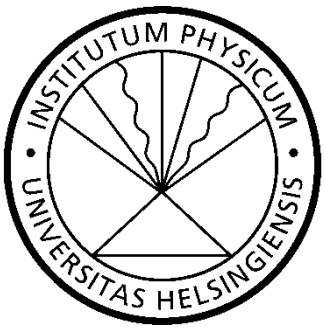


Pro Gradu –tutkielma

Fysikaalisten tieteiden koulutusohjelma

Aerosoli- ja ympäristöfysiikan suuntautumisvaihtoehto

Ilmakehän pienhiukkasten kemiallisen koostumuksen määritys aerosolimassaspektrometrilla

Mikko Äijälä

2012

Ohjaajat:
FT. Mikael Ehn
FM. Heikki Junninen
FT., Dos. Tuukka Petäjä

Tarkastajat:
Prof. Markku Kulmala
FT., Dos. Tuukka Petäjä

HELSINGIN YLIOPISTO
FYSIIKAN LAITOS

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty/Section	Laitos – Institution – Department	
Matemaattis-luonnontietellinen tiedekunta	Fysiikan laitos	
Tekijä – Författare – Author		
Mikko Äijälä		
Työn nimi – Arbetets titel – Title		
Ilmakehän pienhiukkasten kemiallisen koostumuksen määritys aerosolimassaspektrometrilla		
Oppiaine – Läroämne – Subject		
Fysiikka		
Työn laji – Arbetets art – Level	Aika – Datum – Month and year	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages
Pro gradu -tutkielma	Lokakuu 2012	79 +3

Tiivistelmä – Referat – Abstract

Ilmakehän aerosolien, ts. kaasumolekyylien ja pienhiukkasten, kemiallinen koostumus vaikuttaa merkittävästi siihen millaisia vaikutuksia niillä on mm. ilmastoon, näkyvyyteen ja ihmisten terveyteen. Aerosolihiukkasten kemiallisen koostumuksen määritys on perinteisesti ollut haasteellista niiden pienen massan ja vaikean kerättävyyden sekä säilytettävyyden vuoksi. Tässä työssä käsitellään aerosolin kemiallisen koostumuksen määritystä suoraan ja lähes reaaliaikaisesti aerosolimassaspektrometria (AMS) käyttäen. Työssä esitellään lyhyesti massaspektrometrian perusteoria, mutta pääpaino on mittaustekniikassa ja mittaustulosten käsittelyssä. Tutkielman loppuosassa esitellään myös aerosolimassaspektrometrilla saatuja mittaustuloksia Helsingin yliopiston Hyytiälän metsäntutkimusasemalta.

Aerosolimassaspektrometrin todetaan olevan tarpeellinen ja käyttökelpoinen mittalaite, joka täyttää tärkeän tehtävän aerosoli-instrumenttien joukossa – erityisesti, koska se kykenee määrällisesti mittaamaan lähes kaiken tyyppisiä aerosoleja. Kemiallisten lajien jakauman mittaamisen lisäksi AMS:n avulla voidaan myös saada tarkempaa tietoa aerosolin molekylaarisesta koostumuksesta, hapetusasteesta sekä kokojakaumasta. Työssä osoitetaan lisäksi, että yhdistämällä AMS:lla kerättyä tietoja muista ilmakehämittauksista saatuun tietoon voidaan arvioida mitatun aerosolin alkuperää ja sen muodostumiseen vaikuttaneita kemiallisia prosesseja.

Avainsanat – Nyckelord – Keywords	
Ilmakehän aerosolit, massaspektrometria, AMS	
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited	
Kumpulan tiedekirjasto	
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information	

Sisällysluettelo

Alkusanat 1

Sanastoa 2

1. Johdanto 3

2. Teoria 5

2.1 Lentoaikamassaspektrometrian perusteista 5

2.2 Peruskäsitteistöä ja huomiota käytetyistä yksiköistä 6

2.3 Massaspektrometristen menetelmien käyttö aerosolitutkimuksessa 7

3. Laitteisto 9

3.1 Aerosolimassaspektrometri (AMS) 9

3.2 Kompakti lentoaika-aerosolimassaspektrometri (C-ToF AMS) 10

3.2.1 Imuaukko ja aerodynaaminen linssi 11

3.2.2 Hiukkasten lentoaikakammio (PToF) 13

3.2.3 Höyrystys- ja ionisaatiokammio 15

3.2.4 Massa-analysaattori – kompakti lentoaikamassaspektrometri (C-ToF) 18

3.2.5 AMS:n tyhjiötekniikasta ja pumppujärjestelmästä 20

4. Menetelmät 22

4.1 Yleistä datan käsittelystä ja analysoinnista 22

4.2 Kalibroinnit – välttämättömät apuvälineet mittaustulosten tulkinnassa 22

4.2.1 m/z-kalibrointi – lentoajasta ionien m/z-suhteeksi 22

4.2.2 Taustakalibrointi – signaalin alkuperän määritys 24

4.2.3 Massan kvantifiointi – yksittäisioni- (SI) ja ionisaatiotehokkuuskalibroinnit (IE) 27

4.3 Datan esikäsittely ja massan allokointi kemiallisiin lajeihin pilketaulukon avulla 31

4.4 Laitteiston sisäisten ja ulkoisten muutosten huomiointi 35

4.4.1 Ilmasignaalikorjaukset 35

4.4.2 Suodatinkorjaukset 37

4.4.3 Keräystehokkuuskorjaukset 39

4.5 Lyhyesti kokojakaumamittauksista ja niiden datankäsittelystä 44

4.6 Tulosten luotettavuus – virhelähteet mittauksissa ja tulosten käsittelyssä 45

5. Mittaukset 49

5.1 Mittausten taustaa 49

5.2 SMEAR II -asema 49

5.3 EUCAARI-kampanja ja AMS-mittaukset Hyytiälässä 2008–2009 52

6. Tulokset....53
6.1 Massaspektrien tulkinnasta....53
6.2 Aerosolin keskimääräinen koostumus mittausjaksoilla....55
6.3 Esimerkki pidemmästä aikasarjasta maaliskuun 2009 ajalta....56
6.4 Aerosolin koostumuksen riippuvuus tuulensuunnasta....58
6.5 Esimerkkejä aerosolin koostumuksista Hyytiälässä....59
6.5.1 Pohjoisen havumetsän tausta-aerosoli....59
6.5.2 Paikallinen ilmansaaste-episodi 8.–9.10.2008....61
6.5.3 Biomassan poltto -episodi....63
6.5.4 Kaukokulkeuma-aerosoli....66
6.6 Vertailua aiempiin vastaaviin tutkimustuloksiin....67
7. Johtopäätökset....70
7.1 AMS vahvuudet ja heikkoudet aerosolimittalaitteena....70
7.2 Aerosolin koostumus Hyytiälässä....71
7.3 Mahdollisia aiheita jatkotutkimukselle....72
Lähteet ja viitteet....73
Liitteet....80
Liite I: Hörystys- ja elektroni-ionisaatiodataa muista lähteistä....80
Liite II: SMEAR II taustamittauksia maaliskuulta 2009....81
Liite III: Tuulensuunta- ja trajektoridataa....82

Alkusanat

Haluan kiittää Mikael Ehniä, Heikki Junnista ja Tuukka Petäjää asiantuntevasta ohjauksesta ja opastuksesta (monien triviaalinen ja muutamien epätriviaalien, tieteellisten ja epätieteellisten) kysymysten kanssa, Markku Kulmalaa tämä työn mahdollistaneesta työsuhteesta ilmakehätieteiden osastolla sekä viihtyisästä ja inspiroivasta työympäristöstä, Hyytiälän metsäaseman henkilökuntaa moninaisesta avusta mittausten toteuttamisessa sekä Anna Rintalaa työn oikoluvusta. Haluan myös kiittää kaikkia edellä mainittuja kärsivällisyydestä pitkän kirjoitusprosessin aikana!

Sanastoa

Tässä työssä käytettyjä yleisimpiä lyhenteitä ja englanti-suomi käännöksiä:

aerosol mass spectrometer (AMS)	aerosolimassaspektrometri
air beam (AB)	ilmasuihku, ilmasignaali
black carbon (BC), elemental carbon (EC)	musta hiili, puhdas hiili
chemical species	kemiallinen laji
chopper	modulaattori
collection efficiency (CE)	keräystehokkuus
detection limit, limit of detection (DL, LOD)	havaitsemisraja
duty cycle	hyötyjakso
electron (impact) ionization (EI)	elektroni(törmäys)ionisaatio
fragment	pilke
fragmentation	pilkkoutuminen
fragmentation table	pilketaulukko
high volatile	herkästi haihtuva
hydrocarbon-like organic aerosol (HOA)	hiilivetymäinen orgaaninen aerosoli
inlet	imuaukko
ionization efficiency (IE)	ionisaatiotehokkuus
ions per particle ratio	ioneja per hiukkanen-suhde
mass per charge ratio	massa-varaus -suhde
microchannel plate, multichannel plate (MCP)	monikanavalevy, mikrokanavalevy
parent ion	molekyyli-ioni
particle beam	hiukkassuihku
quadrupole mass analyzer	kvadrupolimassa-analysaattori
resolution, resolving power	erotuskyky
semivolatile	puolihaihtuva
stick spectra	palkkispektri
thermal vaporization	lämpöhöyrystys
time-of-flight bin	lentoaikaluokka
time-of-flight (ToF) mass analyzer	lentoaikamassa-analysaattori
volatile organic compound (VOC)	haihtuva orgaaninen yhdiste

1. Johdanto

Tulemme harvoin ajatelleeksi, että ilmassa jota hengitämme, on tyypillisesti sadoista kymmeniin tuhansiin pienhiukkasta jokaisessa kuutiosenttimetrissä. Vaikka näiden mikroskooppisten ja yleensä paljaalle silmälle näkymättömien hiukkasten vaikutukset mm. ympäristöömme ja terveyteemme eivät aina olekaan ilmeisiä, voivat ne olla hyvinkin merkittäviä. Esimerkiksi liikenteestä sekä muista lähteistä peräisin olevien pienhiukkasten yhdessä muiden kaupunki-ilman saasteiden kanssa on arvioitu joissain Euroopan maissa olevan yhteydessä jopa kuuteen prosenttiin kokonaiskuolleisuudesta (Künzli, 2000). Paikallisesti ja alueellisesti suuret ilman pienhiukkaspitoisuudet vaikuttavat myös näkyvyyteen (Hyslop, 2009).

Vaikka aerosolilla puhekielessä viitataankin lähinnä aerosolisuihkeisiin, ovat monet muut aerosolit termin laajemmassa merkityksessä tärkeämpiä myös arkielämän kannalta. Yksi esimerkki aerosolista, eli kaasusta, jossa leijuu kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia, on juuri ilma pienhiukkasineen, joka muodostaa myös suurimman yksittäisen aerosolifysiikan tutkimuskohteen.

Aerosolit ovat olennaisen tärkeässä osassa myös puhuttaessa yhdestä nykypäivän tieteen ja politiikan polttavimmista aiheista, ilmaston lämpenemisestä, sekä ihmisen osuudesta ilmastonmuutoksiin. Hallitustenvälinen ilmastopaneeli onkin todennut arviointiraportissaan, että aerosolien vaikutus ilmastoon on yksi suurimmista epävarmuustekijöistä arvioitaessa maapallon säteilypakotteen muutosta (IPCC, 2007). Ilmakehässä aerosolihiukkaset vaikuttavat ilmastoa viilentävästi sirottamalla ja lämmittävästi absorboimalla auringonsäteilyä (Cabada *et al*., 2004), sekä toimimalla pilvipisaroiden tiivistymisytiminä, siten vaikuttaen pilvien syntyyn, elinikään ja ominaisuuksiin (Lohmann ja Feichter, 2005). Aerosolien ilmastovaikutusten suuruutta ei kuitenkaan tarkasti tunneta, ja arvioiden virherajat aiheuttavat suurimman osan epävarmuudesta arvioitaessa koko maapallon säteilytasapainon muutoksia.

Erilaiset aerosolidynaamiset prosessit, kuten hiukkasten kasvu ympäröivien kaasujen tiivistyessä niiden pinnoille (kondensaatio) tai hiukkasten yhdistyminen suuremmiksi törmäysten seurauksena (koagulaatio) sekä poistuminen ilmakehästä esimerkiksi sateen, gravitaation tai erilaisille pinnoille tarttumisen johdosta (depositio), tunnetaan nykyisin melko hyvin. Uusien hiukkasten synty ilmakehän kaasumolekyyleistä (nukleaatio) on edelleen avoin kysymys, mutta ilmiötä on havainnoitu eri puolilla maapalloa (Kulmala *et al*., 2003), ja sen selittämiseen ja kuvaamiseen on jo olemassa erilaisia teorioita (Holmes, 2006; Kulmala *et al*., 2006; Sipilä *et al*., 2010).

Kun edellä kuvattujen dynaamisten prosessien lisäksi tunnetaan miten aerosolihiukkaset vuorovaikuttavat säteilyn kanssa ja kuinka ne aktivoituvat pilvipisaroiden tiivistymisytimiksi (Spracklen *et al*., 2006; Merikanto *et al*., 2009), voidaan aerosolien vaikutus yrittää ottaa paremmin huomioon ilmastomalleissa. Teoreettisten tarkastelujen lisäksi aerosolien käyttäytymistä ja niiden vaikutusta ilmastoon kuvaavat tietokonemallit perustuvat usein myös empiirisiin havaintoihin. Viime kädessä mallien tarkkuus ja luotettavuus on varmennettava vertaamalla niiden antamia tuloksia ja ennusteita mittaustuloksiin.

Aerosolihiukkasten mittaaminen ei ole uusi tieteenhaara, sillä ensimmäisiä aerosolimittauksia suoritettiin jo 1800-luvun loppupuolella (Aitken, 1897). Kuitenkin vasta viime vuosikymmeninä ja vuosina mittaustekniikat ja -laitteistot ovat kehittyneet riittävästi, jotta todella kattavat ja lähes reaaliaikaiset aerosolimittaukset ovat tulleet mahdollisiksi. Silti edelleen erityisesti kaikkein pienimpien, lähes molekyylikokoluokan hiukkasten havainnointi sekä hiukkasten kemiallisen koostumuksen ja rakenteen määrittäminen on haastavaa.

Monet mittaustekniikan haasteista ovat seurausta mitattavien asioiden valtavista suuruusluokkaeroista. Esimerkiksi aerosolihiukkasten halkaisija vaihtelee alle nanometrin molekyyliklustereista lähes millimetrikokoluokan hyvin karkeisiin hiukkasiin. Suurin hiukkanen on siis kooltaan miljoona kertaa niin suuri kuin pienin. Koko tämän mittausalueen kattaminen ei toistaiseksi ole mahdollista millään yksittäisellä laitteella. Jos hiukkaskoon sijaan tarkastellaan massoja, kuten esimerkiksi aerosolimassaspektrometristen menetelmien tapauksessa tehdään, on suhde pienen ja suuren hiukkasen välillä jo luokkaa $1{:}10^{18}$! Kokotekijöiden lisäksi hiukkasten muutkin ominaisuudet vaihtelevat voimakkaasti. Esimerkiksi muoto voi vaihdella pallonmuotoisesta nestepisarasta putkenmuotoisiin asbestikuituihin ja hyvin epäsäännöllisen muotoisiin, monimutkaisiin agglomeraattiketjuihin. Samoin hiukkasten optiset ominaisuudet, sähkövaraus sekä kemiallinen koostumus vaihtelevat suuresti (Hinds, 1999). Tämä valtava monimuotoisuus mutkistaa erityisesti ilmakehän hiukkasten kattavaa kokeellista mittaamista.

Monet aerosolien vaikutuksista esimerkiksi ilmastoon, näkyvyyteen ja terveyteen liittyen ovat hiukkaskoon lisäksi riippuvaisia niiden muistakin ominaisuuksista. Esimerkiksi hiukkasten ilmastonäkökulmasta oleelliset ominaisuudet, kuten optiset ominaisuudet ja hygroskooppisuus sekä toisaalta niiden terveysvaikutukset ihmiselimistöön joutuessaan, riippuvat voimakkaasti hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta (Tang, 1996; Harrison ja Yin, 2000). Toisin kuin aerosolihiukkasten kokojakauma, kemiallinen koostumus on perinteisesti ollut vaikeasti määritettävissä. Kemistien tarkoitukseen yleisesti käyttämien massaspektrometristen menetelmien soveltaminen aerosolifysiikkaan on ollut ongelmallista pienhiukkasten erittäin vähäisen massan vuoksi; ilman sisältämien hiukkasten massa on tyypillisesti vain noin sadastuhannesosa koko ilmamäärän massasta, jolloin hiukkasten tuottama signaali massaspektrometrissä hukkuu helposti ilmasignaalin alle. Lisäksi aerosolimittaukset halutaan usein aerosolin huonon säilytettävyyden vuoksi suorittaa reaaliaikaisina *in-situ*, jolloin jatkuva näytteenotto luo omat erityisvaatimuksensa massaspektrometrisille menetelmille mm. tyhjiötekniikan osalta. Viimeisen 10-15 vuoden aikana on aerosolimassa-spektrometrian laitekehityksessä kuitenkin otettu merkittäviä edistysaskeleita (mm. Jayne *et al*., 2000; Jimenez *et al*., 2003; DeCarlo *et al*., 2006), jotka ovat mahdollistaneet lupaavien massaspektrometristen menetelmien käyttämisen ilmakehän pienhiukkasten tutkimukseen, tarjoten samalla hyvin käyttökelpoisia ja kaivattuja työkaluja aerosolifysiikan tutkimukseen.

Tässä työssä esitellään lyhyesti massaspektrometrian keskeistä perusteoriaa, mutta työn pääpaino on mittaustekniikassa ja mittaustulosten käsittelyssä. Tutkielman loppuosassa esitellään myös aerosolimassaspektrometrilla saatuja mittaustuloksia Helsingin yliopiston Hyytiälän metsäntutkimusasemalta.

2. Teoria

2.1 Lentoaikamassaspektrometrian perusteista

Massaspektrometria menetelmänä on tunnettu jo 1900-luvun vaihteesta lähtien, ja sillä on ollut käytännön sovelluksia erityisesti kemian tutkimuksen puolella jo useita kymmeniä vuosia. Menetelmä perustuu erimassaisten ionien erilaiseen käyttäytymiseen tunnetussa sähkömagneettisessa kentässä riippuen niiden massan (*m*) ja sähkövarauksen (*q*) suhteesta (*m/q*), josta usein käytetään myös merkintää ’m/z’. Massaspektrometriset menetelmät käsittävät useita erityyppisiä sovelluksia ionien m/z suhteen määrittämiseksi. Yleisiä menetelmätyyppejä ovat mm. sektori-, kvadrupoli-, ioniloukku-, Fourier-muunnos ionisyklotroniresonanssi- (FT-ICR, *fourier transform ion cyclotron resonance*) ja lentoaikamassaspektrometria, joista tässä työssä käsitellään viimeksi mainittua.

Lentoaikamassaspektrometrit ovat monilta analyyttisilta ominaisuuksiltaan selvästi heikompia kuin esimerkiksi korkeatasoisissa laboratorioissa käytettävä FT-ICR, mutta niillä puolestaan on useita siirrettävyyteen, helppokäyttöisyyteen ja kustannustehokkuuteen liittyviä etuja, joiden vuoksi ne sopivat erinomaisesti aerosolifysikaalisiin ja -kemiallisiin kenttämittauksiin.

Lentoaikamassaspektrometriassa ionien massan ja varauksen suhde määritetään nimensä mukaisesti ionien lentoajasta kahden pisteen välillä. Ionit kiihdytetään sähkökentässä, jolloin ne saavat tunnetun määrän liike-energiaa. Oletettaessa ionien olevan alkutilanteessa levossa niiden potentiaalienergia sähkökentässä ($E_{p,e}$,) saadaan kaavasta

$$E_{p,e} = q * U, \tag{2.1}$$

missä q on ionin sähkövaraus ja U sähkökentän jännite. Jos oletetaan, ettei ioneihin vaikuta muita merkittäviä voimia, mikä toteutuu käytännössä vain lähes tyhjiöolosuhteissa, lähtevät ionit liikkumaan sähkökentässä kiihtyvällä nopeudella. Niiden radan määräävät siten paitsi sähkökentän voimakkuus sekä geometria, myös varauksen suuruus ja merkki.. Lähestyessään sähkökentän reunaa ionien potentiaalienergia lähestyy nollaa, ja on muuttunut liike-energiaksi (E_k):

$$E_k = \frac{1}{2} m * v^2, \tag{2.2}$$

missä m on ionin massa ja v nopeus. Oletettaessa, että hiukkasten potentiaalienergia sähkökentässä ($E_{p,e}$) on kokonaisuudessaan muuttunut liike-energiaksi, ts. $E_{p,e} = E_k$, huomataan, että ionit saavuttavat sähkökentän jälkeen nopeuden (v), joka riippuu sähkökentän voimakkuuden lisäksi ainoastaan niiden massasta ja varauksesta:

$$v = \sqrt{\frac{2*q*U}{m}}. \tag{2.3}$$

Tietoa nopeudesta voidaan käyttää hyödyksi ohjaamalla kiihdytetyt ionit lentoradalle, jonka pituus (l) tunnetaan. Jos tällöin ioneihin ei vaikuta ulkoisia voimia, ne jatkavat liikettään radalla tasaisella nopeudella. Ionien matkaan käyttämä aika (t) saadaan jakamalla lentoradan pituus hiukkasten nopeudella. Tällöin ionien lentoaika voidaan kirjoittaa muodossa

$$t = \sqrt{\frac{l}{2*U}} * \sqrt{\frac{m}{q}}, \tag{2.4}$$

mistä havaitaan lentoajan riippuvan lentoradan pituuden ja sähkökentän voimakkuuden määräämästä vakiotekijästä sekä toisaalta halutun *m/q*-suhteen neliöjuuresta. Havainto muodostaa oleellisen

perustan lentoaikamassaspektrometrialle. Vaikka kuvattu tilanne on ideaalinen ja käytännössä mm. erilaiset geometriset tekijät ja ionien vuorovaikutukset toistensa sekä ympäröivien kaasumolekyylien kanssa mutkistavat tilannetta, ei perusajatus oleellisesti muutu. Aiheeseen palataan mm. kappaleessa 4.2.1, käsiteltäessä massakalibrointeja.

2.2 Peruskäsitteistöä ja huomiota käytetyistä yksiköistä

Tiettyihin erikoistuneisiin tieteenhaaroihin voi liittyä vaihteleva määrä ammattisanastoa, ja niihin liittyvässä tutkimuksessa voidaan käyttää yksiköitä, jotka eivät aina ole fysiikan yleisten standardien kuten SI-järjestelmän mukaisia. Massaspektrometria ei ole tässä suhteessa poikkeus, ja aihetta käsiteltäessä onkin syytä tuntea joukko yksiköitä ja peruskäsitteitä, joita käytetään esimerkiksi vertailtaessa erilaisia massaspektrometrisia menetelmiä.

Massaspektrometriassa käytetään usein atomimassayksiköstä lyhennettä a.m.u. (*atomic mass unit*), jota vastaava yksikkö on Dalton (Da). Samoin massan ja varauksen suhteesta puhuttaessa massaspektrometriassa käytetään usein merkintää m/z (myös m/q, tai m/Q), eli yhden atomimassayksikön ja yhden elektronin alkeisvarauksen suhdetta (Da/e), jota vastaa yksikkö Thomson (Th).

Keskeisimpiä tässäkin työssä usein tarvittavia massaspektrometrian käsitteitä ovat *erotuskyky* (*resolution* tai *resolving power*), *havaitsemisraja* (*detection limit* tai *limit of detection*, LOD), *massatarkkuus* (*mass accuracy*) sekä *hyötyjakso* (*duty cycle*).

Erotuskyky, joka kuvaa massaspektrometrin kykyä erottaa lähekkäin sijaitsevia spektripiikkejä, on määritelty tarkasteltavan piikin sijaintina Thomsoneina jaettuna kyseisen piikin puoliarvoleveydellä (*full width at half maximum*, FWHM).

Havaitsemisraja kuvaa massaspektrometriassa instrumentin ja/tai analyysimenetelmän herkkyyttä (*sensitivity*) tietyn yhdisteen tai yhdisteryhmän havaitsemisessa. Raja määritellään alhaisimpana pitoisuutena, jolla yhdisteen olemassaolo näytteessä kyetään erottamaan tilanteesta, jossa yhdistettä ei ole, käyttäen tulosten tilastollista analyysiä ja erikseen valittavaa luottamusväliä.

Massatarkkuudesta puhuttaessa tarkoitetaan spektripiikin havaitun ja todellisen paikan välistä eroa jaettuna suhteessa piikin sijaintiin, ts. $\Delta m/m$. Massan yksiköinä käytetään tällöin yleensä Daltoneita, ja massatarkkuus voidaan ilmoittaa esimerkiksi yksiköissä ppth (tuhannesosia), ppm (miljoonasosia) tai ppb (miljardisosia). Suhde kuvaa laitteen kykyä sijoittaa havaitut spektripiikit oikein massa-akselilla. Kuten määritelmästä käy ilmi, tavoitteena on aina mahdollisimman pieni massatarkkuuden arvo, joka ilmaisee hyvää mittaustarkkuutta. Hyötyjakso taas on suure, jota käytetään jatkuvatoimintaisen mittauksen tehokkuutta arvioitaessa. Arvo ilmoittaa yleensä kuinka suuren osuuden mittausajasta laite kykenee käyttämään hyödyksi. Hyötyjakson erotus 100 %:sta ilmoittaa kuinka suuren osan ajalta näyte menetetään esimerkiksi odoteltaessa edellisen hiukkas- tai ionipulssin liikkuvan lentoaikakammiossa ennen seuraavan läpi päästämistä. Hyötyjaksolla voidaan myös kuvata kuinka suuren osan yhden kokonaisen mittauksen käsittävästä syklistä tietty osa-alue vaatii.

2.3 Massaspektrometristen menetelmien käyttö aerosolitutkimuksessa

Lentoaikamassaspektrometrian soveltaminen aerosolitutkimukseen ei ole ollut ongelmatonta ja käytännössä se onkin mahdollistunut ja yleistynyt vasta noin viimeisen kymmenen vuoden aikana. Yksi suurista haasteista on aerosolihiukkasten lähes olemattoman pieni massa ympäröivän kantokaasun massaan verrattuna. Normaaleissa merenpinnan tason ilmakehäolosuhteissa ympäröivä ilma on massaltaan kuutiometriä kohden n. 1,29 kg. Tyypillisesti ilmakehän aerosolihiukkasten massakonsentraatiot puolestaan vaihtelevat välillä n. 0,4 (Antarktis) - 500 µg (Peking) kuutiometriä kohden (Park *et al*., 2004; Wehner *et al*., 2004), jolloin hiukkasten massan suhde kantokaasuna toimivan ilman massaan vaihtelee välillä $10^{-7}…10^{-11}$. Tilanne muodostaa hankalan lähtökohdan massaspektrometrian kannalta, sillä mitattaessa aerosolin koostumusta hiukkasia ja kantokaasua erottelematta hiukkassignaali erityisesti pienillä massa-varaussuhteilla hukkuu mitattavassa massaspektrissä helposti valtavan paljon suuremman ilmasignaalin alle spektripiikkien leviämisen vuoksi. Käytännössä aerosolimassaspektrometrilla on siis tarpeen joko 1) olla erittäin hyvä erotuskyky, jolloin suurten ilmapiikkien leveneminen on vähäisempää, 2) poistaa näytteistä suurin osa ilmamolekyyleistä, tai 3) kerätä riittävän paljon aerosolihiukkasnäytettä yhtä mittausta varten. Yleensä aerosolimittauksissa käytetään näiden teknisten ratkaisujen erilaisia yhdistelmiä.

Edellä mainituilla ratkaisuilla on kaikilla etunsa, mutta myös ongelmansa. Massaspektrometrin hyvä erotuskyky esimerkiksi vaatii tyypillisesti geometrialtaan monimutkaisen tai kooltaan ja hankintakustannuksiltaan suuren laitteiston, jonka käyttäminen ilmakehän aerosolien tutkimukseen olennaisena osana liittyvissä kenttämittauksissa on vaativaa. Silti erityisesti lentoaika-massaspektrometrien viime vuosien kehitys on mahdollistanut riittävän hyvän erotuskyvyn myös pienemmillä, kenttäkelpoisilla laitteilla (esim. Slusher *et al*., 2004; DeCarlo *et al*., 2006).

Kantokaasuna toimivan ilman poistaminen ennen aerosolinäytteen viemistä massaspektrometrille on usein välttämätöntä jo massaspektrometrin tyhjiöolosuhteita vaativan toimintaperiaatteen kannalta, mutta samalla sillä voidaan oikein toteutettuna saada hiukkassignaali paremmin esille spektrin ilmapiikkien alta. Ongelmana prosessissa on hiukkasten menetys ilmamolekyylien ohella. Erityisesti hyvin pienet hiukkaset seuraavat hyvin tarkoin kantokaasun virtauksen virtaviivoja, jolloin pelkkien ilmamolekyylien poistaminen näytteestä on haastavaa. Käytännössä tällöin menetetään myös väistämättä osa pienimmistä hiukkasista.

Lisäksi kantokaasun poiston seurauksena näytteen paine ja lämpötila alenevat merkittävästi. Tällöin, sen lisäksi että aerosolin kaasufaasin yhdisteiden saturaatiohöyrynpaine muuttuu lämpötilan mukana, myös esimerkiksi veden kondensaatio- ja evaporaatiokertoimet muuttuvat (Marek ja Straub, 2001). Seurauksena kuvaan astuvat aerosolihiukkasten kokoa ja koostumusta muokkaavat dynaamiset prosessit, kuten kondensaatio ja evaporaatio, eli vesimolekyylien tiivistyminen hiukkasten pinnoille tai haihtuminen niiltä. Mm. tämän vuoksi AMS-mittausten perusteella on haastavaa määritellä kuinka suuri osa hiukkasissa havaittavasta vedestä oli tiivistyneenä ennen näytteen viemistä tyhjiöön. Hiukkasten muuttuminen esimerkiksi nestemäisistä kiinteiksi puolestaan vaikuttaisi niiden höyrystymis- ja ionisaatiotodennäköisyyteen, sekä todennäköisyyteen kimmota törmätessään kiinteään pintaan. Edellä kuvattujen ilmiöiden vaikutusta aerosolimassaspektrometriassa ei tunneta tarkasti, mutta niiden voidaan olettaa jossain määrin vaikuttavan havaittavaan massaspektriin ja hiukkasten keräystehokkuuteen.

Aerosolihiukkasten keräämiseen liittyviä suurimpia haasteita puolestaan ovat aerosolin huono säilytettävyys ja alttius muuttua erilaisten aerosolidynaamisten prosessien seurauksena (Spurny, 1990). Ongelmaan vastaamiseksi on kehitetty erilaisia säilytysratkaisuita, joista mainittakoon esimerkkinä varattujen hiukkasten keräys sähkömagneettisella kentällä aikaansaatavaan ns. ioniloukkuun.

Säilytysmenetelmät tuovat silti mukanaan omat ongelmansa. Ioniloukuille näitä ovat tyypillisesti sähköisesti neutraalien hiukkasten menetys sekä ionien häviöt niiden keskinäisten vuorovaikutusten vuoksi. Erilaiset filtteri- tai nestepintakeräykset taas kärsivät kerätyn aerosolin muuttumisesta ennen analyysiä haihtumis- ja tiivistymisprosessien sekä kemiallisten reaktioiden kautta. Useissa aerosoli-massaspektrometrisissa menetelmissä aerosolin säilytysaika pyritäänkin minimoimaan, mikäli suinkin muita edellä mainittuja ratkaisuja käyttämällä saavutetaan riittävä herkkyys hiukkassignaalin havainnointiin reaaliaikaisesti tai riittävän hyvällä aikaresoluutiolla.

Hyvin pieneen säilytysaikaan tai jatkuvaan mittaukseen liittyvä merkittävä ongelma on aerosolihiukkasten mukana laitteistoon tuleva kantokaasu, joka heikentää merkittävästi massaspektrometrien toimintaan tarvittavaa tyhjiötä. Jatkuvasti mittaavissa aerosolimassaspektrometreissä näytteen mukana kerättävä kantokaasu on poistettava laitteen sisältä vähintään yhtä nopeasti kuin sitä imetään, jotta tyhjiö ei heikkene ja massaspektrometrin toimintaedellytykset täyttyvät. Tyhjiötekniikka ja pumput ovatkin erittäin olennainen osa erityisesti jatkuvasti mittaavia aerosolimassaspektrometreja.

3. Laitteisto

3.1 Aerosolimassaspektrometri (AMS)

Yksi laajalti käytetty aerosolimassaspektrometrinen laitteistosovellus on kaupallinen aerosolimassaspektrometri (*Aerosol Mass Spectrometer*, AMS), jota valmistaa yhdysvaltalainen Aerodyne Research Inc. ja jonka eri versioita on nykyisin käytössä kymmeniä kappaleita tutkimusryhmillä eri puolilla maailmaa. AMS:lla voidaan suoraan ja kvantitatiivisesti määrittää aerosolin kemiallinen koostumus tarkasti ja erittäin hyvällä aikaresoluutiolla, minkä vuoksi laite puolustaa hyvin paikkaansa aerosoli-instrumenttien kirjavassa joukossa.

Perinteisesti aerosolikemialliset mittaukset ovat painottuneet filtterikeräyksiin, joissa näyte analysoidaan vasta paljon hiukkasten keräyksen jälkeen (Spurny, 1999, s. 3-19). Reaaliaikaisesti aerosolin kemiallisia ominaisuuksia on ennen aerosolimassaspektrometreja mitattu lähinnä epäsuorilla menetelmillä, joilla saadaan tietoa esimerkiksi aerosolin hygroskooppisuudesta, haihtuvuudesta tai optisista ominaisuuksista. Mittauksista voidaan yrittää päätellä taustalla vaikuttavaa kemiallista koostumusta, mutta tieto on suoraan mittaukseen verrattuna epävarmempaa ja luonteeltaan kvalitatiivisempaa. Epäsuorilla menetelmillä on silti jatkossakin oma roolinsa kemiallisen koostumuksen ja edellä mainittujen johdannaisominaisuuksien yhdistämisessä. Nykyisin AMS:n lisäksi myös muutamat muut aerosolimittalaitteet (mm. MARGA, ten Brink *et al.*, 2007 sekä PILS, Weber *et al*., 2001; Orsini *et al*., 2003) kykenevät lähes reaaliaikaisiin aerosolikemiallisiin mittauksiin nestepintakeräystä ja näytteen nopeahkoa analyysiä hyväksikäyttäen.

AMS:n selkeä vahvuus on sen kyky havaita lähes kaikki 600 celsiusasteessa haihtumaton aerosolimassa kattamallaan n. 40-600 nm kokoalueella. Erityinen etu moniin muihin aerosolimittalaitteisiin on, ettei hiukkasten havaitseminen edellytä niiden olevan sähköisesti varattuja. Tällöin tieto kerätyn aerosolin varausjakaumasta ei ole tarpeen kokonaismassapitoisuuksien määrittämiseksi. Hiukkasten lentoaikakammion (*particle time-of-flight chamber*, PToF) sisältävät AMS:n versiot soveltuvat myös aerosolin kokojakauman mittaamiseen, jolloin saadaan lisäksi tietoa hiukkaskokoriippuvaisesta aerosolikemiasta.

Aerosolihiukkasten laajan koon ja ominaisuuksien skaalan vuoksi mikään yksittäinen laite, AMS mukaan luettuna, ei toistaiseksi kykene mittaamaan kaikkien ilman pienhiukkasten kemiallista koostumusta. AMS:n tapauksessa tavoittamattomiin jäävät mm. hiukkasnukleaatiotutkimuksen kannalta olleelliset alle 40 nm hiukkaset, joissain ympäristöissä merkittävän osan aerosolimassasta sisältävät hyvin suuret (> 1 µm) hiukkaset, sekä muutamat yhdisteet, joilla on hyvin korkea kiehumispiste, kuten erilaiset suolat, musta hiili ja ilman aerosolihiukkasten mahdollisesti sisältämät orgaaniset polymeerit. Tulevaisuudessa myös AMS:n mittausaluetta pyritään laajentamaan linssisysteemiä ja ionisaatiomenetelmiä edelleen kehittämällä. Nk. SP2-AMS-variantti (*Single Particle Soot Photometer*, Stephens *et al.*, 2003) kykenee jo nyt mittaamaan mustaa hiiltä laserionisaatiomenetelmää käyttäen. Tämän sinänsä kaikkiin aerosolimittalaitteisiin pätevän valikoituvuuden lisäksi on myös olemassa joitakin AMS:ille tyypillisiä haasteita, jotka joudutaan jossain määrin hyväksymään vaihtokauppana laitteen hyvistä ominaisuuksista. Esimerkiksi hyvin laajan hiukkasten kemiallisen koostumuksen skaalan mittauskyvystä maksettava hinta on AMS:issa käytettävän lämpöenergialla tapahtuvan höyrystämisprosessin ja elektroni-ionisaation aiheuttama molekyylien pilkkoutuminen (*fragmentation*), jossa menetetään osa informaatiosta alkuperäisestä molekyylirakenteesta. Data-analyysin keinoin monet havaituista alkuperäisten molekyylien palasista voidaan kuitenkin yhdistää vähintään tiettyyn kemiallisten yhdisteiden alaluokkaan, kuten orgaaniset yhdisteet, sulfaatit, nitraatit, ammoniumyhdisteet tai kloridit. Pilkkoutumisesta ja data-analyysista lisää

tämän työn kappaleissa 3.2.3 ja 4.3. Näistä rajoitteista huolimatta AMS:n mittaama hiukkasskaala niin kokoalueeltaan kuin kemialliselta koostumukseltaan on aerosoli-instrumentiksi huomattavan laaja. Yhdistämällä AMS-mittauksiin muita, täydentäviä mittauksia, saadaankin varsin hyvä kokonaiskuva aerosolihiukkasten kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista.

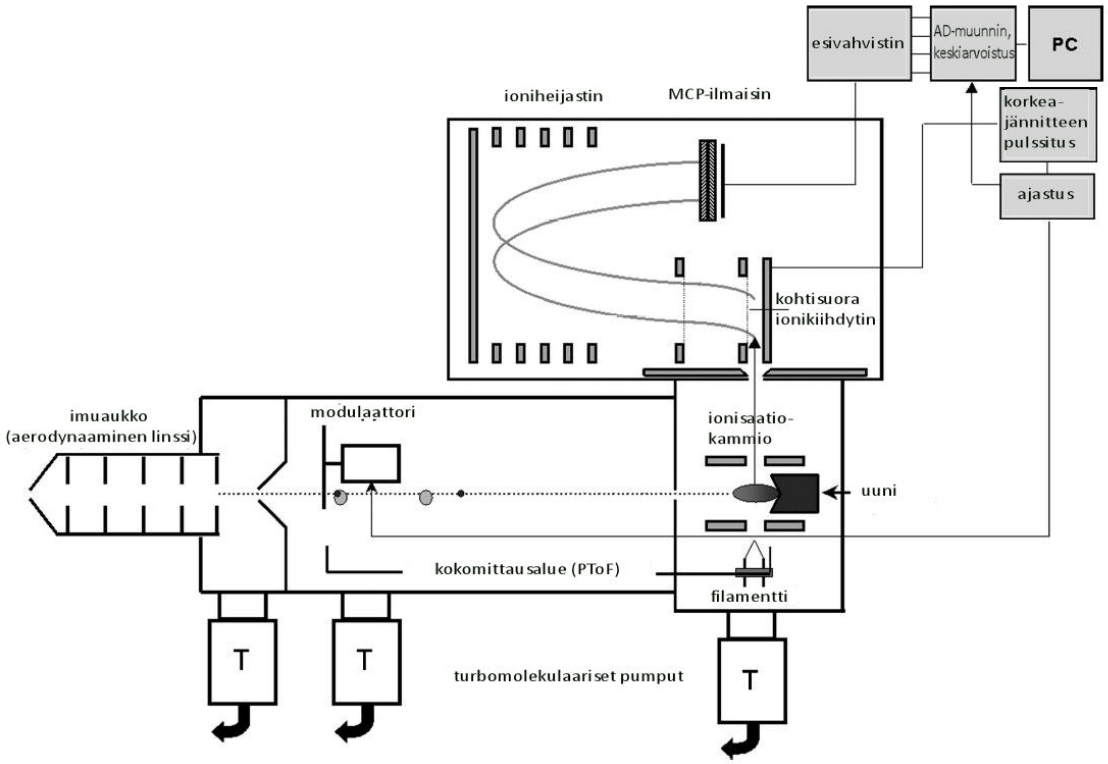
Aerodynen aerosolimassaspektrometrien ensimmäiset versiot perustuivat kvadrupolimassa-spektrometriaan, jossa saadaan näyteioneista erotettua haluttu m/z-suhde käyttämällä dynaamista sähkömagneettista kenttää (ks. esim de Hoffmann ja Strobaant, 2002, s.65). Menetelmä on käyttökelpoinen haluttaessa havainnoida vain pientä, ennalta tunnettua joukkoa ioneja tietyillä m/z-arvoilla, mutta laajan m/z-avaruuden läpikäyminen on hyvin aikaa vievää. Koska aerosolitutkimuksessa harvoin on tarkkaa ennakkotietoa ionien massoista, ja muutokset aerosolin koostumuksessa voivat olla hyvinkin nopeita, on kvadrupolimassaspektrometri uusissa AMS-sovelluksissa usein korvattu lentoaikamassaspektrometrilla (ToF-MS). ToF-MS:n etu on tässä suhteessa ennen kaikkea kyky mitata samanaikaisesti hyvin laajaa m/z-aluetta, jolloin satojen tai tuhansien atomimassayksiköiden alueen mittaamiseen kuluva aika supistuu murto-osaan kvadrupolimenetelmään verrattuna.

