaan toistaa erikseen ELPI:n eri asteille, jolloin alkuperäisestä virtajakaumasta saadaan lukumääräjakauma. Varautuminen on siis verrannollista liikkuvuushalkaisijaan, mutta impaktori luokittelee hiukkaset aerodynaamisen halkaisijan perusteella. Tämän takia laskettaessa virroista lukumääräjakaumaa, on yhtälön (2.8) mukaisesti tiedettävä tai arvattava hiukkasten efektiivinen tiheys.

Tässä työssä tutkitaan pomppaavien hiukkasten käyttäytymistä ELPI:ssä. Näkökulma on täysin erilainen kuin ELPI:n normaalissa käytössä tai monissa impaktoreihin liittyvissä aiemmissä tutkimuksissa, joissa tavoitteena on hiukkasten pomppaamisen ehkäisy. Impaktorimittauksissa pomppaaminen aiheuttaa yleensä ei-toivottua virhettä, koska tällöin katkaisukohtaa selvästi suuremmatkin hiukkaset voivat päästä impaktorista läpi. Perinteisesti tätä on ehkäisty levittämällä impaktorialustalle jotain hyvin viskoosia nestettä kuten öljyä, joka lisää kiinteiden hiukkasten adheesioenergiaa pinnalla (Dzubay *et al.* 1976). Myös ELPI:ssä käytetään yleensä teräsalustojen päällä

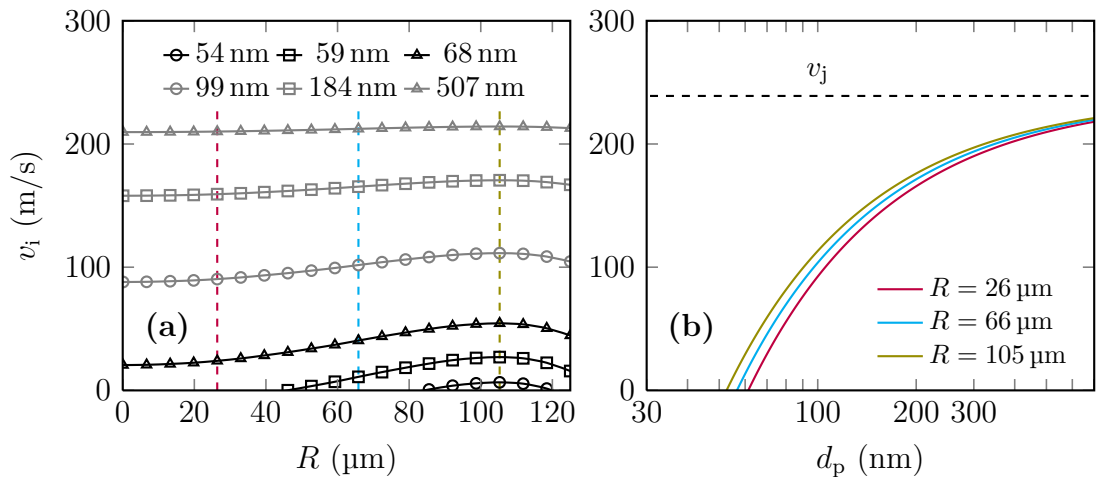
alumiinifolioita, joiden päälle levitetään viskoosia rasvaa. Rasvattu alumiinifolio ei vaikuta muulla tavalla impaktorin toimintaan, mutta useimmissa tilanteissa se estää tehokkaasti kiinteiden hiukkasten pomppaamisen. Joskus hiukkaset saattavat olla niin elastisia, että rasvapinnasta huolimatta osa niistä pomppaa. Tällöin ELPI:ssä voidaan käyttää huokoisia alustoja, jotka voidaan valmistaa joko hiekkapuhaltamalla tai sintraamalla. Huukoiset alustat estävät hiukkasten pomppaamisen tehokkaasti lähes kaikissa tilanteissa, mutta ne myös muuttavat impaktorin katkaisukäyriä loivemmiksi ja vaativat usein impaktorin uudelleenkalibroinnin (Marjamäki ja Keskinen 2004). Tämän työn mittauksissa käytetään ELPI:n tavallisia teräsalustoja ilman pomppaamista ehkäisevää rasvattua alumiinifoliota tai vaihtoehtoisesti pelkästään pomppaamisen tutkimiseen ELPI:ä varten teetettyjä kiillotettuja teräsalustoja.

4.2 Pomppaamisen mallinnus

Kun hiukkasten pomppaamista tapahtuu ELPI:ssä, tavallisesti ylemmille asteille impaktoituvat hiukkaset kuljettavatkin varauksensa alemmille asteille tai suodatinasteelle, ja mitattu virtajakauma muuttuu. Mikäli pomppaamisen yhteydessä on varauksensiirtoa, voidaan joiltakin asteilta mitata negatiivisia virtoja. Tällöin myös ilman varaajaa mitattuna syntyy negatiivisista ja positiivisista virroista muodostuva virtajakauma, jonka yhteenlaskettu kokonaisvirta on nolla. Kaskadi-impaktorissa yksittäiset hiukkaset voivat pompata ja vaihtaa varausta impaktorilevyyn osuessaan useampaan kertaan. Pomppaamisen ja varauksensiirron ilmiöiden tutkiminen tällaisella instrumentilla saattaa tuntua vaikealta, mutta impaktorin toiminnan tarkka tuntemus, ilmiöiden teoreettinen tausta ja näiden päälle rakentuva systemaattinen malli avaavat kuitenkin mahdollisuuden siihen. Tässä työssä esiteltävän mallin idea on tarkastella ELPI:in tulevaa aerosolijakaumaa aste kerrallaan lähtien ylimmästä asteesta päätyen lopulta pienimmän katkaisukohdan omaavan asteen kautta suodatinasteelle.

Tarkastellaan ensin aerosolijakauman $f(d_p)$ pomppaamista ilman varauksensiirtoa. Lähtökohtana on tilastollinen tarkastelu siitä, millä todennäköisyydellä tietynkoinen hiukkanen pomppaa kunkin asteen impaktorialustalta siihen törmätessään. Ensiarvoisen tärkeää on saada luotettava arvio erikokoisten hiukkasten törmäysnopeuksista eri impaktoriasteilla. Törmäysnopeuksien mittaaminen alle mikrometrin kokoisilla hiukkasilla on käytännössä mahdotonta, joten ainoa keino päästä käsiksi niihin on impaktorin virtausmallin kautta. Arffman *et al.* (2011) esittelivät hiljattain juuri ELPI:lle tehdyn virtausmallin, jonka avulla voidaan laskea myös hiukkasten törmäysnopeuksia impaktorialustaan. Mallissa ELPI:n virtauskenttä ratkaistaan numeerisesti CFD-laskennalla (engl. *computational fluid dynamics*), minkä jälkeen hiukkasten radat ja nopeudet voidaan laskea suhteellisen yksinkertaisella Eulerin menetelmällä.

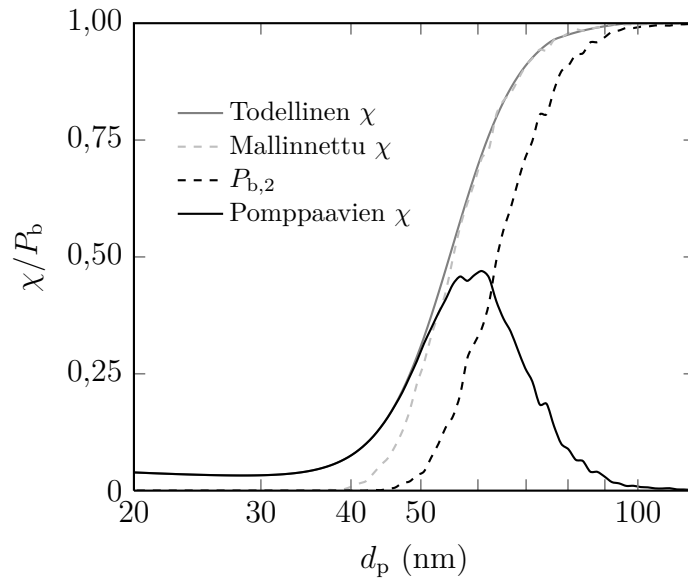
Tämän työn pomppaamista kuvaavassa mallissa ELPI:n virtausmallia (Arffman *et al.* 2011) on käytetty soveltavasti. Virtausmallin avulla laskettiin viidelle eri hiukkaskoolle törmäysnopeudet impaktorin suuttimen säteen funktiona lisäasteelle, 2. asteelle ja 6. asteelle. Näin saaduista nopeusprofileista interpoloitiin ja ekstrapoloitiin nopeusprofiilit muille asteille käyttäen hyväksi tietoa asteiden yläpaineista, ja erikokoisille hiukkasille laskettujen käyrien perusteella luotiin törmäysnopeudelle hiukkaskoon suhteen funktionaalinen muoto. Kuvassa 4.3a on piirretty impaktio-nopeuksia erikokoisille hiukkasille suuttimen säteen funktiona ELPI:n 2. asteella. Lähtökohtaisena oletuksena on, että hiukkaset ovat tasaisesti jakautuneita suuttimen virtauksessa. Aluksi törmäysnopeudet on laskettu virtausmallilla seitsemälle eri hiukkaskoolle, jonka jälkeen suuttimen säteen eri arvoille on sovitettu hiukkaskoon suhteen jatkuvat funktiot. Kuvassa 4.3b on nähtävissä törmäysnopeudet hiukkaskoon funktiona kolmella eri säteen arvolla. Kuten sanottua, pomppausmallin kannalta on tärkeää saada mahdollisimman todenmukainen arvio törmäysnopeuksista. Tämän takia virtausmallin avulla luotuihin nopeusprofileihin tehtiin muutama ylimääräinen tarkistus perustuen kokeelliseen dataan eli mitattuihin katkaisukäyriin. Aluksi nopeusprofiili, jolla puolet hiukkasista törmää impaktorialustaan, lukittiin vastaamaan kokeellisesti mitattua asteen katkaisukohtaa. Lisäksi törmäysnopeuksiin lisättiin kohinaa, jonka voidaan ajatella kuvaavan hiukkasten turbulentsista diffuusiota virtauksessa. Näin mallin perusteella lasketut keräystehokkuuskäyrät saatiin vastaamaan kokeellisesti mitattuja käyriä.



Kuva 4.3: ELPI:n 2. asteen törmäysnopeuksia (a) erikokoisille hiukkasille impaktorin suuttimen säteen funktiona ja (b) muutamalle eri säteelle hiukkaskoon funktiona. Asteen katkaisukohta on 55 nm ja virtauksen nopeus suuttimessa $v_j = 239 \text{ m/s}$.

Kun nopeusprofiilit jokaiselle asteelle on laskettu, voidaan kunkin asteen n pomppaustodennäköisyys $P_{b,n}$ hiukkaskoon funktiona laskea hyvin yksinkertaisella tavalla. Ne hiukkaset, joiden törmäysnopeus on pomppaamisen rajanopeutta suurempi, pomp-

paavat. Rajanopeuden hiukkaskokoriippuvuus saadaan yhtälöstä (3.9), mistä mallin pomppaamisen herkkyyttä kuvaavaksi parametriksi tulee materiaaliveko α . Mitä pienempi α on, sitä herkemmin hiukkaset pomppaavat. Kuvassa 4.4 on piirretty 2. asteen pomppaustodennäköisyys ja vastaavat keräystehokkuuskäyrät hiukkaskoon funktiona. Voidaan ajatella, että myös pomppaavien hiukkasten tapauksessa impaktoriasteelle muodostuu keräystehokkuuskäyrä, joka menee suurilla hiukkasilla nollassi. Pienten impaktoitumattomien hiukkasten lisäksi myös suuret hiukkaset pääsevät impaktorista läpi. Kuvan 4.4 mallinnetuissa käyrissä havaittava rosoisuus johtuu törmäysnopeuksiin lisätystä kohinasta, jonka vaikutusta on kuitenkin jo tasattu ottamalla tapauksesta 100 eri otoksen keskiarvo.



Kuva 4.4: ELPI:n 2. asteen keräystehokkuus, mallinnettu keräystehokkuus ja pomppaustodennäköisyys hiukkaskoon funktiona. Keräystehokkuuden ja pomppaustodennäköisyyden komplementin tulona on laskettu pomppaavien hiukkasten keräystehokkuus. Tässä kuvassa tiheys on oletettu ykköseksi, jolloin $d_a = d_p$.

Käytännössä työkalut pomppauksen mallintamiseen ELPI:ssä on nyt esitelty. Yksityiskohtaisemman kuvan mallin toiminnasta saa, kun tarkastellaan asteelle n tulevaa aerosolijakaumaa $f_n(d_p)$ (lukumääräjakauma muodossa $d C / d \log d_p$). Kerptomalla tämä asteen keräystehokkuudella χ_n saadaan asteelle törmäävien hiukkasten osuus $f_{i,n} = \chi_n(d_a) f_n(d_p)$. Törmäävistä hiukkasista puolestaan pomppaavat $f_{b,n} = P_{b,2}(d_p) f_{i,n}$. Kuten yhtälöistä huomataan, keräystehokkuus on verrannollinen aerodynaamiseen halkaisijaan kun taas pomppaustodennäköisyys lähtökohtaisesti liikkuvuushalkaisijaan. Koska myös ELPI:n varaajan tehokkuus (4.1) on verrannollinen liikkuvuushalkaisijaan, on aerodynaamisen halkaisijan ja liikkuvuushalkaisijan välinen riippuvuus (2.8) tärkeä muistaa. Edellisten yhtälöiden avulla voidaan kirjoittaa myös asteelle tarttuvien hiukkasten osuus $f_{a,n} = f_{i,n} - f_{b,n}$, minkä perusteella

voidaan laskea hiukkasten asteelle tuottama virta

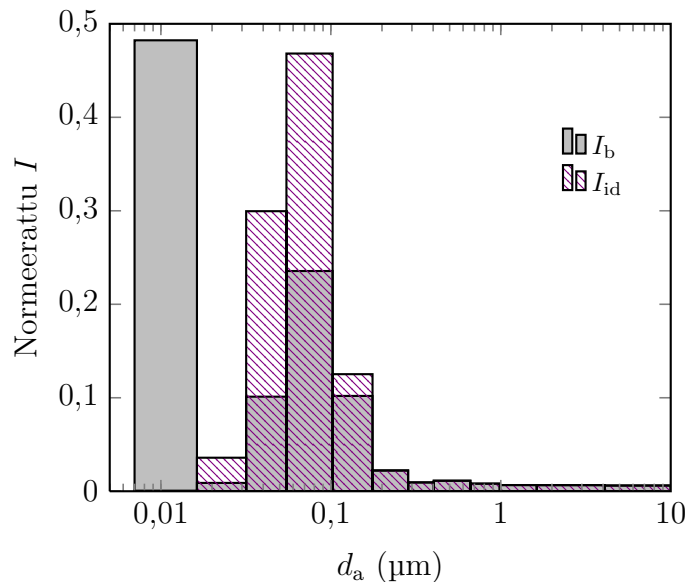
$$I_n = \int_0^\infty Pn(d_p)eQf_{a,n}(d_p) d \log d_p. \quad (4.3)$$

Lopulta seuraavalle asteelle $n-1$ pääsevien hiukkasten muodostama jakauma saadaan muotoon

$$f_{n-1} = f_n - f_{a,n} = f_n - f_{i,n} + f_{b,n}. \quad (4.4)$$

Näin voidaan käsitellä jakaumaa f_{n-1} seuraavalla asteella vastaavasti kuin tehtiin jakaumalle f_n . Prosessi on toistettavissa ylimmältä asteelta alkaen kaikille ELPI:n impaktoriasteille, kunnes lisäästeen jälkeen jäljellä on enää aerosolijakauma f_0 , josta voidaan laskea suodatinasteelle jäävän virran osuus.

Kuvassa 4.5 on piirretty mallin avulla laskettu esimerkki pomppaavien hiukkasten normeeratusta virtajakaumasta I_b sekä ideaalista ei-pomppaavien hiukkasten virtajakaumasta I_{id} . Tapauksessa on käytetty keinotekoisia lognormaalia aerosolijakaumaa, jonka keskikohta on 60 nm, geometrinen keskihajonta 1,4 ja efektiivinen tiheys 1 g/cm^3 . Pomppauksen määrää kuvaava parametri $\alpha = 3 \cdot 10^{-6}$. Kokonaisuudessaan pomppaavien hiukkasten virtajakauma säilyttää vastaavan muodon kuin ei-pomppaavien hiukkasten ideaali jakauma, mutta suuri osa hiukkasista pomppii aina suodatinasteelle asti aiheuttaen sinne suuren virran.