AMS on toiminnaltaan verrattain monimutkainen instrumentti, joka sisältää useita vaihtelevia tehtäviä toimittavia komponentteja. Laitteesta on olemassa useita eri variaatioita ja kehitysversioita, jotka eroavat lähinnä lentoaikakammion pituuden ja massa-analysaattorin osalta (Canagaratna *et al*., 2007), mutta joissain malleissa käytetään myös vaihtoehtoisia ionisaatiomenetelmiä (esim. Schwarz *et al*., 2010). Seuraavassa lisää tässä työssä käytetyn AMS:n version kokoonpanosta ja ominaisuuksista.

3.2 Kompakti lentoaika-aerosolimassaspektrometri (C-ToF AMS)

Alun perin vuonna 2005 esitelty (Drewnick *et al*., 2005) C-ToF (*Compact Time-of-Flight*) -tyyppinen AMS on ensimmäinen lentoaikamassaspektrometriaa hyödyntävä AMS-versio, jolla aikaisempiin kvadrupoliversioiden verrattuna saavutetaan parempi aikaresoluutio, erotuskyky, sekä alemmat havaitsemisrajat (DeCarlo *et al*., 2006). C-ToF AMS:n jälkeen lentoaikaan perustuvista AMS:sta on kehitetty myös korkean erotuskyvyn (*High Resolution*, HR) ToF-AMS, jonka rakenne ja toimintaperiaate kuitenkin ovat kooltaan suurempaa ja geometrialtaan hieman poikkeavaa ionien lentoaikakammiota lukuun ottamatta C-ToF AMS:ia vastaavia (DeCarlo *et al*., 2006). Tässä työssä AMS:iin jatkossa viitattaessa tarkoitetaan nimenomaan C-ToF-versiota, ellei erikseen muuta mainita.

Laitteisto itsessään koostuu useista osakokonaisuuksista, joista kukin vastaa tietystä aerosolinäytteen käsittelyvaiheesta (kuva 3.1). AMS:n näytelinjan alkupäässä sijaitsevalta imuaukolta (*inlet*) näyte johdetaan sisälle laitteeseen ja aerodynaamiselle linssille, joka keskittää näyteaerosolin hiukkaset mahdollisimman ohueksi hiukkassuihkuksi (*beam*). Suihku ohjataan edelleen hiukkasten lentoaikakammioon (*Particle Time-of-Flight*, P-ToF), jota ei tule sekoittaa varsinaisen massaspektrometriosan ionien lentoaikakammioon (*Ion Time-of-Flight*, iToF). Lentoaikakammiossa suoritetaan tarvittaessa hiukkasten kokoluokittelu. Varsinaista massaspektrometriaa varten näyte on höyrystettävä ja ionisoitava, mikä on AMS:ssa oletusarvoisesti toteutettu lämpöhöyrystyksellä (*thermal vaporization*), sekä elektroni-ionisaatiolla (*electron ionization*, EI). Laitteen viimeisessä osassa, jo aiemminkin mainitussa iToF-kammiossa tuotetut ionit luokitellaan niiden lentoajan perusteella. Tämän lisäksi instrumenttiin kuuluu tyhjiöpumppujärjestelmä, jolla luodaan massaspektrometrian edellyttämät tyhjiöolosuhteet ja samalla poistetaan näytteestä mahdollisimman paljon kantokaasua hiukkassignaaliin vaikuttamatta. Luonnollisesti AMS:ssa tarvitaan myös luku- ja laskentaelektroniikkaa, jolla ionien tuottama signaali luetaan, keskiarvoistetaan ja esikäsitellään.



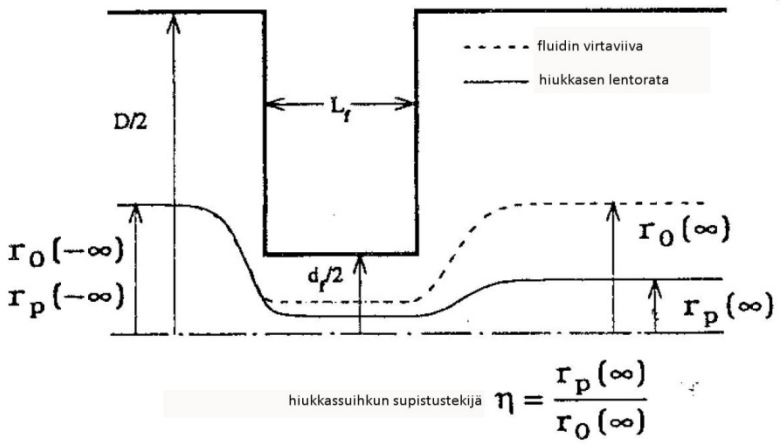
Kuva 3.1. C-ToF AMS:n kaaviokuva (Drewnick *et al*., 2005, muokattu). AMS koostuu imuaukosta ja aerodynaamisesta linssistä, PToF-kammiosta, höyrystys- ja ionisaatiokammiosta sekä ionien lentoaikakammiosta. Lisäksi laitteistoon kuuluu tyhjiöpumppulaitteisto sekä ajoitus- ja signaalinkäsittelyelektroniikkaa.

3.2.1 Imuaukko ja aerodynaaminen linssi

Kulkiessaan AMS:n imuaukolta näytelinjaa pitkin alavirtaan, kohden laitteen sisempiä osia, näyteaerosolivirtaus kohtaa ensimmäisenä 100 µm läpimittaisen kriittisen aukon, joka määrää sisään tulevan aerosolin tilavuusvirtauksen. Kriittisen aukon jälkeen aerosoli johdetaan aerodynaamisen linssisysteemin läpi, jolloin muodostuu keskitetty hiukkassuihku. Linssien läpi kulkiessaan näytteen paine alenee samalla edelleen. Lopuksi aikaansaatu kapea hiukkassuihku johdetaan suuttimen (*nozzle*) läpi lentoaikakammioon, jossa vallitseva tyhjiö on jälleen edellisiä alhaisempi ($1{,}3 \cdot 10^{-5}$ mbar). Viimeisessä vaiheessa, näyteaerosolin laajetessa suuttimen läpi, erimassaiset aerosolihiukkaset saavuttavat erilaisen loppunopeuden, mitä käytetään myöhemmin hyväksi hiukkasten koon määrittelyssä (ks. kappale 3.2.2).

Aerodynaamisen linssijärjestelmän toiminta perustuu ilmiöön, jossa aerosolihiukkaset eivät ilmamolekyylejä suuremman liikemäärän vuoksi täysin seuraa kantokaasun virtaviivoja, kun kaasu ei liiku suoraviivaisesti. Tällöin johtamalla aerosoli suljetulla näytelinjalla pienen aukon läpi, hiukkaset koostaan, muodostaan ja kantokaasun ominaisuuksista riippuen joko törmäävät aukon reunukseen (impaktio) tai keskittyvät lähemmäs virtauksen keskiakselia. Ilmiötä on käytetty hiukkassuihkun tuottoon jo lähes 50 vuotta sitten (Murphy ja Sears, 1964), ja aikaansaatavan suihkun ominaisuuksia on sittemmin saatu parannettua huomattavasti. AMS:ssa käytettävä linssijärjestelmä, joka tuottaa riittävän hyvin kohdistetun ja hitaasti levenevän suihkun, mutta silti päästää läpi halutun kokoluokan hiukkaset, kehitettiin vuonna 1995 (Liu *et al*., 1995a ja 1995b), ja sitä on myöhemmin parannettu teoreettisten mallinnustulosten pohjalta (Zhang *et al*., 2002 ja 2004).

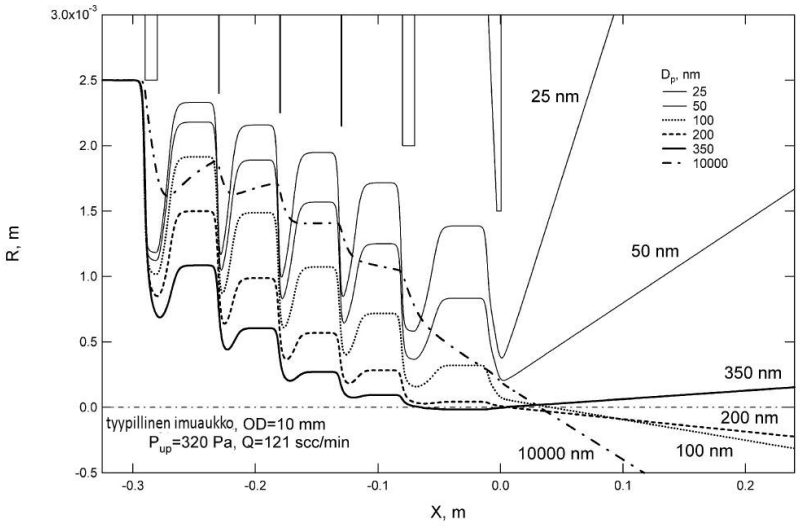
AMS:n imuaukon jälkeisen kriittisen aukon avulla näytevirtaus pidetään vakiona, noin 1,4 cm^3/s suuruisena, joskin virtaus voi vaihdella hieman ilmanpaineen, AMS:n tyhjiöpaineen ja esimerkiksi aukon reunoille kertyvän lian vaikutuksesta. Kriittisen aukon sisäpuolella paine on laskenut normaalista ulkoilmanpaineesta (~1013 mbar) noin 2 millibaariin (Liu *et al*., 1995a), ja laskee linssin läpi edettäessä alle 1 millibaarin. Paine-eroa pidetään yllä poistamalla sisään virtaavaa kaasua jatkuvasti linssisysteemin jälkeen sijaitsevalla turbopumpulla. Aerodynaaminen linssi koostuu useammasta, halkaisijaltaan kapenevasta aukosta, joista kukin keskittää aerosolihiukkaset hieman lähemmäksi linssin keskiakselia (kuva 3.2).



Kuva 3.2. Havainnollistava kuva yksittäisen sylinterinmuotoisen aerodynaamisen linssin toiminnasta (Liu *et al*., 1995a, muokattu). Kuvassa samasta pisteestä lähtevien aerosolihiukkasen lentorata sekä kantokaasun virtaviiva.

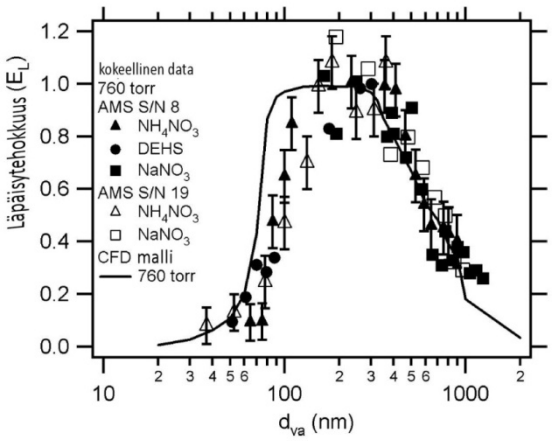
Mikäli hiukkanen ei impaktoidu linssin reunaan, sen rata poikkeaa ilmamolekyylejä suuremman liikemäärän vaikutuksesta kantokaasun virtaviivasta, ja hiukkanen tulee keskitetyksi lähemmäs linssin keskiakselia. Hiukkasvirran keskittymistä (*Particle stream concentration,* kuva 3.2) voidaan mitata hiukkasen keskiakselista mitattavien etäisyyksien suhteena ennen ja jälkeen linssin.

Käytettäessä peräkkäin useita linssejä saadaan aikaiseksi erittäin hyvä hiukkasuihkun kohdistus keskiakselille (kuva 3.3). Esimerkiksi 2,4 mm kohdealueen saavuttamiseksi 24 senttimetriä linssin jälkeen hiukkassuihku saa hajaantua matkalla enintään 0,005 radiaania (Zhang *et al*., 2002).



Kuva 3.3. Mallinnuskuva linssisysteemin toiminnasta erikokoisilla hiukkasille (Zhang et al., 2004, muokattu).

Linssien keskitystehokkuus riippuu kuitenkin voimakkaasti hiukkasen koosta, ja tarkemman keskityksen sivutuotteena osa hiukkasista väistämättä diffundoituu tai impaktoituu linssijärjestelmän seinille. AMS:n imuaukkosysteemin läpäisytehokkuutta (*transmission efficiency*) tarkasteltaessa määritellään yleensä läpi pääseviksi hiukkasiksi ainoastaan ne, jotka päätyvät linssin jälkeen ionisaatioalueelle. Erityisesti pienet hiukkaset erkanevat hiukkassuihkusta pian linssin jälkeen, jolloin niiden läpäisytehokkuus on AMS:lla pieni (kuva 3.4). AMS:n imuaukkosysteemin läpäisevyyttä hiukkaskoon funktiona on tutkittu sekä teoreettisesti että kokeellisesti (kuva 3.4., Liu *et al*., 2007), ja määrittelytavasta hieman riippuen läpäisyalueeksi ilmoitetaan tyypillisesti 40 nm – 600 µm. On siksi huomattava että AMS:lla saadut tulokset eivät vertaudu suoraan ns. PM1-aerosoli-instrumentteihin, joiden määritellään havaitsevan kaikki halkaisijaltaan alle 1 µm hiukkaset, sillä AMS:n leikkausraja on tätä matala



Kuva 3.4. AMS:n läpäisytehokkuus (*transmission efficiency*) hiukkasten tyhjiö-aerodynaamisen halkaisijan (dva, ks. DeCarlo *et al*., 2004) funktiona laskennallisen nestevirtausmallin (CFD, computational fluid dynamics model) ja kahden AMS:n kokeellisten tulosten perusteella. Kokeellisissa mittauksissa käytettiin ammoniumnitraatin (NH_4NO_3) ja natriumnitraatin ($NaNO_3$) lisäksi dietyylihexyylisebakaattihiukkasia (DEHS). (Liu *et al*., 2007, muokattu).

3.2.2 Hiukkasten lentoaikakammio (PToF)

Edellä käsitellyn linssisysteemin jälkeen hiukkassuihku johdetaan hiukkasten lentoaikakammioon (PToF, *particle time-of-flight chamber*) väliseinästä ulkonevan kartion päässä olevan aukon (*skimmer*) läpi, jolloin suihkusta erkaantuneet ilmamolekyylit poistetaan toisella turbopumpulla. Paine PToF-kammiossa on noin $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar (10^{-5} torr, Jayne *et al*., 2000), verrattuna linssisysteemin loppupään n. 1,3 millibaariin (1 torr). Hiukkassuihkun muodostava aerosoli siis kokee voimakkaan paineenpudotuksen siirtyessään linssistä PToF-kammioon, mikä aiheuttaa voimakkaan aerosolin laajenemisen ja siten kiihtyvyyden näytteen kaasumolekyyleille ja hiukkasille. Hiukkasten ja molekyylien kiihdytyksessä saama loppunopeus riippuu voimakkaasti niiden massasta: suuret hiukkaset saavuttavat huomattavasti alhaisemman nopeuden kuin pienet hiukkaset tai kaasumolekyylit. Esimerkiksi 100 nm hiukkaselle linssin toiminnan mallintamisessa käytettävä virtausmalli antaa loppunopeudeksi linssin jälkeen n. 216 m/s (Jayne *et al*., 2000), jolloin hiukkasen viipymäaika lentoaikakammiossa on muutamia millisekunteja.

Jos hiukkaskoko pyritään selvittämään niiden lentoajan perusteella, on valittava tarkastelun kohteeksi lentorata, jonka pituus tunnetaan, sekä tiedettävä milloin hiukkanen on lentoradan alku- ja milloin loppupisteessä. AMS:ssa rata on valittu lentoaikakammiolta hiukkasten havaintokammioon (*detection*

chamber). Hiukkasen, jolle kokoluokitus halutaan tehdä, katsotaan olevan radan alkupisteessä ohittaessaan modulaattorin (*chopper*) ja loppupisteessä, kun hiukkaset havaitaan massaspektrometrillä. Massaspektrometrihavainnon käyttö loppupisteenä on mahdollista, koska hiukkasen höyrystymiseen, ionisaatioon ja massaspektrometrihavaintoon kuluva aika, noin 50 µs, on suuruusluokaltaan lentoaikaa (n. 3 ms) huomattavasti pienempi (Drewnick *et al.*, 2005). Välimatkaa katkojalta hiukkasen höyrystymiskohtaan on normaalissa AMS:ssa noin 39,7 cm (Jayne *et al.*, 2000), ja lyhyttä lentoaikakammiota käyttävässä mallissa, jota tämän työn mittauksissa on käytetty, noin 10 cm.

Modulaattorin avulla saadaan määritettyä alkuhetki hiukkasten lentoaikamittaukselle. Itse modulaattori on halkaisijaltaan n. 5 cm levyinen, ympyränmuotoinen metallilevy, jossa on tasavälein kolme n. 13 millimetristä, suihkunsuuntaista rakoa. Pyöritettäessä levyä hiukkassuihku katkeaa osuessaan levyn umpiosaan, ja hiukkasia pääsee läpi vain, kun katkaisijan rako sattuu hiukkassuihkun kohdalle. Raot kattavat vain hyvin pienen osan kierroksesta modulaattorin pyöriessä, joten AMS:n hyötyjakso on modulaattoria käytettäessä vain 2.7 %. Verrattuna tilanteeseen, jossa modulaattori ei ole käytössä, kokoerottelu hukkaa 95 % signaalista. Tämän vuoksi kokoerottelu ei yleensä ole jatkuvasti käytössä kenttämittauksissa. Kun modulaattoria ei tarvita, se voidaan siirtää kokonaan pois hiukkassuihkun tieltä laitteen sisässä olevaa pientä servomoottoria käyttäen. Modulaattoria pyöritetään tyypillisesti 150 Hz nopeudella, jolloin yksi kokoluokittelujakso on kestoltaan n. 7 ms (Jayne *et al.*, 2000).

AMS:n mittausmoodit voidaan jakaa kolmeen eri tapaukseen, riippuen modulaattorin käytöstä. Nk. massaspektrimoodissa (*mass spectrum*, MS) modulaattoria ei pyöritetä, vaan se siirretään vuorotellen joko täysin katkaisemaan hiukkassuihkun kulku (nk. kiinni- eli *closed-tila*), tai kokonaan pois sen edestä (auki- eli *open*–tila). Kiinni-tilassa mitattaessa saadaan massaspektrometrilla mitattua taustaspektri ilman hiukkassuihkun tuottamaa spektrikomponenttia. Mitattaessa puolet ajasta modulaattori auki- ja puolet kiinni -tilassa, saavutetaan MS-moodissa n. 50% hyötyjakso. Kohtuullisen hyvästä tyhjiöstä huolimatta taustaspektrissä erottuu aina selkeä ilmasignaali sekä lisäksi laitteen sisältä lähtöisin olevia epäpuhtaussignaaleita, kuten uunista ja ionisaattorista lähtöisin oleva volframin signaali. Auki -tilassa puolestaan suihkun hiukkaset ja kantokaasu päästetään jatkuvana virtana uunille. Tällöin saavutetaan hyvä signaalivaste ja voidaan keskiarvoistaa massaspektrometrin mittaamaa spektriä pidemmältä aikaväliltä, jotta saavutetaan riittävän suuri herkkyys myös pienien molekyylipitoisuuksien havaitsemiseksi. Mittaamalla vuorotellen auki- ja kiinni-tiloissa voidaan saadusta näytespektristä vähentää laitteen tausta, jolloin jäljelle jää näytesignaalin tuottama signaali. Aiheesta lisää datankäsittelyä käsittelevässä kappaleessa 4.2.2.

Toisena mittausmoodina on aiemmin mainittu tila, jossa näytteen PToF-kokoerottelu on käytössä, eli modulaattoria pyöritetään ja päästetään siten massaspektrometrille yksi tai muutamia hiukkasia kerrallaan. Tässä ns. PToF-moodissa saadaan mitattua näytespektrit hiukkasten lentoajan funktiona, josta lentoaika voidaan kalibroinnin jälkeen muuttaa hiukkaskooksi. Käytännössä siis hiukkasten kemiallinen koostumus saadaan määritettyä hiukkaskoon funktiona. Haittapuolena on huonosta hyötyjaksosta johtuva signaalin merkittävä heikkeneminen, minkä vuoksi PToF-moodissa massaspektriä joudutaan usein, erityisesti pieniä hiukkaspitoisuuksia mitattaessa, keskiarvoistamaan varsin pitkältä aikaväliltä signaalin esiin saamiseksi. PToF-moodin kokotulosten tulkinta edellyttää lisäksi, että mitattu lentoaika osataan muuttaa hiukkaskooksi. Tämä puolestaan vaatii erillisen lentoaikakalibroinnin, josta hieman lisää kalibrointeja käsittelevässä kappaleessa 4.5.

Yhtenä vaihtoehtona on mitata AMS:lla vuorotellen MS- ja PToF-moodeissa, jolloin saavutetaan huomattavasti pelkkää PToF-tilaa parempi hyötyjakso, mutta silti ajoittain myös tietoa kokojakaumasta. Kumpaankin moodin käytettyä suhteellista osuutta voidaan säätää halutuksi, mutta yleensä MS-moodiin käytetään PToF:ia enemmän aikaa. Tätä vaihtelumoodia (ns. *general alteration*

tai GenAlt-mittausmoodia) käytetään usein kenttämittauksissa, joissa näyteaerosolin koostumuksen muutokset ovat tyypillisesti huomattavasti yhden mittaussyklin pituutta hitaampia.

Yleisen kokoluokittelun lisäksi AMS:n PToF-ominaisuutta voidaan käyttää yksittäisten hiukkasten massaspektrin tallentamiseen. Tällöin PToF-dataa ei keskiarvoisteta, vaan tarkastellaan massaspektrometrin vastetta vain yhden suihkunkatkojan pyörähdyksen ajalta. Tätä nk. BFSP- (*brute force single particle*) moodia voi käyttää esimerkiksi ionisaatiotehokkuuskalibroinneissa, joista lisää myöhemmin, sekä haluttaessa tarkastella esimerkkitapauksia yksittäisten hiukkasten koostumuksesta. Tarkastelemalla tallennetusta datasta ajankohtia, jolloin useissa kanavissa havaitaan samanaikaisesti taustakohinan ylittävä signaalivaste, voidaan mittausdatasta poimia massaspektrit niiltä hetkiltä kun hiukkassignaali havaitaan. Täten voidaan tarkastella yksittäisen hiukkasen aikaansaamaa massaspektriä. Moodin korostuneena ongelmana on PToF-moodiakin heikompi herkkyys, sekä tallennettavan datan suuri määrä.

3.2.3 Höyrystys- ja ionisaatiokammio

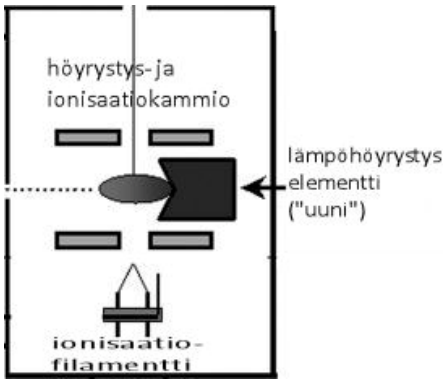
Sen lisäksi, että PToF-kammiota käytetään hiukkasten kokoluokitteluun, se myös toimii välitilana linssin ja höyrystys- ja ionisaatiokammion välillä. Tämä on oleellista siksi, että AMS:n höyrystys- ja ionisaatiotoiminnot vaativat toimiakseen varsin hyvän tyhjiön. PToF-kammioon on kytketty yksi ja höyrystys- ja ionisaatiokammioon kaksi turbopumppua. Kammioiden välillä on väliseinä, jonka kohdalla hiukkassuihku siirretään ionisaatiokammioon 3,8 mm läpimittaisesta aukosta. Tällöin, jälleen kerran, suihkusta PToF-kammiossa sironneet kaasumolekyylit ja hiukkaset, jotka eivät osu aukkoon, poistetaan turbopumppujen kautta. Näin saavutettava tyhjiön paine höyrystys- ja ionisaatiokammiossa on n. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar (Drewnick *et al*., 2005).

Massaspektrometri kykenee mittaamaan ainoastaan ioneja, joten hiukkassuihku on ennen varsinaiselle massaspektrometrille johtamista muutettava kaasumaiseen olomuotoon sekä varattava syntyneet kaasumolekyylit. AMS:ssa edellä mainitut toimenpiteet on toteutettu lämpöhöyrystysmenetelmällä (*thermal vaporization*) sekä elektroni-ionisaatiolla (*electron impact ionization*, EI). Käytännön tekninen ratkaisu lämpöhöyrystyksen suhteen on törmäyttää hiukkassuihku 600 celsiusasteeseen lämmitetyn huokoisesta volframista valmistettuun uunin pinnalle, jolloin lähes kaikki hiukkasmateriaali kaasuuntuu lähes välittömästi (*flash vaporization*).

Myös AMS:n monet merkittävät rajoitteet ja epävarmuudet liittyvät höyrystysvaiheeseen. AMS ei kykene havaitsemaan yhdisteitä, joilla on hyvin korkea kiehumispiste. Tällainen yhdiste on esimerkiksi merenrannan pärskeiden tuottama merisuola-aerosoli, johtuen juuri merisuolan osa-ainesten kuten NaCl:n korkeasta kiehumispisteestä (1865 °C, CRC Handbook of Chemistry, 2011). Toinen, varsinkin sisämaaolosuhteissa jopa selvästi merkittävämpi aerosolin osa on musta hiili eri muodoissaan. Musta hiili ilmakehässä on pääosin peräisin epätäydellisestä palamisesta ja koostuu nimensä mukaisesti lähinnä grafiittimaisesta hiilestä (Seinfeld ja Pandis, 2006, s. 628-634). Mustan hiilen kiehumispiste on n. 3825 °C (CRC Handbook of Chemistry, 2011), joten se ei höyrysty AMS:n uuniin osuessaan. Samasta syystä myöskään maanperästä esimerkiksi tuulen tai liikenteen vaikutuksesta ilmaan nousseet mineraali- tai metallihiukkaset eivät rekisteröidy AMS:lla. Lisäksi on mahdollista, että aerosoli saattaa sisältää huomattavia määriä orgaanisia polymeerejä (Kalberer *et al*., 2004), jotka saattavat olla kiinteässä olomuodossa vielä 600 °C lämpötiloissa. Yleisesti tätä korkean kiehumispisteensä vuoksi AMS:n tavoittamattomissa olevien ryhmää kuvataan käsitteellä *refractory aerosol*, ja havaittavia yhdisteitä vastaavasti *non-refractory*. Joissain tapauksissa tämä raja voi kuitenkin olla häilyvä, sillä höyrystymistä tapahtuu myös kiehumispistettä alemmissa lämpötiloissa.

600 celsiusasteen lämpötila on valittu siten, että höyrystyksessä ja ionisaatiossa päästään mahdollisimman lähelle ionituottomaksimeita ammoniumsulfaatin, ammoniumnitraatin ja orgaanisten yhdisteiden osalta (julkaisematonta dataa, henkilökohtainen tiedonanto, Leah Williams, Aerodyne, 2011; liite I, kuva 9.1).

Höyrystymättömien yhdisteiden lisäksi varsinkin AMS:n tulosten kvantitatiivisuuteen vaikuttaa hiukkasten olomuoto. Hiukkaset törmäävät uuniin jopa satojen metrien sekuntinopeudella, ja väistämättä osa niistä ei ehdi höyrystyä siinä lyhyessä ajassa, jonka törmäys kestää. Tällaiset hiukkaset voivat yksinkertaisesti kimmota (*bounce*) pois uunin pinnalta, jolloin ne eivät myöskään koskaan rekisteröidy massaspektrometrillä. Ilmiöön vaikuttaa ennen kaikkea se, ovatko hiukkaset nestemäisiä vai kiinteitä (Virtanen *et al*., 2010), mutta myös hiukkasen koko (Virtanen *et al*., 2011). Käytännössä hiukkaset voivat olla myös sekoitus nestemäisiä ja kiinteitä yhdisteitä. Perusoletus kuitenkin on, että mitä kiinteämpi hiukkanen on, sitä todennäköisemmin se kimpoaa uunilta törmäyksen seurauksena. Kimpoamisen todennäköisyyttä pyritään pienentämään uunin muotoilulla: uunin pinta, johon hiukkassuihku törmää, ei ole kohtisuorassa lentorataa vasten, vaan viisto, jolloin uunin poikkileikkaus muodostaa V:n muotoisen syvennyksen (kuva 3.5). Tällöin hiukkaset, jotka kimpoavat ensimmäisen uunikosketuksen jälkeen todennäköisesti osuvat uuniin vielä ainakin toistamiseen hieman pienemmällä nopeudella, jolloin höyrystymisen todennäköisyys kasvaa.



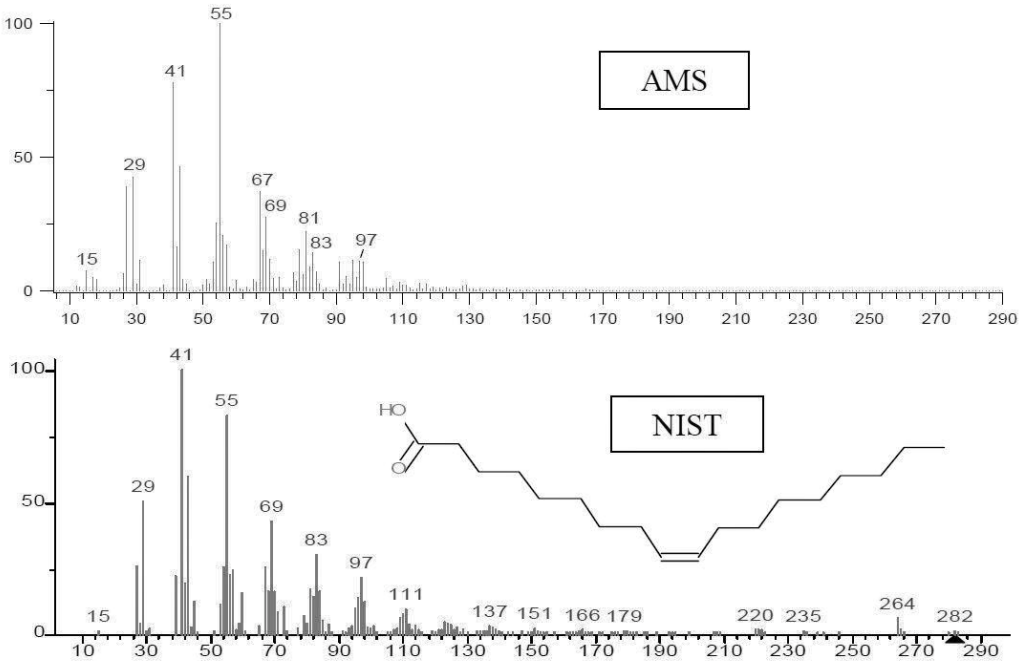
Kuva 3.5. Höyrystys- ja ionisaatiokammion kaaviokuva (Drewnick *et al*., 2005, muokattu).

Uunilta kimmonneiden hiukkasten osuutta on erittäin vaikea todentaa, mutta ilmiö pyritään ottamaan huomioon arvioitaessa keräystehokkuutta, mistä lisää kappaleessa 4.4.3. Yksi AMS:n etu on, että se ei erottele erityyppisiä aerosolihiukkasia, vaan pyrkii mittaamaan ja havaitsemaan ne kaikki. Kimpoamisilmiö kuitenkin haittaa tätä pyrkimystä ja sitä on vaikea ottaa huomioon myöskään data-analyysiä tehtäessä. Joitain havaittuja yhteyksiä esimerkiksi aerosolin happamuuden ja hiukkasten nestemäisyyden välillä voidaan yrittää mallintaa, ja käyttää saatua tietoa hyväksi AMS data-analyysissä hiukkasten kimpoamisen todennäköisyyttä arvioitaessa (Quinn *et al*., 2006). Hiukkasten olomuotoon vaikuttaa kuitenkin moni muukin tekijä, kuten kemiallinen koostumus, kiderakenne, haihtuvuus, faasimuutokset tyhjiöolosuhteissa jne. Erityisesti erilaisten orgaanisten aerosolihiukkasten olomuoto on suuri kysymysmerkki. Esimerkiksi tutkimustulokset hiukkasten kimpoamisesta impaktorikokeissa viittaavat siihen, että suuri osa orgaanisesta aerosolimassasta saattaa olla kiinteässä, lasimaisessa muodossa (Virtanen *et al*., 2010), tai orgaanisia polymeerejä, joiden haihtuvuus on alhainen (Kalberer *et al*., 2004), mikä vaikuttaisi epäilemättä merkittävästi myös vastaavien orgaanisten hiukkasten kimpoamiseen AMS:n uunin tapauksessa.

Hiukkasten höyrystyttyä uunilla on tuotettu kaasu vielä ionisoitava ennen molekyylien analysointia massaspektrometrilla. Aerodynen AMS:ssa ionisaatio on toteutettu 70 eV:n elektroni-ionisaatiolla, joka on laajalti käytetty, hyvin määritelty ja dokumentoitu ionisaatiotapa massaspektrometriassa. Menetelmästä käytetään myös joskus vanhempaa nimeä elektronitörmäysionisaatio, mutta koska

ionisaatioprosessissa ei ole kyse mekaanisesta törmäyksestä, vaan aaltomaisen elektronin ja molekyylin sähkökentän vuorovaikutustapahtumasta, suositellaan termin elektroni-ionisaatio käyttöä (esim. de Hoffman ja Stroobant, 2002, s.12; Ketola *et al*, 2010, s. 56) . Menetelmä perustuu käytännössä elektronien emissioon volframista valmistetulta hehkulangalta, filamentilta, jonka yli on asetettu jännite. Näin tuotetut elektronit kiihdytetään sähkökentässä siten, että ne saatavat 70 eV kineettistä energiaa ennen niiden johtamista ionisaatioalueelle. Elektronien osuessa näytemolekyyliin on vuorovaikutuksessa siirtyvä energia (10-20 eV) selkeästi suurempi kuin useimpien orgaanisten molekyylien sidosenergia (10 eV, de Hoffman ja Stroobant, 2002, s.13), jolloin useimmat molekyylisidokset rikkoutuvat ja varsinkin suuret molekyylit pilkkoutuvat pieniin osiin. Muodostuneet molekyylien palaset voivat olla sähköisesti varattuja syntyessään, tai ne voivat ionisoitua menettämällä elektronin filamentilta lähtevän primäärielektronin kanssa tapahtuvan vuorovaikutuksen seurauksena. Elektronin poiston lisäksi muita, EI:n tapauksessa merkitykseltään vähäisiä, ionisaatioprosesseja ovat molekyylin virittyminen, useasti varautuneen molekyylin muodostuminen sekä elektronisieppaus, jonka seurauksena syntyy negatiivisesti varattu molekyyli-anioni (M^-). Käytettävillä melko suurienergisillä elektroneilla elektronisieppausionisaation todennäköisyys on kuitenkin noin sata kertaa pienempi kuin elektronin poiston todennäköisyys (Ketola *et al*., 2010, s.56). Periaatteessa siis massaspektrometrilla voitaisiin tarkastella myös negatiivisesti varautuneita näyte-ioneja, mutta koska niiden osuus on hyvin pieni, ei niitä tarkastelemalla käytännössä saataisi riittävää signaalivastetta. Siksi yleensä valitaan tarkasteltavaksi ainoastaan positiivisesti varatut ionit, jotka johdetaan sähkökentän avulla sisään massaspektrometrille analysoitavaksi.

Elektroni-ionisaation suuri etu on, että sen avulla saadaan ionisoitua ominaisuuksiltaan hyvinkin erilaisia molekyylejä ja että ionisaatiotehokkuus riippuu lähinnä todennäköisyydestä, jolla primäärielektroni kohtaa molekyylin. Koska molekyylien pilkkoutuminen riippuu ionisaatiossa lähinnä niiden kemiallisista sidosominaisuuksista sekä käytettävästä energiasta, on tietyllä ionisaatioenergialla tuotettu pilkemolekyylijakauma vertailukelpoinen muiden vastaavaa ionisaatiota käyttävien mittalaitteiden kanssa. Laajan levinneisyytensä ja monipuolisten sovellusalueiden ansiosta erilaisten molekyylien pilkkoutuminen 70 eV elektroni-ionisaation seurauksena tunnetaan varsin hyvin (kuva 3.6). Tästä syystä myös menetelmän haittapuoleksi laskettavaa molekyylien hajoamista vuorovaikutuksessa voidaan käyttää hyödyksi: molekyylien sidosrakenteesta on mahdollista saada tietoa pilkkoutumisen seurauksena, kun tunnetaan erilaisten kemiallisten sidosten energia sekä vuorovaikuttavien elektronien energiajakauma. Yhden molekyyli-ionin (*parent molecule*) spektripiikin sijasta elektroni-ionisaatiossa nähdään monia pienempiä spektripiikkejä pienemmillä m/z-luvuilla. Syntyneiden pilkeionien massaspektristä voidaan päätellä millaisiin pienempiin osiin molekyyli on hajonnut, ja sitä kautta millaisista osista ja rakenteista se koostuu. Menetelmän haittapuoli on, että hyvin harva molekyyli-ioneista säilyy ehjänä, joten alkuperäisen molekyylin tuottamaa signaalia ei kenties havaita lainkaan, jolloin myös sen massa ja tarkka rakenne voivat jäädä tuntemattomiksi. Mitattaessa monimuotoista ja laajalti kemialliselta koostumukseltaan tuntematonta aerosolia, kuten ulkoilmaa, saadaan elektroni-ionisaatiolla tuotettua suunnaton määrä pieniä molekyylien palasia ilman, että jäljellä on juuri esimerkkejä alkuperäisistä molekyyleistä, joista ne ovat peräisin. Tällöin alkuperäisen molekyylikoostumuksen tarkka selvittäminen data-analyysin keinoin on lähes mahdotonta ilman jonkinlaista lisäinformaatiota muista lähteistä. Tarkka molekyylikohtainen koostumusanalyysi ei olekaan AMS:n mittausten ja analyysin tavoitteena, sillä AMS antaa ennemminkin tietoa aerosolin yleisistä ominaisuuksista, sekä siitä millaisiin kemiallisiin alalajeihin, kuten esimerkiksi sulfaatit, nitraatit tai orgaaniset yhdisteet, aerosolin muodostavat yhdisteet on jaettavissa. Tiettyjä molekyylien palasia ja kemiallisia rakenteita tunnistamalla on myös mahdollista päätellä asioita esimerkiksi aerosolin hapettumisasteesta ja löytää molekyylien palasia, jotka ovat indikaattoreita aerosolin alkuperästä.

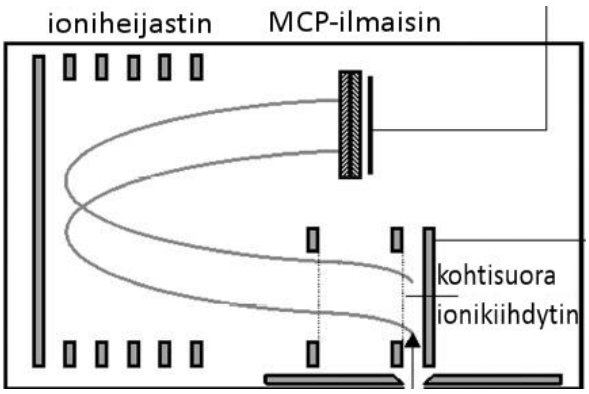


Kuva 3.6. Esimerkki oleiinihaposta ($C_{18}H_{34}O_2$) 70 eV eletroni-ionisaatiolla tuotetusta massaspektristä AMS:lla sekä vertailuspektri National Institute of Standards and Technology:n (NIST) spektrikirjastosta (Alfarra, 2004b).

3.2.4 Massa-analysaattori – kompakti lentoaikamassaspektrometri (C-ToF)

Ionisaatiovaiheen jälkeen ionit johdetaan sähkökentän avulla sisään AMS:n viimeiseen kammioon (kuva 3.7), jossa sijaitsevat massa-analysaattori sekä ilmaisin (*detector*). Tyhjiö viimeisessä kammiossa on paineeltaan vain noin $1{,}33 \cdot 10^{-8}$ mbar (Alfarra, 2004). Kammioiden välinen aukko on ohut rako, joka suodattaa ioneista ne, joilla on merkittävästi enemmän nopeutta analysaattorin lentosuuntaan nähden, ja jotka aiheuttaisivat siksi hajontaa lentoaika-analyysissa. Massa-analysaattori on toimintaperiaatteeltaan kohtisuoraan kiihdytetty lentoaika-analysaattori (*orthogonal acceleration time-of-flight mass analyzer*), jossa ionit kiihdytetään sisääntulosuuntaansa nähden kohtisuoraan lähtevälle lentoradalle (kuva 3.7) käyttäen pulssitettua sähkökenttää. Ortogonaalisen kiihdytyksen etu on, että analysaattorille sisään tulevien ionien liikemäärä vaihtelee lähinnä sisääntulosuunnassa, eikä juurikaan lentoradan lähtösuunnassa. Tällöin ionien alkuperäinen liikemäärä- ja energiajakaumat ovat kapeampia, jolloin saavutetaan huomattavasti suoraviivaista lentorataa käyttävää analysaattoria parempi massaresoluutio sekä kapeampi pulssituksesta johtuva aikajakauma (Ketola *et al.*, 2010, s.42).

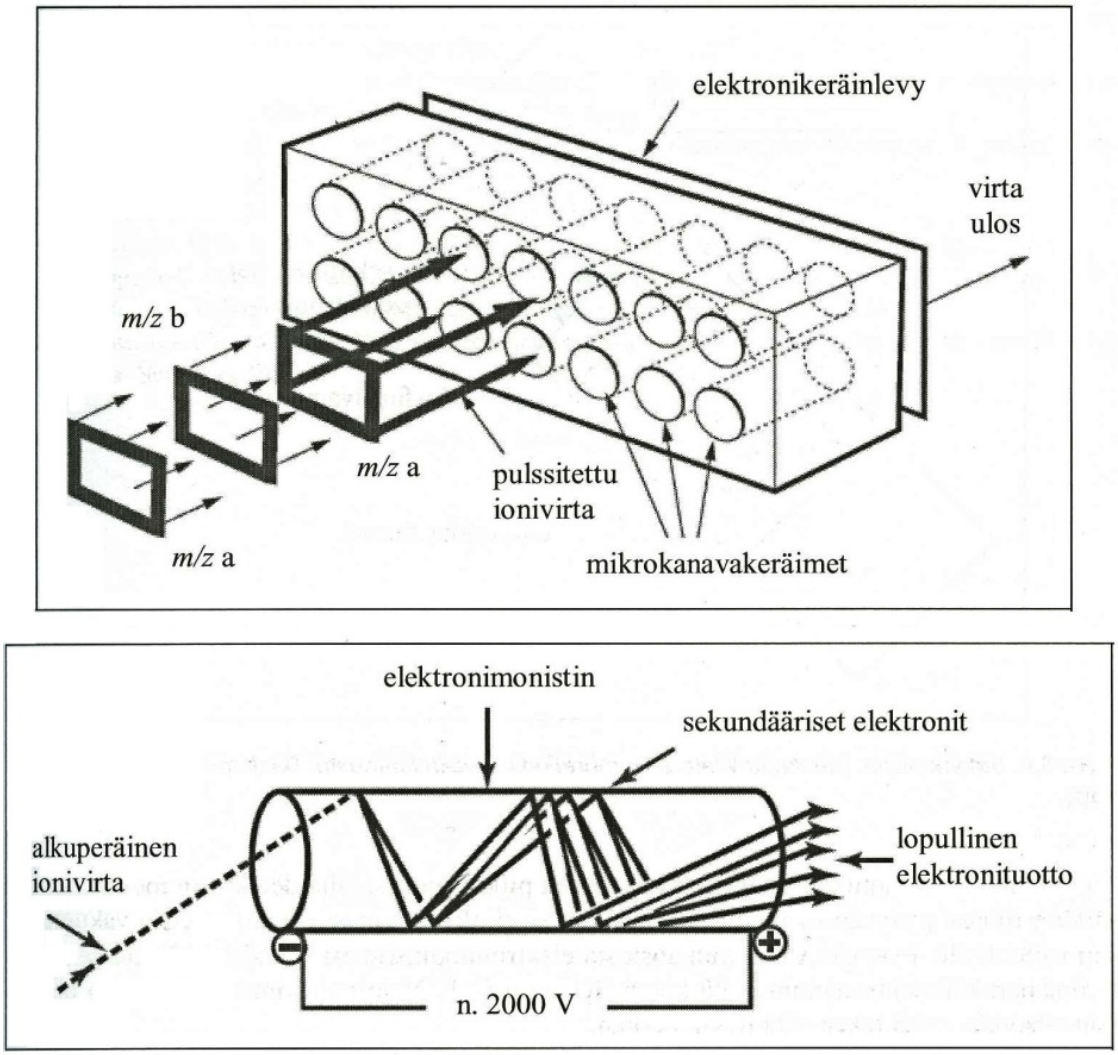
Ionien lentorata ei ole suoraviivainen, vaan analysaattorissa käytetään staattista ioniheijastinta (*ion reflectron*), jolloin lentoradasta muodostuu suunnilleen C-kirjaimen muotoinen (kuva 3.7). Ioniheijastimessa ionit jarrutetaan ja uudelleen kiihdytetään vastakkaiseen suuntaan peräkkäisten rengaselektrodien avulla. Ionit, joilla on suurempi kineettinen energia, käyvät syvemmällä heijastimen sähkökentässä kuin ionit pienemmillä kineettisillä energioilla, mutta molemmat saapuvat silti ilmaisimelle yhtä aikaa. Näin analysaattorilla saavutetaan edelleen pienempi ionien kineettisen energian jakauma (Ketola *et al.*, 2010, s.40).



Kuva 3.7. Kaaviokuva C-ToF massa-analysaattorista (Drewnick *et al*., 2005, muokattu).

Ionien lentoradan päässä sijaitsee AMS:n näytelinjan loppupiste, ilmaisin, joka vahvistaa siihen törmäävien ionien varauksen tuottaman virran riittävän suureksi signaalin tallennusta ja jatkokäsittelyä varten. ToF-massaspektrometrin ilmaisin ei huomioi ionien osumapaikkaa, vaan mittaa ainoastaan signaalia ajan suhteen, ts. kuinka monta ionia havaitaan aikayksikössä. AMS:ssa ilmaisimena käytetään kahta päällekkäistä mikrokanavalevyä (*multichannel plate*, *microchannel plate*, MCP), jotka koostuvat useista tuhansista tai miljoonista vierekkäisistä jatkuvadynodisista elektronimonistinputkista (kuva 3.8). Mikrokanavalevyjen etu- ja takapinnat ovat eri jännitteissä elektronien ohjaamiseksi ja niitä yhdistävät elektronimonistinputket on päällystetty ioni- tai elektronitörmäyksissä sekundääriselektroneja vapauttavalla puolijohteella (Ketola *et al*., 2010, s.100). Kanavat eivät ole täysin pintaa vastaan kohtisuoria, jolloin ionit kanavaan osuessaan törmäävät putken seinille matkalla levyn läpi, moninkertaistaen elektronien määrän jokaisella törmäyskerralla.

Ilmaisimelta saatu signaali vahvistetaan edelleen 55-kertaiseksi ja johdetaan 1 GHz taajuudella toimivaan 8-bittiseen AP240 (Acqiris, Geneve, Sveitsi) analogi-digitaalimuuntimeen (*analog-to-digital converter*, ADC). Muunnin muuntaa signaalin digitaaliseksi ja samalla vähentää elektronista taustakohinaa suodattamalla kynnysarvoa pienemmät signaalit (DeCarlo *et al*., 2006). Data tallennetaan ADC-piirin muistiin ja keskiarvoistetaan, minkä jälkeen keskiarvot siirretään mittaustietokoneen RAM-muistiin muutaman sekunnin välein. Tietokoneella dataa yleensä keskiarvoistetaan lisää, yleensä kymmenien sekuntien tai minuuttien jaksoihin, joskin haluttaessa voidaan myös valita n. 2 sekunnin aikaresoluutio (DeCarlo *et al*., 2006). AMS:n datankeruuohjelmaa on myös mahdollista muokata, jolloin päästään korkeampiin, vuomittaukset mahdollistaviin keräystaajuuksiin (Nemitz *et al*., 2008). MS-moodissa keskiarvoistaminen tapahtuu jatkuvasti ja PToF-moodissa perättäiset katkojan pyörähdysaikaa määrittävistä kokospektreistä lasketaan keskiarvot halutulta ajalta. Yhteen PToF-datan tallennukseen voidaan myös mahduttaa useampi katkojan pyörähdys (*co-adding chopper runs*), jolloin tallennettavan datan määrä on pienempi, mutta käytettävien kokoluokkien (*size bin*) leveys on vastaavasti suurempi, mikä huonontaa kokoresoluutiota. BFSP-moodissa ei keskiarvoisteta dataa, sillä tällöin ei enää mitattaisi yksittäisiä hiukkasia. Tämä johtaa suureen datan siirtotarpeeseen mittauskortilta tietokoneen muistiin, mikä muodostaakin pullonkaulan moodin heikon hyötykierron (n. 3 %) parantamisessa (DeCarlo *et al*., 2006). Kuitenkin myös BFSP-moodissa voidaan tallentaa useampi katkojan pyörähdys, jolloin tallennetavan datan määrää voidaan pienentää.



Kuva 3.8. Kaaviokuva mikrokanavalevyn toimintaperiaatteesta (Ketola *et al*., 2010, s.101, muokattu).

3.2.5 AMS:n tyhjiötekniikasta ja pumppujärjestelmästä

Kuten kaikki massaspektrometrit, myös AMS vaatii toimiakseen laitteen sisälle tyhjiöolosuhteet. Erityisesti AMS:n ionisaatiokammion komponentit, massa-analysaattori ja ilmaisin toimivat vain riittävän hyvässä tyhjiössä. Ionisaatiokammion filamentti toimii hehkulampun langan tavoin, eli ilmanpaineessa volframinen hehkulanka palaa nopeasti poikki ilmamolekyylien hapettaessa sen. AMS:n sisäosissa pyritään aina mahdollisuuksien mukaan säilyttämään tyhjiö, vaikka laite ei olisi muista syistä mittausvalmis. Sulkemalla laitteen imuaukon jälkeen sijaitseva hana voidaan tyhjiö sulkea tiiviisti, jolloin pumppujen rasitus tyhjiön ylläpidossa pienenee. Tyhjiön ylläpito kannattaa, sillä AMS:n uuni ja ilmaisimen pinta ovat alttiita hapettumiselle, kun ympärillä oleva tyhjiö on heikko tai laitteen sisäosat ovat ilmanpaineessa. Tyhjiössä säilytys myös hidastaa laitteen sisäosien kontaminoitumista, jolloin laitteen taustasignaali pysyy pienempänä. Pumppuja AMS:ssa on yhteensä kuusi kappaletta: ensimmäiselle turbopumpulle esivakuumipumppuna toimiva kalvopumppu (MD1 Vario – SP, Vacuubrand GMBH, Wertheim, Saksa), sekä viisi turbomolekyylipumppua (yl. vain ”turbopumppu”). Turbopumput ovat suurtyhjiöpumppuja, jotka mekaanisesti poistavat ilmamolekyylejä useita satoja kertoja sekunnissa pyörivien lapojen avulla. Toimintaperiaatteeltaan turbomolekyylipumppu muistuttaa pitkälti turbiinia. Turbopumput vaativat aina esivakuumipumpun,

ja AMS:n tapauksessa tämä on ratkaistu kytkemällä pumput sarjaan, jolloin edellinen toimii aina esivakuumipumppuna seuraavalle turbopumpulle. Turbopumpuista imuaukolta luettuna ensimmäinen, joka pumppaa kaasua linssin jälkeisestä kammiosta, on kytketty esityhjiöpumppuna toimivan kalvopumpun aikaansaamaan esityhjiöön. Ensimmäisten pumppujen imemä ilmakuorma on suurin, jolloin erillistä esityhjiöpumppua tarvitaan estämään ensimmäisten turbopumppujen yli-kuormittuminen. Ensimmäinen turbopumppu on tästä syystä myös kapasiteetiltaan seuraavia suurempi, 280 l/s (Varian V301 NAV, Varian Inc. (Agilent), Palo Alto, Kalifornia, U.S.A). Seuraavat turbopumput on siis kytketty peräkkäin sarjaan ensimmäisen kanssa, jolloin saavutettava tyhjiö paranee siirryttäessä linssiltä PToF-kammioon, ionisaatiokammioon ja lopulta massa-analysaattorille iToF-kammioon (Taulukko 3.1). Myös ionisaatiokammiossa käytettävä pumppu on kapasiteetiltaan 280 l/s, mutta loput kolme ovat pienempiä 70 l/s (Varian V-70LP, Varian Inc.).

Taulukko 3.1. AMS:n turbomolekyylipumput ja tyhjiön paineet eri kammioissa. Ensimmäinen, linssin jälkeen sijaitseva turbopumppu on lisäksi kytketty esivakuumipumppuna toimivaan kalvopumppuun.

kammio/osa	**pumppu**	**kapasiteetti**	**tyhjiö(mbar)**
linssi	Varian V301 NAV	280 l/s	1,3
pToF-kammio	Varian V-70LP	70 l/s	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
ionisaatiokammio	Varian V-70LP	70 l/s	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
	Varian V301 NAV	280 l/s	
iToF-kammio	Varian V-70LP	70 l/s	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$

AMS:ia käynnistettäessä käynnistetään ensin ainoastaan esivakuumipumppu, ja vasta kun sen imemä tyhjiö on saavuttanut riittävän hyvän arvon (n. 1-2 mbar), käynnistetään turbopumput. Näin vähennetään turbopumppujen rasitusta ja pidennetään niiden käyttöikää. AMS:n sisäisen tyhjiön painetta ei normaalisti mitata muutoin kuin aerodynaamisen linssin kohdalla, johon kytketyn paineanturin alin mitattava paine on vain noin 4 Torr näytelinjan ollessa avoinna. Sisäisten paineanturien puuttumista voidaan pitää merkittävänä heikkoutena laitteen toiminnan tarkkailussa ja tyhjiöön liittyvien ongelmien diagnosoinnissa. Tyhjiön hyvyyttä voidaan arvioida lähinnä pumppujen virrankulutuksen perusteella sekä sisään virtaavan näytteen tilavuusvuosta (”näytevirtaus”), jonka lukuarvo johdetaan linssin paineen ja virtauksen määrän välisestä, kalibroinnin perusteella tunnetusta yhteydestä.

Pumppujen virrankulutusta ja näytevirtausta voidaan tarkkailla paitsi reaaliaikaisesti, myös lokitiedoista, joihin virrankulutusarvot ja kierrosnopeudet sekä sisään imetyn näytevirtauksen suuruus tallennetaan säännöllisesti. Pumppujen toimintaa voidaan siten arvioida vertailemalla muutoksia virrankulutuksessa. Virrankulutuksen voimakas nousu ennakoi usein pumpun rikkoutumista tai on merkki niiden imemän kuorman kasvusta, ja siksi mahdollinen merkki vuodosta tyhjiösysteemissä.

4. Menetelmät

4.1 Yleistä datan käsittelystä ja analysoinnista

Mitatessaan AMS tuottaa valtavan määrän dataa. Käytetystä mittausmoodista riippuen tallennettavaa tietoa syntyy päivittäin joistakin sadoista megatavuista aina gigatavuihin, jolloin pidempien mittauskampanjoiden data-analyysi voi muuttua tietojenkäsittelyn kannalta hyvin raskaaksi. AMS tallentaa mittaustulokset HDF5- (*Hierarchial Data Format*, HDF Group, http://www.hdfgroup.org/HDF5/) muodossa, joka mahdollistaa helpon pääsyn tarvittaviin datatiedoston osiin lataamatta koko datamäärää tietokoneen muistiin.

AMS:n pitkien aikajaksojen raakadatojen lataaminen tietokoneen muistiin käsittelyä varten on nykytietokoneille usein liian suuri tehtävä, joten datankäsittely on pyritty järjestämään siten, että vain kulloinkin tarvittavat välttämättömät tiedot ladataan kerrallaan muistiin datatiedostoista. Tähän periaatteeseen perustuu AMS–datankäsittelyohjelma Squirrel (*SeQUential Igor data RetRiEvaL*), joka on toteutettu laajennuspakettina Igor Pro -laskentaohjelmaan (Wavemetrics Inc.). Squirrel on AMS–käyttäjäkunnan piirissä pääsääntöisesti käytetty ohjelma yksikköresoluutioisen (*unit resolution*) datan analysointiin. Yhtenäistetyt analyysimenetelmät myös helpottavat tulosten vertailua ja datan vaihtoa eri AMS:ia käyttävien ryhmien välillä. Seuraavissa osioissa esitellään lyhyesti analyysiprosessin pääkohdat.

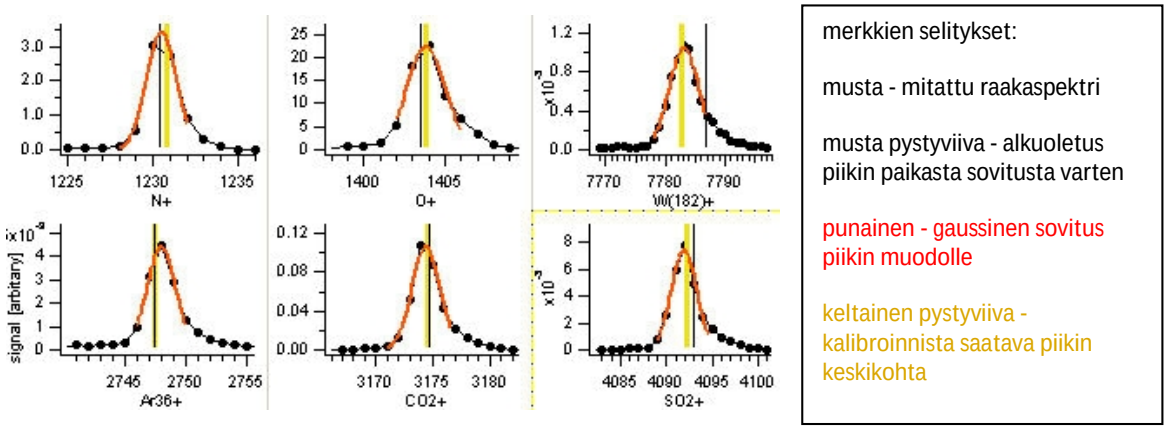
4.2 Kalibroinnit – välttämättömät apuvälineet mittaustulosten tulkinnassa

4.2.1 m/z-kalibrointi – lentoajasta ionien m/z-suhteeksi

Aluksi massaspektrometrilla mitattu raakaspektrin lentoaika muutetaan m/z–suhteeksi. Tätä varten on spektristä tunnistettava muutamia piikkejä, joiden massan ja varauksen suhde tunnetaan, ja joiden avulla voidaan laskea muunnos lentoajasta m/z-suhteeksi muille pisteille. Näiden merkkipaaluina toimivien piikkien löytäminen ei kuitenkaan ole täysin ongelmatonta, sillä niiden on täytettävä tiettyjä ehtoja: 1) On tiedettävä mikä ioni on kyseessä, jotta sen todellinen m/z-suhde tiedetään tarkasti. 2) Täytyy voida olettaa, että ionia vastaavalla m/z-suhteella ei esiinny merkittäviä määriä muita ioneja, jotka on mahdollista sekoittaa kalibraatiopisteenä käytettävään ioniin. 3) Ionien piikkien tulisi olla selkeästi havaittavissa kaikissa tehdyissä mittauksissa. 4) Ionin ei tulisi olla peräisin ainoastaan aerosolihiukkasista, sillä tällöin sitä ei havaita analyysin kannalta tärkeissä, ainoastaan kaasufaasin molekyylejä sisältävissä suodatinmittauksissa, joista lisää seuraavassa kappaleessa.

Lisäksi valittujen ionien tulisi mahdollisimman hyvin kattaa AMS:n tärkein mittausalue, jonka yleensä katsotaan olevan 12-100 Thomsonia, sekä lisäksi ulottua niin ylös, että myös kaikki merkittävät yli 100 Thomsonin signaalit saadaan paikannettua oikein. Taulukossa 4.1. on joukko tunnettuja AMS:lla yleisesti havaittavia ioneja, joita voidaan tietyin varauksin käyttää m/z-kalibroinnin pohjana (Squirrel v. 1.50). Kun on löydetty riittävä määrä ehdot täyttäviä ioneja, tehdään raakaspektriin näitä ioneja vastaaviin piikkeihin gaussiset sovitukset, joista esimerkki kuvassa 4.1. Sovitettujen funktioiden maksimikohtia vastaavat lentoajat yhdistetään ionien tunnettuihin massoihin, jolloin saadaan yhtä monta kalibrointipistettä kuin on kalibrointiin valittuja ioneja. Esittämällä lentoaika m/z-suhteen funktiona näyttävät tulokset kuvan 4.2 mukaisilta.

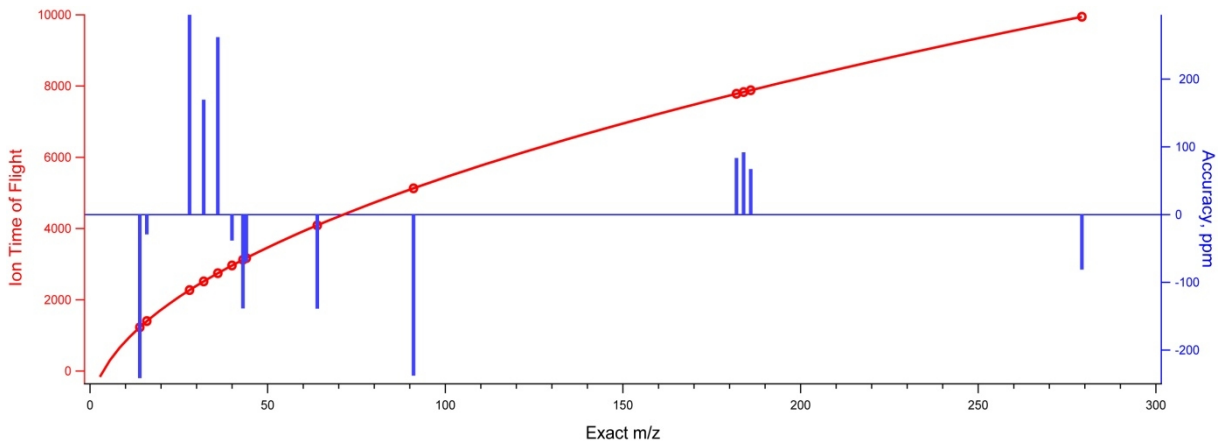
Tunnettaessa teoreettinen riippuvuus lentoajan ja massavaraus-suhteen välillä (ks. kpl 2.1, kaava 2.4), huomataan, että lentoaika riippuu m/z–suhteen neliöjuuresta. Tehtäessä kalibrointipisteisiin lineaarinen sovitus (m/z, t^2)-koordinaatistossa, missä t on lentoaika, ja palauttamalla tulos (m/z, t)-koordinaatteihin, saadaan tulokseksi neliöjuurikäyrä (kuva 4.2), joka kuvaa m/z-suhteiden ja lentoajan yhteyttä koko lentoaikaskaalalle.



Kuva 4.1. Esimerkkejä m/z-kalibrointien piikkien sovituksista raakadataan.

Taulukko 4.1. Esimerkkejä m/z-kalibroinnissa käyttökelpoisista ioneista. Volframi-ionit ovat AMS:n sisäistä kontaminaatiota, peräisin ionisaatiokammion uunista ja filamentilta, joten niitä ei käytetä varsinaisissa mittauksissa. Ne ovat kuitenkin erittäin käyttökelpoisia m/z-kalibroinnissa.

Ioni	m/z (Th)	Ioni	m/z (Th)	Ioni	m/z (Th)
C^+	11.9995	$C_3H_2^+$	38.0152	$C_6H_5^+$	77.0386
CH^+	13.0073	C_3H_3+	39.0230	SO_3^+	79.9563
N^+	14.0026	Ar^+	39.9619	$C_7H_7^+$	91.0543
O^+	15.9944	CO_2^+	43.9893	$^{183}W^{++}$	91.4746
OH^+	17.0022	SO^+	47.9665	$C_8H_5O_3^+$	149.0235
H_2O^+	18.0101	$C_4H_2^+$	50.0152	$^{182}W^+$	181.9475
C_2H^+	25.0073	$C_4H_9^+$	57.0699	$^{184}W^+$	183.9505
N_2^+	28.0056	$C_5H_2^+$	62.0152	$^{186}W^+$	185.9535
O_2^+	31.9893	SO_2^+	63.9614	$C_{16}H_{23}O_4^+$	279.1595



Kuva 4.2. Esimerkki m/z-kalibroinnin neliöjuurisovituksesta. Vasemmalla akselilla: sovituksista saatujen piikkien keskikohtien paikat (lentoaikana, ympyrät) massa-varaussuhteen funktiona, sekä pisteisiin sovitettu neliöjuurikäyrä (punainen). Oikealla akselilla (siniset palkit): kalibroinnin sisäinen tarkkuus (*accuracy*).

Kalibroinnissa tehtävää virhettä voidaan arvioida massatarkkuuden *Δm/m* avulla. Kappaleessa 2.2 määritelty massatarkkuus lasketaan tässä tapauksessa ionikohtaisena lukuna, joka saadaan gaussisen sovituksen maksimikohdan erona kalibrointitulokseen nähden (*Δ(m/z);* kuvassa 4.1 punaisen käyrän maksimikohdan ja keltaisen viivan erotus) jaettuna kyseisen ionin m/z-suhteella. Ottamalla huomioon ionin varausten lukumäärä, voidaan tulos pelkistää massatarkkuuden kanssa yhteensopivaan muotoon *Δm/m*. Tarkkuus ilmoitetaan usein yksiköissä ppm (*parts per million*, miljoonasosia; ks. esim. kuva 4.2).

Massa-varaussuhdekalibroinneista on havaittavissa, ettei virhe ole satunnainen, vaan tulokset tietyille yksittäisille ioneille poikkeavat kalibrointituloksesta melko säännönmukaisesti. Ionien valinta suoritetaankin usein siten, että nämä ongelmalliset ionit pyritään jättämään kalibroinnin ulkopuolelle. Erojen syytä on vaikea määrittää, mutta ne saattavat johtua esimerkiksi joidenkin ionien poikkeavista energia- ja liikemääräjakaumista ionisaatiokammiossa, jotka puolestaan voivat riippua mm. siitä, mistä ionit ovat lähtöisin (hiukkassuihku, tausta, sisäinen kontaminaatio jne.). Myös epäideaalisuudet massa-analysaattorin sähkökenttien geometriassa sekä pulssitetun sähkökentän vaikutus ionien lentorataan voivat aiheuttaa virhettä, jonka suuruus ei ole satunnainen, vaan riippuu ionien liike-energiasta ja liikemäärästä. Massa-varaussuhdekalibroinnissa tehtävät virheet ovat kuitenkin varsin vähäisessä osassa, sillä niiden vaikutus erityisesti yksikköerotuskyvyn (*unit resolution)* datassa on hyvin pieni ja korjataan joka tapauksessa suurelta osin taustakalibroinnin yhteydessä (ks. seuraava kpl; 4.2.2).

4.2.2 Taustakalibrointi – signaalin alkuperän määritys

Massaspektrometri ei koskaan toimi täydellisessä tyhjiössä, joten analysaattorilla havaitaan aina varsinaisen tutkittavan signaalin lisäksi taustasignaali. AMS:n MS-moodin tapauksessa taustasignaali on voimakas, sillä saavutettava tyhjiö on täysin suljettuihin massaspektrometreihin verrattuna heikompi jatkuvan näyteaerosolin syötön vuoksi. Lisäksi taustasignaaliin lasketaan laitteen sisältä peräisin olevat molekyylit, kuten uunista ja filamentista lähtöisin olevat volframiatomit, joita höyrystyy hitaasti AMS:n sisäisten kuumien komponenttien pinnoilta. Tällaista sisäistä kontaminaatiota on pyritty minimoimaan käyttämällä sisäosissa hyviä tyhjiömateriaaleja, kuten alumiinia. Joitain uunin, filamentin sekä suihkunkatkojan moottorin ja elektroniikan osia on kuitenkin jouduttu valmistamaan muista materiaaleista, mikä tuottaa väistämättä kontaminaatioita laitteen sisälle ja havaitaan massaspektrometrin taustasignaalissa.

Aerosolin koostumusta mitattaessa halutaan luonnollisesti tietää mikä osuus signaalista on peräisin laitteen taustasta, mikä kaasufaasista eli kantokaasuna toimivasta ilmasta ja mikä hiukkasfaasista. AMS:n tapauksessa ongelma on ratkaistavissa suorittamalla kolmen tyyppisiä mittauksia (taulukko 4.2): A) Mitataan koko signaali pitämällä modulaattori auki. B) Poistetaan hiukkasfaasin signaali asettamalla imuaukon eteen hiukkassuodatin ja mitataan jäljelle jäänyt ilmasignaali sekä laitteen tausta. C) Mitataan laitteen tausta asettamalla modulaattori suljettuun tilaan, jolloin jäljelle jää ainoastaan laitteen taustasignaali.

Taulukko 4.2. Mittaustyyppien kuvaukset jaoteltuna sen mukaan, mistä komponenteista mitattava signaali koostuu.

mittaustyyppi	**modulaattori**	**suodatin**	**tausta**	**kantokaasu**	**hiukkaset**
A (näyte)	auki	ei	x	x	x
B (suodatettu)	auki	on	x	x	
C (tausta)	kiinni	(ei merkitystä)	x		

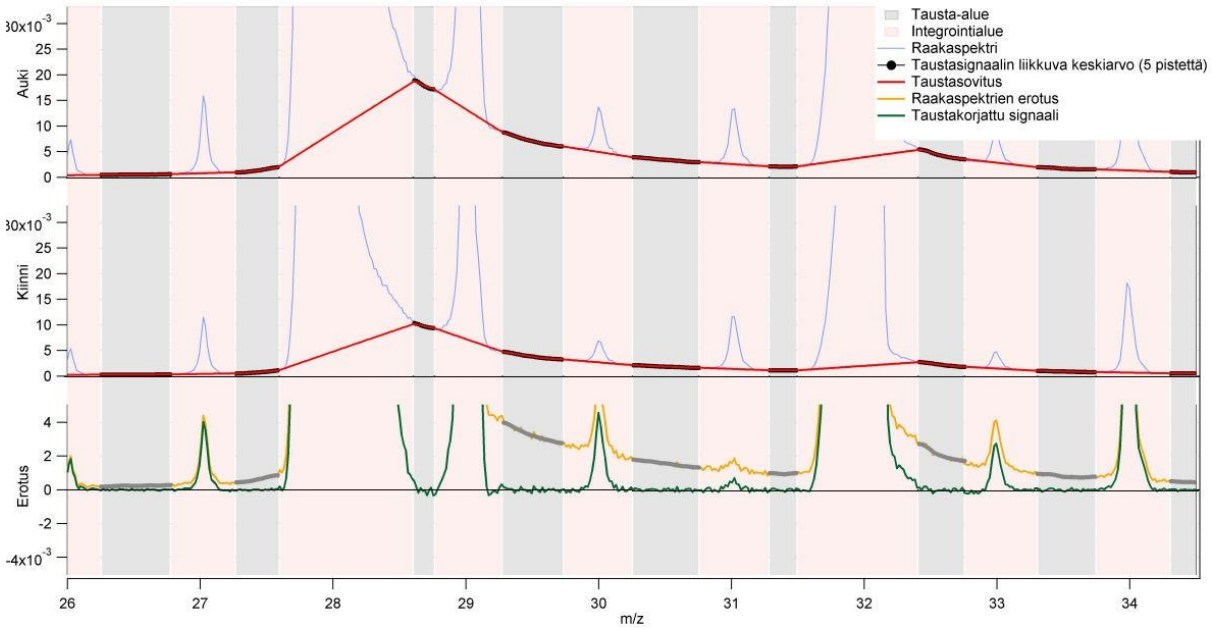
Yllä kuvatuista mittauksista saadaan laskettua kaasu- ja hiukkasfaasien sekä taustan osuudet signaalista yksinkertaisilla vähennyslaskuilla (taulukko 4.3). Käytännössä laskut on toteutettu kahdessa vaiheessa. Ensin poistetaan kaikista mittauksista laitteen tausta, sillä se ei yleensä ole kiinnostuksen kohde dataa analysoitaessa, jolloin jäljelle jää joko näytesignaali, eli kantokaasu + hiukkaset tai suodatinta käytettäessä pelkkä kantokaasun signaali. Näin saaduista signaaleista saadaan edelleen laskettua pelkkä hiukkasfaasin komponentti vähentämällä ensimmäisestä jälkimmäinen, jolloin on saatu selvitettyä yksittäisten signaalin komponenttien osuudet.

Taulukko 4.3. Signaalin komponenttierottelun toteutus AMS:n datankäsittelyssä.

signaalin tyyppi	**käsittelyaste**	**signaalin komponentit**
A	raakadata	tausta + kaasufaasi + hiukkasfaasi
B		tausta + kaasufaasi
C		***tausta***
D = (A - C)	taustakorjattu	kaasufaasi + hiukkasfaasi
E = (B - C)		***kaasufaasi***
F = (D - E)	suodatinkorjattu	***hiukkasfaasi***

Edellä kuvattu yksinkertainen mutta erittäin toimiva lähestymistapa hiukkasfaasin signaalin selvittämiseksi vaatii siis kahden tyyppisiä apumittauksia: taustamittauksia ja suodatinmittauksia. Taustamittaukset toteutetaan MS-moodissa liikuttamalla suihkunkatkojaa suljetun ja avonaisen tilan välillä muutaman sekunnin välein. Suodatinmittaukset sen sijaan on toteutettu laitteen ulkopuolista, mekaanista, automatisoitua järjestelmää käyttäen, jolloin hiukkassuodatettua signaalia mitataan tyypillisesti muutaman tunnin välein noin kymmenen minuutin ajan kerrallaan. Alla lyhyesti taustakorjauksen toteutuksesta analyysiohjelmassa (Squirrel v.1.5). Suodatinajoista sekä niiden datankäsittelystä ja huomioinnista lopullisen signaalin laskennassa puolestaan lisää kappaleessa 4.4.2.

Vaikka periaatteessa taustakalibrointi datankäsittelyssä onkin vain kiinni-spektrin vähennys koko signaalin käsittävästä auki-spektristä, joudutaan saatavaan tulokseen tekemään lisäksi muitakin korjauksia. Ongelma taustakalibroinnissa liittyy valtaviin kokoluokkaeroihin eri m/z-suhteissa havaittavien piikkien intensiteettien välillä. Erityisesti kantokaasun ilmamolekyyleistä lähtöisin olevien ”ilmapiikkien” korkeus ja pinta-ala ovat satoja tai tuhansia kertoja suurempia kuin monet niiden läheisillä m/z-luvuilla havaittavat aerosolihiukkasista johtuvat piikkien signaalit. Lisäksi iToF-massaspektreissä piikeillä on usein vaihtelevan pituinen häntä (*tail*), joka aiheutuu paitsi analysaattorin epäideaalisesta sähkökentän geometriasta ja sähkökentän pulssituksesta, myös ionien törmäilystä lentomatkansa aikana. Nämä seikat yhdessä AMS:n rajallisen massaresoluution kanssa johtavat siihen, että ilmapiikkien hännät ulottuvat usein usean vierekkäisen piikin yli. Tässä yhteydessä on huomattava, että kuvattu ongelma ei ole taustapiikeistä tai laitteen taustasta johtuva, sillä taustavähennys kyllä poistaa sen taustailmasignaalin vaikutuksen, joka pysyy samana auki- ja kiinni-spektreissä. Sen sijaan näytekaasun ilmapiikkien signaalien erotus on nollasta poikkeava myös niiden häntien osalta. Jos piikkien häntien vaikutusta ei huomioitaisi, viereisen suuren ilmapiikin hännän osuus summautuisi vierekkäisillä m/z–luvuilla havaittaviin signaaleihin (kuva 4.3).



Kuva 4.3. Esimerkki taustakalibroinnista Squirrel–ohjelmalla. Kuvassa on esitetty mitatut auki (ylh.) ja kiinni (kesk.) massaspektrit sekä niiden erotus (alh.) raakamuodossa.. Punaisella viivalla on merkitty taustasovitus. Keltainen viiva kuvaa raakadatasta laskettua erotusta auki- ja kiinni-spektrien välillä. Spektrissä m/z-luvuilla 28 ja 32 Th havaittavien suurten, ilmamolekyyleistä (N_2 ja O_2) johtuvien piikkien vaikutus ulottuu aina viereisille m/z-luvuille asti, mikä näkyy keltaisen viivan nollasta poikkeavina tausta-arvoina. Vihreä viiva kuvaa lopullista taustakorjausta, jossa suurten piikkien häntien (*tail*) vaikutukset on poistettu.

Käytännössä taustakorjaus tapahtuu yksikkötarkkuuksisella AMS-datalla määrittämällä diskreettien m/z suhteiden ympärille integrointialueet, joille kertyvä signaali lasketaan mukaan piikkeihin. Yli jäävä alue lasketaan tausta-alueeksi (*background region*). Tausta-alueiden raakasignaalin kohinaa poistetaan hieman laskemalla siitä liukuva keskiarvo. Saatua taustatasoa kuvaavaa käyrää interpoloidaan piikkien integrointialueilla (kuva 4.3). Tulokseksi saatua taustasovitusta puolestaan käytetään nollatasona integroitaessa piikkien sisältämä signaali, mistä lisää seuraavassa kappaleessa.

Integrointialueet määritetään oletusarvoisesti massa-varaussuhdekalibroinnin antamien piikkien keskikohtien ympärille. Massaresoluution ollessa laitekohtainen vakio integrointialueen oletusleveys kasvaa m/z-luvun kasvaessa, sillä piikkien sijainnin määrityksen epätarkkuus kasvaa lineaarisesti massaresoluution määritelmästä (ks. kappale 2.2) nähtävällä tavalla siirryttäessä suurempiin m/z-arvoihin. Käytännössä tämä tarkkuuden huononeminen ilmenee piikkien levenemisenä, mikä otetaan huomioon laajempina integrointialueina m/z-suhteen kasvaessa. Integrointialueen oletusleveyttä voi lisäksi taustakalibroinnissa säätää käsin, jos ja yleensä kun kaikki piikit eivät osu integrointialueille. Paras kalibrointitulos saadaankin, kun käydään massaspektri oleellisilta osin läpi käsin ja säädetään integrointi- ja tausta-alueet manuaalisesti. Tämä on kuitenkin hyvin työläs menettelytapa, joten yleensä käsin tehtävät korjaukset rajoittuvat suurten piikkien, kuten ilmapiikkien ja tiettyjen, laskujen kannalta oleellisten piikkien korjauksiin. Yli 200 Da piikkien käsin korjaukseen ei yleensä ole tarvetta, sillä korkeammilla m/z-luvuilla muutenkin varsin laajat oletusintegrointialueet yleensä toimivat hyvin. Huolellisesti tehty taustakalibrointi vähentää m/z-kalibroinnissa mahdollisesti syntyvää virhettä, sillä piikkien keskikohta ei taustakalibroinnin jälkeen enää ole samalla tavalla ainoa määräävä tekijä signaalien integrointialuetta määritettäessä.

4.2.3 Massan kvantifiointi – yksittäisioni- (SI) ja ionisaatiotehokkuuskalibroinnit (IE)

Yksi AMS:n kiistattomista eduista muihin aerosolimassaspektrometreihin nähden on laitteen yleinen kvantitatiivisuus, joka perustuu suurelta osin laitteen yksittäisioninvasteen ja ionisaatiotehokkuuden hyvään tuntemiseen. Yksittäisionikalibroinnin (SI, *single ion calibration*) avulla voidaan muuttaa raakasignaali ionikonsentraatioksi. Kun tämän lisäksi selvitetään ionisaatiotehokkuus (IE, *ionization efficiency*), eli kuinka suuri osa kaikista kerätyistä molekyyleistä AMS:lla ionisoidaan ja siten havaitaan, voidaan havaittujen ionien ionikonsentraatiosta laskea kaikkien pilkemolekyylien (*fragment*) yhteismäärä. Lopulta, kappaleessa 4.3 esitettävällä tavalla, voidaan pilkemolekyylien konsentraatioista arvioida alkuperäisen aerosolin koostumus sekä absoluuttiset massakonsentraatiot.

Yksittäisen ionin tuottama signaalivaste riippuu MCP-ilmaisimen käyttöjännitteestä sekä ilmaisimen kulumisasteesta. Käyttöjännitettä voidaan nostaa ilmaisimen kuluessa asteittain 2000 voltista noin 2600 volttiin asti. Korkeammalla jännitteellä ilmaisimen vaste paranee, mutta käyttöikä vastaavasti lyhenee. Yksittäisen ionin aiheuttaman signaalin oletetaan olevan vakio ionin koostumuksesta riippumatta. Useasti varautuneita ioneja on kuitenkin vain pieni osuus ja suurilla m/z-luvuilla niitä ei käytännössä esiinny lainkaan. Kuitenkin lukumäärältään merkittävät, mm. kahdesti varautuneet, ilmamolekyyleistä muodostuneet ionit, vaikuttavat ainakin jossain määrin massaspektriin. Erityisesti ne vaikuttavat esimerkiksi 16 Th (O_2^{2+}) ja 14 Th (N_2^{2+}) signaaleihin. Myös paljon pienempienkin ilmapiikkien, kuten $N^{14}N^{15}$+ (29 Th) kahdesti varautuneet ionit havaitaan selkeänä piikkinä massa-varaussuhdeluvulla 14,5, jossa ei nähdä muiden ionien signaaleja.