Kuva 4.5: ELPI:n asteiden normeeratut virtajakaumat mallinnetuille pomppaaville hiukkasille ja ideaaleille ei-pomppaaville hiukkasille aerosolijakaumasta, jonka keskikohta on 60 nm. Asteiden virtojen palkit on sovitettu aerodynaamiselle akselille katkaisukohtien perusteella.

4.3 Varauksensiirron mallinnus

Varauksensiirron huomioiminen pomppausmallissa voidaan tehdä edellä esitellyn pomppausmallin päälle. Mallinnuksen kannalta tärkeitä tekijöitä ovat siirtyvän varauksen riippuvuus hiukkasen alkuperäisestä varauksesta ja kontaktivarauksen riippuvuus hiukkaskoosta. Edellä mainittuun teoreettisen pohjan antaa yhtälö (3.21), joka antaa malliin varauksensiirron parametreiksi kontaktivarauksen q_c sekä riippuvuutta hiukkasen alkuperäisestä varauksesta kuvaavan parametrin β . Lisäksi itse kontaktivaraus on yhtälön (3.18) mukaan verrannollinen hiukkasen halkaisijan kolmanteen potenssiin. Mallissa tämä on otettu huomioon, kirjoittamalla se

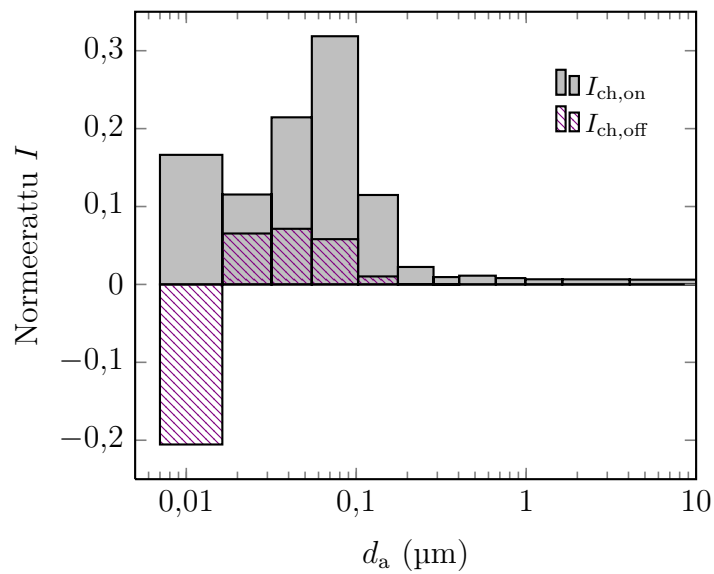
$$q_c(d_p) = \frac{q_{c,0}}{d_{p,0}^{b_c}} \cdot d_p^{b_c}, \quad (4.5)$$

missä kontaktivaraus $q_{c,0}$ on määritelty tietyssä kohdassa $d_{p,0}$ ja hiukkaskokoriippuvuuden määrää vapaa parametri b_c . Kokonaisuudessaan varauksensiirtokäyttäytymisen määrittävät mallissa neljä parametria: β , $q_{c,0}$, $d_{p,0}$ ja b_c . Käytännössä parametri $d_{p,0}$ on jatkossa lukittu sataan nanometriin ja hyvin monessa tilanteessa β :n arvona käytetään nollaa, jolloin jäljelle jää kaksi vapaata parametria $q_{c,0}$ ja b_c .

Astekohtaisessa tarkastelussa varauksensiirto johtaa siihen, että myös pomppaavat hiukkaset vaikuttavat asteelta n mitattavaan virtaan. Lisäys asteelle tarttuvien hiukkasten aiheuttamaan virtaan voidaan laskea käytännössä yhtälön (3.21) avulla. Lisäksi varauksensiirto muuttaa seuraavalle asteelle $n - 1$ menevien hiukkasten varauksia. Tämä huomioidaan mallissa siten, että varauksensiirrosta hiukkasiin siirtyvä varaus muuttaa seuraavalle asteelle menevän hiukkasjakauman f_{n-1} varausjakaumaa g_{n-1} . Alussa varausjakauma noudattaa ELPI:n varaajasta saatavaa hiukkaskoon funktiona muuttuvaa keskimääräistä varauslukua n . Laskennallisesti tässä kohtaa voidaan käyttää Pn -käyrää (4.1), sillä n :n lisäksi myös varaajan häviöt on huomioitava. Tämä tapahtuu periaatteessa niin, että varaajan ollessa päällä sisään tuleva aerosolijakauma $f(d_p)$ muuttuu jakaumaksi $f'(d_p) = Pf(d_p)$. Käytännössä Pn -käyrä voidaan samaistaa keskimääräiseen varauslukuun. Hiukkasten impaktoituessa ja pompatessa tämä keskimääräisen varausluvun osoittava käyrä kuitenkin muuttuu varauksensiirron seurauksena, ja n :nnen asteen jälkeen se saa uuden muodon $g_{n-1}(d_p)$. Toisin kuin Pn -käyrä, varausjakauma voi saada myös negatiivisia arvoja. Lopulta suodatinasteen virta lasketaan jäljellä olevan hiukkasjakauman ja useampaan kertaan muuttuneen varausjakauman mukaan. Vastaavasti voidaan menetellä mallinnettaessa pomppaavaa hiukkasjakaumaa ELPI:ssä, jossa varaaja on pois päältä. Tällöin alkuperäisen Pn -käyrän tilalla käytetään varausjakaumana nollafunktiota, joka muuttuu edettäessä ELPI:n asteilla varauksensiirron myötä joko negatiiviseksi tai positiiviseksi. Kun varajaa ei ole päällä, myöskään siinä tapahtuvia häviöitä eli läpäisyä P

ei tarvitse huomioida. Tässä tapauksessa diffuusiohäviöiden osuus voidaan olettaa merkityksettömäksi.

Kuvassa 4.6 on piirretty mallin avulla lasketut, varauksensiirtoa kuvaavat normeeratut virtajakaumat varaajan ollessa päällä $I_{ch,on}$ ja varaajan ollessa pois päältä $I_{ch,off}$. Tapauksessa on käytetty samaa pomppausparametria α ja aerosolijakaumaa kuin kuvassa 4.5. Lisätyn varauksensiirron parametrit ovat: $\beta = 0,1$, $q_{c,0} = 0,2$, $d_{p,0} = 60$ nm ja $b_c = 3$. Tässä tapauksessa varauksensiirto näkyy selvästi ilman varaajaa mallinnetussa virtajakaumassa, mutta varaajan kanssa mallinnetussa ei välttämättä heti näe, että mukana on varauksensiirtoa. Joskus myös varaajan kanssa mitatuissa virtajakaumissa on negatiivisia virtoja, jolloin tiedetään, että varauksensiirtoa on läsnä.



Kuva 4.6: Mallinnettuja virtajakaumia vastaavalla pomppausparametrilla ja aerosolijakaumalla kuin kuvassa 4.5 lisättynä varauksensiirrolla. Kuvassa on esitetty normeeratut virtajakaumat tapauksissa, joissa ELPI:n varaaja on päällä ja pois päältä.

Joissakin tilanteissa varauksensiirron vaikutuksesta mittaukseen voidaan haluta eroon. Virtajakauman mittaus ilman varaajaa ja varaajan kanssa antavat tähän hyvin yksinkertaisen keinon, jolla tilannetta voidaan approksimoida. Jos varauksensiirron parametri $\beta \approx 0$, voidaan ilman varauksensiirtoa olevaa pomppausvirtajakaumaa approksimoida

$$I_b \approx I_{ch,on} - I_{ch,off}. \quad (4.6)$$

Esimerkiksi kuvan 4.6 tapauksessa näin lasketun virtajakauman suodatinasteen virta eroaa noin 24 % vastaavasta ilman varauksensiirtoa mallinnetusta virtajakaumasta (kuva 4.5). Tämän perusteella voidaan arvioida alustavasti approksimaation herk-

kyyttä oletuksiin nähden, mutta ongelmaan syvennyttään tarkemmin mittausten ja mallin analyysin kohdalla.

4.4 Jakaumasta laskettavat tunnusluvut

Usein mitattaessa ELPI:llä virtajakaumasta nähdään jo silmämääräisesti, jos pomppaamista ja varauksensiirtoa tapahtuu huomattavasti. Esimerkiksi erilaisten aerosolijakaumien kesken voi olla kuitenkin todella vaikea sanoa, kummassa tapauksessa nämä prosessit ovat voimakkaampia. Vaikka erot olisivatkin suhteellisen selvästi nähtävissä, suuremman datamäärän kohdalla jakaumien kvalitatiivinen tulkitseminen ei ole tehokasta. Tarvitaan jonkinlaista kvantitatiivista mittaria näiden prosessien mitaamiseen. Pomppaus- ja varauksensiirtomallin avulla näiden mittareiden suhdetta teoreettisiin parametreihin ja näin ollen hiukkasten fysikaalisiin ominaisuuksiin voidaan hyvin peilata. Päämääränä on, että ELPI:llä kyetään mittaamaan polydisperssin aerosolijakauman pomppaamista ja varauksensiirtoa ainakin tietyin reunaehdoin.

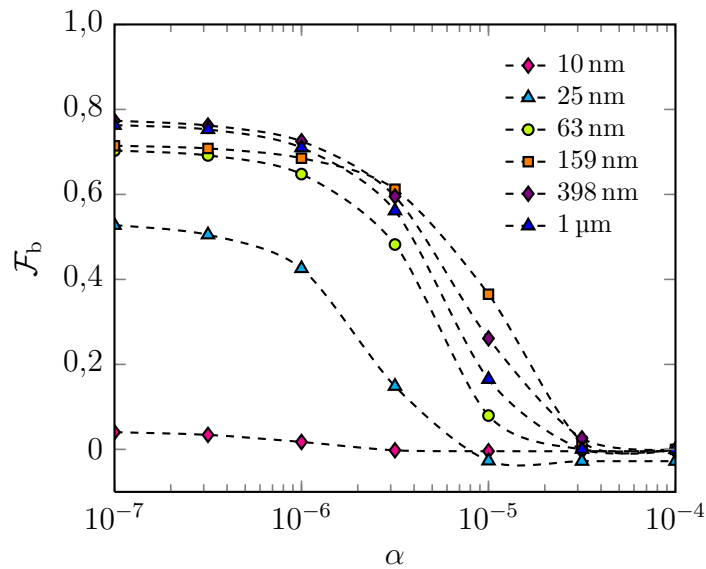
Virtanen *et al.* (2010) mittasivat ELPI:llä SOA-hiukkasten pomppaamista. He määrittivät myös pomppaamisen määrälle kvantitatiivisen mittarin, pomppaustekijän (engl. *bounce factor*), joka mittaa ELPI:n suodatinasteelle ja mahdolliselle lisäasteelle tulevan ”ylimääräisen” virran suhdetta ideaalissa tapauksessa ylemmille asteille tulevaan virtaan. Ylimääräisellä virralla tarkoitetaan sitä virtaa, joka ylemmiltä impaktoriasteilta pomppaavien hiukkasten takia päätyy suodattimelle tai lisäasteelle. Ideaali vertailukohta virtajakaumaan saadaan esimerkiksi simuloimalla virrat SMPS-mittauksesta saadusta jakaumasta. Tässä työssä pomppauksen määrää kuvaava tunnusluku, pomppaustekijä \mathcal{F}_b , määritellään virtajakaumalle I lähes vastaavalla tavalla

$$\mathcal{F}_b(I) = I_1 - I_{id,1}, \quad (4.7)$$

missä I_1 on normeeratun virtajakauman suodatinasteen virta ja $I_{id,1}$ on normeeratun ideaalin virtajakauman suodatinasteen virta. Virtanen *et al.* (2010) ottivat huomioon pomppaustekijässä myös lisäasteen virran lähinnä sen takia, että tulokset olisivat vertailukelpoisia myös ilman lisäastetta varustetun ELPI:n kanssa. Tässä työssä kuitenkin käytetään koko ajan lisäasteellista ELPI:ä, jolloin ainoastaan suodatinasteen virran tarkastelu parantaa resoluutiota pienillä hiukkasilla. Toinen poikkeavuus tuohon aikaisemmin määritelyyn pomppaustekijään tämän työn määritelmässä on, että sen arvo lasketaan yksinkertaisesti suoraan normeerattujen virtojen erotuksesta eikä sitä jaeta muiden asteiden yhteenlasketulla virralla. Käytännössä kuitenkin määritelmät antavat täysin saman arvon pomppaustekijälle, jos hiukkaset ovat riittävän suuria eikä niistä ideaalisti päädy lisäasteelle tai suodatinasteelle yhtään.

Pomppaustekijää voidaan pomppausmallilla simuloitujen tapausten avulla verrata

teoreettisiin parametreihin. Tässä tapauksessa kyseeseen tulee lähinnä parametri α , joka siis kuvaa pomppaamisen rajanopeuden verrannollisuutta hiukkasen halkaisijaan. Kuvassa 4.7 on piirretty pomppaustekijä \mathcal{F}_b parametrin α funktiona. Pisteiden arvot on laskettu simuloiduilla lognormaaleilla jakaumilla, joiden keskikohdat ovat välillä 10 nm–1 μ m. Kuva osoittaa ensinäkkin, että ELPI ei kykene näkemään pomppausta 10 nm jakaumalla, ja 25 nm jakaumallakin kyky on heikko, koska osa hiukkasista menee suoraan suodatinasteelle törmäämättä kertaakaan impaktorilevyyn. Toisaalta suurempia hiukkasia sisältävillä jakaumilla verrannollisuus pomppaustekijän ja α -parametrin välillä on selkeä. Jonkin verran se riippuu hiukkaskoosta, mutta kaikilla jakaumilla pomppaustekijä menee käytännössä nolnaan, kun α :n arvo kasvaa suuremmaksi kuin $3 \cdot 10^{-5}$, ja saavuttaa maksiminsa, kun α on pienempi kuin 10^{-6} .



Kuva 4.7: Pomppaustekijä parametrin α funktiona eri keskikoon omaaville simuloiduille jakaumille.

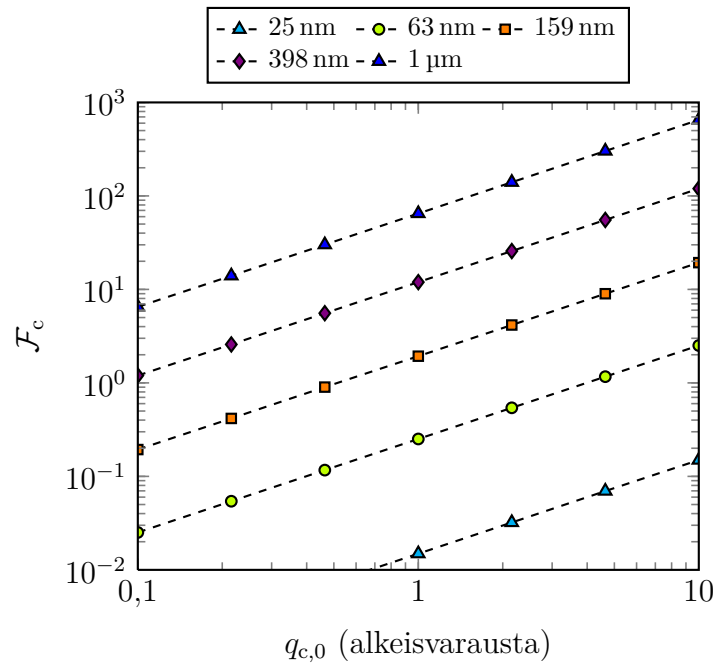
Varauksensiirrolle ELPI:ssä ei ole aikaisemmin määritelty minkäänlaisia tunnuslukuja tai mittareita. Intuitiivisesti varauksensiirto on sitä voimakkaampaa, mitä itseisarvoiltaan suuremmat virrat mitataan ELPI:n varaajan ollessa pois päältä. Määritellään tämän nojalla varauksensiirron määrää kuvaava tunnusluku, varauksensiirtotekijä \mathcal{F}_c , seuraavasti

$$\mathcal{F}_c = \frac{\sum I_{\text{ch,off}}(> 0)}{\sum I_{\text{ch,on}}}, \quad (4.8)$$

missä $\sum I_{\text{ch,off}}(> 0)$ on ilman varaajaa mitatun virtajakauman positiivisten asteiden virtojen summa (sama kuin negatiivisten virtojen itseisarvojen summa) ja $\sum I_{\text{ch,on}}$ on varaajan kanssa mitatun virtajakauman kaikkien virtojen summa. Varauksensiirtotekijä on dimensioton luku ja se kuvaa käytännössä hiukkasten pomppaamisessa

siirtyneen varauksen suhdetta hiukkasten koronavaraajassa saamaan varaukseen. On tärkeää huomata, että näin määritelty varauksensiirtotekijä tavallaan sisältää myös pomppaamisen määrän ja mahdolliset muutokset. Mikäli jossain tilanteessa halutaan erottaa nämä ilmiöt toisistaan, on mahdollista tarkastella esimerkiksi tunnuslukujen suhdetta $\mathcal{F}_c/\mathcal{F}_b$.