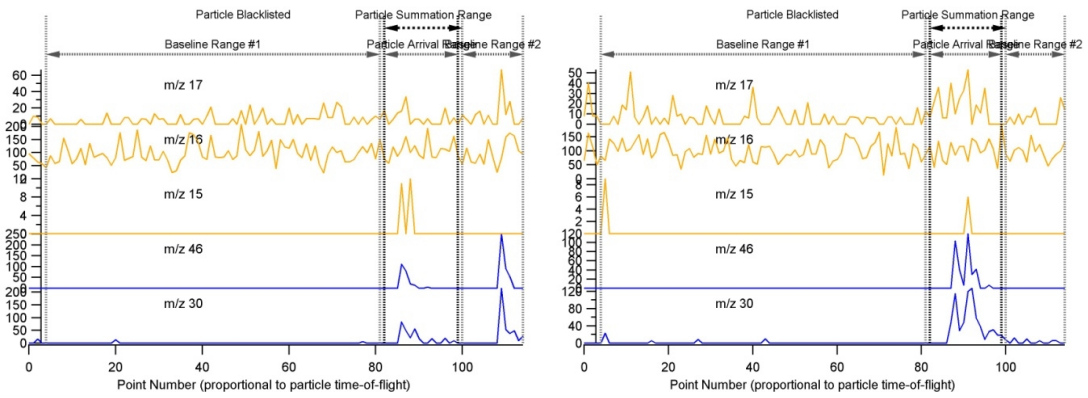
Yksittäisionikalibroinnissa mitataan nimensä mukaisesti yksittäisen ionin aiheuttama signaalivaste. Tämä tapahtuu AMS:n datankeruuohjelman diagnostiikkasovelluksella (”bitwise”), jossa käytännössä mitataan MS-moodissa, modulaattori kiinni-tilassa., Mittaus tapahtuu ilman keskiarvoistusta, eli noin 16 kHz maksimiaikaresoluutiolla. Spektristä valitaan sopivat piikit, ts. sellaiset m/z-luvut, joissa havaittavan signaalin voidaan perustellusti olettaa olevan lähtöisin vain yksittäisistä ioneista kerrallaan yhden tallennussyklin aikana. Tällaisia ioneja ovat tyypillisesti esimerkiksi m/z 40 sekä m/z 44. Diagnostiikkaohjelma laskee keskiarvon kunkin piikin korkeudesta ja niiden sisältämästä kokonaissignaalivasteesta integroimalla. Tyypillisesti tarkkaillaan kolmea eri ionia vastaavaa signaalia, ja käytetään yksittäisionivasteen arvona näiden keskiarvoa.

Ionisaatiotehokkuudella tarkoitetaan yleisesti ionisaatiomekanismilla tuotettavien ionien lukumäärän suhdetta läsnä olevien neutraalien molekyylien määrään. Ionisaation päämekanismi on elektronitörmäytys, mutta AMS:n ionisaatiotehokkuuden arvio sisältää myös esim. höyrystys-elementillä tapahtuvan ionimuodostuksen, jossa molekyyli pilkkoutuu kahteen varautuneeseen pilkeioniin. Vaikka elektroni-ionisaatiossa varsinainen elektronin ionisoitumistodennäköisyys riippuukin käytettävien elektronien energian lisäksi periaatteessa vain molekyylin elektroniverhon vaikutusalasta (*cross section*), joka voidaan periaatteessa määrittää (Kim ja Rudd, 1994), ei kaikkien erilaisten molekyylien ionisaatiotehokkuutta ole käytännöllistä määrittää laskennallisesti ilmiön monimutkaisuuden vuoksi. AMS:n ionisaatiossa poikkeava ionisaatiotehokkuus eri kemiallisille lajeille on kuitenkin määritetty kokeellisesti laboratoriokokeista, ja poikkeama kalibroinnissa käytettävän yhdisteen ionisaatiotehokkuuteen verrattuna ilmoitetaan suhteellisena ionisaatiotehokkuutena (*relative ionization efficiency*, RIE). Erilaisten kemiallisten yhdisteiden erilaiseen ionisaatiotehokkuuteen liittyvä ongelma on AMS:n käyttäjäyhteisössä ratkaistu mittaamalla standardinomaisesti epäorgaanisen nitraatin ionisaatiotehokkuutta (Jayne *et al*., 2000), ja suhteuttamalla muiden yhdisteiden ionisaatiotehokkuus nitraatille mitattuun ionisaatiotehokkuuteen (Allan *et al*., 2004a). Nitraatin ionisaatiotehokkuus voidaan laskea kahdenlaisista mittauksista: BFSP-moodissa tapahtuvasta yksittäisten hiukkasten mittaamiseen perustuen tai MS-moodissa DMPS-laitteistoa (*Differential Mobility Particle sizer;* Hoppel, 1978; Aalto *et al*., 2001) hyväksi käyttäen.

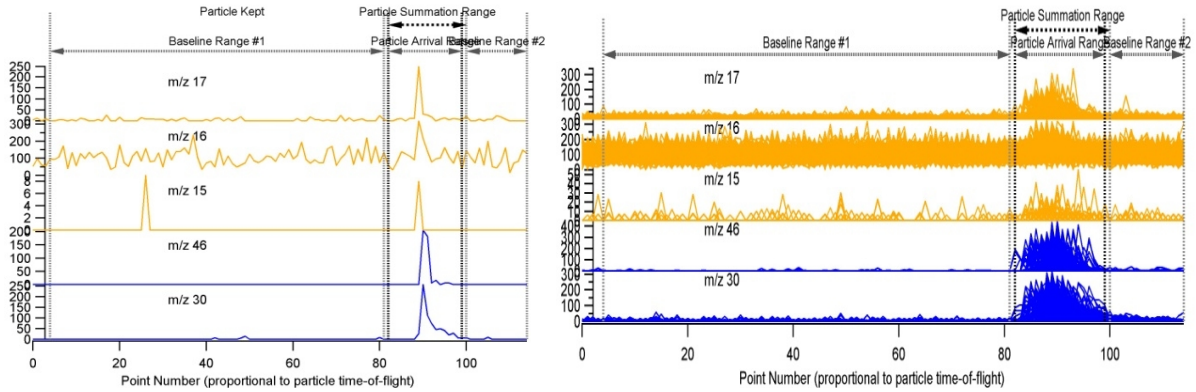
Yleensä BFSP-moodin ionisaatiokalibrointi tapahtuu tuottamalla ammoniumnitraattihiukkasia (NH_4NO_3), ”AN”) tuottamalla pärskeitä AN:n vesiliuosesta, ja johtamalla muodostunut aerosoli differentiaalisen liikkuvuusanalysaattorin (DMA, D*ifferential Mobility Analyzer*, Winklmayr *et al.*, 1991; Knutson ja Whitby 1975a,b) läpi. DMA muistuttaa toimintaperiaatteeltaan massaspektrometriä, sillä sekin erottelee hiukkasia sähkökentän avulla niiden sähköiden liikkuvuuden perusteella, joka on suureena analoginen massaspektrometrian massavaraussuhteelle. Erona on kuitenkin, että erottelu tapahtuu väliaineessa – ilmassa. Tällöin DMA:n massaresoluutio on vain murto-osa massa-spektrometrin vastaavasta resoluutiosta ja lisäksi hiukkasten aerodynaamiset ominaisuudet sekä väliaineen yleiset ominaisuudet vaikuttavat mittaustilanteeseen. DMA kykenee erottelemaan ainoastaan varattuja hiukkasia, mutta koska suuri osa AN-hiukkasista on syntyessään varattuja, ei erillistä varaajaa välttämättä tarvita. Kalibroinnin kannalta myöskään tasapainovarausjakauman saavuttaminen ei ole oleellista, sillä kalibroinnissa ollaan kiinnostuneita vain DMA:n läpäisevien hiukkasten lukumäärästä, eikä sinänsä ennen DMA:ta vallitsevasta hiukkaskokojakaumasta.

DMA:lla voidaan valita tuotetuista hiukkasista tiettyä sähköistä liikkuvuutta vastaava osa jatkuvasta kokojakaumasta. Sähköinen liikkuvuus kuvaa varatun hiukkasen liikeominaisuuksia yksikkö-sähkökentässä, ottaen huomioon myös väliaineen vastus. Esimerkiksi valitsemalla jakaumasta hiukkaset liikkuvuudella, joka vastaa halkaisijaltaan 350 nm kokoisia, kertaalleen varautuneita hiukkasia, havaitaan AMS:lla BFSP-tilassa tätä kokoluokkaa selkeästi vastaava moodi.

Lisäksi huomattavasti suuremmassa kokoluokassa havaitaan signaaliltaan pienempi moodi, jonka muodostavat sellaiset hiukkaset, joilla on kaksi alkeisvarausta ja yhdesti varattuja hiukkasiahuomatavasti suurempi massa. Näillä hiukkasilla on siis haluttua selkeästi suurempi halkaisija, mutta silti sama sähköinen liikkuvuus. Siksi AMS:n hiukkasten lentoaikaan perustuvaa pToF-mittausta käytetään haluttaessa karsia mittausdatasta pois väärän kokoiset, ionisaatiotehokkuutta ylöspäin vääristävät, useasti varautuneet hiukkaset (kuva 4.4, vas.). Mitattujen hiukkasten joukosta pyritään myös karsimaan tapaukset, joissa todennäköisesti nähdään yksittäisen ionin sijaan kaksi tai useampia ioneja (kuva 4.4, oik.). Näitä voi kuitenkin olla vaikeaa erottaa yhden hiukkasen tapauksesta, erityisesti jos lentoajat sattuvat hyvin lähekkäin, eikä havaittu signaali ole selkeästi eri kokoluokkaa kuin muiden ionien tapauksessa.

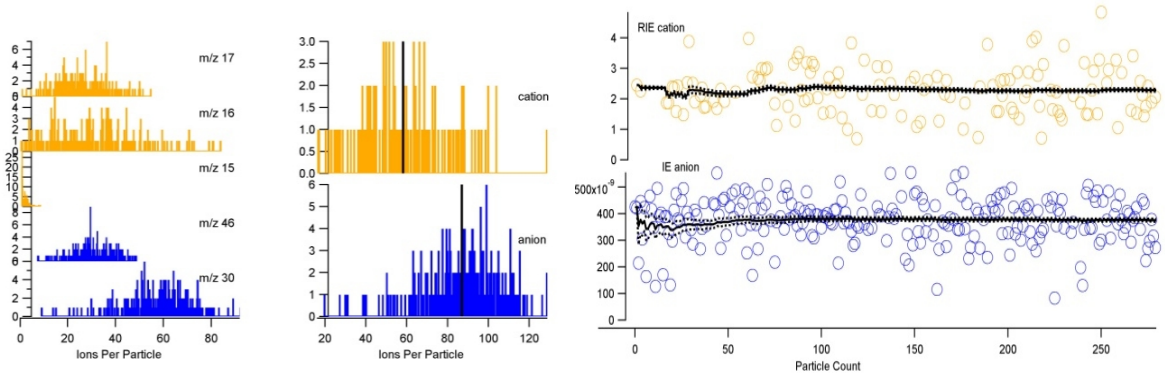


Kuva 4.4. Ammoniumnitraattikalibrointidataa BFSP-moodissa mitattuna. x-akselilla lentoaika ja y-akselilla havaitun signaalin voimakkuus eri m/z-suhteita vastaavissa mittauskanavissa. Halutun kokoisten hiukkasten lentoaika-alue (kuvassa *particle summation range*) on rajattu mustilla pystyviivoilla. m/z-suhteella 17 Th havaitaan ammoniumioni (NH_3^+) ja 15 ja 16 Th sen pilkeionit (NH^+ ja NH_2^+).15 ja 16 thomsonin signaalien taustakohinan aiheuttavat veden ja joidenkin orgaanisten molekyylien pilkeionit ja isotoopit samoilla m/z-luvuilla. Vasemmalla: Yhdesti varautuneen ionin lisäksi samalla katkojan pyörähdyksellä on päässyt läpi kahdesti varautunut, massaltaan suurempi ioni. Oikealla: Havaitut ionit ovat oikean kokoisia, mutta yhden ionin sijaan havaitaan kahden ionin signaalit. Molemmat kuvien tapauksista hylätään kalibrointiin valittavien hiukkasten joukosta.



Kuva 4.5. Ammoniumnitraattikalibrointidataa BFSP-moodissa mitattuna. x-akselilla lentoaika ja y-akselilla havaitun signaalin voimakkuus eri m/z-suhteita vastaavissa mittauskanavissa. Halutun kokoisten hiukkasten lentoaika-alue (kuvassa *particle summation range*) on rajattu mustilla pystyviivoilla. Vasemmalla: Esimerkki hyvästä ja selkeästä hiukkashavainnosta BFSP AN-kalibroinnissa. Oikealla: Kaikkien hyväksyttyjen hiukkasten (n=242, 86 % kaikista havaituista) jakauma eräässä BFSP AN-kalibroinnissa. m/z-luvuilla 15 ja 17 Th näkyy silti vielä joitain viitteitä mahdollisista kahdesti varautuneista tai useamman ionin signaaleista.

BFSP-moodissa toteutettavassa ionisaatiotehokkuuskalibroinnissa kalibrointiaerosolin hiukkas-konsentraatiota voidaan säätää laimentamalla aerosolia hiukkassuodatetulla tai synteettisellä ilmalla. Kalibroinnissa halutaan mitata nimenomaan yksittäisiä hiukkasia, joten laimennus säädetään siten, että yhteen suihkunkatkojan pyörähdyksestä mitattavaan spektriin sisältyisi vain enintään yhden hiukkasen havainto (kuva 4.5, vas.). Käytännössä tällöin usean pyörähdyksen tapauksessa ei havaita lainkaan hiukkasia eli kohinarajan ylittävää signaalia, jolloin mitattua dataa ei myöskään tallenneta. AMS:n datankeruuohjelma pitää kirjaa havaituista hiukkasista, ja kalibrointimittausta jatketaan niin kauan, että on havaittu muutamista sadoista noin tuhanteen hiukkasta (kuva 4.5, oik.).



Kuva 4.6. Vasemmalla: ioneja per hiukkanen-suhde (IPP) kaikille hiukkashavainnoille eräässä BFSP-AN-kalibroinnissa. Oikealla: Hiukkaskohtainen ionisaatiotehokkuus kaikille kalibrointihiukkasille sekä kalibroinnista saatava keskiarvo hiukkasmäärän kasvaessa. Ylemmässä paneelissa esitettävä suhteellinen ionisaatiotehokkuus (RIE) ilmoittaa ammoniumin ionisaatiotehokkuuden suhteessa alemman paneelin nitraatin ionisaatiotehokkuuteen.

Ionisaatiotehokkuuden määrittämiseksi kaikista mitatuista hiukkasista karsitaan siis lentoajan perusteella pois kahdesti varautuneet hiukkaset sekä signaalin muodon perusteella sellaiset havainnot, jotka mahdollisesti sisältävät useamman kuin yhden hiukkasen tai väärän kokoisia hiukkasia. Jäljelle jääneet valitaan kalibrointihiukkasiksi, joiden lentoajoista muodostuvaa moodia sekä taustasignaalia kuvaavia tausta-alueita käytetään määrittämään hiukkasten summausväli (*particle summation range*).

Tälle alueelle sijoittuva hiukkassignaali integroidaan hiukkaskohtaisesti ja saatu signaalin integrointisumma jaetaan yksittäisionin vasteella (SI). Näin saadaan määritettyä ioneja per hiukkanen-suhde (*ions per particle*, IPP), eli kuinka monta ionia ilmaisimella havaitaan yhtä kalibrointihiukkasta kohti (kuva 4.6, vas). Tunnettaessa hiukkasen koko ja massa, saadaan hiukkasen sisältämien AN-molekyylien määrä laskettua:

$$N = N_A * n = N_A * \frac{m}{(m_a * 10^3)} = N_A * \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho}{(m_a * 10^3)}, \qquad \text{(kaava 4.1)}$$

missä N_A on Avogadron vakio, m_a tarkasteltavan molekyylin atomimassa, r pallomaiseksi oletetun hiukkasen säde ja ρ hiukkasen tiheys. Ionisaatiotehokkuus lasketaan jakamalla havaittujen ionien määrä kaikkien hiukkasen sisältämien molekyylien määrällä. Laskutoimitus tehdään kaikille kalibroinnissa käytetyille hiukkasille, ja AMS:n ionisaatiotehokkuutena käytetään näiden keskiarvoa (kuva 4.6, oik.). Vastaavalla tavalla saadaan määritettyä ammoniumin suhteellinen ionisaatiotehokkuus.

IE-kalibrointi voidaan suorittaa myös MS-moodissa käyttäen apuna DMPS:ää. Tällöin näyteaerosolin generoinnin jälkeen aerosolivirtaus jaetaan DMPS:lle ja AMS:lle. DMPS mittaa kalibrointierosolin hiukkasten kokojakauman, josta oletettaessa hiukkaset pallomaisiksi, siirtofunktio riittävän kapeaksi ja hiukkasten koostuvan ainoastaan ammoniumnitraattimolekyyleistä, voidaan jälleen laskea kaavaa 4.1 mukaillen AMS:iin sisälle imettävien molekyylien kalibrointimolekyylien massa aikayksikköä kohti. Vertaamalla saatua määrää AMS:n havaitsemaan hiukkasmassaan tiettynä keräysaikana voidaan ionisaatiotehokkuus määrittää. Tässä kalibroinnissa oletetaan AMS:n keräystehokkuus (ks. kpl. 4.4) AN:lle olevan tasan yksi.

Jälkimmäistä, MS-moodissa suoritettavaa kalibrointia käytettäessä joudutaan kuitenkin olettamaan, että kaikki kalibrointiaerosolihiukkaset läpäisevät AMS:n linssin ja päätyvät ionisaatioalueelle. Käytettäessä sopivan kokoisia hiukkasia (esim. 350 nm) linssin läpäisyfunktion (*transmission function*) arvo on lähes 100% (ks. kpl 3.2.1, kuva 3.4), joten häviöt ennen ionisaatioaluetta eivät ole merkittäviä, ja oletus on järkevä. Toinen oletus, joka aiheuttaa suuremman virheen saatavaan ionisaatiotehokkuuteen on, että kaikki hiukkaset ovat vain yhdesti varautuneita. DMA:n läpäisevät kuitenkin myös massaltaan haluttua suuremmat, useasti varautuneet hiukkaset. Ilmiön vaikutusta AMS:n havaitsemaan massaan voidaan pienentää valitsemalla kalibrointiaerosolin hiukkaskoko mahdollisimman suureksi, jolloin useasti varautuneet hiukkaset eivät liian massiivisina läpäise linssiä, vaan impaktoituvat linssisysteemin seinille. Useasti varautuneiden hiukkasten aiheuttamaa virhettä ei silti voida kokonaan poistaa, sillä toisin kuin pToF- tai BFSP-moodeissa mitattaessa, AMS:n kokoluokittelu ei ole käytössä MS-moodissa. MS-moodin ionisaatiotehokkuuskalibrointia voidaan käyttää rinnan BFSP-moodin kalibroinnin kanssa, ja ideaalitapauksessa suoritettaisiinkin aina molemmat kalibroinnit, jolloin voidaan vertailla saatuja IE:n arvoja sekä varmistua hiukkasten olevan pääosin yhdesti varautuneita myös MS-moodin mittauksissa.

On huomattava, että ionisaatiotehokkuus muuttuu jatkuvasti ionisaatiofilamentin kuluessa, ja lisäksi uunilla tapahtuva terminen ionisatio muuttuu uunin lämpötilan mahdollisesti vaihdellessa. Toisaalta esimerkiksi MCP-detektorin kulumisesta johtuvaa signaalin tason laskua ei aina voida luotettavasti erottaa varsinaisista ionitehokkuuden muutoksista. Ionisaatiotehokkuuden tuleekin katsoa kuvaavan AMS:n havaitsemaa osuutta kaikista ionisaatioalueen ioneista, eikä vain primäärisen ionisaatioprosessin tehokkuutta. Tyypillinen ionisaatiotehokkuuden arvo on noin 10^{-6}…10^{-8}, eli AMS havaitsee parhammillaankin vain noin joka miljoonannen ionisaatioalueen molekyylin.

Ionisaatiotehokkuuskalibroinnin ja yksittäisionikalibroinnin jälkeen voidaan AMS:n havaitsema raakasignaali muuttaa kvantitatiiviseksi m/z-lukukohtaiseksi massakonsentraatioksi (*C*). Yksittäisionikalibroinnin perusteella johdettava ionimäärä aikayksikössä (*ion rate, I*, [Hz]) korjataan ionisaatioalueen molekyylimääräksi jakamalla se ionisaatiotehokkuudella (IE). Molekyylien kokonaismäärä puolestaan muutetaan massaksi jakamalla Avogardron vakiolla (N_A) ja kertomalla aineen molekyylipainolla (*MW*). Haluttaessa palauttaa massakonsentraatio yksikkötilavuutta kohti, on lisäksi huomioitava AMS:n näytteen tilavuusvirtauksen suuruus *Q* (Allan *et al.*, 2004a). Kaavamuotoon kirjoitettuna konsentraatio saadaan laskettua seuraavasti:

$$C = 10^{12} * \frac{I}{IE} * \frac{MW}{N_A} * \frac{1}{Q}, \qquad \text{(Kaava 4.2)}$$

missä kerroin 10^{12} tarvitaan yksikkömuunnokseen haluttaessa konsentraatio C yksiköissä µg/m^3. Ionimäärä aikayksikössä lasketaan kaikkien tarkasteltavan kemiallisen lajin (*chemical species*) ionien ja pilkeionien signaalien summana: $I = \sum_i I_i$. Esimerkiksi nitraatin tärkeimmät ionit havaitaan m/z-luvuilla 30 (NO^+) ja 46 (NO_2^+), jolloin $I_{NO_3} = I_{30} + I_{46}$.

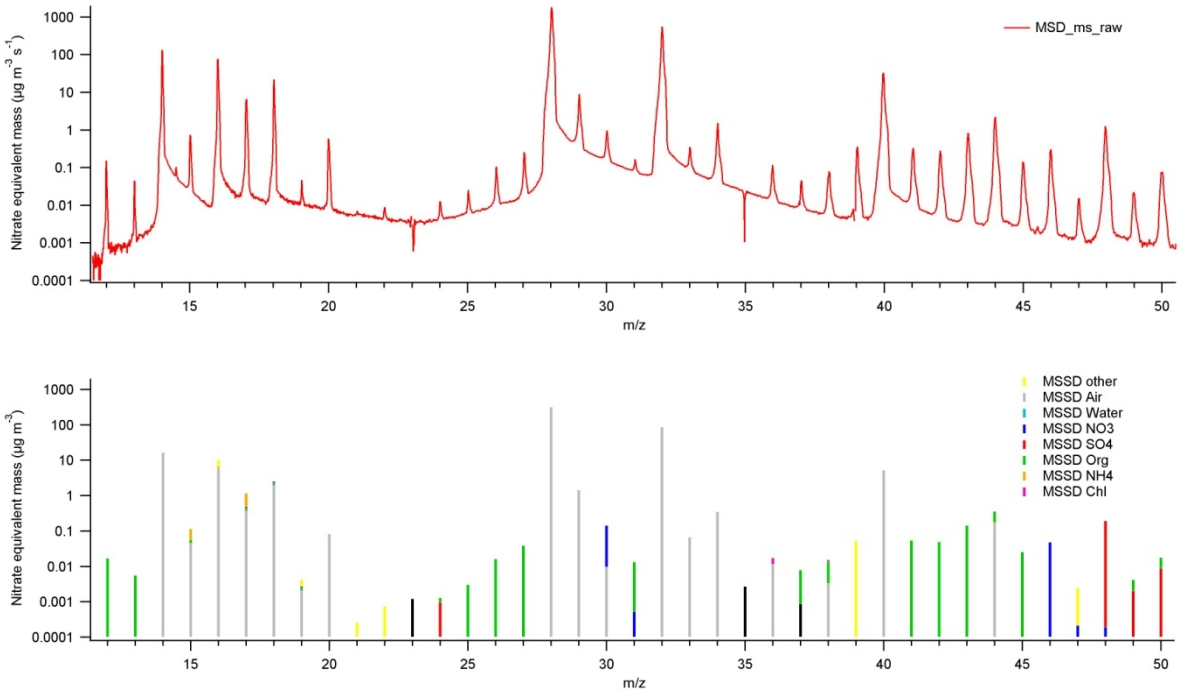
Tarkasteltaessa muita kemiallisia lajeja kuin nitraattia, täytyy myös ottaa huomioon näiden mahdollisesti nitraatista poikkeava ionisaatiotehokkuus. Ongelman ratkaisemiseksi käytetään eri kemiallisille lajeille lajikohtaista ns. suhteellista ionisaatiotehokkuutta (*RIE*, ks. kpl 4.2.3), joka on käytännössä tarkasteltavan lajin ionisaatiotehokkuuden suhde verrattuna nitraatin ionisaatiotehokkuuteen (Alfarra *et al.*, 2004). Yhdistämällä yllä mainitut ionimäärän ja suhteellisen ionisaatiotehokkuuden määritelmät saadaan kaava 4.2 sovellettuna tarkasteltavalle lajille *s* muotoon:

$$C_s = 10^{12} * \frac{\sum_{s,i} I_i}{RIE_s * IE_{NO_3}} * \frac{MW_{NO_3}}{N_A} * \frac{1}{Q}. \qquad \text{(Kaava 4.3)}$$

Kaavasta saatava konsentraatio on edelleen yksiköissä µg/m^3. Kaavasta 4.3 nähdään lisäksi, että lasku voidaan suorittaa myös osissa, jokaiselle ionille tai m/z-suhteelle erikseen, jolloin koko lajin massa saadaan summaamalla siihen laskettavien molekyylien konsentraatiot. On tärkeää huomata, että tämä on ainoastaan laskutekninen toimenpide, ja yksittäisten ionien tai molekyylien konsentraatiolla ei ole vastinetta alkuperäisen näyteaerosolin koostumuksessa erilaisten ionisaatiotehokkuuksien sekä molekyylien pirstoutumisen vuoksi. AMS:n tuloksia tulkittaessa varsinaisista massakonsentraatioista tuleekin siksi puhua ainoastaan tarkasteltaessa kokonaista kemiallista lajia. Kattavammin ja tarkemmin AMS:n mittaaman massan kvantifiointia on käsitellyt esimerkiksi Allan (2003, 2004a, 2004b).

4.3 Datan esikäsittely ja massan allokointi kemiallisiin lajeihin pilketaulukon avulla

Massakalibroinnin ja taustakalibroinnin jälkeen massaspektridata esikäsitellään eli lasketaan signaalista yksikkömassatarkkuudella eri m/z-arvoja vastaavat signaalit. Käytännössä tämä tapahtuu integroimalla raakasignaalia taustakalibroinnissa määritetyltä piikkejä ympäröiviltä integrointialueilta. Tämän jälkeen integroitu signaali muutetaan ionimääräyksiköistä massakonsentraatioksi edellisessä kappaleessa kuvatulla tavalla. Tätä raakaspektrin muuttamista yksikköresoluutioisiksi viivaspektripalkeiksi (*sticks*), on havainnollistettu kuvassa 4.7.



Kuva 4.7. Massaspektrin muuttaminen jatkuvasta spektristä (ylh.) yksikköresoluutioisiksi palkeiksi (alh.). Ylemmässä paneelissa kuvattuun raakaspektriin tehdään taustakorjaus, integroidaan signaali integrointialueilta, sekä allokoidaan signaali eri kemiallisiin lajeihin pilketaulukon avulla. Näin saadaan data alemman kuvan kuvaamaan muotoon.

Esiprosessoinnin jälkeen signaali erotellaan eri kemiallisiin lajeihin pilketaulukon (*fragmentation table*) avulla. Taulukko on osa Squirrel-analyysiohjelmaa, ja se on kehitetty eri AMS-käyttäjäryhmien yhteistyönä. Pilketaulukkoa käyttäen pyritään erottelemaan samaan m/z palkkiin sisältyvät signaalien komponentit sen mukaan mistä lajista tai molekyylistä ne ovat lähtöisin. Tämä tapahtuu käyttämällä hyväksi tietoja alkuaineiden isotooppijakaumista luonnossa, elektroni-ionisaatiossa tapahtuvasta pilkkoutumisesta, laboratoriokokeista ja kalibroinneista eri molekyyleillä, sekä suodatinajojen tuloksista.

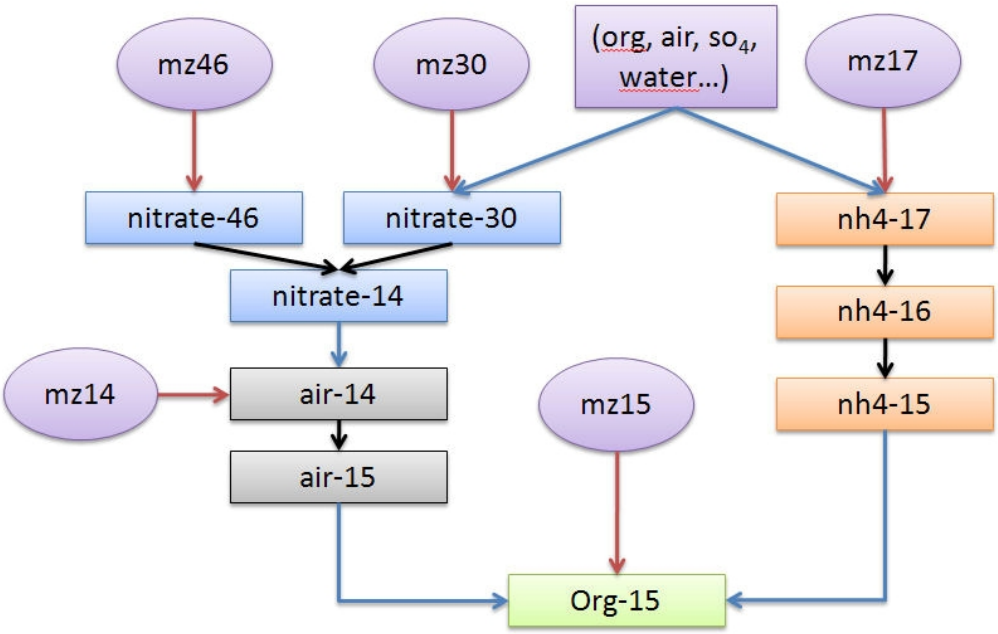
Taulukossa määritetään mitkä m/z-signaalit kuuluvat mihinkin kemialliseen lajiin, käytetään hyväksi edellä mainittuja AMS-mittausten ulkopuolisia tietoja pyrittäessä arvioimaan yksittäisen m/z-signaalin jakaantumista samalla massalla esiintyvien eri molekyylien kesken sekä poistetaan kaasufaasin signaalien vaikutus. Kaasufaasin signaalin huomioinnista lisää jäljempänä suodatinkorjauksia käsittelevässä kappaleessa 4.4.2. Pilketaulukossa (taulukko 4.4) on esitetty m/z-luvut riveinä yhdestä tuhanteen sekä sarakkeina eri kemialliset lajit. Lisäksi taulukko sisältää joitain mittauksista laskennallisesti johdettuja molekyylien konsentraatioita (esimerkiksi happiatomit m/z-luvulla 16), joita varsinaisten lajin konsentraatioiden määritykseen tarvitaan (kuva 4.8). Käytännössä pilketaulukossa on esitetty molekylaaristen m/z-signaalien riippuvuus muilla m/z-arvoilla havaittavista signaaleista. Taulukossa määriteltyjen riippuvuussuhteiden tulee olla selkeitä ja yksisuuntaisia, ja on varottava kehäpäättelyyn johtavien riippuvuussuhteiden syntymistä, sillä tällöin ei taulukkoa käyttämällä saada yksikäsitteisiä ratkaisuja kaikille m/z-luvuille.

Taulukko 4.4. Osa pilketaulukosta (Squirrel v. 1.5). Numerot viittaavat mitattuihin pilkeionisignaaleihin, ”frag” ja hakasulkeet taulukon toiseen soluun (esim. ”frag_air[12]” viittaa taulukossa laskettuun ilmasignaaliin m/z-luvulla 12), muut merkinnät viittaavat taulukon ulkopuolisiin laskennallisiin tai mitattuihin suureisiin (esim. ”mz17over18_smth” viittaa vesimolekyylien pilkesuhteeseen, josta lisää jäljempänä, ja ”H2O” kaasumaisen veden mitattuun massakonsentraatioon). Pilkulla erotetut suureet summataan, jolloin esimerkiksi ”12,-frag_air[12]” tarkoittaa käytännössä, että m/z 12-signaalista vähennetään laskettu ilmasignaali samalla massa-varausluvulla.

mz	frag_air	frag_water	frag_RH	frag_organic
12	mz12over40_smth			12,-frag_air[12]
13				13
14	14,-frag_nitrate[14]			
15	mz15over14_smth *frag_air[14]			15,-frag_NH4[15], -frag_air[15]
16	frag_O16[16] ,frag_RH[16]	0.04*frag_water[18]	0.04*frag_RH[18]	0.04*frag_organic[18]
17	0.000391*frag_O16[16], frag_RH[17]	mz17over18_smth*frag_water[18]	mz17over18_smth* frag_RH[18]	mz17over18_smth *frag_organic[18]
18	0.002*frag_O16[16], frag_RH[18]	18,-frag_air[18],-frag_sulphate[18],-frag_organic[18]	0.001*H2O *mz28over40_smth *frag_air[40]	0.225*frag_organic[44]
19	frag_RH[19]	0.000691*frag_water[18],0.002*frag_water[17]	0.000691*frag_RH[18], 0.002*frag_RH[17]	0.000691*frag_organic[18], 0.002*frag_organic[17]
20	20,-frag_organic[20], -frag_sulphate[20], -frag_water[20]	0.002*frag_water[18]	0.002*frag_RH[18]	0.002*frag_organic[18]

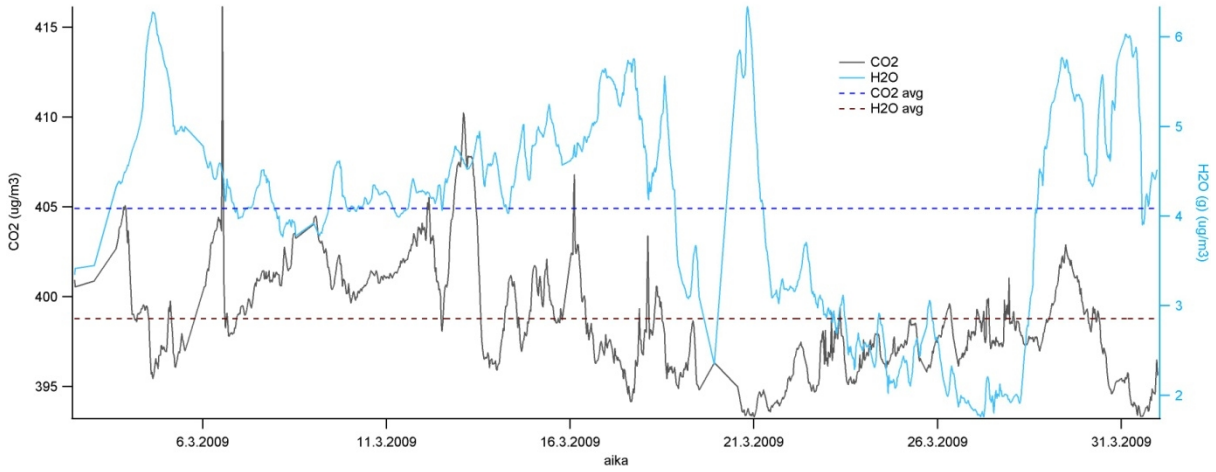
Tyypillinen pilketaulukon avulla ratkaistava ongelma on signaalien jakautuminen eri lähdemolekyylien kesken. Yksinkertainen esimerkki on m/z-suhteella 15 Th havaittava signaali, joka koostuu orgaanisesta-, ilma-, sekä ammoniumsignaalista (kuva 4.8). Vastaavat ionit ovat orgaaninen CH_3^+, ilman typpimolekyylin pilkeioni-isotooppi ($^{15}N^+$), sekä ammoniumin (NH_4) pilkeioni NH^+. Käytännössä signaalien määritys suoritetaan laskemalla ilma- sekä ammoniumsignaalit muiden tietojen avulla, ja vähentämällä näin saadut luvut m/z-luvulla 15 Th havaittavasta signaalista. Jäljelle jäänyt signaaliosuus määritellään orgaaniseksi.

Eräs lisätietoja vaativa osio pilketaulukossa on ilman komponenttien, kuten isotooppimolekyylien, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (*volatile organic compounds*, VOC), sekä hivenkaasujen, kuten hiilidioksidin ja veden suhteellinen osuus ilmassa. Hiilidioksidin ja veden tapauksessa voidaan ratkaisuna käyttää vakio-osuutta ilmasta ottaen huomioon kyseisten yhdisteiden tyypilliset arvot ilmakehässä ja mittauspaikalla. Jos käytettävissä on AMS:n lisäksi kaasuanalysaattori, joka mittaa hiilidioksidin ja veden määrää ilmassa AMS-mittausten aikana, voidaan saatu tieto lisätä taulukon vastaavaan kohtaan mittausten keskiarvona tai vielä mieluummin aikasarjana (kuva 4.9), sillä pitoisuudet voivat vaihdella varsinkin pidempien mittauskampanjoiden aikana. Lisäksi pilketaulukkoa täydennetään suodatinajoista saatavalla tiedolla ilman koostumuksesta, mistä lisää jäljempänä kappaleessa 4.4.2.



Kuva 4.8. Esimerkki pilketaulukon avulla kuvattavista signaalien välisistä suhteista – orgaanisen m/z 15 –signaalin määritys. Esimerkin tapauksessa m/z-luvulla 15 havaittavasta signaalista vähennetään erikseen laskettavat ammoniumin ja ilman osuudet. Laatikot kuvaavat laskettuja signaaleita (vrt. konsentraatioita), soikiot mitattuja signaaleita, ja nuolet kuvaavat laskutoimituksia (lisäys: pun.; vähennys: sin; muu: musta).

Yksi tyypillinen korjaus pilketaulukossa on isotooppien esiintymisen huomiointi. Hyvä esimerkki on typpimolekyylin ($^{14}N_2$) massa-varaussuhdeluvulla 29 Th esiintyvä isotooppi ($^{15}N^{14}N$), jota esiintymisosuus on luonnossa noin 0,7 % tai happimolekyylin (^{16}O) isotoopit ($^{17}O^{16}O$ ja $^{17}O_2$) m/z-luvuilla 33 ja 34 Th massaosuuksilla 0,1 % ja 0,4 %. Isotooppiosuudet perustuvat kansainvälisen puhtaan ja sovelletun kemian liiton (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) suosituksiin (De Laeter *et al*., 2003; Allan *et al*., 2004a). Ilmasignaalin suuren intensiteetin vuoksi pienetkin ilmamolekyylien isotooppien osuudet voivat peittää alleen aerosolisignaalin samalla m/z-luvulla.



Kuva 4.9. Esimerkki pilketaulukkoon lisätyistä tiedoista veden (sininen) ja hiilidioksidin (musta) pitoisuuksista erään mittauskampanjan aikana. Taulukon tietoja voidaan täydentää joko lisäämällä mitattuja tietoja yksittäisinä lukuina, kuten mittausten keskiarvoina (katkoviiva), tai tarvittaessa myös pitoisuuksien aikariippuvuuksina (yhtenäinen viiva).