Varauksensiirtomallin avulla pomppaustekijää voidaan verrata teoreettisista lähtökohdista määriteltyihin varauksensiirron parametreihin. Parametreista parhaiten varauksensiirron määrää kuvaa kontaktivaraus $q_{c,0}$. Muut parametrit määräävät hiukkaskokoriippuvuuden ja riippuvuuden hiukkasen alkuperäisestä varauksesta. Kuvassa 4.8 on piirretty varauksensiirtotekijä kontaktivaruksen funktiona simuloituille jakaumille, joiden keskikoot vaihtelivat välillä 25 nm–1 μ m. Varauksensiirron muut parametrit ovat: $\beta = 0,1$, $d_{p,0} = 100$ nm ja $b_c = 3$. Kuvasta nähdään, että yksittäiselle jakaumalle varauksensiirtotekijän muutos kontaktivaruksen suhteen on täysin lineaarinen. Sen sijaan riippuvuus hiukkaskoosta on hyvin voimakasta, mikä on teoriankin valossa odotettua. Käytännössä tämä hiukkaskokoriippuvuus aiheuttaa myös sen, ettei varauksensiirtoa edes havaita tiettyä kokoa pienemmillä hiukkasilla. Esimerkiksi kuvan 4.8 simuloitun 25 nm jakauman kohdalla varauksensiirtotekijän arvo jää noin 0,1:een suurillakin parametrin $q_{c,0}$ arvoilla, jolloin sen merkitys ELPI:n virtajakaumassa on suhteellisen pieni.



Kuva 4.8: Varauksensiirtotekijä parametrin $q_{c,0}$ funktiona eri keskikoon omaaville simuloituille jakaumille. Muut varauksensiirtoon liittyvät parametrit ovat: $\beta = 0,1$, $d_{p,0} = 100$ nm ja $b_c = 3$.

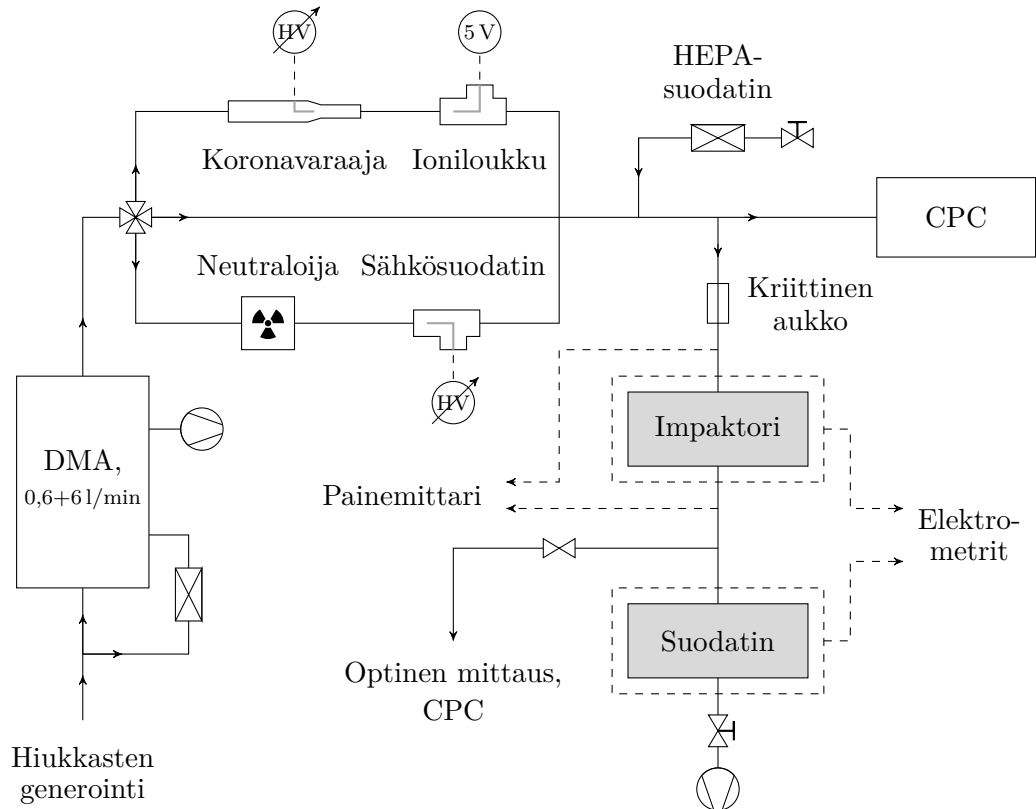
5. MITTAUKSET JA NIIDEN ANALYYSI

5.1 Mittaukset yksiasteimpaktorilla

Edellä esitellyssä ELPI:n pomppaus- ja varauksensiirtomallissa tehtiin oletuksia hiukkasten tietynlaisesta käyttäytymisestä, mikä nojaa aikaisempiin teorioihin. Ongelma teorian suorassa soveltamisessa malliin ja käytäntöön on kuitenkin se, että lähtökohteisesti pomppaamisen ja varauksensiirron teorian on tehty ja niitä on testattu yli mikrometrin kokoisilla hiukkasilla, mutta tässä työssä huomio keskittyy pieniin, alle 200 nm hiukkasiin. Pelkkien ELPI:llä tehtävien mittausten ei katsottu riittävän, koska sen antaman informaation tarkempi analyysi edellyttää käytännössä aina monista parametreista koostuvaa mallia. Tästä johtuen yhtenä osana tämän työn kokeellista osiota toteutettiin mittaukset yksiasteimpaktorilla, mikä tarjosi suhteellisen yksinkertaisen perustutkimusluontoisen lähestymistavan pienten hiukkasten pomppaamiseen ja ennen kaikkea varauksensiirtoon.

Yksiasteimpaktorina käytettiin ELPI:n 2. astetta, jonka katkaisukohta on 55 nm. Varauksensiirtomittausten ytimen muodostivat impaktori ja ELPI:n suodatinaste, jotka oli sijoitettu erityisen sovituspalan avulla ELPI:n normaalin impaktorikotelon sisään. Näin ELPI:n elektrometreillä kyettiin mittaamaan virtaa sekä impaktorilta että suodattimelta. Kokonaisuudessaan mittausjärjestely on nähtävissä kuvassa 5.1. Tärkeää impaktorin oikean toiminnan kannalta on ylä- ja alapaineen säätäminen oikeiksi. Tässä tapauksessa se tehtiin sijoittamalla impaktorin yläpuolelle kriittinen aukko, joka rajoitti tilavuusvirtauksen arvoon 9,7 l/min. Kun impaktorin alapaine säädettiin kohdalleen suodattimen ja tyhjiöpumpun välisestä venttiilistä, myös yläpaine asettui kohdalleen virtauksen ollessa oikea. Impaktorissa käytettiin kiillotettuja teräsalustoja, jotka putsattiin huolella ennen jokaista mittaussarjaa liuotinpesuaineella ultraäänipesurissa.

Aerosolihiukkasia generoitiin pirsrottamalla 0,1 % natriumkloridi-vesi-liuosta tai vaihtoehtoisesti 0,1 % sakkaroosi-vesi-liuosta. Pirsrottimesta tullut virtaus ohjattiin vielä silikageelikuiivaimen läpi, jotta kosteus ei tiivistyisi näytelinjastoon tai komponentteihin tämän jälkeen. Vastaava generointisysteemi on hahmoteltu kuvassa 5.3. Pirsrottamalla saatiin suhteellisen leveä primäärinen aerosolijakauma, jonka keskikohta natriumkloridilla oli noin 40 nm ja sakkaroosilla noin 70 nm. Primäärinen jakauma ohjattiin kaikissa tilanteissa DMA:han (TSI:n DMA 3071), jossa jakaumasta valittiin tietty sähköinen liikkuvuus. Käytännössä useasti varautuneita



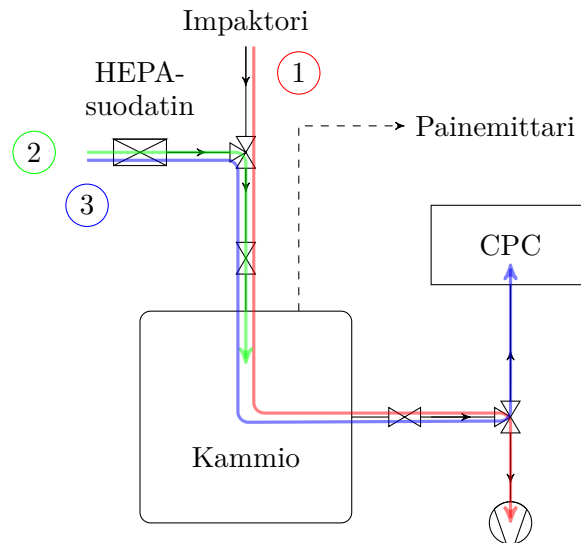
Kuva 5.1: Mittausjärjestely yksiasteimpaktorilla tehdyissä mittauksissa.

hiukkasia oli tässä tapauksessa niin vähän, että DMA:n jälkeen näytettä voitiin käsitellä yhdestivarautuneena monodisperssinä jakaumana.

Yksi tärkeä tavoite mittauksissa yksiasteimpaktorilla oli tarkastella varauksen-siirtoa hiukkasen alkuperäisen varauksen funktiona. Tämän takia näytelinjassa oli DMA:n jälkeen kolme vaihtoehtoista reittiä. Ensimmäinen vaihtoehto on linja, josta DMA:n läpi tullut aerosoli pääsee suoraan impaktorille. Hiukkaset ovat tällöin yhdestivarautuneita eli jokaisella hiukkasella on yksi alkeisvaraus. Toisessa vaihtoehdossa monodisperssi jakauma kulkee ensin radioaktiivisen varaajan läpi. Varaaja toimii tässä tapauksessa neutraloijana, jossa aerosoli varautuu luonnollisen varausjakauman mukaan, eli osa hiukkasista on neutraaleja, osa positiivisesti eri varausluvulla varautuneita ja osa vastaavasti negatiivisesti varautuneita. Neutraloijan jälkeen linjassa on sähkösuodatin, joka koostuu maadoitetusta sylinteristä ja sen sisällä olevasta suurjännitteisestä ohuehkosta metallitangosta. Sähkösuodatin poistaa kaikki varautuneet hiukkaset, jolloin impaktorille pääsevät ainoastaan neutraalit hiukkaset. Kolmas vaihtoehto on johtaa aerosoli koronavaraajan läpi. Mittauksissa käytetty pienoiskoronavaraaja (Harra 2010) koostuu muotoillusta metallisylinteristä ja sen sisällä olevasta ohuesta koronalangasta, joka yhdistetään säädettävään suurjännitelähteeseen. Säättämällä jännitteen suuruutta ja polariteettia, saadaan hiukkasille erisuuruisia negatiivisia ja positiivisia varauslukuja. Koronavaraajan perässä näyte-

linjassa on vielä ioniloukku, jonka tehtävä on poistaa varaajasta mahdollisesti tulevat ionit.

Hiukkaspitoisuuden mittaamiseen ennen ja jälkeen impaktoriasteen käytettiin kondensaatioydinlaskuria, TSI:n valmistamaa mallia CPC 3025, jossa käyttönesteinä on butanoli. Ennen impaktoria CPC liitettiin näytelinjastoon, josta se otti 0,3 l/min näytevirtauksen. Hiukkaspitoisuuden mittaus optisesti CPC:llä alipaineesta impaktorin alapuolelta ei ole yhtä yksinkertaista. Tätä tarkoitusta varten käytettiin erillistä optista mittaussysteemiä, jonka rakennetta ja toimintaa on hahmoteltu kuvassa 5.2. Vastaavaa tapaa mitata hiukkaspitoisuutta alipaineimpaktorin alapuolelta ovat käyttäneet ainakin Saukko *et al.* (2011). Mittaus perustuu keskeisesti kammioon, jonka kautta impaktorilta tuleva virtaus aluksi kulkee. Kun hiukkaspitoisuuden mittaus halutaan suorittaa, vangitaan näyte kammioon sulkemalla sen molemmiin puolin olevat hanat samanaikaisesti. Kammioon liitetyn painemittarin lukema kirjataan ylös, jonka jälkeen kammion paineen annetaan nousta ympäröivän ilman paineeseen suodattimen läpi tulevan hiukkasvapaan korvausilman myötä. Viimeisessä vaiheessa kammion sisältämät hiukkaset mitataan CPC:llä, jolloin kammioon sekoittuu edelleen suodattimen läpi tulevaa korvausilmaa ja mitattava hiukkaspitoisuus lähenee nollaa.



Kuva 5.2: Hiukkasten optisen mittauksen toteutus impaktorin alapuolelta alipaineesta. Alussa näyte kulkee reittiä (1) impaktorilta kammion kautta tyhjiöpumpulle. Seuraavassa vaiheessa kammion paine nostetaan korvausilmalla (2) ja lopulta kammion sisältämät hiukkaset mitataan CPC:llä (3).

Prosessissa CPC mittaa kammion muuttuvaa hiukkaspitoisuutta ajan funktiona. Koska mittauksen päämääränä on saada alkutilanteessa impaktorin alapuolella vallinnut hiukkaspitoisuus N_d , tarvitsee CPC:n antamaa lukemaa $N(t)$ käsitellä. Koska laimenevan kammion pitoisuus vähenee eksponentiaalisesti, voidaan mitattuun

pitoisuuteen sovittaa eksponenttifunktio. Kun tiedetään ajan hetki t_0 , jolloin hana kammion CPC:lle on avattu, voidaan sovitetulta käyrältä lukea pitoisuus N_0 , joka on kammion pitoisuus ennen hanan avaamista. Jotta päästään lopulliseen päämäärään, on tämä pitoisuus korjattava vielä painesuhteella, koska kammion paineen nostaminen alipaineesta ympäröivän ilman paineeseen luonnollisesti laimentaa näytettä. Pitoisuus on siis

$$N_d = \frac{p_0}{p_d} N_0, \quad (5.1)$$

missä p_0 on ilmanpaine, tai tarkemmin ottaen kammion paine korvausilman tulon jälkeen, ja p_d on kammion paine mittauksen ensimmäisessä vaiheessa hanojen sulkemisen jälkeen. Vertaamalla näin saatua pitoisuutta ennen impaktoria mitattuun pitoisuuteen N_u , saadaan pomppanneiden hiukkasten osuus laskettua.