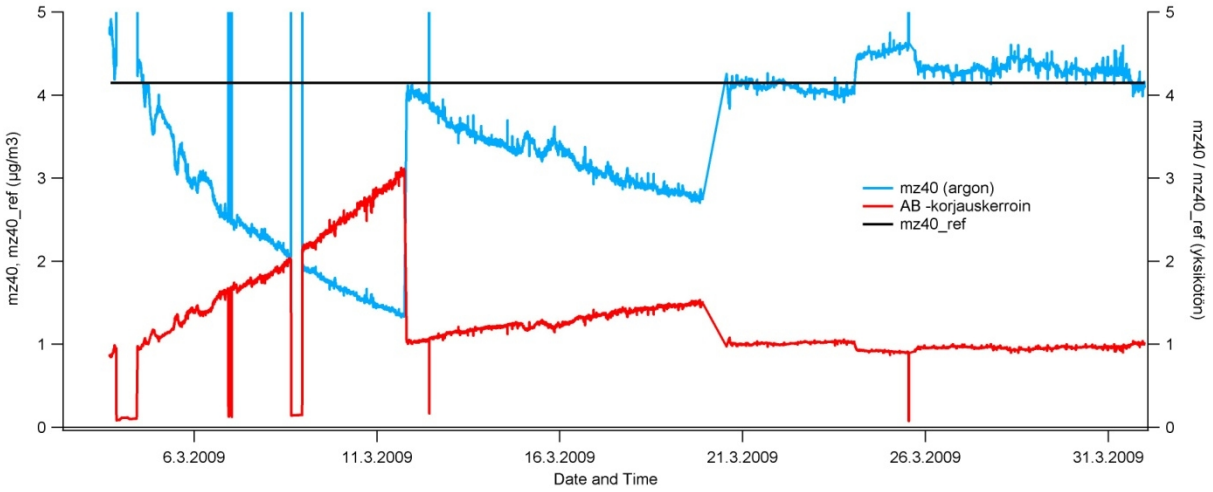
Pilketaulukon laskutoimitukset käydään läpi, kunnes kaikki kemialliset lajit kaikilla m/z-suhteilla on saatu ratkaistua. Yhdessä edellä kuvatun massan kvantifioinnin kanssa voidaan raakaspektri muuttaa palkkimuotoiseksi kuvaukseksi, jossa menetetään kaikki yksikkötarkkuutta parempi tieto signaalista, mutta vastaavasti pilketaulukon avulla suorittavalla analyysillä saadaan raakadatasta paljon tietoa samoilla massa-varaussuhteilla esiintyvistä ioneista (kuva 4.7). C-ToF-AMS:lla tämä on ainoa käytännössä toimiva vaihtoehto samalla m/z-yksiköllä havaittavien pilkeionien erotteluun, mutta kehittyneemmän W-ToF-massa-analysaattorin sisältävillä HR-AMS:eilla (*high-resolution AMS*) voidaan monissa tapauksissa erottaa vastaavat ionit suoraan erillisinä spektripiikkeinä.

4.4 Laitteiston sisäisten ja ulkoisten muutosten huomiointi

4.4.1 Ilmasignaalikorjaukset

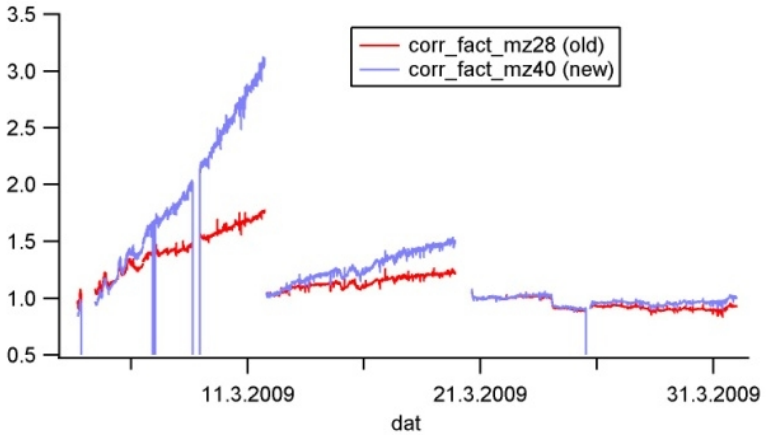
Jotta AMS:n voidaan sanoa olevan kvantitatiivinen mittainstrumentti, on tunnettava kappaleessa 4.2.3 käsiteltyyn massan kvantifiointiin vaikuttavat tekijät sekä erityisesti niiden muutos ajan kuluessa. On järkevää olettaa eri molekyylien suhteellisten ionisaatiotehokkuuksien pysyvän vakiona, mutta muut kvantifiointiin vaikuttavat tekijät, kuten ionisaatiotehokkuus, keräystehokkuus (*collection efficiency*, CE, ks. kpl 4.4.3), näytteen tilavuusvirtaus, sekä ilmaisimen vaste eivät välttämättä pysy läheskään vakioina. Näistä näytevirtaus ei yleensä muutu merkittävästi ajan kuluessa, ellei sisäänvirtausta rajoittava kriittinen aukko tukkeudu esimerkiksi likaantumisen vuoksi. Myöskään keräystehokkuus ei yleensä vaihtele merkittävästi ajan suhteen, paitsi aerosolin ominaisuuksien muuttuessa merkittävästi. Tästä lisää kappaleessa 4.4.3. Sen sijaan ionisaatiotehokkuus riippuu filamentin kulumisasteesta, sillä filamentin pinnalta korkeassa lämpötilassa emittoituvat elektronit ja volframiatomit kuluttavat filamenttina toimivaa ohutta hehkulankaa. Samaan tapaan detektorin vaste heikkenee ajan kuluessa. Näiden kulumisprosessien vaikutus nollataan suoritettaessa ionisaatiotehokkuuskalibrointi, mutta koska kalibrointeja suoritetaan verrattain harvoin, useimmillaankin vain kerran – pari viikossa, on luotettavien mittausten suorittamiseksi lisäksi arvioitava osien kulumista kalibrointien välillä.

Yleensä aerosolimassaspektrometriassa kantokaasusta johtuva ilmasignaali tai ilmasuihku (*airbeam*, AB) on haittatekijä, mutta AMS:n datankäsittelyn kannalta ilmasignaali on myös hyvin käyttökelpoinen. Koska näytteen tilavuusvirtausta mitataan jatkuvasti, voidaan mille tahansa ajanhetkelle laskea myös AMS:n sisään ottamien ilmamolekyylien määrä, joka on verrannollinen näytevirtaukseen. Kuvattaessa ilmasignaalin suuruutta ajan funktiona saadaan pidemmän mittauskampanjan tapauksessa kuvan 4.10 mukainen käyrä (m/z 40). AMS:n signaalit käyttäytyvät jossain määrin epälineaarisesti hyvin suurilla pitoisuuksilla, joita mitataan käytännössä ainoastaan ilmasignaaleissa. Tämän vuoksi lyhyen PToF-kammion sisältävissä AMS-malleissa, joissa ilmasignaali on tavallista suurempi, käytetään ilmasignaalin mittana pienemmästä, argonin piikistä saatavaa signaalia m/z-luvulla 40. Kyseisellä massa-varausluvulla ei esiinny muita merkittäviä molekyylisignaaleita, joten m/z 40-signaalia voidaan pitää hyvänä argonin määrän ja siten myös ilmasignaalin suuruuden mittarina. Argonia on ilmakehässä 0,39 % tilavuusosuus, joten vastaavat O_2- ja N_2-molekyylimäärät voidaan laskea luotettavasti tunnettaessa argonin määrä. Tätä käytetään hyväksi myöhemmin pilketaulukkokorjauksissa (kappale 4.3). Argonin perusteella tehtävä ilmasignaalikorjaus poikkeaa joskus merkittävästikin N_2- tai O_2-perusteisesta korjauksesta (kuva 4.11). Epälineaarisuusefektit ovat erityisen merkittäviä C-ToF AMS:ssa, jossa on lyhyet hiukkasten ja ionien lentoaikakammiot ja siksi erityisen voimakas ilmasignaali.



Kuva 4.10. Ilmasignaali kuvattuna argonin signaalilla (mz40) erään mittauskampanjan aikana, sekä vastaava AB-korjauskerroin mz40/mz40ref. Kohdat, joissa argonin signaali nousee jyrkästi, ovat kalibrointiajankohtia, jolloin detektorin jännitettä on nostettu paremman vasteen saavuttamiseksi. Samalla on yleensä määritetty ionisaatiotehokkuus. Musta viiva kuvaa argonsignaalin vertailutasoa mz40ref, jota vastaavissa kohdissa korjauskerroin on tasan yksi. Kaikki AMS:n mittaamat signaalit kerrotaan korjauskertoimella, jolloin korjatussa datassa argonin signaali on kaikkialla vertailutason mz40ref suuruinen.

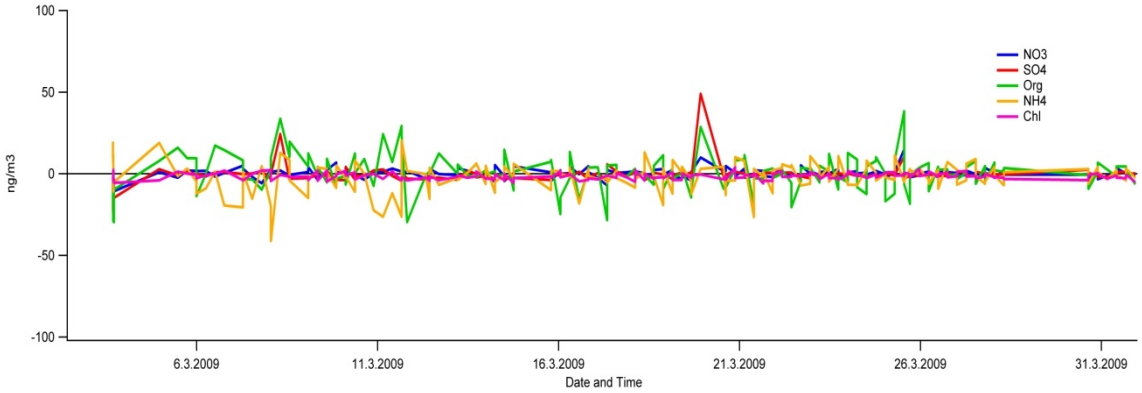
Tehtäessä se varsin johdonmukainen oletus, että ionisaatiotehokkuuden lasku ja detektorin vasteen heikkeneminen kohtelee kaikkia molekyylejä vastaavalla tavalla, ja ainoa tuntematon muuttuja on ionisaatiotehokkuus, voidaan AMS:n vasteen heikkenemistä arvioida normittamalla mitatut pitoisuudet kalibrointipisteiden välillä. Kaavasta 4.2 huomataan, että AMS:n mittaama pitoisuus on kääntäen verrannollinen ionisaatiotehokkuuteen, jolloin mitatun argonin signaalin ja ionisaatiotehokkuuden suhde ”IE/AB” pysyy vakiona muiden tekijöiden pysyessä samoina. Tällöin mitattaessa argonsignaalin suuruus kalibrointien välillä voidaan ionisaatiotehokkuus laskea. Mitatut signaalit voidaan silloin normittaa vastaamaan aiemman kalibraatiopisteen arvoja niin sanotun AB-korjauksen (*air beam correction*) avulla. Käytännössä kaikki mitatut signaalit skaalataan tällöin kertoimella AB_i/AB_{ref}, missä AB_i on mitattu argonsignaalin suuruus kullekin mittauspisteelle, ja AB_{ref} on argonin signaalin vertailutaso, joka on käytännössä kalibrointiajankohtana mitattu Ar-40-signaali. AB-korjauksen avulla saadaan täten poistettua filamentin ja detektorin kulumisen aiheuttama virhe pitoisuuksissa kalibrointiajankohtien välillä (kuva 4.11).



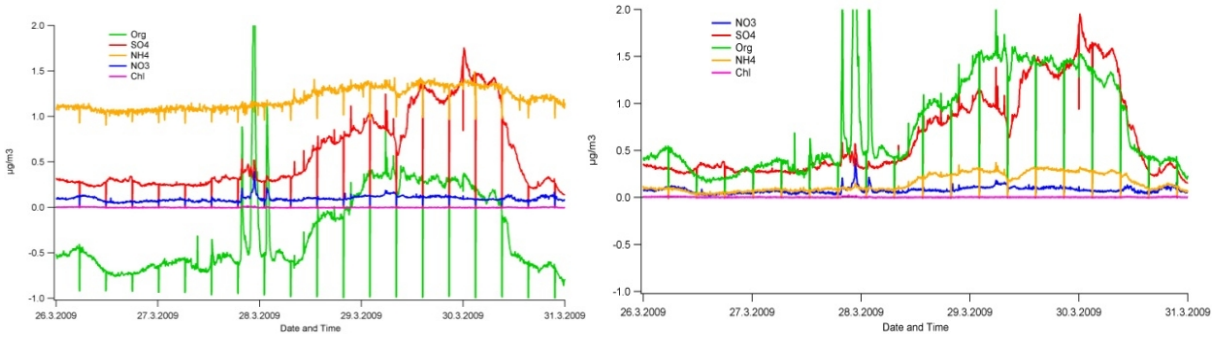
Kuva 4.11. Argoniin (”mz40”) sekä typpeen (”mz28”) perustuvat ilmasignaalikorjaukset tuottavat toisistaan poikkeavan ilmasignaalikorjauksen suurilla signaalien arvoilla esiintyvien epä-lineaarisuusefektien vuoksi. Epäjatkuvuuskohdissa on muutettu MCP-detektorin herkkyyttä.

4.4.2 Suodatinkorjaukset

Koska AMS:n massaspektristä ei ole mittausvaiheessa mahdollista erotella aerosolista ja kantokaasusta johtuvia signaaleja, vaan saadaan mitattua ainoastaan näiden superpositio, on signaalien lähteet selvitettävä data-analyysin keinoin, kappaleessa 4.3 kuvatulla periaatteella. Menetelmään kuuluu välttämättömänä osana suodatinajojen mittaaminen (kuva 4.12). Data-analyysissä näiden hiukkasettomien ajojen massaspektri mitataan ja käytetään sitä kuvaamaan kantokaasun koostumusta. Suodatinajojen avulla korjattua massaspektriä katsottaessa tavoitteena on, että kaikki signaali olisi allokoitu ilmaosuuteen. Käytännössä näin ei kuitenkaan pilketaulukon oletusasetuksilla usein käy (kuva 4.13, vas.), sillä AMS:n sisällä tapahtuva molekyylien pilkkoutuminen muuttuu ajan myötä ja riippuu massa-analysaattorin ja ionisaatiokammion jännitteiden asetuksista sekä uunin lämpötilasta. Mikäli taulukon avulla allokoidaan väärän suuruinen osa ilmasignaalista aerosolista johtuvaksi, voi se johtaa merkittävään aerosolimassan yli- tai aliarviointiin. Siksi suodatinajojen tulosten perusteella on määritettävä miltä ilman massaspektri näyttää kullakin ajanhetkellä, jotta se voidaan vähentää oikean suuruisena aerosolimassaa laskettaessa (kuva 4.13, oik).



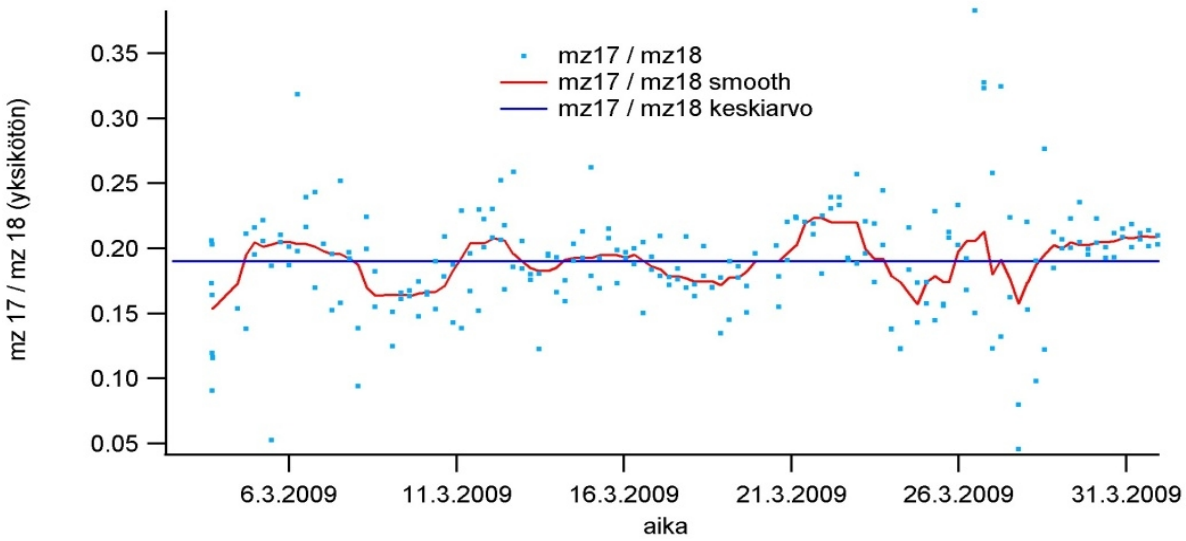
Kuva 4.12. Suodatinajojen aikana mitattu aerosolimassa pilketaulukkokorjausten jälkeen erään AMS-mittauskampanjan aikana. Pitoisuudet on poikkeuksellisesti annettu nanogrammoissa, sillä jäljellä on lähinnä ilma- ja vesisignaalien häiriövaikutuksesta johtuva kohina, jonka suuruus on kemiallisesta lajista riippuen muutamasta nanogrammasta pariin kymmeneen nanogrammaan kuutiometriä kohti. Suodatinkorjausten seurauksena aerosolimassan keskiarvo on kuitenkin hyvin lähellä nollaa suodatinajojen aikana.



Kuva 4.13. Vasemmalla: Aerosolihiukkasista mitattujen kemiallisten lajien aikasarjat erään kampanjan aikana pirstoutumistaulukon oletusasetuksilla. Oikealla: Sama massaspektri kun pilketaulukkoon tehtyjen korjausten avulla kaikki suodatinajoissa havaittava massa on määritetty ilmaosuuteen. Piikit aikasarjoissa vastaavat filtteriajoja, joiden aikana aerosolisignaalin tulisi olla nolla. Tuloksena orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet nousevat, ja ammoniumyhdisteiden laskevat.

Yksi vaihtoehto suodatinkorjausten suorittamiseen olisi vain mittauspiste kerrallaan vähentää suodatinajospektri sellaisenaan spektristä jossa myös aerosolisignaali mukana, mutta AMS:n data-analyysissä näin ei suoraan toimita, sillätällöin menetettäisiin ilmasignaalista saatava data-analyysin kannalta hyödyllinen informaatio. Sen sijaan muutokset tehdään yksi m/z kerrallaan, ja pyritään löytämään järkevä perustelu kullekin muutokselle pirstoutumistaulukossa.

Yleisin perustelu muutokselle on oletusarvosta poikkeavaksi havaittu pilkesuhde jollekin molekyylille. Tyypillisesti tällainen tapaus on vesi, jonka molekyyli-ioni (*parent ion*) (H_2O^+) havaitaan m/z-luvulla 18, ja pilkeionit luvuilla 17 (HO^+) ja 16 (O^+). Pilkekuvio ei kuitenkaan aina pysy samana, vaan massa-varaussuhteilla 17 ja 18 havaittavien veden pilkeionien suhteellinen osuus muuttuu ajan myötä (kuva 4.14). Tällöin kantokaasun ja hiukkasten sisältämän veden osuuksien suhde muuttuu vaikuttaen edelleen pilketaulukon kautta esimerkiksi ammoniumin konsentraatioiden määritykseen. Siksi pilkesuhde pyritään säätämään oikeaksi tarkastelemalla kaasumaisen veden molekyylien pilkkoutumisesta suodatinajoissa, jolloin m/z-luvuilla 17 ja 18 esiintyvien muiden signaalien osuus jää hyvin pieneksi. Pilkesuhde voidaan määrittää havaintojen keskiarvona, jos keskiarvon muutokset ovat pieniä kohinaan verrattuna, tai arvioida suhteen aikariippuvuutta sellaisissa tapauksissa, joissa keskiarvo muuttuu merkittävästi ajan myötä (kuva 4.14). Näin saatu uusi arvio pilkesuhteesta lisätään taulukkoon, jolloin saadaan korjattua oletussuhteen käytöstä johtuvaa epätarkkuutta.



Kuva 4.14. Veden pilkeionien suhteilla mz18 ja mz17 laskettu pilkesuhde suodatinajoille ajan funktiona. Sinisellä viivalla suhteen keskiarvo, sekä punaisella mittauspisteistä laskettu aikariippuva sovitus (mz17/18 smooth), liikkuvaa mediaania hyödyntäen johdettu arvio suhteen aikariippuvuudelle. Korjauksessa voidaan käyttää joko keskiarvoa tai aikariippuvaa arviota. Kuvan aikasarjan tapauksessa keskiarvomenetelmän antama arvio lienee parhaiten perusteltavissa, sillä mittauksen kohina, t.s. peräkkäisten pisteiden suuri vaihtelu vaikuttaa voimakkaasti liikkuvaan aikakeskiarvoon.

Lukuun ottamatta ilman sisältämän kaasumaisen veden ja hiilidioksidin konsentraatioita, monien hivenkaasujen ja niiden pilkeionien sekä ilman isotooppien tapauksessa ei usein ole käytettävissä AMS:sta riippumattomia mittaustuloksia, joten näiden molekyylien konsentraatiot lasketaan tyypillisesti määrättynä suhteellisena osuutena ilmasta. Kappaleessa 4.4.1 jo mainittujen epälineaarisuusongelmien vuoksi osuudet voidaan laskea käyttämällä vertailukohtana argonin määrää, eli suodatinajoissa signaalia m/z-suhteella 40. Vastaavasti kuin veden ja hiilidioksidin tapauksessa suhteellinen osuus voidaan ilmoittaa joko käyttämällä yhtä lukua, tyypillisesti keskiarvoa tai mediaania, tai aikasarjana esimerkiksi käyttämällä liikkuvaa mediaania. Korjausten jälkeen suodatinajojen aerosolisignaali tulisi olla lähellä nollaa (vrt. kuva 4.12).

4.4.3 Keräystehokkuuskorjaukset

Ehkäpä AMS käyttäjäkunnan ulkopuolella tunnetuin ja datan käyttäjien keskuudessa useimmin tiedetty korjaus on AMS:n massakonsentraatioiden normittamiseen käytettävä ns. keräystehokkuuskorjaus (*collection efficiency*, CE). CE-kalibraatio ja -korjaus liittyvät osaltaan AMS:n mittaaman massan kvantifiontiin: ionisaatiotehokkuuden lisäksi AMS:n havaintotehokkuuteen vaikuttaa hiukkasten todennäköisyys ylipäänsä höyrystyä ja päätyä ionisaatioalueelle. Määrittelemällä CE osuudeksi AMS:n keräämistä hiukkasista, jotka päätyvät kaasufaasissa ionisaatioalueelle, saadaan keräystehokkuudeksi arvo nollan ja yhden väliltä. Tyypillisesti keräystehokkuus on 0,2 ja 0,5 väliltä. AMS:n mittaamat massakonsentraatiot on tällöin korjattava keräystehokkuuskertoimen käänteisluvulla. Tällöin kaava 4.3 saadaan edelleen muotoon (Canagaratna *et al*., 2007)

$$C_S = \frac{10^{12}}{CE_S} * \frac{\sum_{s,i} I_i}{RIE_S * IE_{NO_3}} * \frac{MW_{NO_3}}{N_A} * \frac{1}{Q}, \qquad \text{(kaava 4.4)}$$

missä CE_s merkitsee AMS:n keräystehokkuutta tarkasteltavalle kemialliselle lajille. Oletettaessa aerosoli sisäisesti sekoittuneeksi (*internally mixed*), ts. eri kemiallisten lajien olevan jakautuneen tasaisesti kaikkiin hiukkasiin, on keräystehokkuuskerroin sama kaikille hiukkasille ja kaikille kemiallisille lajeille. Yksityiskohtaisemmin keräystehokkuuden voidaan katsoa muodostuvan seuraavasti (Huffman *et al*., 2005):

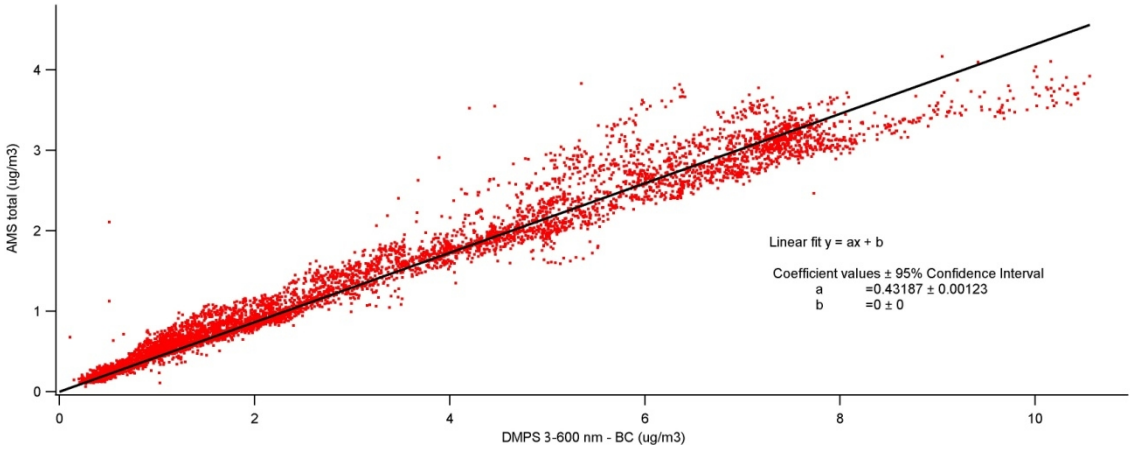
$$CE = E_L * E_s * E_b, \qquad \text{(kaava 4.5)}$$

missä E_L on hiukkasten siirtotehokkuus AMS:n imuaukon ja linssisysteemin läpi, johon vaikuttaa suurten hiukkasten impaktoituminen imuaukon sekä kriittisen aukon seinämille. E_S on tehokkuus, jolla muodoltaan ei-pallomaiset hiukkaset saavuttavat uunin pinnan hiukkassuihkun päässä verrattuna täysin pyöreiden hiukkasten vastaavaan tehokkuuteen. E_S onkin hiukkasten muodon, hiukkassuihkun leveyden ja lentomatkan funktio. E_b on niiden hiukkasten osuus, jotka höyrystyvät kohdatessaan uunin pinnat, ts. eivät kimpoa. Tarkemmin keräystehokkuuden komponentteja on mallien ja mittaustulosten kannalta käsitellyt mm. Huffman *et al*. (2005). Käytännön mittauksissa yllä mainittujen keräystehokkuuden komponentteja ei voida eritellä normaalien mittausten perusteella, vaan ainoastaan CE:n kokonaisarvoa voidaan arvioida.

Keräystehokkuus on pitkälti laitekohtainen vakio, mutta riippuu myös jonkin verran AMS:ssa käytetyistä asetuksista ja aerosolin koostumuksesta. Erityisesti uunilta kimpoavien hiukkasten osuus riippuu hiukkasten olomuodosta (Matthew *et al*., 2008), joka puolestaan riippuu mm. aerosolin happamuudesta: mitä happamampia aerosolihiukkaset ovat, sitä todennäköisemmin ne sisältävät nestemäistä rikkihappoa (H_2SO_4), jolloin niiden todennäköisyys kimmota uunin pinnalta on pienempi. Ilmakehän aerosolien happamuus vaihtelee ajan funktiona, riippuen mm. aerosolin lähteistä ja yhdisteiden kemiallisesta prosessoitumisesta. Happamuuden mittaamisesta ja vaikutuksesta keräystehokkuuteen lisää jäljempänä.

Käytännön näkökulmasta paras keino arvioida AMS:n keräystehokkuutta on verrata AMS:n antamia massakonsentraatioita jonkin muun laitteen mittaamiin tuloksiin. Tyypillisesti esimerkiksi DMPS-kokojakaumaa voidaan käyttää tähän tarkoitukseen. Olettamalla hiukkaset pallomaisiksi voidaan laskea aerosolihiukkasten tilavuus ja arvioimalla niiden tiheys saadaan laskettua myös hiukkasten massa. Pääosin orgaanisia yhdisteitä sisältävän aerosolin tiheyden voidaan arvioida olevan noin 1400-1650 kg/m^3 (Saarikoski *et al*., 2005; Kostenidou *et al*., 2007). Tiheyttä voidaan arvioida käyttämällä hyväksi AMS:sta saatavaa tietoa aerosolin suhteellisesta koostumuksesta. Näin laskemalla saadaan hiukkasen massalle arvio, joka hyvällä tiheyden arviolla aiheuttaa vain suhteellisen pienen virheen. Lateksisille kalibrointihiukkasille tämän virheen on arvioitu olevan DMPS:ssä noin 5% (Le Bronec *et*

al., 1999). Jos lisäksi tiedetään sellaisten yhdisteiden massapitoisuudet, joita AMS ei kykene mittaamaan niiden korkean höyrystymispisteen vuoksi, voidaan niiden massa poistaa vertailusta vähentämällä niiden massa DMPS-massa-arviosta. Tällainen kemiallinen laji on mm. musta hiili. Näiden korjausten jälkeen keräystehokkuuden arvo voidaan arvioida esimerkiksi sovittamalla suora mittauspisteisiin kuvan 4.15 mukaisessa koordinaatistossa, jolloin hyvä keräystehokkuusarvio on yleensä suoran kulmakerroin. Lineaarisia sovituksia ympäristötieteelliseen mittausdataan on tarkemmin käsitellyt esim. Cantrell (2008).

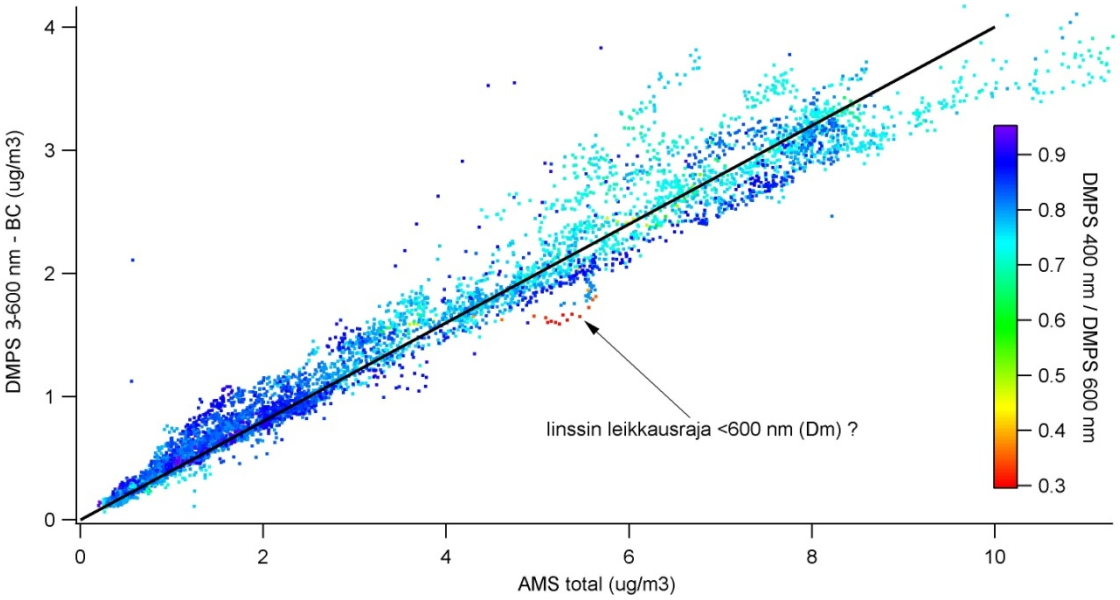


Kuva 4.15. AMS:n keräystehokkuuden arviointi. Mittauspisteet (AMS, DMPS)-koordinaatistossa, sekä lineaarinen sovitus pisteisiin Levenberg-Marquardt-menetelmällä erään mittauskampanjan ajalta. Vakiokerroin *b* on pakotettu nollaan, sillä taustakorjauksen jälkeen oletetaan AMS:n ja DMPS:n nollatason olevan hyvin määritetty. Suoran kulmakerroin *a* on yleensä hyvä arvio keräystehokkuudelle. DMPS-mittauksista johdettu massa on laskettu mittaamalla 3-600 nm hiukkaset, olettamalla ne pallomaisiksi ja arvioimalla keskimääräinen tiheys AMS-mittauksista. Tuloksesta on vähennetty mustan hiilen (BC) massa ennen AMS-vertailua, olettaen aerosoli sisäisesti sekoittuneeksi. AMS:n mittaustuloksiin ei tässä vaiheessa ole tehty keräystehokkuuskorjausta, eli sovellettu kaavaa 4.4, vaan keräystehokkuus määritetään sovituksen kulmakertoimesta.

Kuten kuvasta 4.15 nähdään, AMS:n ja DMPS:n antamien massakonsentraatioiden suhde on lähes sama konsentraatiosta riippumatta. Silti arvioitaessa AMS:n keräystehokkuutta ainoastaan yhdellä vakioarvolla saadaan tulokseksi osassa mittauspisteistä myös selkeästi DMPS:n tuloksista eroavia massakonsentraatioita. Eroihin voi olla useita syitä, kuten eri mittauskokoalue, erilaisesta mittaustavasta johtuva ero hiukkasen halkaisijan määrityksessä, AMS:n keräystehokkuuden vaihtelu kemiallisen koostumuksen mukaan tai mustan hiilen lisäksi muiden mahdollisten 600 celsiusasteessa haihtumattomien yhdisteiden, kuten merisuolan tai hiekkapölyn tavallista korkeammat pitoisuudet. Lisäksi DMPS:n mittaamien hiukkasten pallomaisuusoletuksen, sekä tilavuuskonsentraatioiden muuttaminen massakonsentraatioiksi tiheysarvion avulla aiheuttaa virhettä. AMS:n tuloksia ei olekaan syytä suoraan skaalata vastaamaan DMPS:n tai muiden aerosoli-instrumenttien tuloksia, sillä myös niiden toimintaan liittyy kullekin mittalaitteelle ominaisia virhelähteitä.

Yksi yleisesti tunnettu virhelähde vertailtaessa ja skaalattaessa AMS:n tuloksia niin sanottujen PM1 eli yhden mikrometrin leikkausrajan instrumenttien kanssa ovat instrumenttien erilaiset yläleikkausrajat. Riippuen paikallisesta aerosolipopulaatiosta AMS:n yläleikkausrajan ja yhden mikrometrin väliin jäävä hiukkaspopulaatio voi olla lähes merkityksetön, mutta toisaalta jo pienikin määrä näitä hyvin suuria hiukkasia voi aiheuttaa merkittävän poikkeaman laiteiden välille aerosolin massaa mitattaessa. DMPS-vertailun etuna on, että DMPS-tuloksista voidaan laskea aerosolin massa periaatteessa millä tahansa halkaisijalla ala- ja yläleikkausrajojen välissä. Tällöin voidaan käyttää esimerkiksi AMS:n leikkausrajaa paremmin vastaavaa 600 nm rajaa. Ongelmaksi jää silti edelleen laitteiden mittaamien halkaisijoiden määritelmällinen ero: DMPS mittaa aerosolihiukkasten sähköistä liikkuvuushalkaisijaa

(*electric mobility diameter*, D_m), kun taas AMS:n kannalta oleellinen halkaisija on hiukkasen aerodynaaminen tyhjiöhalkaisija (*vacuum aerodynamic diameter*, D_{va}). Halkaisijoiden eroja ja AMS-DMPS-vertailun problematiikkaa sekä hiukkasten massan arviointia on tarkemmin käsitellyt mm. DeCarlo *et al*. (2004). Käytännössä AMS-DMPS-vertailussa joudutaan usein toteamaan, että laitteiden välillä on aina olemassa menetelmien erilaisuudesta johtuva leikkausrajaero, joka lisäksi voi muuttua ajan ja aerosolin koostumuksen funktiona. Mm. tämän vuoksi ei ole järkevää suoraan skaalata edellä mainituin menetelmin saatuja tuloksia vastaamaan toisiaan kaikkina ajanhetkinä. Toisinaan halkaisijoiden yhteismitattomuudesta johtuva ilmiö on havaittavissa poikkeamana AMS-DMPS-massapitoisuushavaintojen suhteessa (kuva 4.16), mutta usein poikkeamien syiden etsiminen on työlästä, ja vaatii DMPS-datan tarkempaa analyysiä.



Kuva 4.16. AMS vs. DMPS massakonsentraatioita erään kampanjan ajalta. Nuolen osoittama poikkeama selittyy todennäköisesti AMS:n liikkuvuushalkaisijalla mitatun leikkausrajan muutoksella. Väriskaalalla esitetty laskennallinen DMPS 400/600 -suhde osoittaa, että DMPS:n mittaamasta alle 600 nm kokoisten hiukkasten massasta valtaosa sijaitsee suuremmissa, yli 400 nm koissa. Tällöin AMS:n leikkausrajan merkitys korostuu entisestään. Kuvatussa esimerkkitapauksessa DMPS-dataa tarkemmin tutkimalla havaitaan, että kyseisenä mittauspäivänä oli muutamien tuntien ajan havaittavissa poikkeuksellisen suuri isojen hiukkasten moodi, joka dominoi aerosolimassaa.

Kun keräystehokkuus on yleisesti saatu määritettyä vertailuinstrumentin avulla, voidaan tarkastella erityistapauksia, joilla yksittäinen keräystehokkuuden vakioarvo ei tuota vertailuinstrumentin kanssa yhdensuuntaisia tuloksia. Ratkaisuna ei ylempänä kuvatuista syistä yleensä haluta käyttää keräystehokkuuden muutosta ilman, että havaittavalle ilmiölle on löydettävissä syy ja eriävän keräystehokkuuden käytölle hyvä peruste.

Keräystehokkuus saattaa muuttua useista syistä. On esimerkiksi osoitettu, että suhteellinen kosteus sekä lämpötilamuutokset hiukkasia kerättäessä vaikuttavat keräystehokkuuteen suoritettaessa mittauksia alueilla, joilla lämpötila ja suhteellinen kosteus ovat korkeita ja niiden muutokset suuria (Allan *et al.*, 2004c). Lisäksi keräystehokkuuteen vaikuttaa ainakin aerosolin happamuus (Quinn *et al.*, 2006) sekä nitraattipitoisuus (Crosier *et al.*, 2007). Aerosolin happamuuden vaikutus keräys-tehokkuuteen on suuri siellä, missä on runsaasti sulfaattiaerosolin lähteitä, eli esimerkiksi alueilla, joilla on paljon ihmisperäisiä ilmansaasteita. Nitraatin vaikutus puolestaan korostuu maatalousvaltaisilla aluilla. Kuten jäljempänä havaitaan, on sulfaatin ja nitraatin vaikutus silti

havaittavissa pienemmässä mittakaavassa myös osassa Suomen metsäisillä alueilla suoritetuissa mittauksissa.

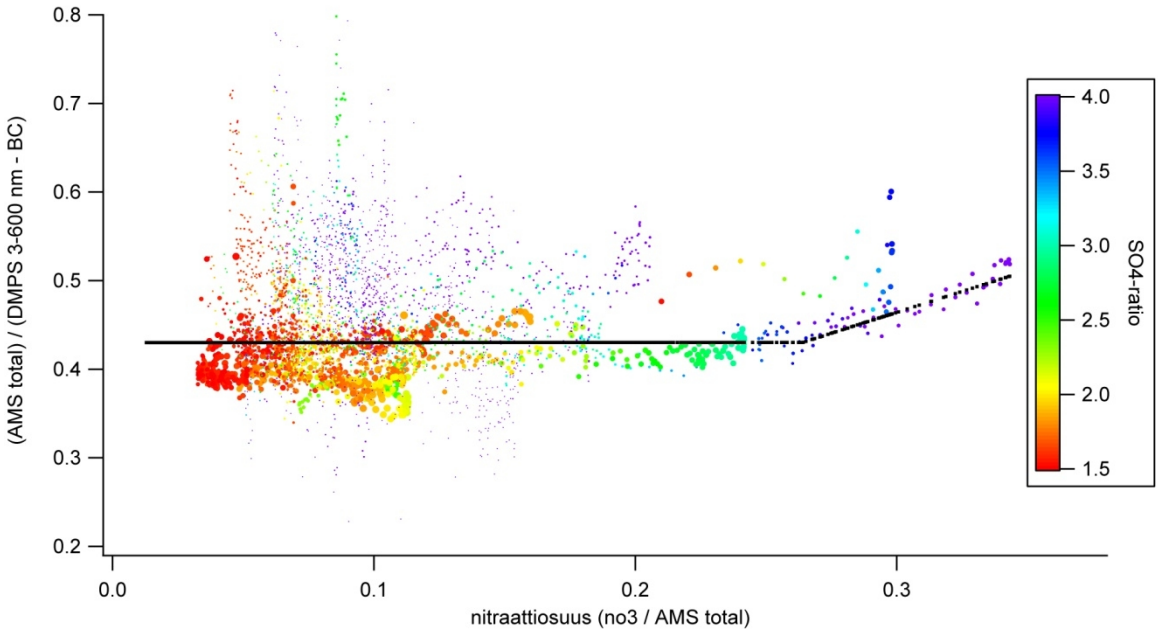
Aerosolin happamuuskorjaus perustuu käytännössä sulfaatin ja ammoniumin pitoisuuksiin aerosolissa, sekä niiden keskinäisiin molekyylimääräsuhteisiin. Matthewin *et al.* (2008) mukaan kaavan 4.5 hiukkasten kimpoamista uunilta vastaava termi E_b on todennäköisesti keräystehokkuutta dominoiva termi linssin läpäisyalueen hiukkasia tarkasteltaessa. Juuri kimpoamiseen taas vaikuttaa voimakkaimmin hiukkasten olomuoto. Nestemäiset hiukkaset kerätään lähes 100% tehokkuudella, mutta kiinteille hiukkasille keräystehokkuus on vain n. 20-50 % (Alfarra, 2004; Virtanen *et al.*, 2010).

Hiukkasen happamuus vaikuttaa sen olomuotoon siten, että happamat hiukkaset ovat todennäköisesti nestemäisiä. AMS:n avulla aerosolin happamuutta on helpointa arvioida epäorgaanisten happojen ja emästen tasapainon avulla. Tämän lisäksi todellisuudessa tilanteeseen vaikuttavat esimerkiksi orgaaniset hapot sekä aerosolin sisäisen sekoittumisen aste. Epäorgaanisten happojen tapauksessa pyritään AMS:n SO_4, NO_3 ja NH_4 –pitoisuuksista laskemaan kuinka moni vastaavista SO_4^+- ja NO_3^+-ioneista on peräisin neutralisoituneistasuoloista, ja kuinka paljon hapoista. Oleellisia suoloja ovat tässä tapauksessa ammoniumnitraatti (NH_4NO_3) ja ammoniumsulfaatti ($(NH_4)_2SO4$). Lisäksi oleellinen suola aerosolin neutraloitumisprosessissa on ammoniumbisulfaatti (NH_4HSO_4). AMS:n aerosolin happamuuden laskenta perustuu oletuksiin, joiden mukaan 1) aerosoli on sisäisesti hyvin sekoittunutta, eli happo- ja emäsionit kohtaavat toisensa tehokkaasti, 2) ammonium sitoutuu ensin sulfaatti-ioneihin muodostaen ammonium(bi)sulfaattia, ja ylijäävä ammonium muodostaa nitraatin kanssa ammoniumnitraattia (esim. Clegg *et al.*, 1998; Bauer *et al.*, 2007). Ylijääneet sulfaatti ja nitraatti happamoittavat aerosolia, lisäten hiukkasen todennäköisyyttä olla nestefaasissa, sekä näin ollen kasvattavat keräystehokkuutta.

Nitraatin osalta happamuusvaikutusta on vaikea arvioida teorian tasolla, sillä AMS ei anna juurikaan tietoa nitraattia sisältävien molekyylien olemuksesta aerosolissa. Puhdasta typpihappoa ei hiukkasfaasissa havaita, mutta nitraattia voi sitä vastoin esiintyä orgaanisissa yhdisteissä. Keskimäärin kuitenkin ammoniumnitraatin määrä lisää aerosolin nestemäisyyttä. Nitraatinvaikutusta keräystehokkuuteen arvioidaan AMS-datan analyysissä usein yksinkertaisesti nitraatin massaosuuden perusteella. Useiden eri puolilla Eurooppaa toteutettujen kampanjoiden perusteella on AMS-käyttäjäyhteisössä todettu (Eiko Nemitz, suullinen esitys), että nitraatin määrä alkaa vaikuttaa nostavasti keräystehokkuuteen kun nitraattiyhdisteitä on noin neljäsosa aerosolin kokonaismassasta. Nitraatin vaikutusta keräystehokkuuteen voidaan arvioida kaavalla

$$CE_{no3} = \max(CE_{min}, (0.264 + 0.943 * \left(\frac{NO_3}{\text{total}}\right)), \qquad \text{(kaava 4.6)}$$

missä CE_{no3} on nitraattikorjattu keräystehokkuus, CE_{min} on DMPS- tai muusta vastaavasta vertailusta (esim TEOM, OC/EC tms.; Docherty *et al.*, 2011) määritettävä minimikeräystehokkuus, NO_3 on nitraattiyhdisteiden määrä, ja total on AMS:n mittaaman aerosolin kokonaismassa. Esimerkki nitraattikorjauksesta on esitetty kuvassa 4.17.



Kuva 4.17. Aerosolin sisältämän nitraatin vaikutus AMS:n keräystehokkuuteen erään mittauskampanjan aikana. x-akselilla aerosolin nitraatin massan osuus kokonaismassasta ja y-akselilla AMS:n havaintotehokkuus DMPS:n verrattuna. Mustalla viivalla on merkitty CE:hen tehtävä nitraattikorjaus. Värikoodilla on esitetty sulfaatin aiheuttama aerosolin happamuus (vrt. kuva 4.18). Punaisella merkityissä pisteissä happamuus on suuri ja vihreillä ja sinisillä merkityissä aerosoli on sulfaatin kannalta neutraalia. Pisteiden koko kuvaa aerosolin kokonaismassakonsentraatiota.

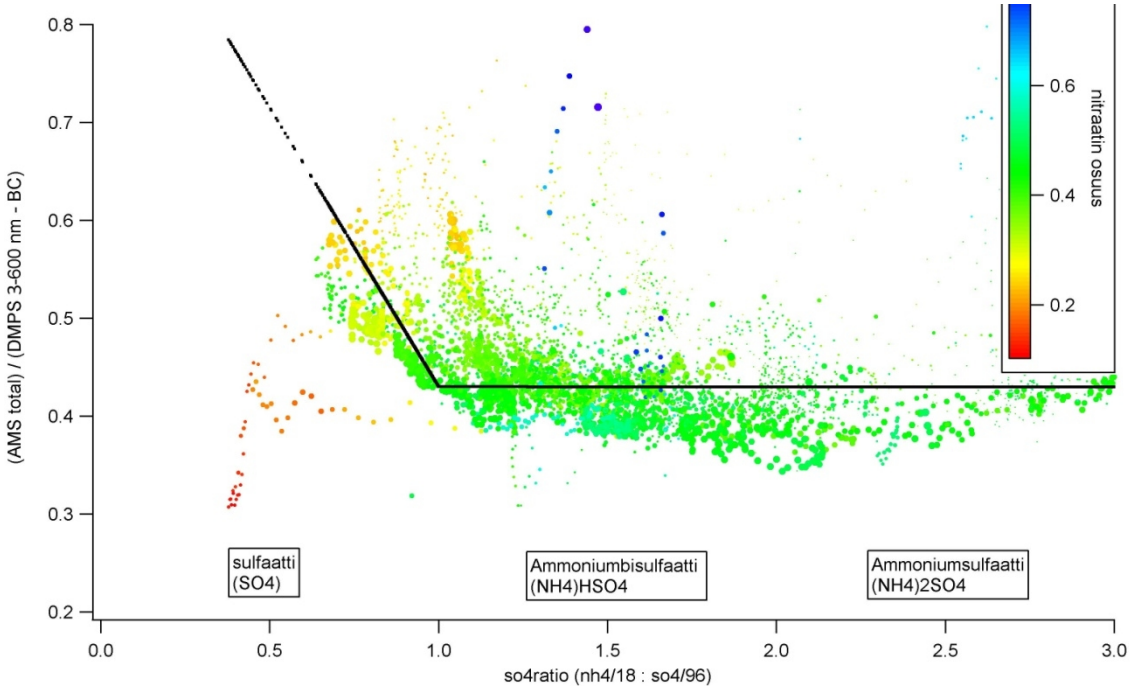
Sulfaatin vaikutukseen perustuva happamuuskorjaus puolestaan perustuu edellä esitettyihin oletuksiin, ts. siihen, että sulfaatti muodostaa saatavilla olevan ammoniumin kanssa ammoniumbisulfaattia tai ammoniumsulfaattia, riippuen siitä kuinka paljon ammoniumia on saatavilla. Jos ammoniumin määrä ei riitä neutralisoimaan kaikkea sulfaattia, on loppuosa sulfaatista rikkihappomuodossa (H_2SO_4), mikä vaikuttaa keräystehokkuutta nostavasti. Oleellista tässä tarkastelussa ei ole suoraan ammoniumin ja sulfaatin kokonaismassa, vaan molekyylien suhteelliset lukumäärät. Siksi mooliosuuksien laskemiseksi AMS:n ilmoittamat massakonsentraatiot on normitettava jakamalla ne ionien vastaavilla molekyylipainoilla. Käytännön sovelluksena data-analyysin osana lasketaan sulfaatti-ionisuhde (tässä ”so4ratio”) joka ilmoittaa ammoniumionien määrän suhteen sulfaatti-ioneihin:

$$\text{so4ratio} = \frac{NH_4/18}{SO_4/96}, \qquad \text{(Kaava 4.7)}$$

missä NH_4 ja SO_4 ovat AMS:n mittaamat vastaavien lasketut massakonsentraatiot [µg/m^3].

Jos saatava suhde on yli 2, tarkoittaa se, että ammoniumioneja on yli kaksi kertaa enemmän kuin sulfaatti-ioneja, ja edellä esitetyn oletuksen 2) mukaisesti kaikki sulfaatti-ionit ovat neutraloituneet, ts. ammoniumsulfaattina $(NH_4)_2SO_4$. Tällöin sulfaattia ei ole rikkihappomuodossa, eikä se ei lisää aerosolin kokonaishappamuutta. Yli jäävä ammonium sitoutuu tällöin nitraattiin. Jos sulfaatti-ioni-suhde on välillä 1…2, ei kaikille sulfaatti-ioneille riitä kahta ammoniumionia, vaan osa joutuu tyytymään yhteen, muodostaen ammoniumsulfaatin lisäksi myös ammoniumbisulfaattia (NH_4HSO_4). Tämä muuttaa jo hieman aerosolin PH-arvoa, sillä ammoniumbisulfaatti liukenee veteen eri tavalla kuin ammoniumsulfaatti. Ilmiön suuruutta ei kuitenkaan ole toistaiseksi kunnolla kvantifioitu ja sen oletetaan olevan suhteellisen pieni, joten se jätetään usein huomiotta. Voimakkaampi happamuusvaikutus havaitaan, kun sulfaatti-ammoniumsuhde on alle 1. Tällöin kaikille sulfaatti-ioneille ei riitä edes yhtä ammoniumionia ammoniumbisulfaatin muodostumiseen, jolloin jäljelle jäävät ionit ovat todennäköisemmin osa rikkihappomolekyylejä. Rikkihappo puolestaan on erittäin

hygroskooppista, ja sitoo hiukkasiin vettä, tehden hiukkasista todennäköisemmin nestemäistä. Rikkihapon läsnäolo vaikuttaa voimakkaasti keräystehokkuutta nostavasti. Jos oletetaan, että kaikki sulfaatti-ionit ovat peräisin rikkihaposta, eikä siis ammoniumia ole lainkaan saatavilla, on sulfaatti-ionisuhde 0. Tällöin data-analyysissä oletetaan rikkihapon vaikutuksen aerosolihiukkasten olomuotoon olevan niin voimakas, että kaikki hiukkaset ovat nestemäisessä muodossa, ja niiden keräystehokkuus on 100 %. Tästä oletuksesta lähtien voidaan puolestaan interpoloida lineaarisesti happamuuden vaikutusta ”so4ratio”-suureen suhteen siten, että ammoniumbisulfaatin tapauksessa keräystehokkuus on vielä ”normaali” DMPS:n avulla määritelty CE-luku. Tämä käytäntö tuottaa kuvan 4.18 esimerkin mukaisen happamuuskorjauksen.



Kuva 4.18. Aerosolin happamuuden vaikutus keräystehokkuuteen erään mittauskampanjan aikana. x-akselilla aerosolin happamuus ammoniumin ja sulfaatin molekyylimääräsuhteina (”so4ratio”). y-akselilla AMS:n havaintotehokkuus DMPS:n verrattuna. Mustalla viivalla on merkitty AMS:n CE:hen tehtävä happamuuskorjaus ja värikoodilla nitraatin osuus aerosolin kokonaismassasta. Pisteiden koko kuvaa aerosolin kokonaismassapitoisuutta. Pisteparvesta eniten poikkeavien, punaisella ja sinisellä väritetyttyjen pisteiden poikkeama muista selittyy osin (siniset pisteet) nitraatin vaikutuksella (ks. kuva 4.17), sekä mahdollisesti DMPS:n ja AMS:n mittausalue-eroilla (ks. esim kuva 4.16).

4.5 Lyhyesti kokojakaumamittauksista ja niiden datankäsittelystä

Edellä kuvatut datankäsittelytoimenpiteet pätevät myös osaltaan hiukkasten kokojakaumamittauksiin. PToF-tilassa mitattu hiukkasten koostumusdata on luonteeltaan hyvin samankaltaista kuin MS-moodin mittausdatakin. Erotuksena on, että MS-moodissa massaspektri pysyy suunnilleen vakiona, jolloin samasta spektristä voidaan laskea keskiarvo pitkän aikavälin yli signaali-kohinasuhteen parantamiseksi. PTOF-mittauksissa mittava massaspektri sen sijaan muuttuu voimakkaasti ajan funktiona, koska kyseisessä mittausmoodissa mitataan katkojan läpi päästämää hiukkaspulssia, jonka ensimmäisistä, pienistä hiukkasista saatava massaspektri on erilainen kuin myöhemmin saapuvista suurista hiukkasista saatava spektri. Käytännössä massaspektrejä tallennetaan ennalta valittu määrä, kymmenistä joihinkin satoihin, ja kukin näistä spektreistä kuvaa analysaattorille mittausaikavälillä saapuvien, ts. tiettyyn lentoaikaluokkaan (*time of flight bin*) kuuluvien ja siis määrätyn kokoluokan

hiukkasten koostumusta. Näitä massaspektrejä tarkastelemalla voidaan muodostaa kuva hiukkasten koostumuksesta hiukkaskoon funktiona. PToF-moodissa signaalien esiin saamiseksi usein tarvittava keskiarvoistus on tehtävä jokaista lentoaikaluokkaa vastaavalle spektrille erikseen, jolloin myös tarvittava mittausaika on huomattavasti pidempi.

Koska PToF-mittauksissa menetetään suihkunkatkojaan törmänneinä hiukkasina 97 % näyteaerosolin massasta, ja siten myös havaitusta signaalista, on kokoerotellun datan mittaamisen kääntöpuolena MS-moodia kertaluokkia pienempi havaittava signaali. Silti lyhyestä keskiarvoistuksesta johtuva tallennettujen massaspektrien suuri määrä aiheuttaa lisävaatimuksia suuren tallennetun datan määrän muodossa ja pidentyneinä tulosten prosessointiaikoina. Usein PToF-mittauksille omistetaankin vain pieni osa laitteen hyötykierrosta.

Edellä kuvattuun datankäsittelyyn verrattuna PToF-mittausten prosessointi vaatii lisäksi kalibroinnin lentoajasta hiukkaskokoskaalalle. Tällöin AMS:n syötetään tunnetun kokoisia hiukkasia, ja mitataan niiden lentoaika PToF-kammiossa. Hiukkasia voidaan tuottaa esimerkiksi valitsemalla jatkuvasta hiukkasjakaumasta DMA:lla tietty hiukkaskoko tai käyttämällä valmista, ainoastaan tietyn kokoisia hiukkasia sisältävää kalibrointiaerosolia. Kalibroinnissa tarvitaan useita AMS:n mittausalueelle sijoittuvia hiukkaskokoja, jolloin mitatuista lentoajoista voidaan laskea vastaavuus lentoajan ja hiukkaskoon välillä. Kalibrointi tapahtuu samaan tapaan kuin kappaleessa 4.2.1. kuvatun ionien lentoajan ja massan yhteyden määrittävän kalibroinnin tapauksessa – tällä kertaa vain määritetään massan sijaan hiukkasen tyhjiöaerodynaaminen halkaisija ja ionien sijaan käytetään kooltaan huomattavasti suurempia aerosolihiukkasia.

Tämän työn puitteissa ei tarkemmin käsitellä PTOF-mittauksia, sillä valitettavasti seuraavissa kappaleissa kuvattavista mittauskampanjoissa ei teknisten, datankäsittelyä huomattavasti vaikeuttavien, laitekohtaisten ongelmien vuoksi ole saatavissa kunnollista PToF-dataa.

4.6 Tulosten luotettavuus – virhelähteet mittauksissa ja tulosten käsittelyssä

AMS-mittaustuloksia tarkasteltaessa on mittausvirheiden analysointi joskus haastavaa. Osin tämä johtuu siitä, että mittaustarkkuus ja -virhe on AMS:n kaltaisen verrattain monimutkaisen laitteen tapauksessa mutkikasta määrittää ja kvantifioida, eikä kaikkia tarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä tunneta tai muutoin kyetä huomioimaan esimerkiksi sopivalla parametrisoinnilla. Lisäksi virhetarkastelua vaikeuttaa se, että yleensä ei ole käytettävissä vastaavaa tietoa antavaa referenssi-instrumenttia, jota vastaan AMS-tulokset voitaisiin verifioida. Useimmat kemiallista koostumusta mittaavat laitteet myös ovat AMS:n tavoin monimutkaisia ja niillä on samankaltaisia mittausvirheen kvantifiontiongelmia ja ne harvoin mittavat täysin samoja yhdisteitä tai hiukkaskokoaluetta kuin AMS, mikä aiheuttaa omat haasteensa tulosten yhteen sovittamisessa. Silti AMS:n tuloksia esitettäessä ja raportoitaessa on syytä pitää mielessä laitteen mittaustarkkuuteen ja tulosten luotettavuuteen liittyvät tekijät, vaikkei niitä kaikkia pystyttäisikään aukottomasti määrittelemään.

Perinteisesti mittaustarkkuus jaetaan kahteen osaan: sisäiseen tarkkuuteen (*precision*) ja ulkoiseen tarkkuuteen (*accuracy*). Sisäinen tarkkuus kuvaa laitteen kykyä antaa eri mittauskerroilla yhteneväisiä tuloksia ja se voidaan määritellä parhaiten tilastollisten suureiden kuten keskihajonnan ja varianssin avulla. Ulkoinen tarkkuus puolestaan kuvaa kuinka lähellä todellista arvoa laitteen antama mittaustulos tai mittaustulosten keskiarvo on. AMS:n tapauksessa tarkkuuden jako sisäiseen ja ulkoiseen tarkkuuteen on jossain määrin subjektiivinen. Seuraavassa tarkastelussa on sisäisen tarkkuuden määritelty kuvaavan paitsi laitteen kykyä tuottaa täysin samoissa olosuhteissa sama

massaspektri, myös laitteen kykyä tuottaa samasta mitattavasta aerosolista sama spektri ympäristötekijöiden tai laitteiston sisäisten tekijöiden muuttuessa. Ympäristötekijöiden vaikutuksen huomiointi voitaisiin myös ymmärtää ulkoisen tarkkuuden mittariksi, mutta tässä tapauksessa halutaan ulkoisen tarkkuuden käsite säästää kuvaamaan AMS:n kykyä kvantifioida saamansa massaspektri, eli ilmoittaa mittaamansa massapitoisuudet siten, että ne vastaavat aerosolin todellista massapitoisuutta. On huomattava, että tällainen jako on jossain määrin mielivaltainen ja tarkkuudet voitaisiin määritellä myös muilla tavoin.

Muut AMS:n sisäiseen tarkkuuteen – ylempänä esitellyllä määrittelytavalla – vaikuttavat tekijät ovat laitteen sisäisiä tekijöitä, jotka AMS:n datankäsittelyssä pyritään huomiomaan, jotta niiden vaikutus tuloksena saatavaan massaspektriin saadaan eliminoitua. Tällaisia virheitä ovat tyypillisesti esimerkiksi massa-analysaattorin jännitteiden ajelehtiminen, joka johtaa mitattujen piikkien sijainnin muuttumiseen lentoaika-akselilla (ks. kpl 4.2.1), sekä muutokset ionisaatiossa tapahtuvassa molekyylien pilkkoutumisessa vaikkapa uunin lämpötilan tai ionisaattorin filamentin virran muuttuessa hehkulangan kulumisen seurauksena.

Selkeästi sisäisen virheen lähde on esimerkiksi myös massa-analysaattorin lentoaikakalibroinnissa tapahtuva virhe, joka voi syntyä analysaattorin sisäisten jännitteiden ajelehtiessa hitaasti ajan funktiona. Tällöin ionille mitattava lentoaika sekä analysaattorin ionipulssin muoto voivat muuttua hyvin vaikeasti ennustettavalla tavalla. Muutokset lentoajassa pyritäänkin huomioimaan suorittamalla massa-varaussuhdekalibrointi (ks. kpl 4.2.1) jokaiselle mittausajolle yksitellen. Näin voidaankin yleensä korjata piikkien siirtyminen lentoaika-akselilla ainakin tärkeimmällä, alle 100 Thomsonin m/z–alueella. Pulssin muodon mahdollinen muuttuminen on vaikeammin kompensoitavissa, sillä se vaikuttaa erityisesti piikkien häntiä muuttavasti ja voi siirtää ionisignaalia pois lentoaika-akselin integrointialueelta (kuva 4.3). Yleensä kuitenkin tarkasteltaessa yksikköresoluutioista dataa on C-ToF:n hyvän resoluution ansiosta signaalin osuus piikkien hännissä verrattain pieni. Tällöin piikkien muodon muutoksien vaikutus jää vähäiseksi, ja vaikutus kohdistuu yleensä vain pieneen osaan piikkejä. Siksi ionien lentoaikakalibrointiin vaikuttavasta analysaattorin jännitteiden vähäisestä ajelehtimisesta ei koidu merkittävää, suuruusluokaltaan muihin sisäisiin virhelähteisiin vertautuvaa virhettä.

Toisena esimerkkinä sisäisestä virheestä ovat ylempänä mainitut muutokset AMS:n näytteen höyrystymisessä tai ionisaatiossa. Muutos uunin lämpötilassa tai ionisaatiofilamentin jännitteessä vaikuttaa ionisaatioprosessin yhteydessä havaittavaan molekyylien pilkkoutumiseen. On silti vaikea sanoa johtuuko ulkoilmamittauksissa havaittava muutos ionisaatiossa AMS:n sisäisistä tekijöistä vai muutoksista näyteaerosolin koostumuksessa. Hyvänä esimerkkinä tästä on vesimolekyylien H_2O (18 Th) pilkkoutuminen pilkeioneiksi HO^+(17 Th) $+H^+$ ja O^+(16 Th) $+H^+ + H^+$. Pirstoutumissuhde m/z 18 : m/z 17 on oleellinen parametri pilketaulukon perusteella arvioitavassa massan jakautumisessa kemiallisiin lajeihin ja suhteen suuruus vaikuttaa useisiin alle 20 Th massa-varausluvuilla havaittavien ionien pitoisuuksiin. Ulkoilmamittauksissa ei kuitenkaan koskaan ole täyttä varmuutta onko suhteen muutos seurausta pilkkoutumisen muutoksista vai muiden, vesi-ionien ohella 17 ja 18 Th massa-varausluvuilla esiintyvien ionien pitoisuuksien muutoksista. Suurusluokaltaan pilkesuhteessa havaittavat muutokset ovat yleensä noin 0-25 % pidempikestoisen mittauskampanjan aikana (kuva 4.14), ja mahdollinen virhe välittyy useisiin ionipitoisuuksiin pilketaulukon välityksellä (kuva 4.7). AMS:n kokonaismassan tai edes yksittäisen kemiallisen lajin kannalta muutos muutamien ionien pitoisuuksissa ei silti ole usein merkittävä, vaan rajoittuu suurimmillaankin muutamiin prosentteihin pitoisuusarvioista. Pääosan AMS:n sisäisen tarkkuuden virheestä muodostuukin jäljempänä käsiteltävän suhteellinen ionisaatiotehokkuuden (RIE) epätarkkuudesta.

Ulkoiset AMS:n virheet, siten kun ne on tässä määritelty, ovat ymmärrettävissä skaalauksena, jotka tehdään aerosolin suhteellisen koostumuksen määrityksen jälkeen, kun aerosolin absoluuttiset massapitoisuudet arvioidaan mitatusta kemiallisten lajien jakaumasta. Absoluuttisten pitoisuuksien skaalaukseen liittyviä parametreja AMS:n datankäsittelyssä ovat erityisesti yksittäisionin (SI) signaalivaste, ionisaatiotehokkuus (IE), ilmasignaalikorjaus (*airbeam-correction*, AB), näytevirtauksen (Q) muutokset esimerkiksi ulkoilman paineen muutoksen johdosta tai virtauksen pieneneminen kriittisen aukon vähittäisen tukkeutumisen vuoksi, sekä keräystehokkuus (CE). Kaikki edellä listatut virheet vaikuttavat lopputuloksena saataviin konsentraatioihin, eivätkä juuri signaalien keskimäisiin suhteisiin. Tällöin datankäsittelyn lopuksi toteutettavalla CE-korjauksella voidaan muista parametreista riippumatta (niin kauan kun CE saa järkeviä arvoja, noin 0,1…1), korjata tulos vastaamaan referenssi-instrumentin lukemaa, ja käytännössä näin usein toimitaankin. Tämä menettely ei kuitenkaan poista muiden parametrien virheiden (tai oikeammin virhejakaumien) vaikutusta lopputulokseen, vaan nämä virheet näkyvät hajontana esim. AMS-DMPS-vertailussa (kuva 4.15). Kaikkien ulkoisten virheiden yhteisvaikutusta voidaan siis arvioida vertailemalla AMS:ää refernssi-instrumenttiin, ja tarkkailemalla keräystehokkuusarvon määrityksessä havaittavaa virhettä. Tässä yhteydessä on silti syytä pitä mielessä, että osa hajonnasta johtuu aina myös referenssi-instrumentin virheestä. Yksittäisionikalibroinnissa (SI) tehtävä virhe, joka aiheutuu ionien massa-analysaattorin ilmaisimella aiheuttaman signaalivastetta arvioitaessa, on datankäsittelyketjussa ensimmäinen virhe, joka skaalaa kaiken tuotettavan datan. SI-kalibroinnissa määritetään yksittäisen ionin vaste sen (lentoaika, signaali)-koordinaatistossa tuottamasta pinta-alasta, vastaavasti kuin datankäsittelyssä tehdään m/z-kalibroinnin yhteydessä näytesignaalille. Mitattua SI-vastetta käytetään massan kvantifioinnissa mitatusta signaalista. Tällöin yksittäisionikalibroinnissa tehty virhe säilyy suoraan verrannollisena kaikissa AMS:n jatkotuloksissa. Virheelle saadaan hyvin määritelty tilastollinen lukuarvo laskemalla mitattujen arvojen keskihajonta, kun samalla tiedetään kuinka monta ionia yksittäisionitarkastelussa on mitattu. Yleensä SI-arvon määrityksessä tehtävä virhe on kuitenkin varsin pieni, ja sitä saadaan tarvittaessa pienennettyä lisäämällä tarkasteltavien kalibrointi-ionien lukumäärää.

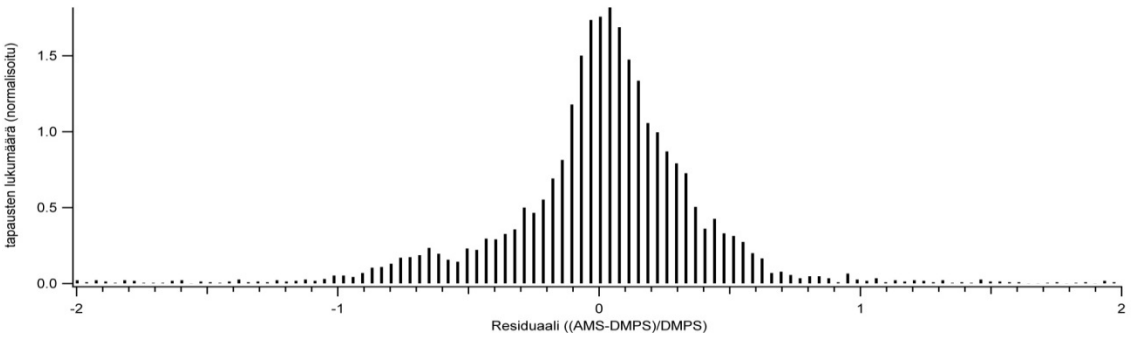
Ionisaatiotehokkuus arvioidaan yleensä ammoniumnitraatilla tai -sulfaatilla suoritetun kalibroinnin perusteella (ks kpl 4.2.3) ja näin saatavalla IE-parametrilla käytännössä skaalataan AMS:n mittaamia tuloksia absoluuttisia konsentraatioita laskettaessa, kuten kaavasta 4.2 havaitaan. Ionisaatiotehokkuudelle saatava virhe välittyy siten suoraan verrannollisena kaikkiin AMS:n antamiin mittaustuloksiin. Erityisesti BFSP:n avulla toteutettavassa kalibroinnissa tehtävä virhe voidaan määrittää tarkasti ja sen tyypillinen suuruus on noin 1-3 %. Suhteellisen ionisaatiotehokkuuden (RIE) virheen tavallinen arvo on noin 5-10 %, mikä vaikuttaa absoluuttisten massapitoisuuksien lisäksi kemiallisten lajien keskinäiseen jakaumaan.

Vastaavasti kuin yksittäisionivaste ja ionisaatiotehokkuus, myös kappaleessa 4.4.1 esitetty ilmasignaaliin perustuva AB-korjaus vaikuttaa kaikkiin AMS:n mittaamiin massapitoisuuksiin suorana lineaarisena skaalauksena. Suurten ilmasignaalien epälineaarisuutta on vaikeaa kvantifioida, mutta argonin 40 Th signaalin käyttäminen referenssinä pienentänee ilmasignaaliskaalauksessa tehtävää virhettä merkittäväksi (kuva 4.10). Ilmasignaalikorjauksen todellista virhettä on vaikeaa arvioida luotettavasti, mutta pelkästään signaalin kohinasta aiheutuva vaihtelu on kuitenkin suhteellisen pientä, korkeintaan muutamia prosentteja. Ilmasignaalin ja mitatun ionisaatiotehokkuuden välistä IE-AB-suhdetta, ja erityisesti sen vakiona pysymistä voidaan käyttää mittarina ionisaatio-tehokkuuskalibroinnin onnistumisesta, sillä suureen pitäisi olla laitekohtainen vakio. Tämä johtuu siitä, että kalibroinnissa mitattu ionisaatiotehokkuus sisältää jo yksittäisionivasteen, jonka tulisi heiketä suunnilleen vastaavasti kuin mitatun ilmasignaalin. Käytännössä ionisaatiotehokkuudelle saatava arvo voi vaihdella merkittävästikin, erityisesti massa-analysaattorin ilmaisimen tai ionisaatiofilamentin vaihdon yhteydessä tai muiden laitteen huoltotoimenpiteiden seurauksena.

AMS:n mittaama konsentraatio on kääntäen verrannollinen laitteen sisään ottaman aerosolin tilavuusvirtaukseen (ks. kaava 4.4). Tällöin virhe tilavuusvirtauksen arvioinnissa johtaa virheeseen arvioidussa konsentraatiossa. Koska AMS ei mittaa näytevirtausta suoraan, johtaa muutos ulkoilman paineessa sisäänvirtauksen muuttumiseen ja vaikuttaa siten konsentraatiolaskun lopputulokseen. Laitteen sisään menevä virtaus onkin siksi kalibroitava siten, että aerodynaamiselta linssiltä mitattavan paineen ja virtauskalibroinnin avulla saadaan arvioitua sisään virtaavan aerosolin määrä. Virtaus on lähes suoraan verrannollinen paine-eroon ulkoilman paineen vaihtelualueella, joten tilavuuden ja linssin paineen välistä kuvaamaan käytetään lineaarista funktiota. Virtauskalibroinnissa tehtävä virhe riippuu pitkälti virtauskalibroinnin tarkkuudesta, käytännössä usein käytettävän virtausmittarin mittaustarkkuudesta, jolloin mittausvirhe on tyypillisesti pieni. Esimerkiksi yleisimmin käytettäville kaupallisille kuumalanka-anemometreille ja kuplavirtausmittareille virhe on noin 1-2 %.

Viimeisenä tässä yhteydessä mainittava, mutta merkitykseltään erittäin tärkeä pitoisuuksien skaalaukseen liittyvä parametri on keräystehokkuusarviointi. CE:n osatekijöitä ja määräytymistä on käsitelty tarkemmin kappaleessa 4.4.3. Kuitenkaan käytännössä CE:n osatekijöitä ei yleensä tunneta tai kyetä tarkasti kvantifioimaan, jolloin CE joudutaan määrittämään vertailusta muiden aerosoli-instrumenttien kanssa. Keräystehokkuuden arvo saadaan melko pienellä keskihajonnalla määriteltyä pitkille mittausjaksoille (esim. kuva 4.15), mutta yksittäisten mittausten tapauksessa ero keskiarvoon voi olla jopa joitakin kymmeniä prosentteja. Keräystehokkuus onkin selkeästi yksi AMS:n virhearvioinnin tärkeimpiä tekijöitä, ja vaikka CE:n pitäisi olla selkeästi määritetty aerosoli- ja laitekohtainen vakio, tulee siitä vertailuinstrumenttiin perustuvan laskutapansa vuoksi lähinnä skaalaustekijä. CE:n sekaan hukkuvat helposti myös muut, ylempänä tässä kappaleessa esitetyt muut skaalausvirheet (ΔSI, ΔIE, ΔAB, ΔQ). Keräystehokkuutta ei silti AMS:n data-analyysissä tulisi tietoisesti käyttää muiden virheiden ”roskakorina”, vaan virheiden lähteet tulisi pystyä selvittämään. Tässä onkin yksi selkeä kehittämisalue niin AMS:n laboratoriotutkimuksille kuin datankäsittelyyn.

Peukalosääntönä voidaan pitää, että AMS:n sisäinen virhe, joka tässä kuvaa laitteen määrittämien kemiallisten lajien suhteellisten osuuksien paikkansapitävyyttä, on verrattain pieni, vain muutamia prosentteja, mutta AMS:n ulkoinen virhe, joka kuvaa virhettä instrumentin antamissa absoluuttisissa massapitoisuuksissa, on suurempi. Usein AMS:n käyttäjien ja kehittäen piirissä arvioidaankin virherajan laitteen antamille massapitoisuuksille olevan noin ± 20 %, mitkä selittyy ennen kaikkea epävarmuudella CE:n ja muiden pitoisuuksien skaalauksessa käytettävissä arvoissa. Karkea arvio saadaan myös tarkastelemalla mitattujen massojen suhteellista eroa AMS- ja DMPS-mittausten välillä, ja esittämällä (normalisoidut) tulokset histogrammimuodossa (kuva 4.19). Laskemalla normalisoidulle residuaalille keskihajonta saadaan AMS:n keskihajonnaksi 0,345. Tällöin, jos DMPS-mittauksista johdettua massaa pidettäisiin tarkkana, saadaan AMS:n virheeksi ± 34,5 %. Käytännössä tämä arvio on todennäköisesti liian suuri, sillä myös DMPS-mittauksiin sisältyy mahdollisesti paljonkin virhettä. Arvion voidaan siten katsoa edustavan AMS:n virheen ylärajaa.



Kuva 4.19. AMS-mittausten residuaali kuukauden mittaisen mittauskampanjan ajalta, suhteutettaessa mitatut pitoisuudet DMPS:n tuloksiin. Tapausten lukumäärät on normitettu olettamalla residuaali normaalijakautuneeksi, jolloin saadaan keskihajonnaksi 0,345.

5. Mittaukset

5.1 Mittausten taustaa

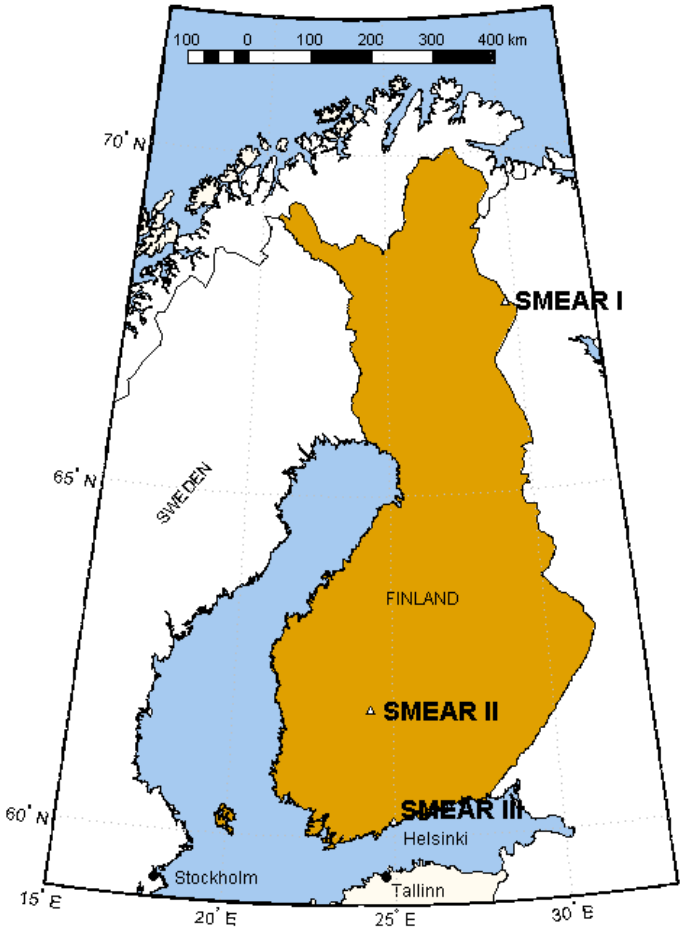
Yritettäessä ymmärtää maailmanlaajuisia ilmastoon ja ympäristöön vaikuttavia tekijöitä on huomioitava miten hyvin erityyppisiä alueita ja biomeita maailmassa on. Esimerkiksi autiomaa, suurkaupunki ja metsäekosysteemi kaikki vaikuttavat ympäristöön, ilmastoon sekä paikalliseen aerosolipopulaatioon hyvin eri tavoin. Onkin erikseen tutkittava erilaisten globaalissa mittakaavassa merkittävien luonnollisten biomien ja toisaalta urbaanien, tiheästi asuttujen alueiden ominaisuuksia ja ympäristövaikutuksia ja yritettävä muodostaa kerätyistä tiedoista kokonaisuuksia ja malleja, joilla pystytään kuvaamaan ja ennustamaan globaaleja ilmiöitä sekä esimerkiksi muutoksia ilmastossa.

Maailman suurin maabiomi ja suurimmat metsäalueet löytyvät pohjoiselta havumetsävyöhykkeeltä, joka muodostaa vajaan kolmasosan maapallon metsäpinta-alasta. Metsät puolestaan vaikuttavat planeettamme energiataseeseen, hydrologiseen kiertoon ja ilmakehän koostumukseen erilaisten biologisten, kemiallisten ja fysikaalisten prosessien kautta (Bonan, 2008). Muiden metsien tavoin pohjoiset havumetsät toimivat hiilinieluna, sitoen arviolta $0{,}6\text{-}0{,}7 \cdot 10^{12}$ kg hiiltä ilmakehästä vuodessa (Goodale *et al*., 2002), jolloin niillä on kasvihuoneilmiötä hillitsevä vaikutus. Toisaalta talvella, kun pohjoisilla alueilla on laajasti maassa lumipeite, on metsän albedo pienempi kuin vastaavan puuttoman alueen albedo, aiheuttaen positiivisen ilmastopakotteen. Pohjoiset havumetsät vaikuttavat myös veden kiertokulkuun ja ilmakehän kemiaan, joten havumetsän kokonaisilmastovaikutusta on hyvin vaikea arvioida (Bonan, 2008). Lisäksi ilmastonmuutosten myötä lämpötilan lisäksi myös esimerkiksi hiilen ja typen kiertokulun muuttuessa (Arneth *et al*., 2010) myös havumetsien kasvu, levinneisyys ja vaikutukset muuttunevat. Ilmaston lämmetessä havumetsät levinnevät entistä pohjoisemmaksi tundralle ja toisaalta väistyvät etelässä preerian tieltä. Myös metsien puulajikoostumus saattaa muuttua ja mm. osa havumetsäalueista muuttua lehtimetsävaltaisiksi (Bonan, 2008).

Laajat havumetsäalueet vaikuttavat myös paikalliseen aerosolipopulaatioon ja sitä kautta ilmastoon. Vaikka havumetsäalueilla on yleensä vain vähän ihmisperäisiä aerosolihiukkasten lähteitä urbaaneimpiin alueisiin verrattuna, on havaittu, että metsä tuottaa biologisesti aktiivisena kesäaikana 1000-2000 cm^{-3} ilmaston kannalta merkityksellisen kokoisen hiukkasen aerosolihiukkaspopulaation (Tunved *et al*., 2006). Havainnon selittävät suhteellisen saasteettomattomillakin havumetsäalueella usein havaittavat hiukkasmuodostustapahtumat, sekä muodostuneiden hiukkasten kasvu metsän tuottamien orgaanisten hivenkaasujen tiivistyessä hiukkasten pinnalle.