Hiukkasten pomppaamisen laskennallisessa analyysissä optisesti mitatuilla pitoisuuksilla ennen ja jälkeen impaktorin on siis tärkeä rooli. Yhtä tärkeä on kuitenkin myös impaktoriasteen kalibroitu keräystehokkuuskäyrä, josta saadaan määritettyä impaktorilevyyn törmäävien hiukkasten suhde suoraan asteelta läpi pääseviin hiukksiin. Varauksensiirtoon liittyvän datan analyysissä on puolestaan ensin määritettävä impaktorille menevien hiukkasten varaus, mikä ei ainakaan pienois-koronavaraajaa käytettäessä ole suoraan tunnettu. Käyttämällä hyväksi impaktoria ennen optisesti mitattua lukumääräpitoisuutta N_u sekä impaktorin ja suodattimen yhteenlaskettua kokonaisvirtaa I_{tot} voidaan hiukkasille laskea keskimääräinen varausluku

$$n = \frac{I_{tot}}{QN_u e}, \quad (5.2)$$

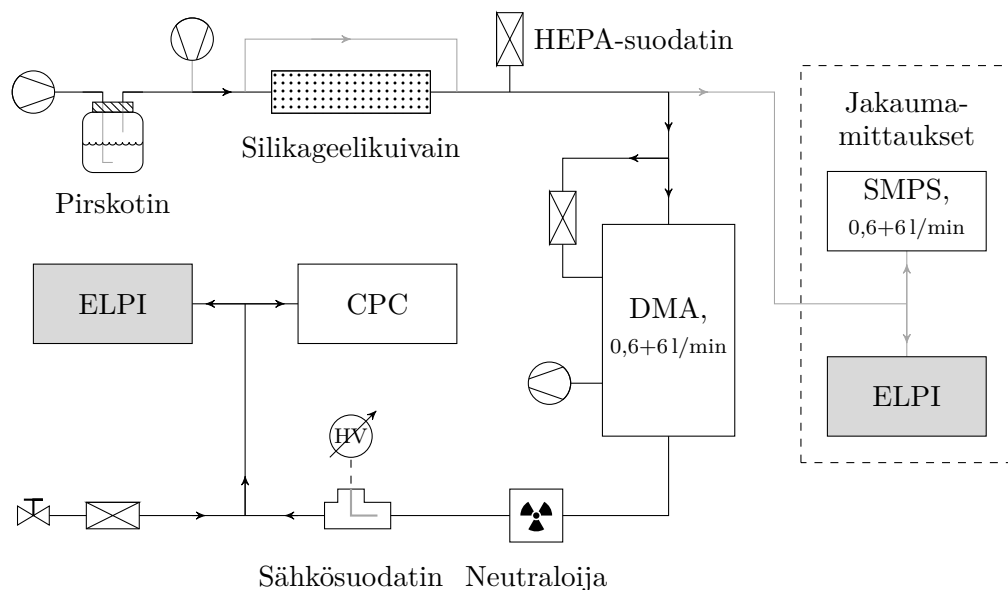
missä Q on tilavuusvirta impaktorin läpi. Tämä keskimääräinen varausluku edustaa jatkossa kaikkien hiukkasten varauslukua. Ottaen huomioon muutenkin mittausten tilastollisuuden tällä approksimaatiolla ei ole juurikaan vaikutusta lopullisiin tuloksiin.

5.2 Mittaukset kaskadi-impaktorilla

Jotta ELPI:in tehtyä pomppaus- ja varauksensiirtomallia voitaisiin verrata kokeelliseen dataan ja jotta yksiasteimpaktorilla tehdyissä mittauksissa esille tulleita ilmiöitä voitaisiin tarkastella laajemmalla skaalalla, toteutettiin tämän työn kokeellisen osion toisena suurena osana laboratoriomittaukset ELPI:llä. Mittauksia tehtiin sekä monodisperssillä että polydisperssillä aerosolijakaumalla. Hiukkaskasgeneroinnissa käytettiin useita eri materiaaleja ja myös impaktorialustojen pintakäsittelyä varioitiin. Polydisperssillä jakaumalla mittaamisen ensisijainen tavoite oli verrata eri hiukkasmateriaalien ja alustojen käyttäytymistä sekä tarjota vertailupohjaa mallin

tarjoamaan analyysiin. Monodisperssi aerosoli tarjosi sen sijaan mahdollisuuden tarkastella ilmiötä hiukkaskoon funktiona.

ELPI:llä tehtyjen laboratoriomittausten mittausjärjestely on nähtävissä kuvassa 5.3. Hiukkasgeneroinnissa käytettiin kuvassa nähtävää vastaavaa pirskotussysteemiä kuin mittauksissa yksiasteimpaktorilla. Materiaaleina pomppauksen ja varauksen-siirron tutkimisessa olivat natriumkloridi, ammoniumsulfaatti, levoglukosaani ja sakkaroosi. Referenssinä mitattiin myös nestemäisiä DOS-hiukkasia, joita saatiin erillisestä haihdutus–tiivistys-generaattorista. Pirskottimessa liuosten konsentraatiot vaihtelivat 0,1 prosentista kolmeen prosenttiin, ja sen jälkeen aerosoli kuivattiin joko silikageelikuivaimessa tai vaihtoehtoisesti laimentamalla näytettä kuivalla paineilmalla. Generoitujen jakaumien keskikohdat olivat välillä 30–90 nm. Impaktorialustoina käytettiin pääosin kiillotettuja teräsalustoja, mutta myös eri materiaaleja ja alustojen erilaisia puhdistusmenetelmiä kokeiltiin. Näihin kuuluivat ELPI:n tavalliset teräsalustat, joissa pinta on karkeampi kuin kiillotetuissa alustoissa, rasvatut alumiinifoliot sekä alumiinista valmistetut alustat. Pinnan puhdistamiseen käytettiin joko liuotinpesuainetta tai isopropanolia.



Kuva 5.3: Mittausjärjestely ELPI:n pomppaus- ja varauksensiirtokäyttäytymisen mittauksissa. Jakaumamittauksissa käytetty laitteisto on rajattu katkoviivalla ja vaihtoehtoiset virtauskanavat on piirretty harmaalla.

Käytössä oli sama DMA kuin mittauksissa yksiasteimpaktorilla. Suojailman virtaus oli 6l/min ja näyteilmän virtaus 0,6l/min. Monodisperssiä aerosolia mitattaessa oli näytelinjassa DMA:n jälkeen neutraloiija ja sähkösuodatin, joiden tehtävänä oli neutraloida ELPI:lle menevät hiukkaset. Näin ilman varaajaa mitattaessa ELPI:n kokonaisvirta meni nolleen ja tilanne vastasi ideaalia tapausta varauksensiirron kannalta. Butanolilla toimiva CPC 3025 mittasi jatkuvasti samaa näytettä kuin

ELPI ottamalla 0,31/min virtauksen näytelinjasta. Virtausten tasapainottamiseksi systeemi sisälsi kaksi HEPA-suodatinta, joiden läpi tuli näytelinjaan hiukkasvapaata huoneilmaa. Ensimmäinen suodatin oli generoinnin jälkeen ja toinen ennen viimeisiä mittalaitteita. Jälkimmäiseen suodattimeen oli liitetty vielä kuristusventtiili, jolla kontrolloitiin lähinnä DMA:n virtauksia. Polydisperssin jakauman mittauksissa käytetyt mittalaitteet näkyvät kuvassa 5.3 rajattuina katkoviivalla. Käytössä olleessa SMPS-laitteistossa olivat samat DMA ja CPC täysin samoilla virtauksilla kuin monodisperssin aerosolin mittauksissa. SMPS:lle tämä tarkoitti mittausaluetta 10–453 nm, mikä riitti hyvin generoitujen hiukkasjakaumien mittaamiseen.

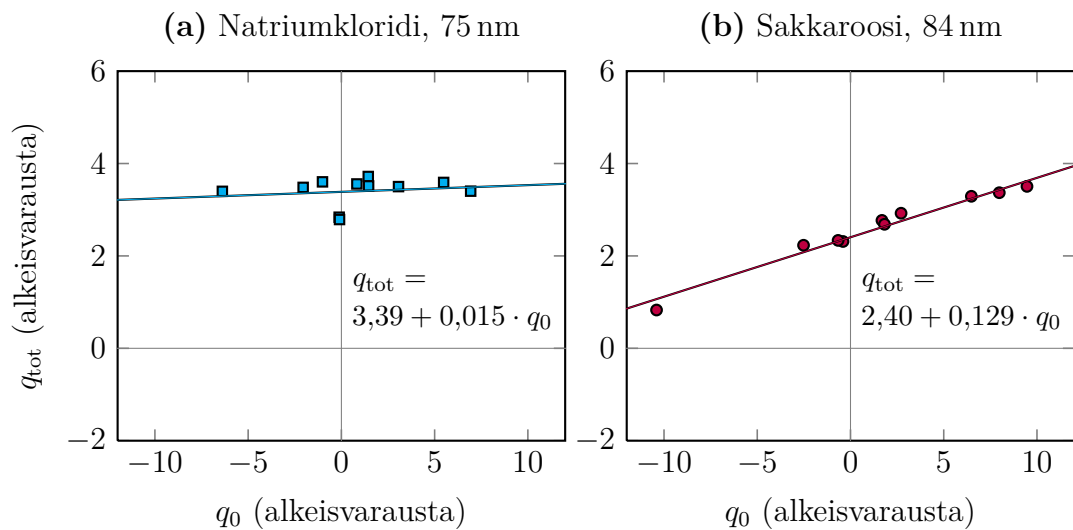
ELPI:llä mitattu kokeellinen data sisältää virtajakaumat varaajan ollessa päällä ($I_{\text{ch,on}}$) ja varaajan ollessa pois päältä ($I_{\text{ch,off}}$). Lisäksi analyysin pohjaksi saadaan joko SMPS:llä mitattu tai DMA:n jännitteen perusteella laskettava liikkuvuuskojakauma. ELPI:n mitatuista virtajakaumista voidaan helposti laskea pomppausvirta-approksimaatiota (4.6) hyödyntäen pomppausvirtajakauma I_b , josta saadaan määritettyä pomppaustekijä (4.7) ja vastaavasti ilman varaajaa mitatusta virtajakaumasta varauksensiirtotekijä (4.8).

Tunnuslukujen rinnalla astetta syvemmälle menevänä analyysinä voidaan käyttää ELPI:n pomppaus- ja varauksensiirtomallin sovittamista mitattuihin virtajakaumiin. Mallinnettujen virtajakaumien lähtökohtana on mitattu liikkuvuuskojakauma, ja mallin parametreista hiukkasten efektiivistä tiheyttä ρ_{eff} , pomppauksen materiaali-vakiota α sekä kontaktivarausta $q_{c,0}$ pidetään sovituksessa muuttuvina parametreina. Varauksensiirron parametreista vakioiksi on asetettu $\beta = 0$, $d_{p,0} = 100$ nm ja $b_c = 3$. Kolmen vapaan parametrin ongelma on jaettu kahteen osaan. Ensin minimoidaan mallinnetun ja mittauksista lasketun pomppausvirran I_b erotuksen neliösummaa kahden parametrin, tiheyden ja materiaalivakion suhteen, minkä jälkeen etsitään optimaalinen kontaktivarauksen arvo minimoimalla vastaavasti mallinnettua ja mitattua virtajakaumaa $I_{\text{ch,off}}$. Parametrien optimiarvojen etsimiseen käytetään tässä työssä Nelderin–Meadin simplex-algoritmia, joka on suosittu ja tehokas menetelmä monidimensionaalisissa rajoittamattomissa minimointiongelmassa (Lagarias *et al.* 1999).

6. TULOKSET

6.1 Varauksensiirto yksiasteimpaktorissa

Varauksensiirtoa hiukkasen alkuperäisen varauksen funktiona mitattiin kolmessa mittaussarjassa, joissa hiukkaset varattiin kaikkia käytössä olleita vaihtoehtoisia menetelmiä hyödyntäen, ja hiukkasten keskimääräinen varausluku sai useita eri arvoja negatiivisista positiivisiin. Kaksi mittaussarjaa tehtiin erikokoisille natriumkloridihiukkasille ja yksi 84 nm sakkaroosihiukkasille. Kuvassa 6.1 on esitetty kahdesta mittaussarjasta saatu siirtynyt kokonaisvaraus hiukkasen alkuperäisen varauksen funktiona. Pistejoukkoihin on sovitettu yhtälön (3.21) mukaiset lineaariset funktiot, joiden muoto tulee suoraan varauksensiirron teoriasta.



Kuva 6.1: Siirtynyt kokonaisvaraus hiukkasen alkuperäisen varauksen funktiona (a) natriumkloridihäikkasille ja (b) sakkaroosihäikkasille.

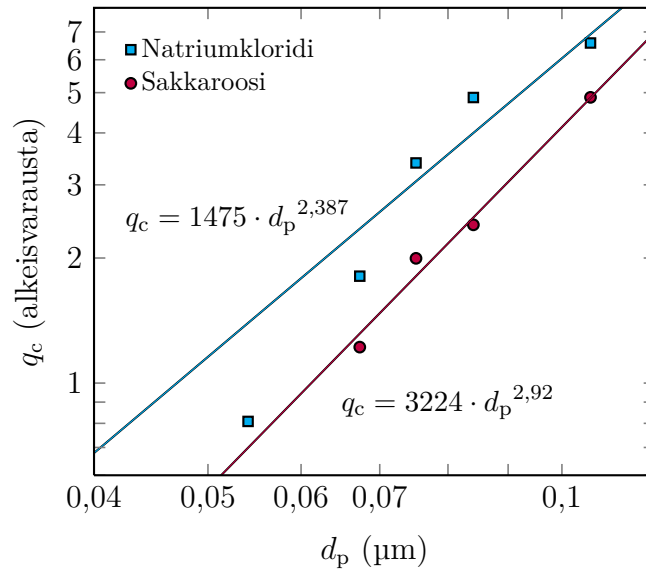
Molemmat kuvan 6.1 mittaussarjat sopivat hyvin teoreettiseen sovitteeseen, eli siirtyneen kokonaisvarauksen riippuvuus hiukkasen alkuperäisestä varauksesta on lineaarista. Sovitteen vakiotermi on kontaktivaraus q_c , johon syvennyttään tarkemmin hiukkaskokoriippuvuuden yhteydessä. Käsitellään aluksi sovitteen kulmakerrointa eli varauksensiirron parametria β . Mittauksissa β :n arvoiksi saatiin natriumkloridille 0,015 (75 nm) sekä $-0,036$ (84 nm) ja sakkaroosille 0,129. Halkaisijaltaan 84 nanometrin natriumkloridihäikkasille saatu hieman negatiivinen β :n arvo ei tarkkaan ottaen ole fyysikaalisesti järkevä, vaan kyseessä on todennäköisesti pieni optisen

mittauksen aiheuttama virhe. Molemmat mitatut arvot natriumkloridihiuksille ovat kuitenkin hyvin lähellä nollaa, ja mittausten perusteella voidaankin sanoa, että tämän kokoluokan natriumkloridihiuksilla siirtynyt varaus ei riipu hiukkasen alkuperäisestä varauksesta. Sen sijaan sakkaroosille β on selkeästi positiivinen, vaikkakin vielä suhteellisen pieni.

Vertailukohtaa näille tuloksille voidaan hakea aikaisemmin yli mikrometrin kokoisille hiuksille tehdyistä vastaavista mittauksista. John *et al.* (1980) saivat natriumkloridihiuksille Iconel-, platina- ja titaanipinnoilla β :n arvoja 0,2:sta 0,62:een. Huomionarvoista on, että kulmakertoimen arvo saattoi vaihtua myös yksittäisessä mittaussarjassa siirryttäessä alun perin negatiivisesti varatuista hiukkasista alun perin positiivisesti varattuihin hiukkasiin. Tämän työn mittauksissa vastaavaa ei havaittu. Kaikkiaan yli mikrometrin kokoisille natriumkloridihiuksille aiemmin saadut β :n arvot ovat selvästi suurempia kuin mittauksissa pienille alle 100 nm hiuksille saadut arvot. Syy tähän eron voi olla hiukkasten muodossa ja varauksen jakautumisessa niihin. Suuremmat hiukkaset ovat lähempänä pallomaista muotoa ja niiden tuhansia alkeisvarauksia sisältävän varauksen voidaan olettaa jakautuvan tasaisemmin hiukkasen pinnalle. Pienet kiteiset natriumkloridihiuksat voivat puolestaan olla muodoltaan hyvin särmikkäitä ja vain muutamien alkeisvarausten jakautuminen hiukkaseen on ilmeisen epäsäännöllistä. Sakkaroosihiuksille ei valitettavasti ole vertailukohtaa suuremmissa hiukkasissa, mutta mielenkiintoista on se, että sakkaroosilla hiukkasten alkuperäinen varaus näyttää vaikuttavan siirtyneeseen varaukseen, kun taas samankokoisilla natriumkloridihiuksilla vaikutus on käytännössä olematon. Kiteinen natriumkloridihiuksien ikään kuin kätkee varauksensa jollain tavalla paremmin törmäyksessä tapahtuvassa varauksensiirrossa kuin amorfinen sakkaroosihiuksien. Vaikka yksittäisellä sakkaroosihiuksella vain muutamista alkeisvarauksista koostuva varaus on yhtäläillä satunnaisen epätasaisesti jakautunut, voidaan tilastollisessa tarkastelussa, teorian ja mittaustulosten valossa, olettaa sen jakautuvan tasaisesti hiukkasen pinnalle.

Teorian mukaan kontaktivaraus q_c muuttuu voimakkaasti hiukkaskoon funktiona. Tämän takia edellä esiteltyjen kolmen päämittaussarjan lisäksi tehtiin suppeampia kahden pisteen mittauksia erikokoisilla monodispersseillä hiukkasilla sekä natriumkloridilla että sakkaroosilla. Kaksi pistettä saatiin käyttämällä neutraaleja hiukkasia ja DMA:n läpi tulevia yhdestivarauneita hiukkasia. Periaatteessa mittaukset tarjosivat mahdollisuuden myös parametrin β tarkasteluun hiukkaskoon funktiona, mutta jo lähtökohtaisesti kulmakertoimen määrittäminen vain kahden toisiaan lähellä olevan pisteen avulla on kyseenalaista, ja käytännössä tästä ei tullut järkeviä tuloksia. Sen sijaan kontaktivarauksen hiukkaskokoriippuvuuden tarkasteluun kahden x-akselin arvoiltaan lähellä nollaa olevan pisteen mittausta riitti hyvin. Kuvassa 6.2 on kaikista mittaussarjoista saatu kontaktivaraus hiukkaskoon funktiona. Teorian mukaan

kontaktivaraus on verrannollinen hiukkaskoon kolmanteen potenssiin. Tässä tapauksessa kuvan pistejoukkoihin on kuitenkin sovitettu kahdella vapaalla parametrilla varustettu polynomifunktio $y = ax^b$. Sovitettu funktio sopii hyvin ainakin sakkaroosihiukkasten pistejoukkoon, ja suhteellisen hyvä sopivuus on myös natriumkloridin kohdalla. Sovitteissa b :n arvoiksi tulee hieman teoreettista pienemmät arvot.



Kuva 6.2: Kontaktivaraus hiukkaskoon funktiona natriumkloridihiuksille ja sakkaroosihiuksille. Pistejoukkoihin on sovitettu funktio $y = ax^b$.

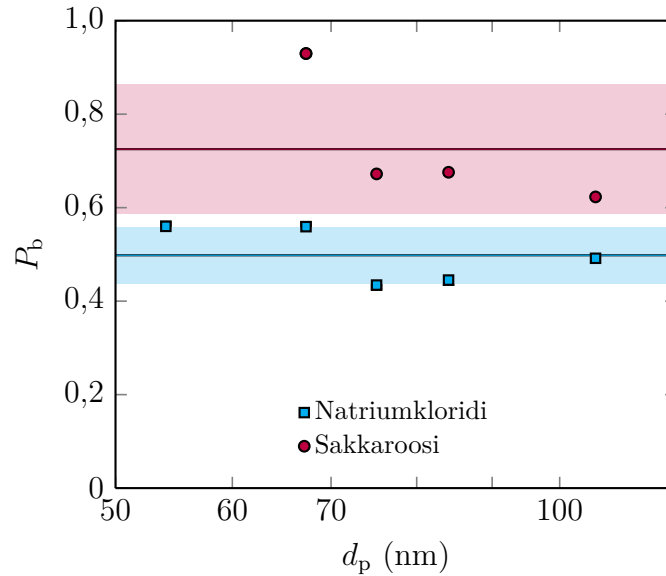
Natriumkloridin kontaktivaraus on kautta linjan suurempi kuin sakkaroosilla. Tämä tarkoittaa, että natriumkloridihiuksilla on suurempi taipumus vaihtaa varausta teräspintaan törmätessään kuin sakkaroosihiuksilla. Sovitteen mukaan esimerkiksi 100 nm hiukkasella kontaktivaraus on natriumkloridille 6,05 alkeisvarausta ja sakkaroosille 3,88 alkeisvarausta. Vaikka kuvassa 6.2 on piirretty myös sovitteiden ekstrapolaatio-osat pienille hiukkasille, on käytännössä vain arvailujen varassa, miten kontaktivaraus todella käyttäytyy tällä alueella. Teorian mukainen sovite ennustaa, että hiukkaskoon pienentyessä kontaktivaraus lähenee tasaisesti nollaa kuitenkin koskaan saavuttamatta sitä. Fysikaalisesti ja tilastollisesti tämä voitaisiin selittää siten, että esimerkiksi kontaktivaruksen arvon ollessa 0,1 yksi kymmenestä hiukkasesta vaihtaa törmäyksessä yhden alkeisvarauksen ja loput yhdeksän törmäystä tapahtuu ilman varauksensiirtoa. Valitettavasti mittauksissa ei saatu todennettua juurikaan pisteitä, joissa kontaktivaraus olisi alle ykkösen, sillä impaktorilta mitattava virta oli näissä tapauksissa liian pieni. Toinen vaihtoehto kontaktivaruksen käyttäytymisessä pienillä hiukkasilla on, että se menee nolnaan tiettyä hiukkaskokoa pienemmällä hiukkasilla. Pienimmällä hiukkaskoolla 53 nm natriumkloridille mitattu piste, jossa kontaktivaraus on selvästi pienempi kuin sovitteen ennustama, voisi tukea tätä teoriaa. Joka tapauksessa ELPI:llä tai vastaavalla yksiasteimpaktoriin perustu-

valla systeemillä mitattaessa varauksensiirtoa ei ainakaan käytännössä huomaa alle 40 nm hiukkasilla.

Myös kontaktivarauksen hiukkaskokoriippuvuutta voidaan verrata aikaisemmin yli mikrometrin kokoisille hiukkasille tehtyihin vastaaviin mittauksiin. John *et al.* (1980) tekivät mittauksia 1,5–5 μm natriumkloridihiuksille teräspinnalla ja saivat kontaktivarukselle hiukkaskokoriippuvuuden $q_c = 124 \cdot d_p^{2,45}$. Nähdään, että eksponentin arvo on hyvin lähellä tämän työn mittauksissa alle sadan nanometrin natriumkloridihiuksille saatua arvoa. Sakkaroosille ei ole vastaavaa vertailukohtaa, mutta John *et al.* (1980) tekivät mittauksia natriumkloridin lisäksi myös muille materiaaleille saaden niistä sovitetun eksponentin arvoja, jotka olivat hyvin lähellä teorian ennustetta keskiarvolla $3,04 \pm 0,08$. He arvelivat natriumkloridin poikkeavan muista kiteisen rakenteensa vuoksi, mikä aiheutti hiukkasten rakenteen rikkoutumista törmäyksessä levyyn. Kaiken kaikkiaan tämän työn mittauksissa saatujen kontaktivarauksen hiukkasriippuvuutta kuvaavien funktioiden muodot ovat hyvin lähellä aikaisempia suuremmille hiukkasille tehtyjä mittauksia ja teoreettista ennustetta.

Sen sijaan selkeä ero alle sadan nanometrin hiukkasten ja yli mikrometrin hiukkasten kontaktivarauksen hiukkaskokoriippuvuudessa on vakiokertoimessa. Natriumkloridille se oli tämän työn mittauksissa 1475, kun taas John *et al.* (1980) saivat kerta-luokkaa pienemmän arvon 124. Tämä voidaan tulkita siten, että pienten hiukkasten kontaktivaraukset ovat huomattavasti suurempia, kuin suurille hiukkasille tehdyt mittaukset ennustavat. Yksi mahdollinen syy tähän on suurempi kontaktipinta-ala muodoiltaan epäsäännöllisemmässä hiukkas-pinta-systeemissä verrattuna suurten hiukkasten pallo-pinta-systeemiä lähempänä olevaan tilanteeseen. Joka tapauksessa on syytä muistaa, että kontaktivaraus saattaa riippua hyvin paljon hiukkasen ja pinnan materiaaleista. Hyvä esimerkki tästä on yksi 84 nm natriumkloridihiuksilla tehty mittaussarja, jossa impaktorialustalle pääsi mittauksen alussa huomattava määrä likaa, joka ilmeisesti oli kolmitiehanaan kertynyttä nokea. Näin pinnan materiaali käytännössä muuttui täysin, mikä käänsi törmäyksessä tapahtuvan varauksensiirron toisinpäin. Kontaktivarauksen arvo oli tällöin $-2,61$, kun se vastaavan kokoisille natriumkloridihiuksille puhtaalla teräspinnalla oli 4,88.

Pääpaino yksiasteimpaktorilla tehdyissä mittauksissa oli ehdottomasti hiukkasten varauksensiirron selvittämisessä. Oleellisena osana analyysia oli kuitenkin määrittää impaktorissa pomppaavien hiukkasten osuus optisen mittauksen avulla, jolloin saatiin dataa myös pelkästä hiukkasten pomppaamisesta. Kuvassa 6.3 on piirretty hiukkasten optisesti mitattujen pitoisuuksien suhteesta N_d/N_u laskettu impaktorilta pompanneiden hiukkasten osuus eli pomppaustodennäköisyys hiukkaskoon funktiona sekä natriumkloridille että sakkaroosille. Periaatteessa laskennassa on otettu huomioon myös impaktorin keräystehokkuuskäyrä, mutta tässä tapauksessa se ei vaikuta lopputulokseen, sillä mitatut hiukkaset impaktoituivat käytännössä sataprosenttisesti.



Kuva 6.3: Impaktorilta pompanneiden hiukkasten osuus eli pomppaustodennäköisyys hiukkaskoon funktiona natriumkloridille ja sakkarosille. Kuvassa on piirretty myös otosten keskiarvot keskihajontoineen molemmille aineille.

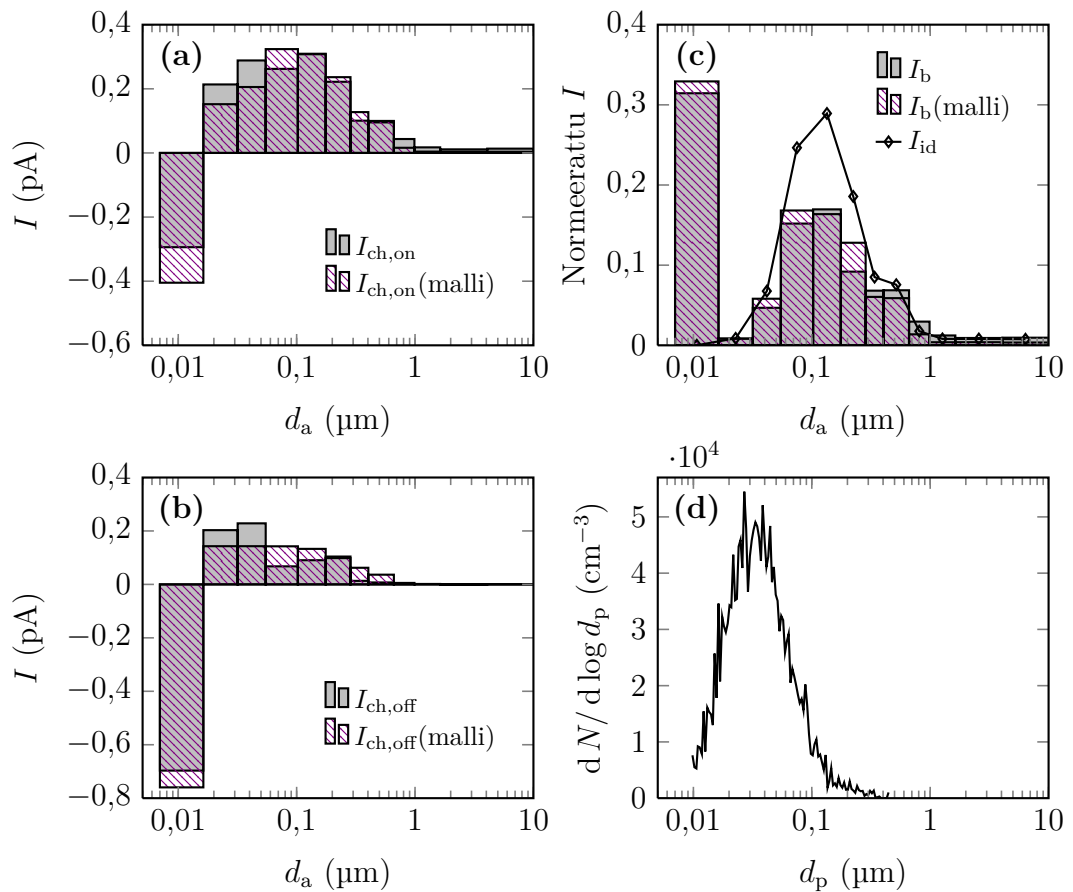
Kuvasta 6.3 näkyy selvästi, että sakkarooosi pomppaa jonkun verran natriumkloridia herkemmin. Pomppaamisen hiukkaskoriippuvuudesta on tämän otoksen puitteissa vaikea tehdä suurempia johtopäätöksiä, mutta ainakaan selvää muutosta hiukkaskoon funktiona ei ole nähtävissä. Teorian valossa tämä on oikeastaan hyvin negatiivinen tulos, sillä sen mukaan pomppauksen rajanopeuden tulisi pienentyä hiukkaskoon kasvaessa, ja toisaalta impaktorin virtausmallin mukaan hiukkasten impaktionopeudet kasvavat hiukkaskoon kasvaessa. Tuloksen taustalla saattaa piillä impaktorin epäideaalinen käyttäytyminen impaktionopeuksien kasvaessa. Kun impaktionopeudet kasvavat, myös pomppaamisen jälkeiset kilpistymisnopeudet kasvavat, mikä todennäköisesti lisää hiukkasten sekundäärisiä törmäyksiä impaktorin seinämiin ja yläpintaan. Näissä törmäyksissä nopeudet ovat kuitenkin huomattavasti pienempiä kuin primäärinen törmäysnopeus impaktiolevylle, jolloin hiukkasilla on suurempi todennäköisyys pomppaamisen sijaan tarttua pintaan.

Kaiken kaikkiaan yksiasteimpaktorilla suoritettut suoraan hiukkasten pomppaamiseen liittyvät mittaukset jäivät tämän työn puitteissa melko suppeiksi. Niiden tavoitteena oli lähinnä tukea varauksensiirtomittauksia ja antaa jonkinlainen arvio pomppaavien hiukkasten määrästä. Perustutkimuksen näkökulmasta katsottuna pomppaaminen on kuitenkin se osa-alue, jonka ylle suurimmat kysymysmerkit tämän työn jälkeen jäävät. Kuten myöhemmin esiteltävistä tuloksista nähdään, myös mittaukset ELPI:llä nostavat esille saman ongelmakohdan. Tulevaisuudessa tarvitaankin huomattavasti laajempia ja tarkempia mittauksia, mikäli pienten hiukkasten pomppaamiseen liittyvä hiukkaskoriippuvuus ja eri materiaalien vaikutus halutaan

selvittää.

6.2 Jakauman käyttäytyminen kaskadi-impaktorissa

Yksiasteimpaktorilla tehdyt mittaukset tukevat ELPI:n pomppaus- ja varauksensiirtomallista tehtyjä oletuksia hyvin. Seuraava askel on mallin ja mittausten vertaaminen lopullisessa käyttökohteessaan eli polydisperssin aerosolijakauman käyttäytymisessä ELPI:n kaskadi-impaktorissa. Analyysiin soveltuvia jakaumamittauksia tehtiin natriumkloridilla, ammoniumsulfaatilla, sakkaroosilla ja levoglukosaanilla. Näistä kattavimmat olivat natriumkloridin ja levoglukosaanin mittaukset sisältäen sekä tavallisilla että kiillotetuilla impaktorialustoilla mitattuja jakaumia, minkä takia nämä on valittu mallin kokeelliseksi vertailupohjaksi.



Kuva 6.4: Esimerkki pomppaus- ja varauksensiirtomallin sovittamisesta mitattuun hiukkasjakaumaan. ELPI:llä mitatut virtajakaumat (a) varaajan kanssa ja (b) ilman varaajaa sekä (c) mitatuista virroista laskettu pomppausvirtajakauma on esitetty harmaalla. Näiden päällä on mallinnetut virtajakaumat, jotka on laskettu (d) mitatusta SMPS-jakaumasta.

Kokeellisesti mitattuihin ELPI:n virtajakaumiin sovitettiin SMPS:n liikkuvuusjakauman perusteella mallinnetut virtajakaumat luvussa 5 esitetyllä tavalla. Kuvassa

6.4 on esimerkki mallin sovittamisesta erääseen natriumkloridihiuksilla mitattuun tapaukseen. Kuvassa päällekkäin piirretyistä mitatuista ja mallinnetuista virtajakau- mista näkee, että malli kuvaa hyvin pomppaavan jakauman käyttäytymistä ELPI:n kaskadi-impaktorissa. Myös minimointialgoritmin avulla tehty sovitus on onnistunut. Etenkin sovituksen ensimmäisessä vaiheessa, jossa mitatusta liikkuvuuskokojakau- masta mallinnettu pomppausvirta on sovitettu mitatuista virroista laskettuun pomp- pausvirtaan I_b , on onnistunut hyvin. Aivan yhtä hyvää yhteensopivuutta mittausten ja mallin välillä ei ole virtajakaumien $I_{ch,on}$ ja $I_{ch,off}$ kohdalla. Tämä johtuu todennä- köisesti siitä, että näissä suoraan ELPI:llä mitatuissa virtajakaumissa varauksensiirto ja sen herkkyys impaktorialustojen pienillekin poikkeavuuksille ja epäpuhtauksille nä- kyy virtojen epätasaisuutena. Kuitenkin trendit näissä epätasaisuuksissa ovat samat niin ilman varaajaa mitatuissa virroissa kuin varaajan kanssa mitatuissa virroissa, joten pomppausvirta-approksimaatiossa nämä epätasaisuudet tavallaan pystytään eliminoimaan.