5.2 SMEAR II -asema

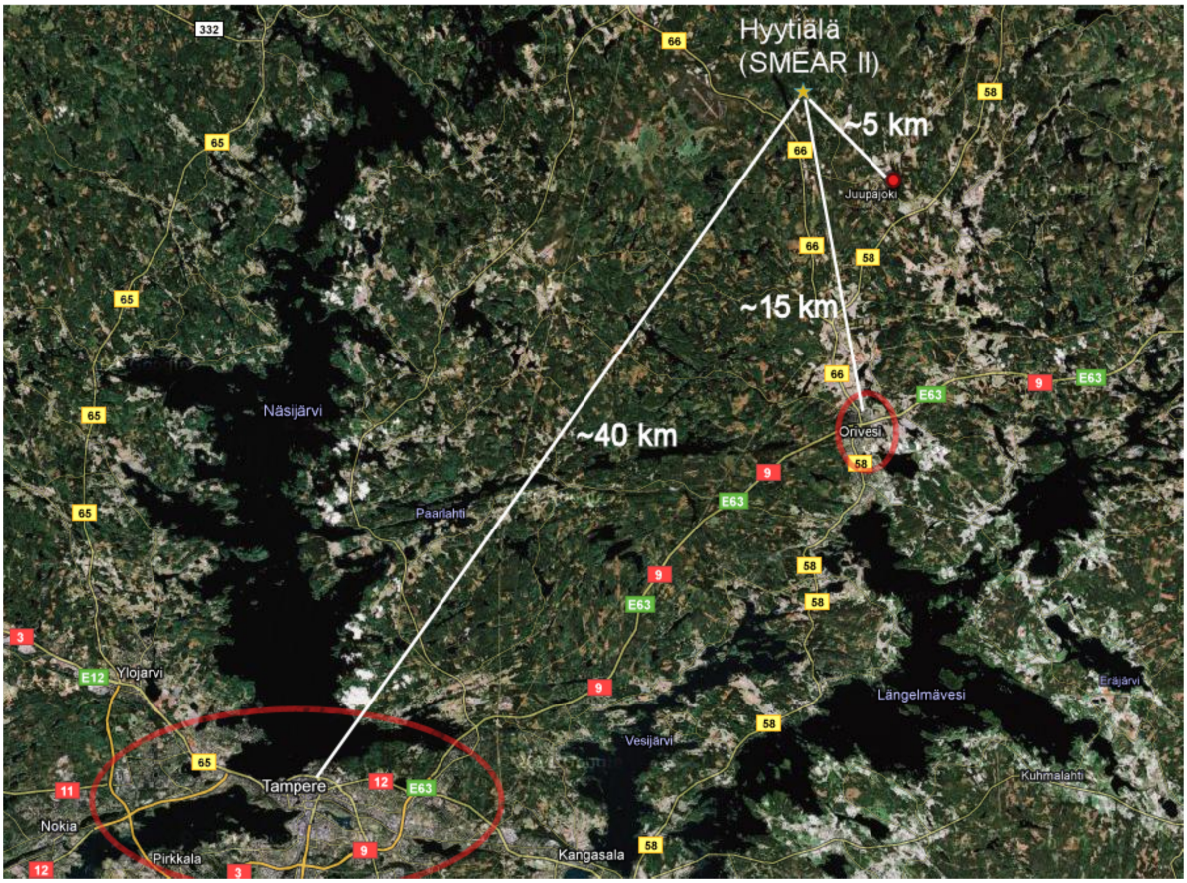
Havumetsäalueiden ilmaston ja aerosolien tutkimuksessa tärkeässä osassa on erityisesti aerosolitieteissä Euroopassa ja maailmallakin tunnettu Hyytiälän metsäasema. Syynä on varsinaisen metsäaseman vieressä sijaitseva SMEAR II (*Station for Measuring Ecosystem-Atmosphere-Relationships*) mittausasema (Hari ja Kulmala, 2005; Hari *et al*, 2009). Vuonna 1995 perustettu SMEAR II on yksi kolmesta Helsingin yliopiston SMEAR-tutkimusasemasta. Itä-Lapissa, Värriössä, sijaitseva SMEAR I perustettiin alun perin tutkimaan Kuolan niemimaalta tulevien päästöjen vaikutusta Lapin metsiin, mutta asemalla mitataan nykyään lisäksi metsän ja ilmakehän vuorovaikutusta. Urbaanissa ympäristössä ilmakehämittauksia suoritetaan Helsingin Kumpulassa sijaitsevalla SMEAR III -asemalla. Lisäksi vuonna 2011 aloitti toimintansa ilmatieteen laitoksen ja Kuopion yliopiston operoima SMEAR IV -asema Puijon tornissa, Kuopiossa.



Kuva 5.1. Helsigin yliopiston SMEAR-asemien sijainti Suomessa.

SMEAR II sijaitsee Juupajoella Pirkanmaalla, n. 60 km Tampereelta koilliseen (61° 51' N, 24° 17' E), Hyytiälän metsäntutkimusaseman yhteydessä. Lähin kaupunki, Orivesi, sijaitsee asemalta n. 20 km etelään (kuva 5.2). Mittausasema sijaitsee suhteellisen tasaisessa maastossa, keskellä melko homogeenista (*Pinus Sylvesteris*) mäntymetsää. Ympäröivä metsä istutettiin vuonna 1962, alueen kulotuksen ja kevyen maanmuokkauksen jälkeen (Hari ja Kulmala, 2005). Varsinainen asema koostuu yhdestä suuremmasta ja kahdesta pienestä hirsimökistä, joiden ympärille on pystytetty 127 m korkea mittausmasto sekä muutamia pienempiä torneja mittauksia varten. SMEAR II sijaitsee n. 500 metrin päässä Hyytiälän metsäntutkimusasemasta ja tutkijoiden ja henkilökunnan majoitus ym. palvelut järjestetäänkin metsäasemalla. Yhteistyö asemien välillä on erittäin tiivistä, mikä on eduksi myös asemilla tehtävän tutkimuksen poikkitieteellisyydelle.

Kantava ajatus SMEAR II -aseman toiminnan taustalla on pitkäaikainen ja kattava metsän, maaperän ja ilmakehän keskinäisten vuorovaikutusten mittaaminen. Asemalla mitataan erityisesti erilaisia vuosuureita, joiden avulla pyritän määrittämään mahdollisimman monet energian ja massan voista metsän, ilmakehän ja maaperän välillä. Koska metsä on jatkuvasti muuttuva ympäristö, mitataan vuosuureiden ja konsentraatioiden lisäksi metsän sisältämän energia- ja massavaraston kehitystä sekä liikemäärän siirtoa ilmakehän ja metsän välillä ilmakehän ja maanpinnan välisessä rajakerroksessa. Näin toivotaan saatavan mahdollisimman kattava pohja mittauksille joiden avulla analysoidaan metsän ja maaperän vaikutusta ilmastoon, sekä toisaalta muuttuvan ilmaston vaikutusta metsien kehitykseen (Hari ja Kulmala, 2005). Kerättäviä tietoja voidaan myös käyttää muuhun tutkimukseen – esimerkiksi meteorologiaan aerosolifysiikkaan, ilmakemiaan, metsäekologiaan, biologiaan tai maaperän tutkimukseen liittyen. Usein tällainen tutkimus on kuitenkin moni- ja poikkitieteellistä, jolloin tarvitaan lukuisten eri erikoisalojen asiantuntemusta.



Kuva 5.2. Hyytiälän SMEAR II –aseman kannalta merkittävimpiä paikallisia ja alueellisia saastelähteitä. Noin 5 km päässä kaakkoon sijaitsee Juupajoen (Korkeakosken) saha, n. 15 etelään Oriveden kaupunki, jonka pohjoisosassa Oripohjan teollisuusalue, sekä noin 40 km etäisyydellä lounaaseen yli 200 000 asukkaan Tampereen kaupunki. Myös aivan SMEAR II -aseman vieressä (länteen) sijaitsevalta Hyytiälän metsäasemalta voi syntyä paikallisia hiukkas- ja hivenkaasupäästöjä (vrt. kpl 6.5.3). (kuva: Google maps, 2011, muokattu)

Aseman alkuvuosista lähtien käynnissä olleiden DMPS-mittausten lisäksi muiden aerosolimittausten määrä on jatkuvasti lisääntynyt ja laajentunut kattamaan kokojakaumamittausten lisäksi ilman pienhiukkasten sähköisiä, optisia sekä pilvenmuodostukseen ja haihtuvuuteen liittyviä ominaisuuksia. Viime vuosina asemalla on olut käytettävissä myös suoria kemiallisen koostumuksen mittauksia, kuten AMS-, API-ToF- (*Atmospheric pressure interface*-ToF (Junninen *et al.*, 2010; Ehn *et al*, 2010; ; Jokinen *et al.*, 2012) ja CIMS-massaspektrometrit (*Chemical Ionization Mass Spectrometer*; Petäjä *et al.*, 2009). Aerosolimittausten lisäksi asemalla on kattava valikoima meteorologisia mittauksia sekä maanpinnalla että maston eri korkeustasoilta, säteilymittauksia metsän latvuston ylä- ja alapuolilla, hivenkaasumittauksia, sekä erilaisia vuomittauksia maanpinnalla ja mittaustorneissa. Oma lukunsa ovat metsäekologiset mittaukset liittyen mm. fotosynteesiin, veden ja energian voihin, puiden kasvuun ja maaperän biologisiin ja kemiallisiin prosesseihin.

SMEAR II -asema profiloituu kansainvälisesti erityisesti hyvin kattavien ja monipuolisten mittaustensa pitkäaikaisuudella ja jatkuvuudella: esimerkiksi yhtäjaksoiset aerosolihiukkasten kokojakaumamittaukset ovat olleet käynnissä jo noin viisitoista vuotta, vuodesta 1996 lähtien, muodostaen maailman pisimmän kokojakaumamittausten aikasarjan. Jatkuvat, monipuoliset mittaukset kohtuullisella henkilöstömäärällä ovat mahdollisia, koska suuri osa mittaussysteemeistä on kokonaan tai suurilta osin automatisoitu. Pysyvien mittausjärjestelyiden lisäksi asemalla suoritetaan kampanjaluontoisia mittauksia, joista esimerkkinä tässäkin työssä seuraavassa kappaleessa esiteltävät mittauskampanjat vuosilta 2008-2009, joissa tärkeässä osassa olivat AMS-mittaukset.

5.3 EUCAARI-kampanja ja AMS-mittaukset Hyytiälässä 2008–2009

Ilmakehän aerosolitutkimuksessa tarvitaan laajojen tutkimusongelmien ratkaisemiseen usein kansainvälistä yhteistyötä, sillä tutkimusongelmien ratkaisuun usein tarvittavien, yleensä laajoja kokonaisuuksia kattavien ilmasto- ja aerosolimallien kehittämiseen ja arviointiin tarvitaan kattavien mittausverkostojen tuottamaa havaintotietoa hyvin laajoilta alueilta. Yksi tällainen Euroopan laajuinen projekti oli vuosina 2007-2010 toteutettu EUCAARI (*European integrated project on aerosol cloud climate and air quality interactions,* Kulmala *et al.*, 2009, 2011), joka oli EU-Research Framework (FP6)-tutkimusohjelmaan liittyvä tutkimusprojekti. Projektissa on osallisena 46 yhteistyötahoa 25 eri maasta.

EUCAARI-projektille asetettuja tavoitteita olivat: 1) pienentää aerosolien ilmastovaikutuksen epävarmuusarviota 50% tunnistamalla ja kvantifioimalla alueellisia ja maailmanlaajuisia aerosolien pitoisuuksia säätelevät prosessit ja lähteet, kvantifioimalla ilmakehän aerosolien fysiokemiallisia ominaisuuksia sekä kvantifioimalla takaisinkytkentäprosesseja, jotka yhdistävät ilmastonmuutosta ja ilmakehän aerosolien pitoisuuksia sekä 2) kvantifioida eurooppalaisten ilmanlaatudirektiivien globaalille ja alueelliselle ilmastolle aiheuttamat sivuvaikutukset (Kulmala *et al*., 2009). Tutkimusongelmien selvittämiseksi käytettiin paitsi mallinnusta molekyylitason simulaatiosta globaaleihin kiertoliikemalleihin, myös laboratoriokokeita sekä kehitettiin uusia mittausmenetelmiä ja suoritettiin useita kenttämittauskampanjoita 14 eri mittausasemalla ympäri Eurooppaa.

Kenttämittauksia suoritettiin erityisesti intensiivimittausvuonna, joka kesti maaliskuusta 2008 maalis-huhtikuulle 2009. Tälle aikavälille sijoittuvat myös osana EUCAARI-kampanjaa toteutetut, tässä työssä seuraavaksi käsiteltävät Helsingin yliopiston fysiikan laitoksen AMS-mittaukset Hyytiälän metsäasemalla. Hyytiälän ja muiden kampanjoissa käytettyjen AMS:ien tulokset lisättiin EBAS-tietokantaan, jota ylläpitää norjalainen ilmankehäntutkimusinstituutti NILU (*Norwegian Institute for Air Research*). Mittaustulokset ovat myös saatavilla EBAS-tietokannasta verkossa osoitteessa http://ebas.nilu.no/. EUCAARI-projektin alustavia tuloksia koottiin yhteen vuoden 2009 lopulla (Lappalainen *et al.* (toim.), 2009), sekä lopullisia tuloksia vuoden 2010 joulukuussa pidetyn lopputapaamisen jälkeen (Kulmala *et al*., 2011).

EUCAARI-projektiin liittyviä AMS-mittauksia Hyytiälässä suoritettiin kolmena noin kuukauden mittaisena ajanjaksona (taulukko 5.1) projektin intensiivimittausvuonna, maaliskuulta 2008 maalis-huhtikuulle 2009.

Taulukko 5.1. AMS-mittauskampanjoiden ajat Hyytiälän metsäasemalla EUCAARI-kampanjan aikana 2008-2009.

kampanja	alkoi	loppui
1. Toukokuu ’08	8.4.2008	7.6.2008
2. Syyskuu ’08	10.9.2008	15.10.2008
3. Maaliskuu ’09	3.3.2009	31.3.2009

Hyytiälän AMS-mittaukset muodostavat suhteellisen kattavan tutkimustulosaineiston pohjoisen havumetsävyöhykkeen aerosolin kemiallisesta koostumuksesta. Tässä työssä esiteltävää tutkimusaineistoa voidaan käyttää erilaisissa analyyseissä liittyen esimerkiksi aerosolimallien kehittämiseen tai mallien ja mittaustulosten vertailuun, aerosolien kemiallisten ominaisuuksien, kuten hapetusasteen tai happamuuden arviointiin tai aerosolin lähteiden, nielujen ja dynaamisten prosessien tarkasteluun.

6. Tulokset

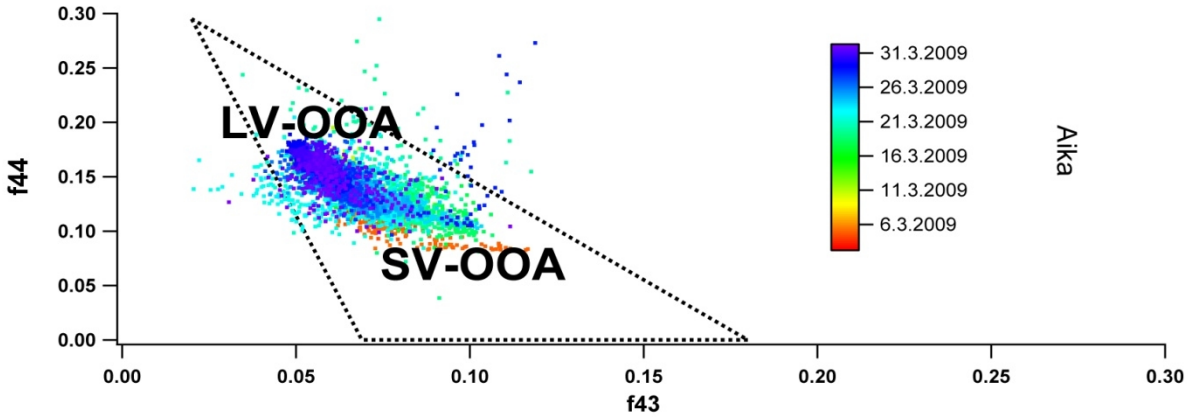
6.1 Massaspektrien tulkinnasta

Kaikki tässä työssä esiteltävät mittaustulokset perustuvat C-ToF-massa-analysaattorilla mitatun ionien massaspektrin tulkintaan. Data-analyysin avulla siitä voidaan kappaleessa 4 esitetyllä tavalla johtaa sekä eri kemiallisten lajien suhteelliset osuudet kokonaismassasta että absoluuttiset hiukkas-massapitoisuudet. Lisäksi massaspektristä voidaan poimia tarkasteltavaksi yksittäisiä kiinnostavia piikkejä tai piikkien kokojen suhteita ja tarkastella niiden muutoksia mittausajanjaksojen aikana.

Esimerkkinä tällaisista kiinnostavista merkkisignaaleista ovat esimerkiksi orgaaniset signaalit massa-varaussuhteilla 60 Th ($C_2H_4O_2^+$) ja 73 Th ($C_3H_5O_2^+$), jotka ovat peräisin levoglukosaaniyhdisteestä, jonka esiintymistä aerosolissa käytetään usein metsäpalojen indikaattorina (Elsasser *et al*., 2012)). Tyypillisiä tarkastelun kohteena olevia signaalien suhteita puolestaan ovat esimerkiksi nk. m/z 43/44-suhde, ts. massa-varaussuhteella 43 Th esiintyvän piikin korkeuden suhde viereisen 44 Th piikin korkeuteen. 43 Th:ssa havaittava orgaaninen piikki ($C_3H_7^+$ tai $C_2H_3O^+$) on usein peräisin vähemmän hapettuneen hiilivedyn pilkkeistä, kun taas massa-varaussuhteella 44 havaittava piikki on yhteydessä pitkälle hapettuneen yhdisteen pilkkoutumisessa syntyvään hiilidioksidi-ioniin (CO_2^+). Mitä suurempi havaittava m/z 43/44-suhde siis on, sitä vähemmän hapettunutta tarkasteltava aerosoli keskimäärin on. Tietoa aerosoli hapettumisen asteesta voidaan käyttää mm. arvioitaessa aerosolin kemiallisia ominaisuuksia sekä alkuperää.

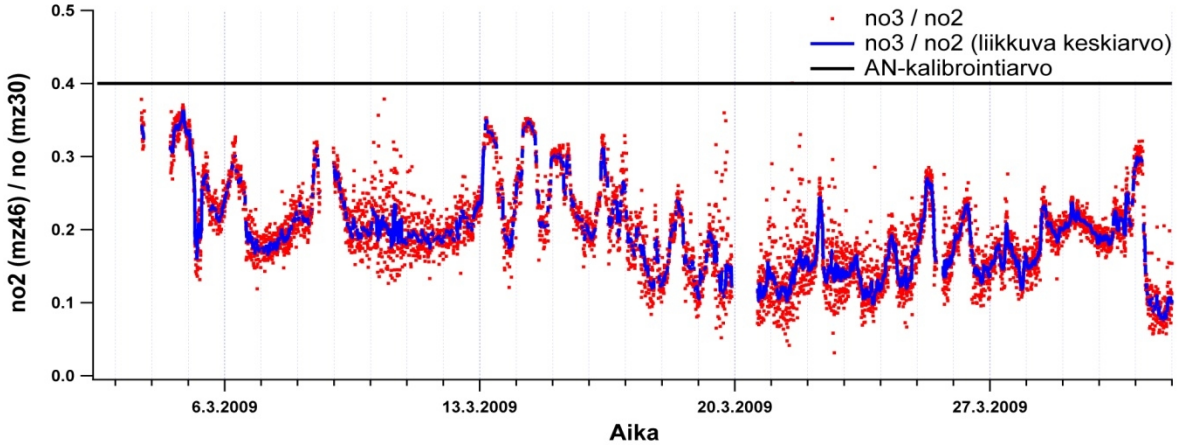
Usein AMS –mittausten yhteydessä aerosolin hapettumisastetta kuvataan diagrammilla, jossa akseleina ovat orgaanisten signaalien m/z luvuilla 43 ja 44 tuottama signaaliosuus suhteessa kaikkeen orgaaniseen signaaliin (*m/z 43 fraction*, f43; *m/z 44 fraction*, f44). Tällaisessa koordinaatistossa ulkoilmamittauksista saadun datan on havaittu asettuvan yleisesti kolmion muotoiselle alueelle ja mittauspisteiden sijainti kolmiossa kertoo aerosolin kemiallisista ominaisuuksista, kuten hapettumisasteesta ja haihtuvuudesta (Ng *et al*, 2010). Kolmiograafissa hapettumaton, hiilivetymäinen (*hydrocarbon-like organic aerosol*, HOA) herkästi haihtuva (*high-volatile*) aerosoli sijoittuu kolmiossa alimmaksi, kolmion keskivaiheille sijoittuu puolihaihtuva, hiukan enemmän hapettunut aerosoli (*semivolatile oxidized organic aerosol*, SV-OOA) ja kolmion yläosaan pitkälle hapettunut lähes haihtumaton aerosoli (*low-volatile oxidized organic aerosol*, LV-OOA). Kolmiodiagrammi Hyytiälän maaliskuun 2009 mittauksille on esitetty kuvassa 6.1. Hyytiälässä havaitaan aerosolin olevan tällä jaottelulla pääosin pitkälle hapettunutta, haihtumatonta LV-OOA -tyyppiä.

Tarkemmin orgaanisia aerosolityyppejä ja niiden lähteitä voidaan tutkia nykyisin hyvin usein AMS -tutkimuksen yhteydessä käytetyn PMF-analyysin (*positive matrix factorization*) keinoin, jossa eri massa-varausluvuilla esiintyvien orgaanisten signaalien keskinäisiä korrelaatioita tutkitaan faktorianalyysin menetelmin (Paatero ja Tapper, 1994). PMF-analyysiä ei käsitellä tämän työn yhteydessä, mutta aiheesta kiinnostunutta lukijaa kehotetaan tutustumaan aiheesta kirjoitettuihin artikkeleihin (esim. Ulbrich *et al.*, 2009).



Kuva 6.1. Aerosolihiukkasten orgaanisten yhdisteiden hapettumisastetta kuvaava kolmiodiagrammi maaliskuun 2009 kampanjan tuloksille. Akselien f43 ja f44-suureet kuvaavat m/z-luvuilla 43 ja 44 havaittavan (nitraatti-ekvivalentin) massan osuutta koko orgaanisesta massasta. Pitkälle hapettunut, haihtumaton aerosoli (LV-OOA) sijoittuu kolmion yläosaan, ja tuore, helpommin haihtuva ja vähemmän hapettunut aerosoli (SV-OOA) lähelle alaosaa.

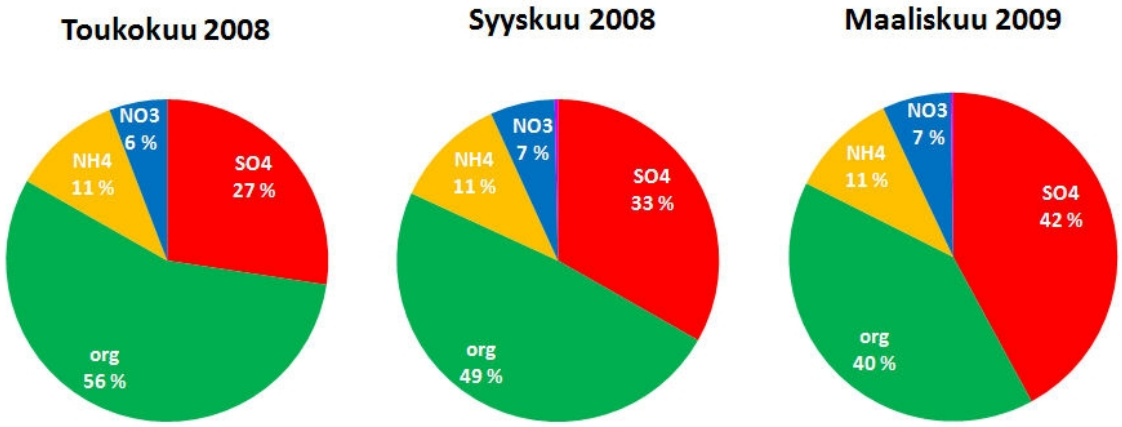
Toinen vastaava esimerkki on m/z 46/30-suhde, joka kuvaa nitraatin (NO_3) pilkkoutumista ionisaatiossa. AMS:n ammoniumnitraattikalibroinneissa havaitaan epäorgaanisiin yhdisteisiin kuuluvan ammoniumnitraatin pilkkoutumisesta syntyvien typpioksidi-ionien (NO_2^+, m/z 46) ja typpidioksidi-ionien (NO^+, m/z 30) keskimääräiseksi signaalisuhteeksi noin 0,4. Kuitenkin laskettaessa vastaava suhde ulkoilmamittauksille saadaan usein huomattavasti pienempiä arvoja (kuva 6.2), tyypillisesti väliltä 0,05-0,4. Onkin todettu, että orgaaniset nitraatit, erityisesti amiinit, pilkkoutuvat 70 eV EI-ionisaatiossa eri tavoin kuin epäorgaaniset nitraatit, mikä selittäisi pienemmän 46/30 suhteen (Allan et al., 2006; Farmer *et al.*, 2010; Ketola *et al.*, 2010, s.149). Tällöin 46/30-suhdetta voidaan käyttää indikaattorina orgaanisten nitraattien määrälle. Tämä on toistaiseksi ainut tapa arvioida orgaanisten nitraattien määrää aerosolissa yksikköresoluutioisesta AMS-datasta. Orgaaniset nitraatit ovat kiinnostava tutkimuskohde, sillä ne voivat olla merkittävässä roolissa hiukkasten syntyyn ja kasvuun liittyvissä prosesseissa (Kurtén *et al.*, 2008), ja voivat vaikuttaa aerosolin ominaisuuksiin, mutta niiden ominaisuuksista tai esiintymisestä tiedetään toistaiseksi hyvin vähän.



Kuva 6.2. Nitraatin pilkkoutumissuhde Hyytiälässä maaliskuun 2009 kampanjan aikana. Punaisella on merkitty mittauspisteet ja sinisellä näiden 20 pisteen liukuva keskiarvo. Suhteen havaitaan olevan suurimmaksi osaksi selkeästi alle ammoniumnitraatin 0,4 arvon (musta viiva), mikä viittaa orgaanisten nitraattien merkittävään läsnäoloon. Silti muutamina päivinä (esim. 13. ja 14.3.2009) havaitaan nitraatin olevan todennäköisesti pääosin epäorgaanista, mikä viittaa aerosolin lähteen ihmisperäisyyteen.

6.2 Aerosolin keskimääräinen koostumus mittausjaksoilla

EUCAARI-kampanjan aikana mitattujen AMS tulosten tieteellinen anti on yhteydessä paljolti niiden pitkäkestoisuuteen; vaikka muutama kuukauden mittausjakso voi tuntua lyhyeltä ilmastoon liittyviä asioita mitattaessa, saadaan tuloksista viitteitä hiukkasten kemiallisen koostumuksen muutoksista pidemmällä aikavälillä. Riittävän kattavien aikasarjojen tapauksessa voidaan myös tehdä johtopäätöksiä aerosolin määrän ja koostumuksen vuodenaikaisvaihtelusta. Tässä työssä esitellyt mittausjaksot ovat noin kuukauden – puolentoista mittaisia, joten niistä laskettaviin tilastollisiin tunnuslukuihin vaikuttavat voimakkaasti päivien tai viikkojen aikajänteellä muuttuvat meteorologiset tekijät, kuten matalapaineiden liike ja vallitsevat tuulensuunnat. Esimerkiksi kaksi viikkoa kestävä kaukokulkeumailmansaaste-episodi vaikuttaa voimakkaasti havaittuihin kuukauden keskiarvoon aerosolimassakonsentraatioissa ja vaikkapa sulfaatin suhteellisessa määrässä. Yksinään näiden lyhyiden mittausjaksojen perusteella ei siis välttämättä voida vetää kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä. Tästäkin huolimatta – tarkastellaanpa sitten kemiallisten lajien suhteellisia osuuksia tai absoluuttisia pitoisuuksia mittausjaksoilla, päädytään yllättävänkin samankaltaisiin tuloksiin (kuva 6.3, taulukko 6.1.), joista saadaan joka tapauksessa jonkinlainen arvio aerosolin keskimääräiselle koostumukselle Hyytiälässä.



Kuva 6.3. EUCAARI-kampanjan –intensiivimittausjaksojen aikana AMS:lla mitatut keskimääräiset kemiallisten lajien suhteelliset osuudet mittausjaksoittain. Ammoniumin ja nitraattien suhteelliset osuudet säilyvät lähes vakioina (6–7 % ja 11 %), ja ne yhdessä muodostavat noin 17–18 % koko aerosolin massasta. Orgaanisten yhdisteiden ja sulfaattien suhteelliset osuudet vaihtelevat mittauskampanjasta riippuen välillä 27–42 % sulfaateille ja 40–56 % orgaanisille, mutta niiden yhteenlaskettu osuus kokonaismassasta säilyy lähes vakiona (82–83 %). Kloridien määrä on Hyytiälässä erittäin vähäinen.

Taulukko 6.1. Keskimääräiset massakonsentraatiot EUCAARI-intensiivimittausjaksojen ajalta sekä mittausjaksojen aikana mitatut suurimmat ja pienimmät massakonsentraatiot. Mittausten perusteella saadaan keskimääräiseksi aerosolihiukkasten massakonsentraatioksi Hyytiälässä noin 2,9 – 3.4 µg/m3 ja vaihteluväliksi 0 - 18 µg/m^3.

Aika	**keskimääräinen massakonsentraatio (µg/m^3)**							
	yhteensä	**sulfaatit**	**orgaaniset**	**ammonium**	**nitraatit**	**kloridit**	**min(yht))**	**maks(yht))**
8.4.-7.6.2008	2,92	0,80	1,63	0,32	0,17	0,000	0,09	17,88
10.9.-15.10.2008	3,05	0,97	1,57	0,31	0,21	0,001	0,06	14,02
3.3-31.3.2009	3,40	1,43	1,37	0,36	0,23	0,008	0,04	15,30

Huolimatta joskus pitkiäkin jaksoja jatkuvista kaukokulkeumailmansaastejaksoista ja biologisiin lähteisin verrattuna suurista aerosolihiukkasten ihmisperäisistä lähteistä, ovat Hyytiälässä havaittavat aerosolihiukkasten massapitoisuudet pieniä verrattuna muualla maailmassa tehtyihin lukuisiin AMS-mittauksiin (ks. esim. Jimenez *et al*., 2009). Monissa Euroopan ja Pohjois-Amerikan suurkaupungeissa on AMS:lla mitattu 10–20 µg/m^3 keskimääräisiä pitoisuuksia ja hyvin saastuneilla alueilla vielä enemmän: Mexico Cityssä 26,8 µg/m^3 ja Pekingissä 80 µg/m^3 (Jimenez *et al*., 2009). Pitoisuuksien suuruusluokkien hahmottamiseksi mainittakoon, että Euroopan Unionin säädämän, 2010 voimaan tuleen ilmanlaatua koskevan direktiivin (2008/50/EC) mukaan ns. PM2,5 (ts. halkaisijaltaan alle 2,5 µm) pienhiukkasten massakonsentraatiot eivät vuosikeskiarvon tasolla saa ylittää 25 µm/m^3 arvoa.

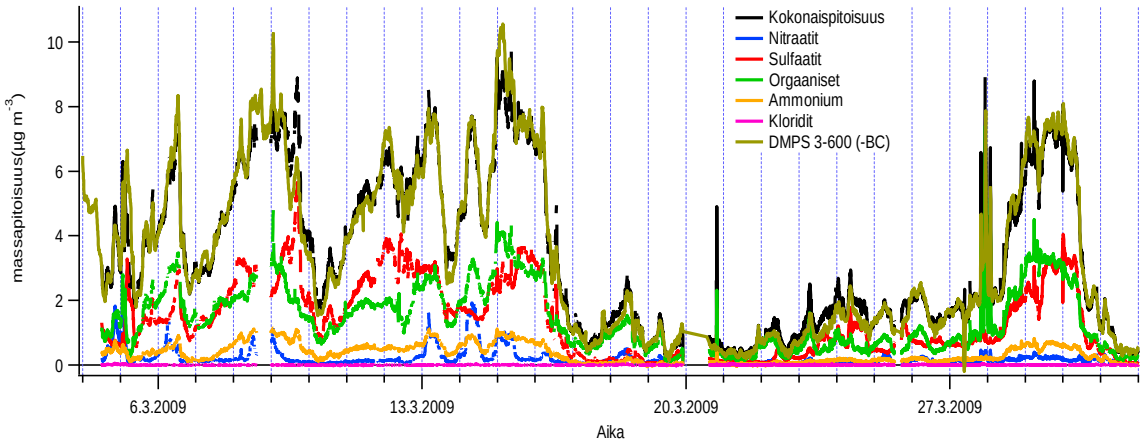
Jimenezin *et al*. (2009) vertailun perusteella havaitaan myös aerosolin kemiallisen koostumuksen Hyytiälässä olevan tiheämmin asuttuun tai urbaanimpaan ympäristöön verrattuna hyvin orgaanisvoittoista ja keskimäärin pitkälle hapettunutta. Yttri *et al* (2011) toteavatkin lähdeanalyysissään Hyytiälän aerosolin olevan peräisin pääosin biologisista lähteistä (86 %), joista merkittävin on sekundäärisen orgaanisen aerosolin (SOA) muodostuminen hivenkaasuista tiivistymällä (57 %). Primääriset biologisten hiukkasten lähteet selittävät (29 %) Hyytälän orgaanisesta aerosolista, ja ihmisperäiset lähteet loput 14 % (Yttri *et al*., 2011).

Kuvassa 6.1 esitetyt suhteelliset osuudet vastaavat poikkeavasta mittausajankohdasta ja kokoalueesta huolimatta melko hyvin myös Saarikosken *et al*. (2005) PM1 (ts. 0–1000 nm) mittaamia, filtterianalyysiin perustuvia arvoja: Hyytiälässä toukokuussa 2004 kerätyistä suodatinnäytteistä suhteellisiksi osuuksiksi arvioitiin 35 % orgaanisia hiiliyhdisteitä (*organic carbon*, OC), 30 % sulfaatteja, 9 % ammoniumia ja 5 % mustaa hiiltä (*elemental carbon*, EC, joka vertautuu mustaan hiileen aethalometrimittauksissa). Analyysi ei sisältänyt nitraattiyhdisteitä (Saarikoski *et al*., 2005).

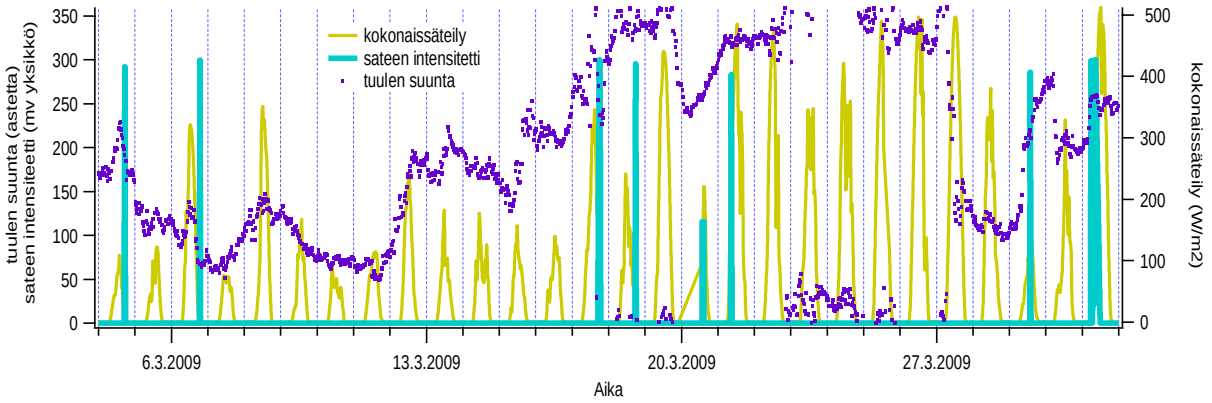
6.3 Esimerkki pidemmästä aikasarjasta maaliskuun 2009 ajalta

Hyvän yleiskuvan saamiseksi kannattaa edellä esitettyjen keskiarvojen AMS-mittausten tuloksia tarkastella myös aikasarjojen kannalta. Kuvassa 6.4 on esitetty AMS:n mittaustulokset maaliskuun 2009 mittausjaksolla. Kuvaajista havaitaan sekä kokonaispitoisuuden että kemiallisten lajien suhteellisten osuuksien vaihtelevan voimakkaasti. Yhdistämällä AMS-mittausten tulokset kyseisen aikavälin havaintoihin mm. meteorologisista ja kaasufaasin mittauksista saadaan lisäksi jonkinlainen kuva muutoksien syistä.

Meteorologisista suureista havaitaan esimerkiksi selkeä yhteys tuulen suunnan (kuva 6.5) ja hiukkasten massakonsentraation (kuva 6.4) välillä; tuulen käydessä etelä- tai itäsektoreista (esim. 4.3 – 16.3.2009) havaitaan tyypillisesti korkeita pitoisuuksia sekä suhteessa paljon epäorgaanisia kemiallisia lajeja, kun taas tuulen suunnan ollessa lännestä ja pohjoisesta (esim. 17.–26.3.2009) pitoisuudet ovat keskimäärin matalia ja suurelta osin orgaanisista lähteistä. Vaikka mittausasemalla mitattu tuulen suunta ei yksinään kuvaa tarkasti mitattavan ilmapaketin historiaa, on tuulensuunta yleensä hyvä yleisindikaattori sille onko ilmapaketti altistunut merkittävässä määrin ihmisperäisille saastelähteille. Tuulen suunnan yhteyttä hiukkasten kemialliseen koostumukseen tarkastellaan lisää seuraavassa kappaleessa.



Kuva 6.4. Aikasarjat aerosolihiukkasten massakonsentraatioille kemiallisten lajien mukaan 5.3.-1.4.2009. Aerosolin hiukkasfaasin koostumuksen ja kokonaismassapitoisuuden havaitaan muuttuvaan voimakkaasti mittausjakson aikana.



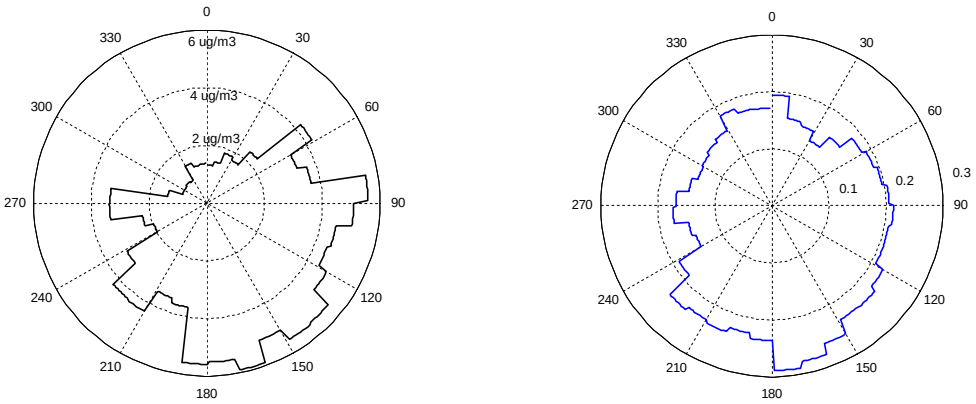
Kuva 6.5. SMEAR II -asemalla mitatut puolen tunnin keskimääräiset tuulen suunnat, globaalisäteilyn intensiteettimäärät sekä sateen voimakkuus (intensiteetti) maaliskuun 2009 AMS-mittausten aikana. Vertailulla ylempänä esitettyyn kuvaan (6.4) huomataan mm. hiukkaspitoisuuksien laskevan sadepäivinä sekä tuulen suunnan olevan yhteydessä hiukkaspitoisuuksiin ja hiukkasten kemialliseen koostumukseen.

Selkeä syy-seuraussuhde aerosolin massapitoisuuksia tutkittaessa saadaan myös sateen vaikutusta tarkasteltaessa (kuva 6.5): sade pienentää merkittävästi hiukkaspitoisuuksia sadepisaroiden kerätessä pudotessaan erityisesti suuria, ja siis massakonsentraation kannalta merkittävimpiä hiukkasia. Tämä pienhiukkasia ilmakehästä poistava ilmiö, märkädepositio, on yksi hyvin tunnettu aerosolifysiikan prosessi. Märkädeposition hiukkasmassaa ilmasta poistava vaikutus havaitaan myös ohessa tarkasteltavassa maaliskuun 2009 mittauskampanjassa useina sateisina mittauspäivinä (vrt. kuvat 6.4 ja 6.5).