Taulukko 6.1: Mallin sovituksessa saadut kolmen parametrin keskiarvot ja virherajoina keskihajonnat i :n jakauman otoksissa natriumkloridille sekä levoglukosaa- nille. Taulukossa on vertailun vuoksi myös aineiden bulkkitiheydet.

	i	ρ_{bulk}	ρ_{eff}	α	$q_{c,0}$
Natriumkloridi	8	2,16	$2,27 \pm 0,15$	$(5,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$1,3 \pm 1,0$
Levoglukosaani	7	1,68	$1,5 \pm 0,3$	$(8,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$	$0,5 \pm 0,3$

Kaiken kaikkiaan mallin sovitus tehtiin kahdeksalle natriumkloridijakaumalle ja seitsemälle levoglukosaanijakaumalle. Jakaumien keskikoko vaihteli, ja mukana oli mittauksia sekä ELPI:n tavallisilla teräsalustoilla että kiillotetuilla alustoilla. Taulukossa 6.1 on nähtävissä sovituksessa saadut parametrien materiaalikohtaiset keskiarvot ja osviittaa antavina virherajoina otoksista lasketut keskihajonnat. Kol- mesta parametrissa efektiivinen tiheys ρ_{eff} on käytännössä ainoa, jonka voidaan olettaa pysyvän vakiona kullekin materiaalille riippumatta muuttuvista jakaumista ja impaktio-olosuhteista. Tässä suhteessa sovituksen antamat tulokset virherajoinen ovat suhteellisen hyviä. Aineiden bulkkitiheyksiin verrattuna efektiivisen tiheyden arvoissa on natriumkloridilla 5,1 % ero ja levoglukosaanilla $-9,7$ % ero. Liikkuvuus- kokojakauman vertaaminen mallin avulla ELPI:llä mitattuihin virtajakaumiin on siis jo tiheyden määrittämisessä varteenotettava menetelmä, mikä saattaa olla kiinnos- tuksen kohteena eri tilanteissa tämän kokoluokan hiukkasista puhuttaessa. Mallin avulla aiemmin käytetty ELPI:n ja SMPS:n yhtäaikaiseen mittaukseen perustuva efektiivisen tiheyden määrittäminen (Ristimäki *et al.* 2002) on näin laajennettavissa myös impaktorialustoilta pomppaaville hiukkasille.

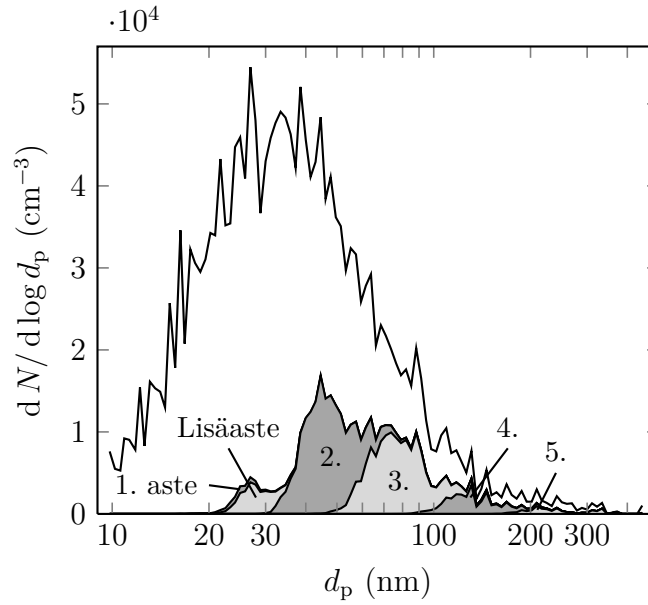
Efektiivisen tiheyden lisäksi taulukon 6.1 parametreihin, materiaali- α ja

kontaktivaruksen $q_{c,0}$ arvoihin, on suhtauduttava pienellä varauksella. Koska otoksissa sekä jakaumien koko että impaktorialustat vaihtelivat, on perusteetonta väittää, että kaikissa tilanteissa mitattiin näiden parametrien suhteen samaa asiaa. Tästä johtuen esimerkiksi virherajoina ilmoitetut keskihajonnat ovat suhteellisen suuria. Taulukon arvoista on kuitenkin havaittavissa selvät erot kahden eri materiaalien välillä, ja toisaalta niiden suuruusluokkaa voidaan verrata aiemmin yksiasteimpaktorilla saatuihin tuloksiin. Natriumkloridilla materiaalivakio on pienempi kuin levoglukosaanilla. Tämä tarkoittaa, että natriumkloridihiukkaset pomppaavat herkemmin kuin levoglukosaanihiukkaset. Kontaktivaruksen arvo on puolestaan natriumkloridilla suurempi, mistä voidaan päätellä, että natriumkloridi myös vaihtaa varaustaan levoglukosaania herkemmin. Jos verrataan natriumkloridin kontaktivaruksen arvoa 1,3 vastaavaan yksiasteimpaktorilla 100 nm hiukkaselle saatuun kontaktivaruukseen 6,05, huomataan, että jälkimmäinen on selvästi suurempi. Eroa on vaikea selittää millään yksittäisellä tekijällä. Saattaa olla, että suurempi hiukaspitoisuus vaikuttaa heikentävästi yksittäisessä törmäyksessä tapahtuvaan varauksensiirtoon tai sen todennäköisyyteen. Toisaalta, varsinkin alle sadan nanometrin kokoisia hiukkasia mitattaessa, kaksi erilaista mittaussysteemiä voi kätkeä sisälleen häviöistä ja muista epäideaalisuuksista johtuvia virheitä, minkä takia tulosten suora vertaaminen ei välttämättä ole mielekäästä.

Edellä esitetyt tulokset varauksensiirto- ja pomppausmallin sovittamisesta mitattuihin virtajakaumiin osoittaa, että malli kykenee realistisesti kuvaamaan hiukkasten pomppaamista ja varauksensiirtoa ELPI:ssä. Ilmiöitä kuvaavien teoreettisten parametrien lisäksi mallin kautta päästään käsiksi myös hiukkaskokojakauman käyttäytymiseen ELPI:n eri asteilla, mikä pelkästään mittausten perusteella olisi käytännössä mahdotonta. On toki turha vetää liian pitkälle meneviä johtopäätöksiä mallin yksityiskohtaisemmasta tarkastelusta, mutta ainakin sen kautta saa jonkinlaisen kuvan hiukkasjakauman käyttäytymisestä kaskadi-impaktorissa, kun pomppaamista on läsnä. Kuvassa 6.5 on piirretty jo aiemmin esillä ollut natriumkloridijakauma ja siitä mallin perusteella ELPI:n eri asteilta pompanneet hiukkaset. Pompanneiden hiukkasten jakaumat ovat siinä määrin päällekkäisiä, että ylemmiltä asteilta pompanneet hiukkaset pomppaavat pääsääntöisesti myös alemmilla asteilla. Pienen mutta havaittavan poikkeuksen tähän tekee ELPI:n 1. aste, jolta pomppaavat hiukkaset eivät välttämättä enää pomppaa lisäasteelta. Jos tarkastellaan koko hiukkasjakaumaa, voidaan laskea, että vähintään kertaalleen pomppaavia hiukkasia on 19,4 % kaikista hiukkasista.

6.3 Tunnuslukumenetelmän toimivuus ja herkkyys

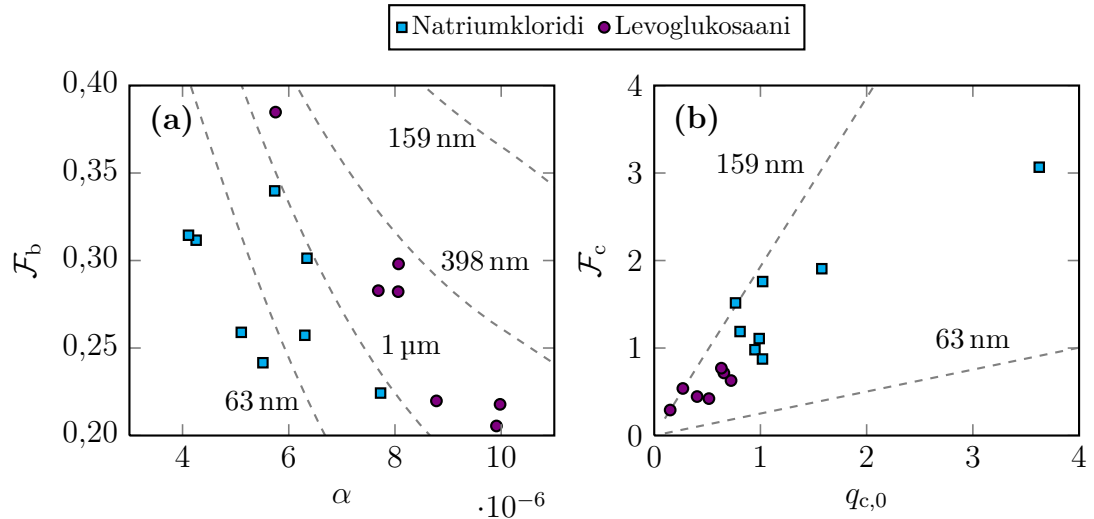
Mallin sovitukset mitattuihin virtajakaumiin antaa hiukkasjakaumasta paljon tietoa, mutta toisaalta se on hyvin monimutkainen, laskennallisesti raskas ja aikaa vie-



Kuva 6.5: Mallin perusteella hiukkasjakaumasta ELPI:n eri asteilta pompanneet hiukkaset. Lähes poikkeuksetta ylempiltä asteilta pompanneet hiukkaset pomppaavat myös alemmilla asteilla. Kuvassa jakaumien pinta-alat ovat suoraan verrannollisia hiukkasten lukumäärään.

vä menetelmä. Huomattavasti yksinkertaisemman analyysin, jossa ei välttämättä tarvita lainkaan SMPS-mittausta eikä laskennallisesti monimutkaista mallia, voi tehdä laskemalla ELPI:n virtajakaumista aiemmin tässä työssä esitellyt tunnusluvut. Varauksensiirtokijä \mathcal{F}_c (4.8) voidaan laskea suoraan virtajakaumasta $I_{ch,off}$ ja pomppaustekijä \mathcal{F}_b (4.7) pomppausvirta-approksimaation (4.6) kautta mitatuista virtajakaumista $I_{ch,on}$ ja $I_{ch,off}$. Tunnuslukumenetelmä mahdollistaa sekä pomppaamisen että varauksensiirron jopa reaaliaikaisen mittaamisen ja karakterisoinnin ELPI:llä.

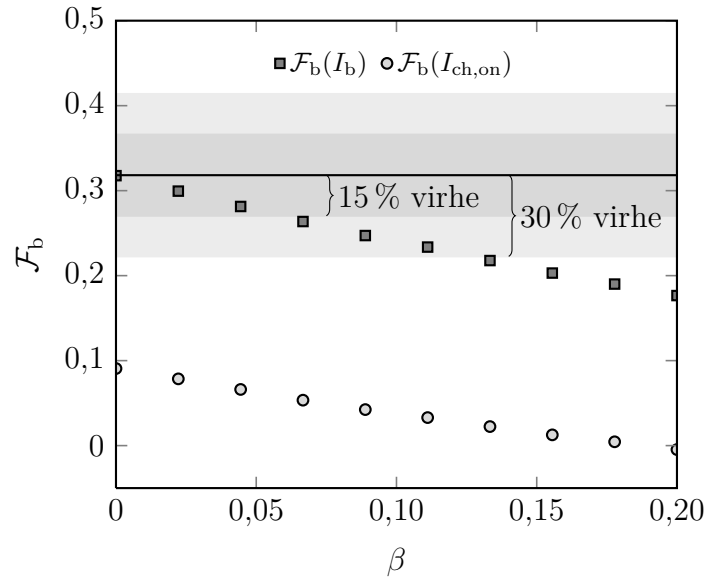
Vertaamalla mallin sovituksessa tehtyä syvempää analyysia laskettuihin tunnuslukuihin todellisessa tilanteessa voidaan tunnuslukumenetelmän toimivuutta ja mahdollisuuksia arvioida. Kuvassa 6.6a on piirretty pomppaustekijä mallin sovituksessa saadun pomppauksen materiaalivakion α funktiona ja kuvassa 6.6b vastaavasti varauksensiirtokijä kontaktivaruksen $q_{c,0}$ funktiona. Pisteet on laskettu samoille natriumkloridijakaumille ja levoglukosaanijakaumille, joille mallin sovitukset tehtiin aiemmin. Pistejoukkojen taustalla näkyvät katkoviivat ovat kuvista 4.7 ja 4.8 poimitut vastaavat riippuvuuden erikokoisille simuloiduille jakaumille. Huomataan, että kokeelliset tulokset vahvistavat pääosin simuloitujen jakaumien ennustamaa käyttäytymistä sillä alueella, jolla kokeellisia pisteitä on. Pomppaustekijän kohdalla vastaavuus on kuitenkin huonompi, ja kahden eri materiaalin välillä havaitaan selvä ero. Vaikka natriumkloridijakaumilla materiaalivakio saa pienempiä arvoja kuin levoglukosaanijakaumilla, pomppaustekijän arvot ovat lähestulkoon samoja. Toisin sanoen ELPI:stä laskettava pomppaustekijä ei tässä kohtaa tuo aineiden välistä eroa



Kuva 6.6: Mitatuista virtajakaumista laskettu (a) pomppaustekijä ja (b) varauksensiirtotekijä mallin sovituksista saatuja parametrien funktiona. Katkoviivat ovat kuvissa 4.7 ja 4.8 esillä olleiden eri kokoisten simuloitujen jakaumien vastaavat riippuvuudet.

pomppauskäyttäytymisessä esille. Todennäköisesti syynä on tiheys, jonka muutos vaikuttaa pomppaustekijän ja materiaalivakion riippuvuuteen. Varauksensiirtotekijän riippuvuus kontaktivaruudesta on sen sijaan hyvin simuloitujen jakaumien ennusteen mukaista, ja lineaarinen riippuvuus suureiden välillä säilyy kokeellisissa otoksissa. Natriumkloridilla on suuremmat kontaktivaruuden arvot kuin levoglukosaanilla, ja tämä näkyy selvästi myös varauksensiirtotekijässä.

Kun varauksensiirtoa on läsnä, pomppaustekijä määritetään pomppausvirrasta I_b . Tätä varten on laskettava pomppausvirtajakauma käyttäen pomppausvirta-approksimaatiota (4.6). Approksimaation edellytyksenä on, että hiukkasten alkupe-
räinen varaus ei vaikuta pomppaamisessa siirtyvän varauksen määrään, eli varauksen-
siirron parametri $\beta \approx 0$. Mittaukset yksiasteimpaktorilla antoivat natriumkloridille β :n arvoksi likimain nolla ja sakkaroosille 0,129. Kysymys kuuluu nyt, mikä on ap-
proksimaation kannalta riittävän lähellä nollaa ja millainen virhe pomppaustekijään
tulee, mikäli β poikkeaa nolasta enemmän. Kuvassa 6.7 on piirretty simuloidusta
jakaumasta laskettu pomppaustekijä muuttuvan parametrin β funktiona, muiden
pomppauksen ja varauksensiirron parametrien ollessa: $\rho_{\text{eff}} = 1$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$, $q_{c,0} = 1$,
 $d_{p,0}$ ja $b_c = 3$. Simuloidussa lognormaalissa jakaumassa keskikohta on 60 nm ja keski-
hajonta 1,5. Kuvassa pomppaustekijän referenssiarvona toimii samalla jakaumalla
laskettu pomppaustekijä ilman varauksensiirtoa, ja prosentuaalista virhettä suhteessa
tähän arvoon on havainnollistettu tummennetuilla alueilla. Nähdään, että pomp-
pauksvirrasta lasketussa pomppaustekijässä virhe kasvaa lineaarisesti β :n funktiona.
Esimerkiksi sakkaroosille mitatun arvon 0,129 kohdalla virhe on noin 30 %, ja jos
 β on pienempi kuin 0,05, virhe jää alle 15 %. Kolmenkymmenen prosentin virhe



Kuva 6.7: Simuloidusta jakaumasta pomppausvirran approksimaation (4.6) kautta laskettu pomppaustekijä varauksensiirron parametrin β funktiona. Referenssiarvona on pomppaustekijä ilman varauksensiirtoa ja vertailun vuoksi kuvassa myös virtajakaumasta $I_{ch,on}$ suoraan laskettu pomppaustekijä.

saattaa kuulostaa jo suurelta, mutta verrattuna tilanteeseen, jossa pomppaustekijä on laskettu suoraan virtajakaumasta $I_{ch,on}$ (Kuva 6.7), tilanne on huomattavasti parempi. Pomppaustekijä $\mathcal{F}_b(I_{ch,on})$ aliarvio selvästi pomppauksen määrää, ja β :n kasvaessa se saa jopa negatiivisia arvoja. Sen sijaan pomppausvirtajakauman kautta laskettu pomppaustekijä $\mathcal{F}_b(I_b)$ paljastaa pienillä β :n arvoilla todellisen pomppauksen varauksensiirron takaa, ja vaikka β :n kasvaessa virhe lisääntyy, on tulos silti suuntaa antava.

6.4 Havaintoja ja huomioita mittauksista

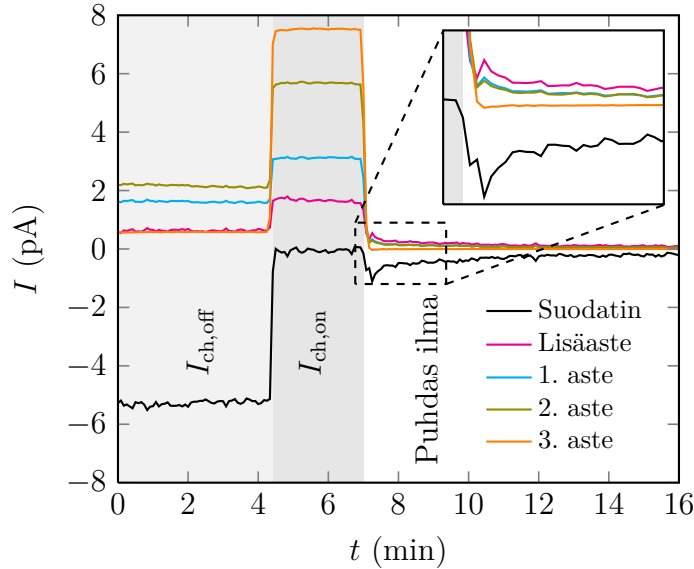
Tämän työn painopiste on mittalaitteessa eli ELPI:ssä, ei hiukkasten ja eri materiaalien pomppaus- sekä varauksensiirtokäyttäytymisen johdonmukaisessa selvittämisessä. ELPI:llä ja yksiasteimpaktorilla tehdyt mittaukset antavat kuitenkin myös arvokasta kvalitatiivista tietoa hiukkasten ja erilaisten impaktorialustojen käyttäytymisestä näiden ilmiöiden suhteen. Seuraavassa tuodaan esille mittauksissa tehtyjä havaintoja ja analysoidaan kvalitatiivisesti monodisperssin aerosolin mittauksia hiukkaskoon funktiona tunnuslukumenetelmää hyödyntäen. Aluksi kuitenkin syvennytään pomppaamiseen ja varauksensiirtoon liittyviin ilmiöihin, jotka näkyvät reaaliaikaisessa sähköisessä impaktori-mittauksessa ajan funktiona.

Mittausten perusteella voidaan sanoa, että pomppaaminen ja varauksensiirto ovat impaktorissa yleensä ajan suhteen melko stabiileja prosesseja. Mikäli hiukkasten generointi pysyy tasaisena, impaktoriasteelta mitattava virta ei juurikaan heilah-

tele, vaan pomppaaminen ja varauksensiirto säilyvät samanlaisena virran pysyessä lähes vakiona. Jos impaktorille tuleva hiukkaspitoisuus on suuri, voivat impaktorialustoille kertyvät hiukkaset muuttaa hiljalleen pomppausta ja varauksensiirtoa, mikä havaitaan virtojen muutoksena useampien kymmenien sekuntien aikajänteellä. Esimerkiksi teräsalustoilla mitatulla levoglukosaanijakaumalla, jonka kokonaispitoisuus oli noin $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, virtajakaumassa havaittiin selvää muutosta alustojen likaantuessa. Muutoksen nopeudesta ja kehityksestä saadaan jonkinlainen kuva tarkastelemalla ilman varaajaa mitattua ELPI:n suodatinasteen negatiivista virtaa; ensimmäisen 15 min aikana sen itseisarvo pieneni 40 %, mutta sitä seuraavan tunnin aikana suhteellinen muutos oli vain noin 17 %. Alustoille kertyvistä hiukkasista johtuvat muutoksen pomppauksessa ja varauksensiirrosta siis saturoituvat ajan kuluessa. Saman ilmiön ovat havainneet aiemmin myös John *et al.* (1980) suurempien hiukkasten varauksensiirrosta. Täytyy kuitenkin muistaa, että muutosprosessien nopeus ja saturaatioaika riippuvat voimakkaasti hiukkasten pitoisuudesta. Tämän työn mittauksissa esimerkiksi natriumkloridijakaumalla, jonka kokonaispitoisuus oli alle kymmenesosa edellä mainitun levoglukosaanijakauman pitoisuudesta, virtojen muutos oli selvästi hitaampaa, ja DMA:n läpi mitatulla monodisperssillä aerosolilla muutosta ei havaittu lainkaan.

Toinen mielenkiintoinen ilmiö, joka tuli esille jakaumamittauksissa ELPI:llä, on impaktoituneiden hiukkasten poispuhaltuminen. Kuten edellä todettiin, ELPI:n alustoille voi kertyä pomppausmittauksissakin huomattavia määriä hiukkasia. Varsinkin jos alustoja ei ole rasvattu, osa näistä hiukkasista saattaa kuitenkin helposti tempautua poispuhaltumisen seurauksena takaisin impaktorin virtaukseen ja siten seuraavalle impaktoriasteelle. Normaalisissa kaskadi-impaktorin käytössä tämä ilmiö on myös tunnettu, mutta sen havaitseminen on käytännössä hyvin vaikeaa. Pomppaavat hiukkaset, varauksensiirto ja sähköinen detektointi kuitenkin mahdollistavat ilmiön havainnoinnin ja jopa mittaamisen reaaliajassa. Kuvassa 6.8 on piirretty ELPI:n eri asteiden virtoja ajan funktiona tapauksessa, jossa on ensin mitattu levoglukosaanijakaumaa noin puolentoista tunnin ajan sekä ilman varaajaa että varaajan kanssa. Tämän jälkeen ELPI:in on johdettu puhdasta hiukkasvapaata ilmaa, jolloin elektrometrit eivät näytäkään nollaa, vaan asteiden virrat muistuttavat virtajakaumaa $I_{\text{ch,off}}$, sillä erotuksella, että kokonaisuudessaan virtojen itseisarvot ovat noin kertaluokkaa pienemmät ja ylempien asteiden virrat ovat suhteellisesti matalampia. Käytännössä ainoa mahdollinen selitys näille virroille on hiukkasten poispuhaltuminen. Esimerkiksi 3. asteelle kertyneistä hiukkasista osa irtoaa ilma-virtauksen seurauksena impaktorilevyiltä ja jatkaa 2. asteelle, jossa mahdollisesti tapahtuu pomppaaminen ja varauksensiirto, eli hiukkanen jättää positiivisen varauksen impaktorilevyyn jatkaen itse negatiivisesti varautuneena eteenpäin. Vastaavasti voi tapahtua muilla asteilla, ja virtojen heikentyminen ajan kuluessa on yhtäpitävää

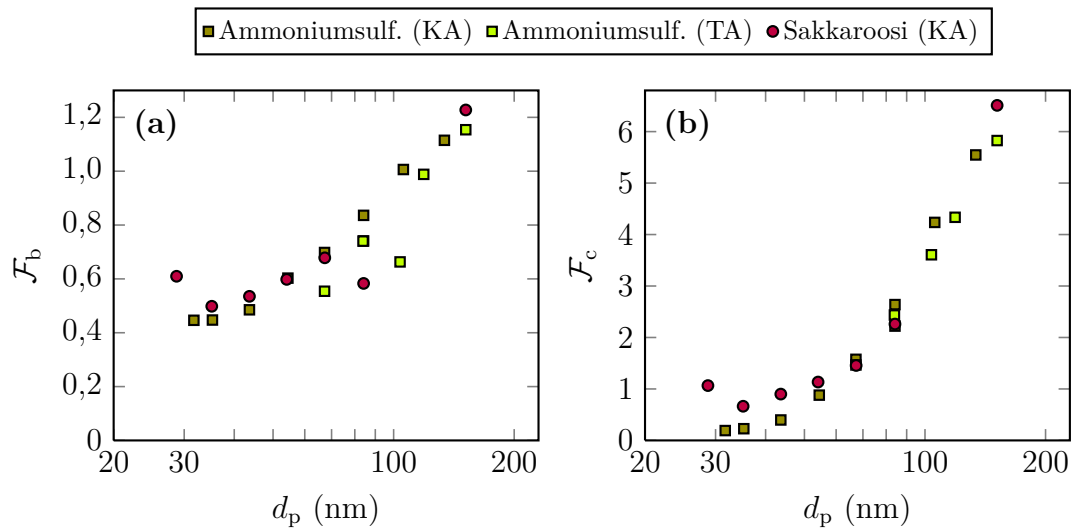
sen kanssa, ettei impaktoituneita hiukkasia ole loputtomasti. Tässä työssä poispuhaltuminen kaskadi-impaktorissa on vain mittauksissa esille tullut sivujuonne mutta joka tapauksessa hyvä esimerkki ilmiöstä, jonka tutkimiseen pomppaamisen ja varauksensiirron tuntemus tavallaan luo uusia mahdollisuuksia. Yleisesti ottaen kyse on mahdollisuudesta havainnoida ja mitata alun pitäen neutraaleja hiukkasia sähköisesti.



Kuva 6.8: Poispuhaltumisilmiön näkyminen ELPI:n suodatinasteen, lisäasteen sekä asteiden 1–3 virroissa. Kuvan tapauksessa ELPI:llä on mitattu levoglukosaanijakaumaa. Viimeisessä vaiheessa hiukkasten sijasta ELPI:in on johdettu puhdasta hiukkasvapaata ilmaa, jolloin poispuhaltuminen näkyy.

Kuten sanottua, pomppaaminen ja varauksensiirto voivat olla hyvin materiaaliriippuvia ilmiöitä. Jo aikaisemmin käsitellyt tulokset mittauksista yksiasteimpaktorilla ja ELPI:llä ovat tuoneet esille eri hiukkasmateriaalien välisiä eroja. Kaikkea kerättyä dataa ei ole mielekästä ottaa syvällisempään kvantitatiiviseen tarkasteluun, koska otosten laajuudessa on hyvin suurta vaihtelua, mutta kokonaisuudessaan mittauksista voidaan tehdä kvalitatiivisia johtopäätöksiä. Hiukkasmateriaaleista mittauksissa käytettiin kahta kiteistä kiinteää ainetta, natriumkloridia ja ammoniumsulfaattia, sekä kahta amorfista kiinteää ainetta, sakkaroosia ja levoglukosaania. Luomalla yleisilmäys kaikkiin suoritettuihin mittauksiin voidaan sanoa, että kiteisten aineiden varauksensiirto on yleensä jonkin verran voimakkaampaa kuin amorfisten aineiden. Pomppaamisen osalta hajonta on suurempaa, sillä mittauksissa yksiasteimpaktorilla havaittiin sakkaroosin pomppaavan herkemmin kuin natriumkloridin, mutta toisaalta ELPI:n jakaumamittauksissa natriumkloridi pomppasi jonkun verran enemmän kuin levoglukosaani. Erilaisten impaktorialustojen vaikutus pomppaamiseen oli puolestaan hyvin odotetunlaista. Eniten erilaisia alustoja testattiin levoglukosaanijakaumilla ja havaittiin, että rasvatuilta alumiinifolioilta hiukkaset eivät pompanneet lainkaan.

Alumiinista valmistetuilla alustoilla, tavallisilla teräsalustoilla ja kiillotetuilla teräsalustoilla pomppaamista ja varauksensiirtoa tapahtui, voimakkaimmin kiillotetuilla teräsalustoilla ja vähiten alumiinialustoilla. Ero näiden kolmen eri alustantyyppin välillä ei kuitenkaan aina ollut selvästi nähtävissä. Lukuun ottamatta yksiasteimpaktorilla havaittua varauksensiirron merkin vaihtumista alustan yllättävässä likaantumisessa, varauksensiirto oli kaikilla mitatuilla hiukkasilla ja alustoilla aina samanmerkkistä. Pinnan puhdistus ja alustojen yksilölliset erot hienorakenteessa saattoivat vaikuttaa mittauksen alussa paljonkin mitattuihin virtoihin, mutta erot tasoittuivat ajan kuluessa todennäköisesti pintaan kertyvien hiukkasten vaikutuksesta.



Kuva 6.9: ELPI:llä mitattu (a) pomppaustekijä ja (b) varauksensiirtotekijä liikkuvuuskoon funktiona ammoniumsulfaatile ja sakkaroosille. Ammoniumsulfaatin pomppaamista on mitattu sekä kiillotetuilla (KA) että tavallisilla (TA) teräsalustoilla, sakkaroosia vain kiillotetuilla. Vaaka-akselin liikkuvuuskoko edustaa DMA:n läpi tulleiden yhdestivarautuneiden hiukkasten halkaisijaa.

Lopuksi esitellään vielä tuloksia mittauksesta, joka tavallaan nivoo yhteen edellä esitellyt mittaukset yksiasteimpaktorilla, ELPI:n varauksensiirto- ja pomppausmallin, tunnuslukumenetelmän sekä eri hiukkasmateriaalien ja alustojen vaikutuksen. Kyse on ELPI:llä mitatusta monodisperssistä aerosolista, ammoniumsulfaatti- ja sakkaroosihiuksista, joiden käyttäytymistä kyettiin tarkastelemaan hiukkaskoon funktiona. Kuvassa 6.9 on esitetty mittauksista lasketut pomppaustekijä ja varauksensiirtotekijä DMA:n läpi tulleiden yhdestivarautuneiden hiukkasten liikkuvuuskoon funktiona. Saadut pistejoukot ovat yleisesti ottaen siistejä ja johdonmukaisia, lukuun ottamatta pomppaustekijän yli ykkösen meneviä arvoja, jotka johtuvat epätasapainosta ilman varaajaa ja varaajan kanssa mitattujen virtojen välillä. Ammoniumsulfaattia mitattiin sekä kiillotetuilla että tavallisilla teräsalustoilla, ja pieni ero näiden välillä on havaittavissa pomppaustekijässä; sileämmältä alustalta hiukkaset pomppaavat aavistuksen herkemmin. Sen sijaan varauksensiirtoon alusta ei vaikuta tässä tapauksessa.

Varsin yllättävää on, ettei ammoniumsulfaatin ja sakkaroosin välillä näy juurikaan eroa tunnuslukujen absoluuttiarvoissa eikä kehityksessä hiukkaskoon funktiona.

Kuvassa 6.9 sekä pomppaustekijä että varauksensiirtotekijä kasvavat selvästi hiukkaskoon funktiona. Hätköity johtopäätös olisi, että mitatuilla aineilla pomppaamisen ja varauksensiirron määrä yksinkertaisesti lisääntyy hiukkaskoon kasvaessa. Tarkempi analyysi kuitenkin paljastaa tunnuslukumenetelmän heikkouden tässä tilanteessa. Kuten nähdään, mittaus kattaa hiukkaskoon suhteen melko laajan alueen noin 30 nm aina 150 nm asti. Jos samaa aluetta tarkastellaan kuvan 4.7 simuloitujen jakaumien tapauksessa, huomataan, että pelkkä hiukkaskoon muutos tällä alueella saattaa aiheuttaa jopa 0,4 muutoksen pomppaustekijässä. Myös varauksensiirtotekijä käyttäytyy simuloitujen jakaumien kohdalla samansuuntaisesti. Kuvan 6.9 mittausdatasta on siis vaikea vetää suurempia johtopäätöksiä, sillä ainakin osa tunnuslukujen havaitusta muutoksesta hiukkaskoon funktiona johtuu niiden omista ominaisuuksista, ei hiukkasissa tapahtuvista muutoksista. Kaiken kaikkiaan tunnuslukumenetelmä soveltuu ilmeisen huonosti tämän kaltaiseen tarkasteluun, jossa pyritään selvittämään hiukkasten ominaisuuksia hiukkaskoon funktiona.

7. YHTEENVETO

Aerosolihiukkasten rooli ilmakehän eri prosesseissa ja sitä kautta vaikutus globaaliin ilmastoon ovat merkittäviä. Tuore havainto biogeenisten SOA-hiukkasten kiinteästä amorfisesta olomuodosta on tässä kokonaisuudessa pieni mutta tärkeä palanen, joka vaikuttaa tulevaisuuden SOA-tutkimuksen painopisteeseen ja luo paineita uusien mittausten kehittymisen kehitykselle. Tämän diplomityön tarkoitus oli omalta osaltaan vastata syntyneeseen tarpeeseen selvittämällä sähköisen alipaineimpaktorin ELPI:n mahdollisuuksia hiukkasten pomppaamisen mittaamisessa. ELPI on kaupallinen mittalaite, joka normaalikäytössään soveltuu hyvin ilmakehässä pientenkin hiukkaspitoisuuksien mittaamiseen, mutta kaskadi-impaktorissa useampaan kertaan pomppaavat hiukkaset ja sähköisessä mittauksessa näkyvä varauksensiirto tuovat sen käyttöön pomppaamisen havainnoinnissa omat haasteensa.

Oleellisena osana tätä työtä oli malli, joka luotiin pomppaavien hiukkasten käyttäytymiselle ja varauksensiirrolle ELPI:ssä. Mallin lähtökohtana olivat äskettäin julkaistu ELPI:n virtausmalli ja aikaisemmat pomppaamisen sekä varauksensiirron teoriat. Koska pomppaamisen ja varauksensiirron teoriat on alun perin tehty yli mikrometrin kokoisille hiukkasille, ja tässä työssä mielenkiinto kohdistui alle 200 nm hiukkasiin, kaipasi malli tuekseen myös kokeellista näyttöä. Sitä saatiin sekä yksiasteimpaktorilla että ELPI:llä toteutetuissa mittauksissa. Yksiasteimpaktorilla suoritettujen mittauksien painottuivat varauksensiirron teoreettisten oletusten kokeelliseen tarkasteluun, ja ELPI:llä tehdyissä mittauksissa selvitettiin mallin toimivuutta sekä verrattiin tuloksia yksinkertaisempiin pomppaamista ja varauksensiirtoa kuvaaviin tunnuslukuihin.

Malli näytti toimivuutensa etenkin osiossa, jossa liikkuvuusjakaumasta laskeutuvat virrat sovitettiin mitattuihin ELPI:n virtoihin kolmen vapaan parametrin avulla. Parametrit olivat tässä tapauksessa hiukkasten efektiivinen tiheys, pomppaamisen rajanopeuden ja hiukkaskoon verrannollisuuden määräävä materiaalivakio sekä varauksensiirron voimakkuutta kuvaava kontaktivaraus. Sovituksen onnistuneisuutta kuvaavat paitsi mallinnettujen ja mitattujen virtajakaumien yhteensopivuus myös efektiivisen tiheyden arvot, jotka eri aineille useamman jakauman otoksissa olivat hyvin lähellä tunnettuja bulkkitiheyksiä. Koska tämä yksi parametri siis selkeästi kertoo jotain hiukkasten fysikaalisista ominaisuuksista, on syytä olettaa, että myös hyvin onnistuneen sovituksen antamat pomppaamista ja varauksensiirtoa kuvaavat

parametrit ovat fysikaalisesti relevantteja ja ainakin suhteellisesti vertailukelpoisia. Yleisellä tasolla tulokset myös vahvistavat mallin lähtökohtana olevia teoreettisia oletuksia ottamatta kantaa yksittäisiin seikkoihin.

Tarkempaa ja perustutkimusluontoista tietoa teorioiden pätevydestä pienille hiukkasille saatiin mittauksissa yksiasteimpaktorilla. Varauksensiirron osalta mittaukset näyttivät, että kontaktivaruksen riippuvuus hiukkasen alkuperäisestä varauksesta oli lineaarista, kuten teoria ennusti. Toisaalta kulmakerroin tässä riippuvuudessa oli pieni, mikä on hyvä asia sekä ELPI:n mallin että tunnuslukumenetelmien kannalta. Myös varauksensiirron hiukkaskokoriippuvuus noudatti teorian ja aikaisempien mittausten antamaa mallia sillä erotuksella, että kontaktivaruksen arvot olivat noin kertaluokkaa suuremmat, kuin aikaisemmin yli mikrometrin hiukkasille tehdyt mittaukset ennustivat. Hiukkaskoosta johtuvan eron taustalla saattaa olla pienten hiukkasten suhteellisesti suurempi kontaktipinta-ala verrattuna suuriin lähes pallonmuotoisiin hiukkasiin. Myös hiukkasten pomppaamista mitattiin yksiasteimpaktorilla hiukkaskoon funktiona, mutta tulokset eivät antaneet selkeää kuvaa pomppaamisen teorian pätevydestä.

Huomattavasti mallia ja sen sovitusta yksinkertaisempaa tapana mitata pomppaamista ja varauksensiirtoa ELPI:ssä, määriteltiin niin sanotut tunnusluvut. Tunnusluvut eli pomppaustekijä ja varauksensiirtotekijä voidaan laskea ELPI:llä ilman varaajaa ja varaajan kanssa mitatuista virroista hyvin suoraviivaisella tavalla, ja niiden tavoite on kuvata kyseisten prosessien voimakkuutta mitatussa hiukkasjakau-massa. Tunnuslukuja verrattiin mallin avulla simuloituihin tapauksiin ja ELPI:llä mitatuista jakaumista mallin sovituksen kautta saatuihin parametreihin. Itsenäisenä työkaluna tunnuslukumenetelmää kokeiltiin monodisperssin jakauman mittauksissa, joissa ideana oli tarkastella hiukkasten käyttäytymistä ja menetelmän toimivuutta hiukkaskoon funktiona. Tulokset osoittavat, että tunnusluvut soveltuvat samalla kokoalueella olevien polydisperssien hiukkasjakaumien analyysiin suuntaa-antavana työkaluna, mutta tarkempia johtopäätöksiä esimerkiksi hiukkaskoon funktiona tapahtuvasta kehityksestä ei voida vetää.

Kokonaisuudessaan tämä diplomityö on ollut hyppy pitkälti aiemmin tutkittomalle alueelle. Ensimmäistä kertaa kaskadi-impaktorin ja sähköisen mittauksen mahdollisuuksia selvitettiin syvällisemmin hiukkasten pomppaamisen ja varauksensiirron karakterisoinnissa. Myös ilmiöiden kokeellinen tutkiminen pienille, alle 200 nm, hiukkasille oli itsessään uutta aluetta, mikä toi tarkasteluun puhtaan perustutkimuksen näkökulman. ELPI:lle luotu malli osoitti jo nyt toimivuutensa, ja yhdessä kokeellisten menetelmien kehityksen kanssa se luo jatkossa hyvät edellytykset ELPI:n käytölle tässä yhteydessä. Esimerkiksi sintrattujen alustojen käyttö osalla ELPI:n asteista yhdistettynä tilanteen mukaan muokattuun malliin voisi antaa jossain tilanteissa hyvin rajattua informaatiota mitatuista hiukkasista. Varauksensiirron ja

pomppaamisen ilmiötä on myös mahdollisuus hyödyntää mittauksissa kokonaan uudella tavalla, mistä poispuhaltumisilmiön näkyminen kaskadi-impaktorissa oli yksi esimerkki. Tällaisten sovellusten keksiminen ja kehittäminen vaatii tulevaisuudessa luovuuden lisäksi yhä syvällisempää kokeellista ja teoreettista perustutkimusta ilmiöistä.

LÄHTEET

- ARFFMAN, A., MARJAMÄKI, M. JA KESKINEN, J. (2011). Simulation of low pressure impactor collection efficiency curves. *Journal of Aerosol Science*, 42(5), 329–340.
- BARON, P. A. JA WILLEKE, K. (2001). *Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications*. John Wiley & Sons, 2. painos.
- BERGSTRÖM, L. (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70, 125–169.
- CROSS, R. (1999). The bounce of a ball. *American Journal of Physics*, 67(3), 222–227.
- DAHNEKE, B. (1971). The capture of aerosol particles by surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37(2), 342–353.
- DZUBAY, T. G., HINES, L. E. JA STEVENS, R. K. (1976). Particle bounce errors in cascade impactors. *Atmospheric Environment*, 10(3), 229–234.
- EBNESAJJAD, S. (2006). *Surface treatment of materials for adhesion bonding*. William Andrew Publishing.
- FUCHS, N. A. JA SUTUGIN, A. G. (1971). High-dispersed aerosols. Teoksessa *Current aerosol research*, toimittanut G. M. Hidy ja J. Brock, ss. 1–60. Pergamon.
- HALLQUIST, M., WENGER, J. C., BALTENSPERGER, U., RUDICH, Y., SIMPSON, D., CLAEYS, M., DOMMEN, J., DONAHUE, N. M., GEORGE, C., GOLDSTEIN, A. H., HAMILTON, J. F., HERRMANN, H., HOFFMANN, T., IINUMA, Y., JANG, M., JENKIN, M. E., JIMENEZ, J. L., KIENDLER-SCHARR, A., MAENHAUT, W., McFIGGANS, G., MENTEL, T. F., MONOD, A., PREVOT, A. S. H., SEINFELD, J. H., SURRATT, J. D., SZMIGIELSKI, R. JA WILDT, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 5155–5236.
- HAPPONEN, M. (2009). *Aerosol measurement with a differential mobility analyzer*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- HARRA, J. (2010). *Koronapurkautukseen perustuvan unipolaarisen aerosolivaraajan miniatyrisointi*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- HAYWOOD, J. JA BOUCHER, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38, 513–543.

- HINDS, W. C. (1999). *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons, 2. painos.
- HORENSTEIN, M. N. (2004). *Handbook of engineering electromagnetics*, luku Applied Electrostatics, ss. 53–87. Marcel Dekker.
- IPCC (2007). *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press.
- JOHN, W., REISCHL, G. JA DEVOR, W. (1980). Charge transfer to metal surfaces from bouncing aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 11(2), 115–138.
- KANNOSTO, J., VIRTANEN, A., LEMMETTY, M., MÄKELÄ, J. M., KESKINEN, J., JUNNINEN, H., HUSSEIN, T., AALTO, P. JA KULMALA, M. (2008). Mode resolved density of atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5327–5337.
- KEADY, P. B., QUANT, F. R. JA SEM, G. J. (1983). Differential mobility particle sizer: A new instrument for high-resolution aerosol size distribution measurement below 1 μm . *TSI Quarterly*, 9(2), 3–11.
- KERMINEN, V. M., PETÄJÄ, T., MANNINEN, H. E., PAASONEN, P., NIEMINEN, T., SIPILÄ, M., JUNNINEN, H., EHN, M., GAGNÉ, S., LAAKSO, L., RIIPINEN, I., VEHKAMÄKI, H., KURTEN, T., ORTEGA, I. K., MASO, M. D., BRUS, D., HYVÄRINEN, A., LIHAVAINEN, H., LEPPÄ, J., LEHTINEN, K. E. J., MIRME, A., MIRME, S., ARRAK, U. H., BERNDT, T., STRATMANN, F., BIRMILI, W., WIEDENSOHLER, A., METZGER, A., DOMMEN, J., BALTENSBERGER, U., KIENDLER-SCHARR, A., MENTEL, T. F., WILDT, J., WINKLER, P. M., WAGNER, P. E., PETZOLD, A., MINIKIN, A., PLASS-DÜLMER, C., PÖSCHL, U., LAAKSONEN, A. JA KULMALA, M. (2010). Atmospheric nucleation: Highlights of the EUCAARI project and future directions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22), 10 829–10 848.
- KESKINEN, J., PIETARINEN, K. JA LEHTIMÄKI, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23, 353–360.
- KLEMAN, M. JA LAVRENTOVICH, O. (2003). *Soft matter physics: An introduction*. Springer.
- KNUTSON, E. O. JA WHITBY, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6), 443–451.

- KUULUVAINEN, H., KANNOSTO, J., VIRTANEN, A., MÄKELÄ, J. M., KULMALA, M., AALTO, P. JA KESKINEN, J. (2010). Technical note: Measuring condensation sink and ion sink of atmospheric aerosols with the electrical low pressure impactor (ELPI). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(3), 1361–1368.
- LAGARIAS, J. C., REEDS, J. A., WRIGHT, M. H. JA WRIGHT, P. E. (1999). Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal on Optimization*, 9(1), 112–147.
- MARJAMÄKI, M. (2003). *Electrical low pressure impactor: modifications and particle collection characteristics*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto.
- MARJAMÄKI, M. JA KESKINEN, J. (2004). Effect of impaction plate roughness and porosity on collection efficiency. *Journal of Aerosol Science*, 35(3), 301–308.
- MARJAMÄKI, M., NTZIACHRISTOS, L., VIRTANEN, A., RISTIMÄKI, J., KESKINEN, J., MOISIO, M., PALONEN, M. JA LAPPI, M. (2002). Electrical filter stage for the ELPI. Teoksessa *Society of Automotive Engineers (SAE) Technical paper series 2002-01-0055*.
- MATSUSAKA, S., MARUYAMA, H., MATSUYAMA, T. JA GHADIRI, M. (2010). Triboelectric charging of powders: A review. *Chemical Engineering Science*, 65(22), 5781–5807.
- MATSUYAMA, T., OGU, M., YAMAMOTO, H., MARIJNISSEN, J. C. M. JA SCARLETT, B. (2003). Impact charging experiments with single particles of hundred micrometre size. *Powder Technology*, 135-136, 14–22.
- MCMURRY, P. H. (2000). The history of condensation nucleus counters. *Aerosol Science and Technology*, 33(4), 297–322.
- MITTAL, K. L. (1975). Adhesion measurement of thin films. *Electrocomponent Science and Technology*, 3, 21–42.
- RISTIMÄKI, J. (2006). *Sampling and measurement methods for diesel exhaust aerosol*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto.
- RISTIMÄKI, J., VIRTANEN, A., MARJAMÄKI, M., ROSTEDT, A. JA KESKINEN, J. (2002). On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 33(11), 1541–1557.
- ROGERS, L. N. JA REED, J. (1984). The adhesion of particles undergoing an elastic-plastic impact with a surface. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 17, 677–689.

- SAUKKO, E., KUULUVAINEN, H. JA VIRTANEN, A. (2011). A method to resolve the phase state of aerosol particles. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 4, 6229–6248.
- SEINFELD, J. H. JA PANDIS, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2nd painos.
- STEPIEN, M., SAARINEN, J. J., TEISALA, H., TUOMINEN, M., AROMAA, M., KUUSIPALO, J., MÄKELÄ, J. M. JA TOIVAKKA, M. (2011). Adjustable wettability of paperboard by liquid flame spray nanoparticle deposition. *Applied Surface Science*, 257(6), 1911–1917.
- TUNVED, P., HANSSON, H. C., KERMINEN, V. M., STRÖM, J., MASO, M. D., LIHAVAINEN, H., VIISANEN, Y., AALTO, P. P., KOMPPULA, M. JA KULMALA, M. (2006). High natural aerosol loading over boreal forests. *Science*, 312(5771), 261–263.
- VIRTANEN, A., JOUTSENSAARI, J., KOOP, T., KANNOSTO, J., YLI-PIRILÄ, P., LESKINEN, J., MÄKELÄ, J. M., HOLOPAINEN, J. K., PÖSCHL, U., KULMALA, M., WORSNOP, D. R. JA LAAKSONEN, A. (2010). An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature*, 467, 824–827.
- WAGNER, R., MÖHLER, O., SAATHOFF, H., SCHNAITER, M. JA LEISNER, T. (2011). New cloud chamber experiments on the heterogeneous ice nucleation ability of oxalic acid in the immersion mode. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 2083–2110.
- WALL, S., JOHN, W. JA WANG, H. C. (1990). Measurements of kinetic energy loss for particles impacting surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 12(4), 926–946.
- WANG, S. C. JA FLAGAN, R. C. (1990). Scanning electrical mobility spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 13(2), 230–240.
- YLI-OJANPERÄ, J., KANNOSTO, J., MARJAMÄKI, M. JA KESKINEN, J. (2010). Improving the nanoparticle resolution of the ELPI. *Aerosol and Air Quality Research*, 10(4), 360–366.
- ZOBRIST, B., MARCOLLI, C., PEDERNERA, D. A. JA KOOP, T. (2008). Do atmospheric aerosols form glasses? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5221–5244.