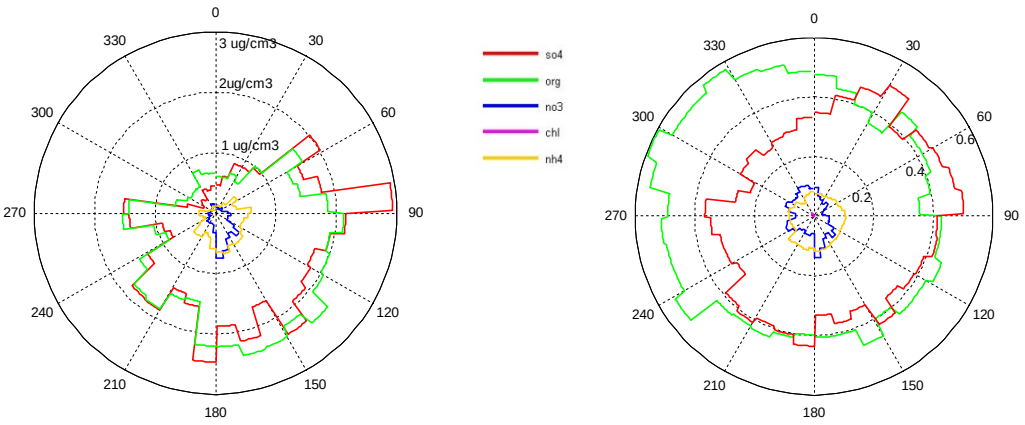
Myös useat hivenkaasujen (CO_2, CO, NO, NO_2, SO_2) pitoisuudet sekä esimerkiksi mustan hiilen (BC) pitoisuus (liite II, kuva 9.3) korreloivat usein hiukkasten massakonsentraation kanssa, ja kuten jäljempänä käsiteltävissä esimerkkitapauksissa (kpl 6.5) huomataan, niiden mittaukset tuottavat usein merkittävää lisäinformaatiota pyrittäessä selittämään aerosolin koostumusta ja alkuperää. Tämän työn puitteissa ei ole mahdollisuutta esittää edellä paljoa kuvattua yksityiskohtaisempaa analyysiä mittauskampanjoiden aikana havaituista tapahtumista, mutta lukija voi halutessaan tarkastella kemiallisen koostumuksen (esim. kuva 6.4) yhteyttä edellä mainittuihin mittauksiin, joista muutamia löytyy liitteestä II (kuvat 9.3-9.5).

6.4 Aerosolin koostumuksen riippuvuus tuulensuunnasta

Edellä esitetyssä aikasarjatarkastelussa huomataan pian myös, että mitattu tuulen suunta on yhteydessä hiukkasten kemialliseen koostumukseen. Tämä on luonnollista, sillä tuulen suunnan voidaan katsoa karkeasti kuvaavan ilmapaketin alkuperää ja altistumista saastelähteille. Ilmiötä voidaan havainnollistaa esimerkiksi kuvaamalla tuuliruusuilla keskimääräistä hiukkasten kemiallista koostumusta tuulen suunnan funktiona. Tarkastelussa on varmistettava myös se, että kaikki tuulen suunnat ovat riittävässä määrin edustettuina, sillä yksittäisten tai vain muutamia mittauspisteitä sisältävien keskiarvojen ei aina voida katsoa edustavan todenmukaisesti keskimääräistä tilannetta. Tämän vuoksi tarkastelun kohteeksi valittiin jo aiempanakin käsitelty maaliskuun 2009 mittauskampanja, jossa tuulen suunnat ovat varsin tasaisesti jakautuneita (liite III, kuva 9.7). Kuvassa 6.6 (vas.) on esitetty hiukkasten keskimääräinen kokonaismassa tuulen suunnan funktiona Hyytiälässä maaliskuussa 2009, ja kuvassa 6.7 (vas.) vastaava tilanne jaoteltuna kemiallisiin lajeihin.



Kuva 6.6. Vasemmalla: AMS:n mittaamien aerosolihiukkasten kokonaismassa tuulen suunnan funktiona Hyytiälässä maaliskuussa 2009. Oikealla: Massa-varaussuhteella 46 Th (NO_3^+) havaitun signaalin suhde 30 Th:ssa (NO_2^+; $CH_2NH_2^+$) havaittuun signaaliin tuulen suunnan funktiona. Suurempi suhdeluku viittaa suurempaan epäorgaanisen nitraatin osuuteen, kun taas pienet arvot viittaavat nitraatin olevan orgaanista.



Kuva 6.7. Vasemmalla: AMS:n mittaamien aerosolihiukkasten massapitoisuudet kemiallisin lajeittain tuulen suunnan funktiona Hyytiälässä maaliskuussa 2009. Oikealla: Kemiallisten lajien suhteelliset osuudet tuulensuunnittain. Jakaumasta havaitaan, että sektorilta 230–010 saapuvien ilmamassojen tapauksessa orgaanisten yhdisteiden osuus on suuri.

Kuvasta 6.6 (vas.) huomataan, että keskimäärin suurimmat kokonaismassat havaitaan tuulen suunnan ollessa eteläkaakosta (120°-180°) ja pienimmät vastaavasti tuulen käydessä luoteesta tai pohjoisesta (300°-30°). Tämän hyvin karkean tarkastelun perusteella näyttää siltä, että hiukkasten kokonaismassan kannalta suunnat voitaisiin jakaa kahteen 180° sektoriin: 240°-60° pohjoispuoleisen ”puhtaaseen” sektoriin ja 60-240° eteläpuoliseen, ”saastuneeseen” sektoriin. Jakoa tukee myös nitraatin orgaanisuutta mittaavan suhdeluvun (m/z 46: m/z 30) tutkimus tuulen suunnan funktiona (kuva 6.6, oik.), jonka mukaan nitraatti on saastuneelta sektorilta saapuessaan suuremmalta osin epäorgaanista kuin puhtaan sektorin tapauksessa. Tulos on järkeenkäypä, sillä epäorgaaninen nitraatti viittaa yleensä ihmisperäisiin saastelähteisiin.

Tarkasteltaessa tarkemmin eri kemiallisten lajien pitoisuuksia ja suhteellisia osuuksia aerosolihiukkasissa (kuva 6.6) havaitaan, että myös aerosolin kemiallinen koostumus vaihtelee tuulen suunnan mukaan. Pohjoisluoteesta (300°-360°) tuleva aerosoli sisältää pääosin orgaanisia yhdisteitä, ja suhteessa vähemmän sulfaatteja ja ammoniumyhdisteitä kuin muista suunnista saapuva aerosoli. Muita esiin pistäviä piirteitä ovat sulfaattiyhdisteiden suhteellisesti suuri osuus aerosolin massasta aerosolin saapuessa kaakkoissektorista (20°-90°), sekä nitraattiyhdisteiden voimakas keskittyminen tiettyihin tuulensuuntiin (120°-180°).

Edellä mainittu sulfaattien korkea osuus tuulen käydessä pohjoisen ja idän väliseltä kvadrantilta vaatisi tarkempaa analyysiä kuin tämän työn puitteissa on mahdollista esittää, mutta on mahdollista, että korkeat sulfaattipitoisuudet liittyisivät Kuolan niemimaalta ja Venäjältä saapuvaan kaukokulkeumapäästöihin. Nitraattiyhdisteiden voimakas yhdistyminen hyvin suppeaan eteläkaakkoon suuntautuvaan tuulisektoriin vaatisi myös huomattavasti tarkempaa analyysiä, mutta ilmiö saattaa viitata paikalliseen tai maantieteellisesti hyvin rajattuun alueelliseen lähteeseen. Huomionarvoista on myös muuta saastunutta sektoria korkeampi suhde orgaanisten ja sulfaattiyhdisteiden välillä, mikä saattaa myös liittyä samaan lähteeseen. Yleisesti havaitaan, että AMS-datasta saadaan esiin mielenkiintoisia yksityiskohtia tarkemmalla analyysillä sekä yhdistettäessä AMS:n mittaustuloksia muihin saatavilla oleviin tietoihin. Kuten edellä on jo useasti mainittu, on muistettava, että tuulen suunta on vain karkea indikaattori ilmapaketin alkuperästä. Perusteellinen analyysi edellyttäisi trajektorianalyysiä sekä tarkempaa merkkisignaalien tutkimusta sekä esimerkiksi faktorianalyysiä, jossa AMS:n aerosolifaasin mittaustulokset yhdistettäisiin mustan hiilen ja hivenkaasujen mittauksiin.

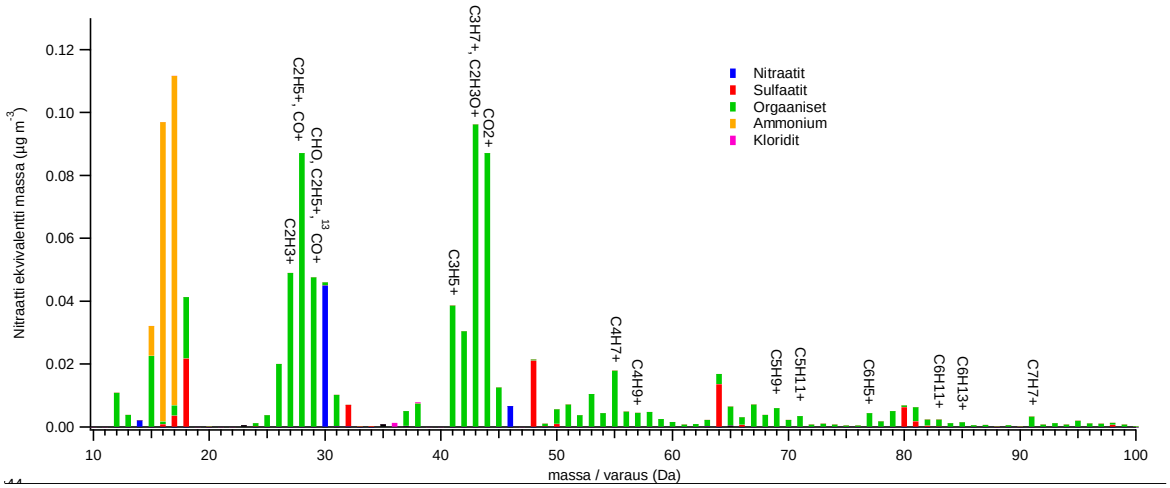
6.5 Esimerkkejä aerosolin koostumuksista Hyytiälässä

Massaspektrejä voidaan keskiarvoistaa vapaasti valittavilta ajanjaksoilta, jolloin voidaan tarkastella jaksojen välillä mahdollisesti ilmeneviä eroja spektrissä sekä yrittää löytää selityksiä aerosolin ominaisuuksille ja lähteille kyseisinä aikoina. Seuraavassa on esitelty lyhyesti muutamia esimerkkejä erilaisista aerosoleista joita Hyytiälässä havaittiin EUCAARI-kampanjan intensiivimittausjaksoilla.

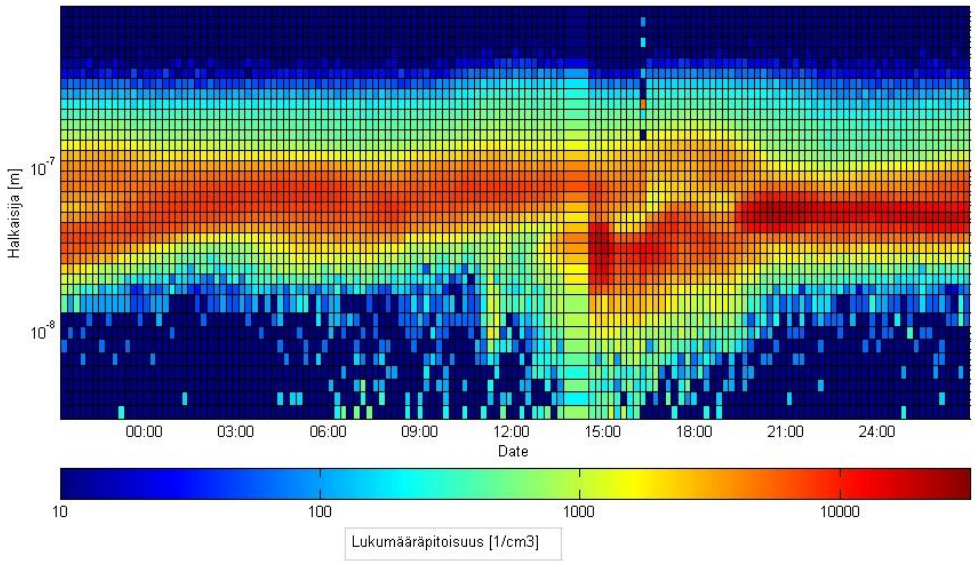
6.5.1 Pohjoisen havumetsän tausta-aerosoli

Hyytiälässä aerosolin koostumus riippuu voimakkaasti ilmamassojen tulosuunnasta. Usein pohjoissektorilta tuleva ilma on peräisin puhtailta alueilta, saapuen Atlantilta pohjoisen Skandinavian yli tai Jäämereltä Pohjois-Suomen kautta, jolloin ilmamassan reitillä on vain vähän lähteitä ihmisperäisille aerosoliyhdisteille. Tällöin aerosolin voidaan katsoa edustavan luonnollista, pohjoisen

havumetsävyöhykkeen tuottamaa tausta-aerosolia. Usein pohjoisesta Hyytiälään saapuvat, puhtaat ilmamassat ja havumetsän tuottamat orgaaniset myös liittyvät uusien hiukkasten syntyyn nukleaatioprosessin kautta (Aalto *et al.*, 2001; Kulmala *et al.*, 2001; Dal Maso *et al.*, 2005). Aerosolin koostumukseen vaikuttaa lisäksi vuoden- ja vuorokaudenaika (Laakso *et al.*, 2005; Tunved *et al.*, 2006), sillä biologisista prosesseista peräisin olevien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden konsentraatiot noudattavat vuorokausisykliä (Hakola *et al.*, 2003; Rinne *et al.*, 2005) ja vaikuttavat kondensaatioprosessin kautta myös ilmakehässä muodostuvan sekundäärisen aerosolin määrään. Kuvassa 6.8 on kuvattu tyypillinen aerosolin massaspektri ilmamassojen saapuessa Hyytiälään pohjois-luoteesta, tuoden mukanaan puhdasta ilmaa Pohjoiselta Jäämereltä (liite III, kuva 9.8). Aerosolihiukkasten kokonaismassakonsentraatioksi mitattiin tällöin alle 1 µg/m^3, ja havaittiin orgaanisten yhdisteiden olevan koostumusta selkeästi dominoiva kemiallinen laji. DMPS-mittauksista (kuva 6.9) nähdään aerosolin kokojakauman sijoittuvan pääosin alueelle 20-200 nm.



Kuva 6.8. Esimerkki tyypillisestä pääosin luonnollisen, pohjoisen havumetsän tuottaman tausta-aerosolin kemiallisesta koostumuksesta. Kuvassa yhden päivän ajalta (30.5.2008) keskiarvoistettu massaspektri, sekä merkittävimpiä orgaanisten piikkien ioneja.

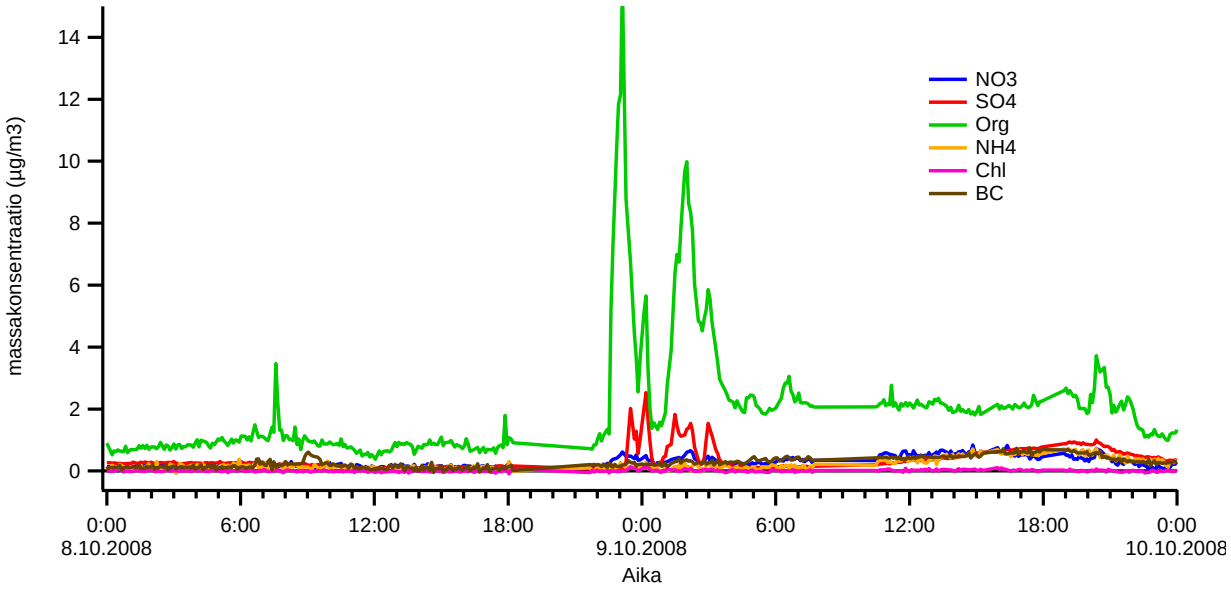


Kuva 6.9. DMPS:lla mitattu hiukkaskokojakauma ajan funktiona Hyytiälässä 30.5.2008. Lukumääräpitoisuus kokoluokittain on esitetty värikoodilla. Aerosolin havaitaan olevan kooltaan pääosiltaan 20-200nm kokoluokassa.

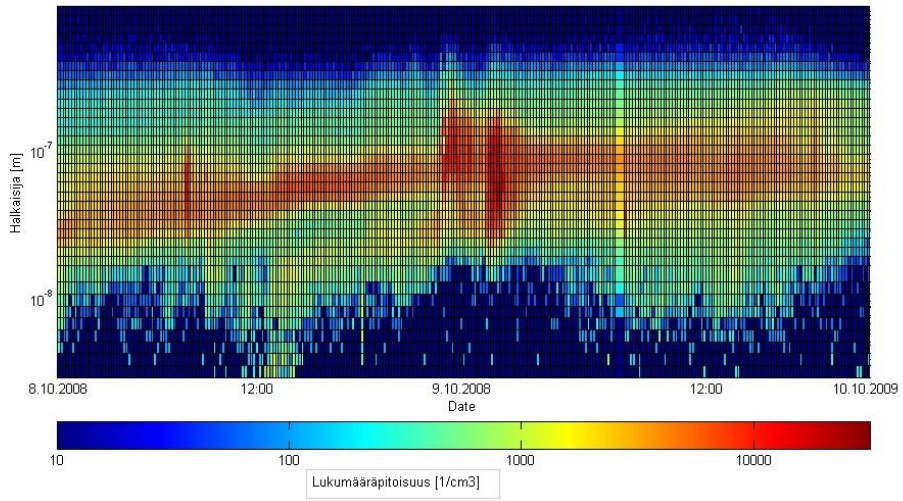
Kuvan 6.8 massaspektristä havaitaan 43/44-signaalisuhteen olevan korkea, jolloin voidaan päätellä aerosolin olevan melko hapettumatonta ja vastikään muodostunutta. Tämä vaikuttaa luonnolliselta, sillä ilmamassa on trajektorianalyysin (Liite III, kuva 9.8) mukaan viettänyt vain kahdesta kolmeen päivää mantereen päällä, jolloin aerosolin synnystä tuskin on kovin kauaa sen havaitsemiseen mittausasemalla. Trajektorianalyysistä ja DMPS-mittauksista (kuva 6.9) kuitenkin havaitaan aerosolin olevan hyvin tasalaatuista pitkällä aikajaksolla, mikä todennäköisesti viittaa sen muodostuneen laajalla alueella nukleaatioprosessin kautta. Massaspektristä erottuu tuoreelle, hiilivetymäiselle, HOA-aerosolille (*hydrocarbon-like organic arosol*) tyypillinen alkyyliyhdisteiden pilkeionisarja $C_nH_{2n\pm1}$ massoilla 27, 29, 41, 43, 55, 57, 69, 71, 83 ja 85 Th (Ketola *et al.*, 2010; Ng *et al.*, 2011), mutta myös tyypillisesti aromaattisten, bentsyyli- ja bentseenijohdannaisyhdisteiden pilkkoutumiseen yhdistettävät (Ketola *et al.*, 2010, s.149) signaalit massa-varaussuhteilla 77 Th ($C_5H_5^+$) ja 91 Th ($C_7H_7^+$) ovat korostetusti esillä. Aromaattisten yhdisteiden sekä epäorgaanisten kemiallisten lajien kuten sulfaatin ja ammoniumin havainnot kertovat, että aerosolin koostumukseen vaikuttavat tässäkin tapauksessa ihmisperäiset saasteet, hivenkaasujen ja primäärihiukkasten päästöt. Pääosa aerosolin massasta kuitenkin selittyy luonnollisella sekundäärisen aerosolin muodostumisella biogeenisistä orgaanisista yhdisteistä. Kyseisenä päivänä ja useina sitä edeltäneinä mittauspäivinä myös havaittiin alueellista uusien hiukkasten syntyä, mikä on Hyytiälässä hyvin tyypillistä kevätaikaan pohjois- ja luoteistuulten vallitessa (Sogacheva *et al.*, 2005).

6.5.2 Paikallinen ilmansaaste-episodi 8.–9.10.2008

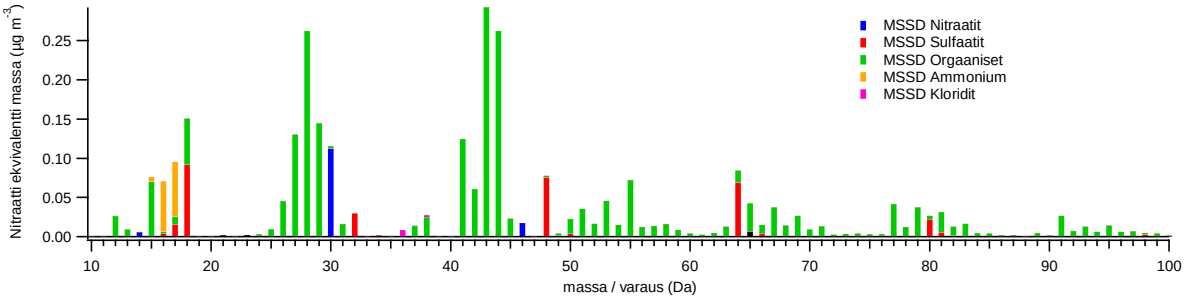
Kyseisellä ajanjaksolla havaitaan AMS- ja DMPS-datasta ilmansaaste-episodi, joka kestää yöaikaan muutamia tunteja tuulen suunnan muuttuessa hitaasti kaakosta lounaaseen. Kuvissa 6.10 ja 6.11 on esitetty AMS:n mittaamat massakonsentraatiot ajan funktiona sekä DMPS-havainnot 8.-10.10.2008, ja kuvassa 6.12 AMS-massaspektri massapitoisuuspiikin ajalta.



Kuva 6.10. Aikasarjat eri kemiallisten lajien massakonsentraatiolle 8.-9.10.2008. Massa-konsentraatioista voidaan tunnistaa episodi, jolloin aerosolin massapitoisuudet kohoavat selvästi. Kuvaan AMS-mittausten oheen lisätty mustan hiilen pitoisuus on mitattu aethalometrilla.



Kuva 6.11. DMPS-havainnot aikavälillä 8.-10.10.2008 Hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus nousee tausta-arvoista 2000–3000 hiukkasta/cm^3 jopa 12000 hiukkasta /cm^3 pitoisuuksiin.



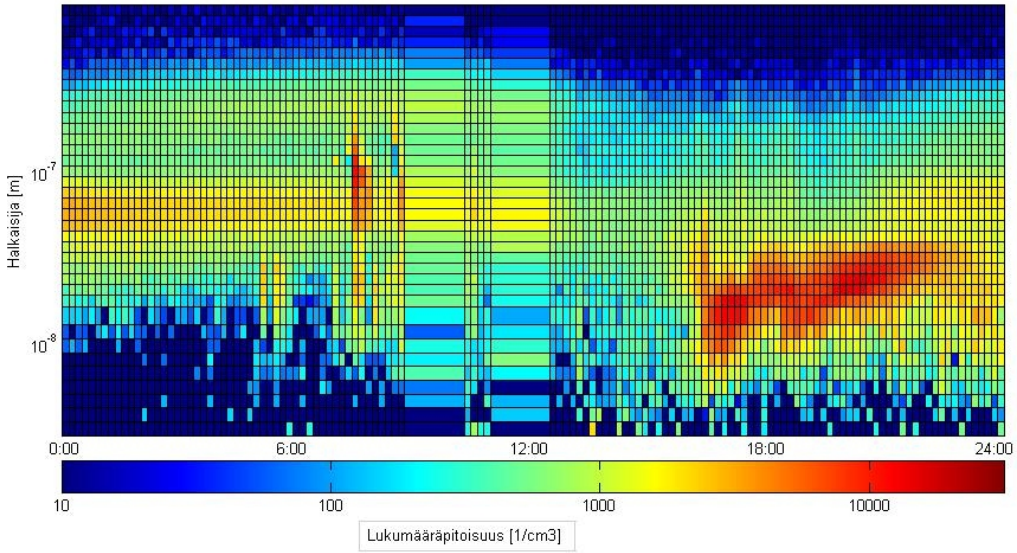
Kuva 6.12. Massaspektri ajalta 8.10.2008 22:30 – 9.10.2008 03:30. Spektri vastaa muodoltaan läheisesti havumetsän tausta-aerosolin koostumusta (vrt. kuva 6.3), mutta pitoisuudet ovat selkeästi suuremmat.

Kuvasta 6.12 havaitaan m/z 43/44-suhteen olevan hyvin korkea, joka viittaa siihen, että aerosoli olisi melko tuoretta. DMPS-datasta (kuva 6.11) puolestaan nähdään, että kyseisellä ajanjaksolla havaitaan Hyytiälän oloissa erittäin suuria hiukkaslukumääräkonsentraatioita, yli 12000 cm$^{3-3}$, pääosan hiukkasista ollessa välillä 20-200 nm. Kuvan 6.11 massaspektri muistuttaa koostumukseltaan läheisesti luonnollista, havumetsän synnyttämää tausta-aerosolia (vrt. kpl 6.5.1 esimerkki), mutta havaitut massakonsentraatiot ovat luonnollisia pitoisuuksia huomattavasti korkeampia. Tuulen suunta on mittaushetkellä noin 140°, mikä vastaa hyvin ilmamassan reittiä 5 km päässä mittausasemalta sijaitsevan Korkeakosken kylän ja siellä sijaitsevan sahan yli (kuva 5.2). Todennäköinen selitys aerosolin koostumukselle onkin juuri sahan toiminnasta muodostuneiden orgaanisten hivenkaasujen tiivistyminen aerosolihiukkasiin tai hienojakoisten primäärihiukkasten päästöt. Tällöin oletettaessa, että puun sahauksen seurauksena syntyvä aerosoli muistuttaisi metsän luonnollisesti muodostamia aerosolihiukkasia, on myös spektrien samankaltaisuus ymmärrettävissä. Oletusta tukee myös mustan hiilen aethalometrimittauksessa lähes tausta-arvossaan säilyvä pitoisuus ja biomassan polton merkkisignaalien puuttuminen (vrt. seuraava esimerkkitapaus, kpl 6.5.3). Hivenkaasujen osalta havaitaan piikit rikkidioksidilla (SO_2) ja typen oksideilla (NO_X), mutta ei usein polttoprosesseihin liittyvällä hiilimonoksidilla (CO). Vastaavia havaintoja, jolloin erityisesti orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet kohoavat lyhytaikaisesti n. 2-5 µg/m^3 on nähtävissä myös muina EUCAARI-kampanjan mittausaikana eri vuodenaikoina. Yhteistä niille on 120-150° tuulen suunnan lisäksi juuri

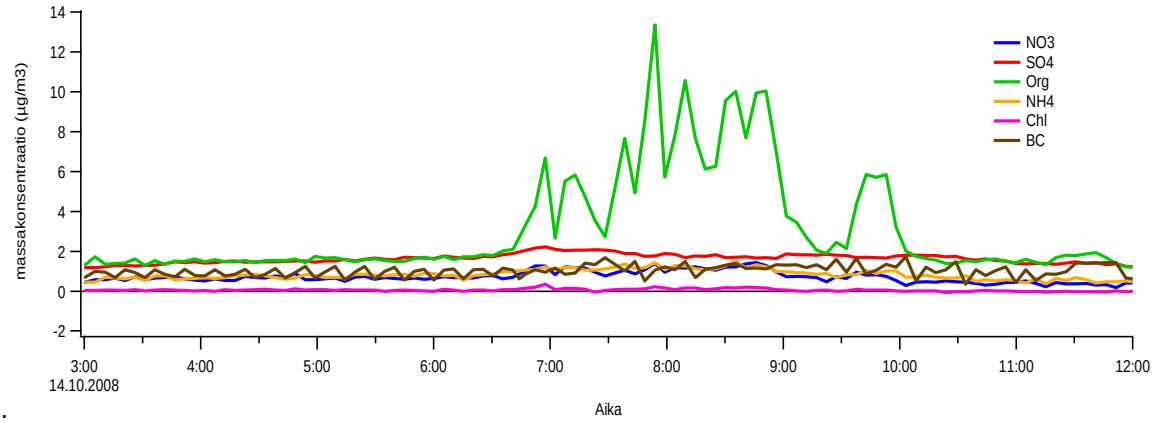
tausta-aerosolin kanssa lähes yhdenmukainen spektrin muoto. Vastaavista paikallisista saaste-episodeista ovat aikaisemmin raportoineet mm. Eerdikens *et al*. (2009), Williams *et al*. (2011) sekä Liao *et al*. (2011). Yhteistä kaikille mainituille tutkimuksille ovat olleet havainnot erittäin korkeista orgaanisten hivenkaasujen, monoterpeenien päästöistä, tapausten ajoittuminen yleensä myöhäisilta- tai yöaikaan, voimakas tuulensuuntariippuvuus sekä osassa tapauksia kohonneet NOx-hivenkaasupitoisuudet (Eerdikens et al., 2009). Kaikissa aikaisemmissa tutkimuksissa saastelähteeksi on päätelty Korkeakoskella sijaitseva saha, joten vaikuttaa erittäin todennäköiseltä, että kyseinen, edellä esitetyn tapauksen saastelähde on e.m. sahalla tapahtuva puun sahaus ja käsittely.

6.5.3 Biomassan poltto -episodi

Syksyn 2008 mittauskampanjan aikana havaittiin 14.10.2008, alkaen noin seitsemän aikaan aamulla lyhytkestoinen, parin tunnin jakso, jolloin DMPS:llä havaitaan hiukkaslukumäärän kasvavan hetkellisesti (kuva 6.13) ja AMS:lla lähinnä orgaanisten yhdisteiden määrän kasvavan vastaavalla ajanhetkellä voimakkaasti (kuva 6.14). Tapahtuman lyhytkestoisuus viittaa paikalliseen tai suhteellisen lähellä sijaitsevaan alueelliseen lähteeseen. Tarkastelemalla keskiarvoistettua massaspektriä kyseiseltä ajanjaksolta (kuva 6.15) havaitaan tausta-aerosoliin nähden poikkeuksellisen suuret signaalit massa-varausluvuilla 60 ja 73 Th, jotka liittyvät usein biomassan poltosta syntyneen aerosolin merkkinä käytettävään levoglukosaaniyhdisteeseen (Elsasser *et al*., 2012) . Signaalien suhde m/z 73: m/z 60 on tarkasteltavalla aikavälillä noin 0,40±0,02. Yhdysvaltalaisen National Institute of Standards and Technologyn massaspektritietokannan mukaan levoglukosaanin signaalien (73 ja 60 Th) intensiteettien suhde 70 eV:n elektroni-ionisaatiossa on noin 0,44 (liite I, kuva 9.2), joka ottaen huomioon, että AMS:ssa levoglukosaani ei todennäköisesti ole ainut yhdiste jonka pilkeioneja esiintyy kyseisillä massa-varausluvuilla, on hyvin lähellä mitattua suhdetta. Levoglukosaanin lisäksi biomassan poltossa syntyvälle aerosolille on tyypillistä tässäkin tapauksessa havaittava kohonnut kloridipitoisuus sekä SMEAR-aseman kaasuanalysaattoreilla (Horiba APMA 360, infra red absorbtion) havaittava kaasumaisen hiilimonoksidin kohonnut pitoisuus (kuva 6.16). Sen sijaan mustan hiilen tai hivenkaasujen määrissä ei havaittu merkittäviä muutoksia.

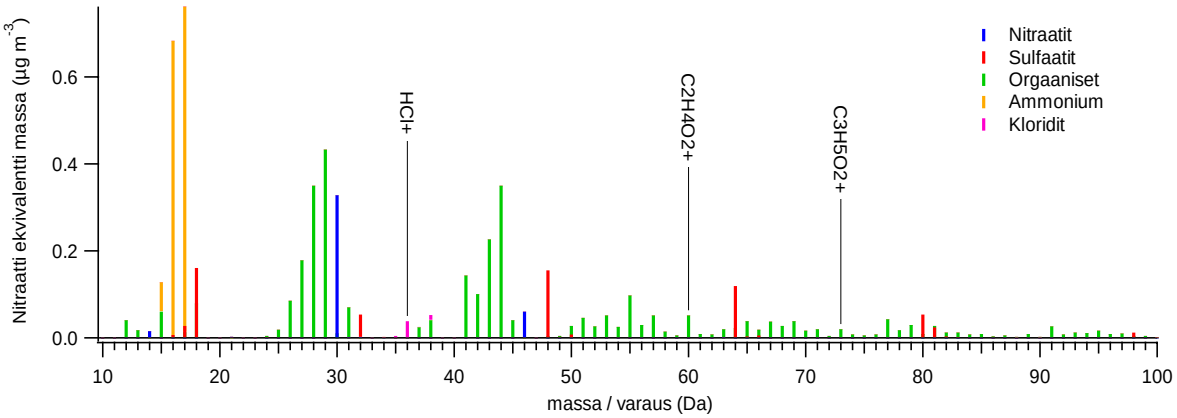


Kuva 6.13. DMPS-mittauksen tulokset Hyytiälässä 14.10.2008. Kokojakaumassa havaitaan hetkellisiä, voimakkaita hiukkaslukumäärän piikkejä n. klo 07:00-09:00.

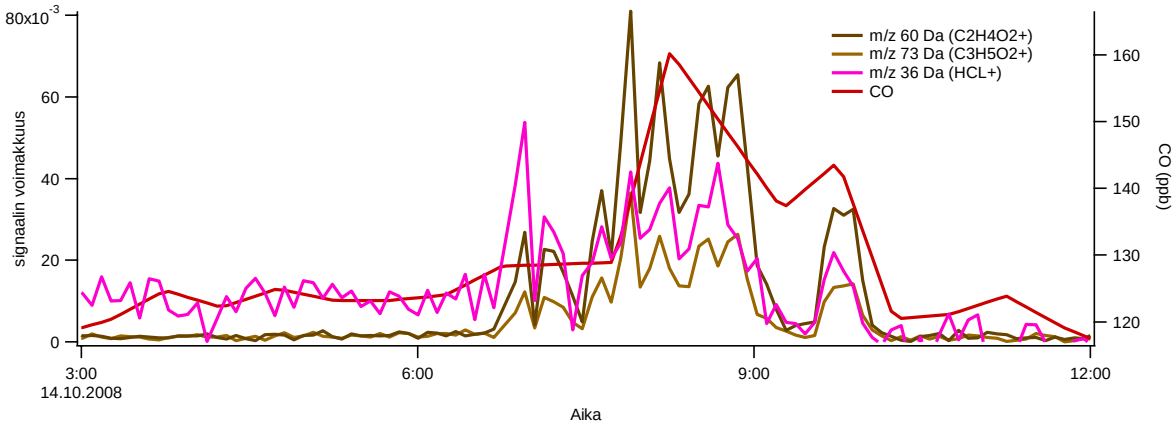


.

Kuva 6.14. AMS:n mittaamien kemiallisten lajien massapitoisuudet sekä aethalometrillä mitatun mustan hiilen pitoisuus 14.10.2008.

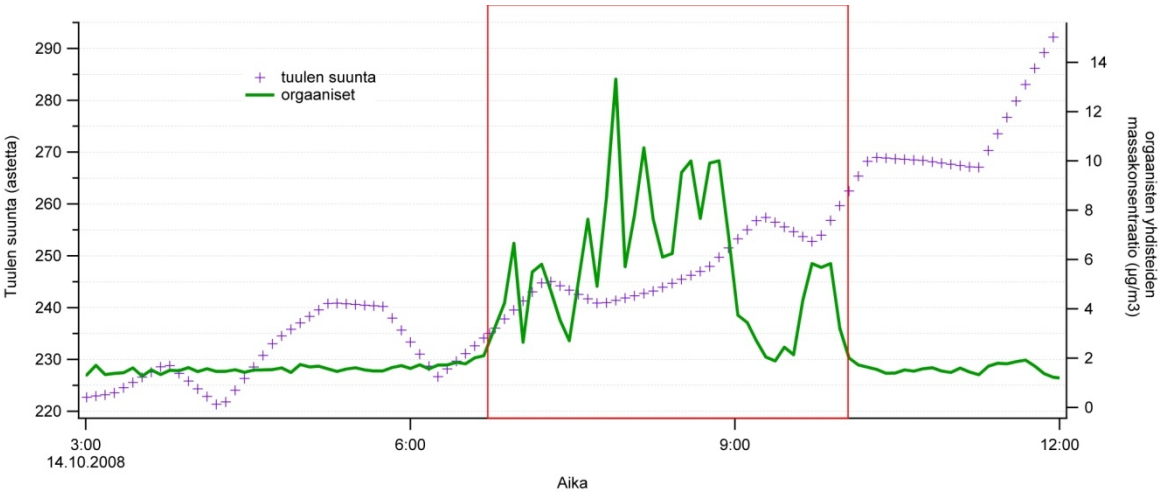


Kuva 6.15. Massaspektri 14.10.2008 08:00-09:00, jolloin aerosolin koostumuksessa havaitaan selkeitä viitteitä biomassan poltosta. Erityisesti levoglucosan-merkkisignaalit massa-varaus-suhteilla 60 Da ($C_2H_4O_2^+$) ja 73 Th ($C_3H_5O_2^+$) ovat korostetusti esillä. Myös vetykloridin signaali 36 Th:ssa (HCl^+), joka usein liitetään biomassan polttoon, on koholla.



Kuva 6.16. Vasemmalla pystyakselilla AMS:n mittaamat vetykloridi-ionin (36 Da) sekä levoglukosaanin -pilkeionien (60 ja 73 Th) signaalit (mielivaltaisissa yksiköissä), sekä oikeanpuoleisella akselilla kaasumaisen hiilimonoksidin konsentraatio tarkasteltavalla aikavälillä. signaalit 60 ja 73 Th:ssa ovat 1-2 kertaluokkaa suurempia kuin mitä muulloin koko muun syys-lokakuun 2008 mittauskampanjan aikana havaittiin.

Tarkastelemalla mitattua tuulen suuntaa tapahtumahetkellä huomataan tuulen suunnan muuttuvan hitaasti lounaasta itään, jolloin mittausasemalle saapuva ilmavirta kulkee SMEAR II -aseman yhteydessä sijaitsevan Hyytiälän metsäaseman yli (kuvat 6.17 ja 6.18).



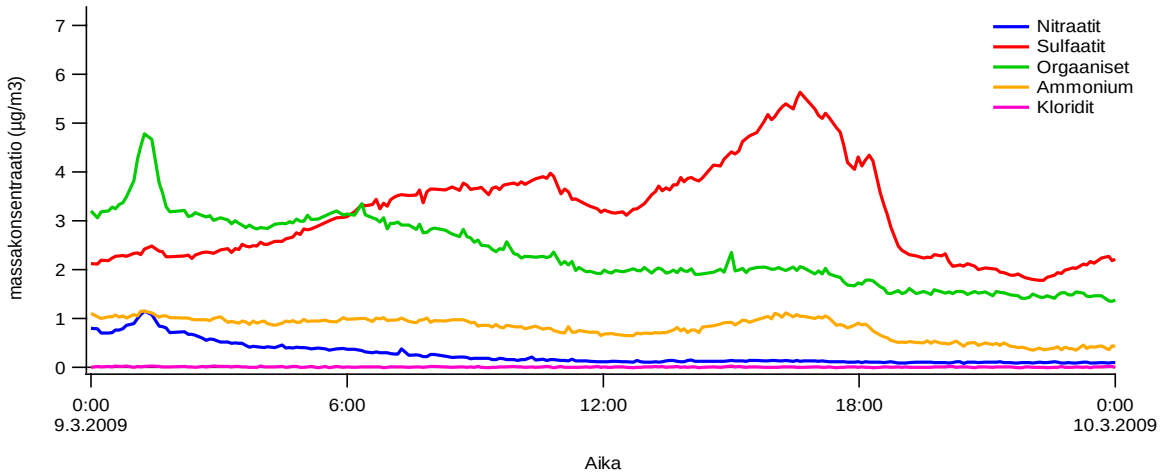
Kuva 6.17. Vasemmalla pystyakselilla keskimääräinen SMEAR II -aseman mastosta mitattu tuulen suunta ja oikealla AMS:n mittaamien orgaanisten yhdisteiden määrä. Orgaanisten yhdisteiden massapitoisuuksien havaitaan kohoavan tuulen käydessä suunnista välillä 230-260°.



Kuva 6.18. SMEAR II -asema sekä Hyytiälän metsäasema kartalla. Mittausasemaa lähinnä sijaitsevat konehallit sijaitsevat noin 450 metrin päässä. Aseman aerosolihiukkaslähteitä ovat mm. metsäaseman ruokala, konehallit, saunat, sekä puulämmitteiset asuinrakennukset. (kuva: Google maps, 2011, muokattu).

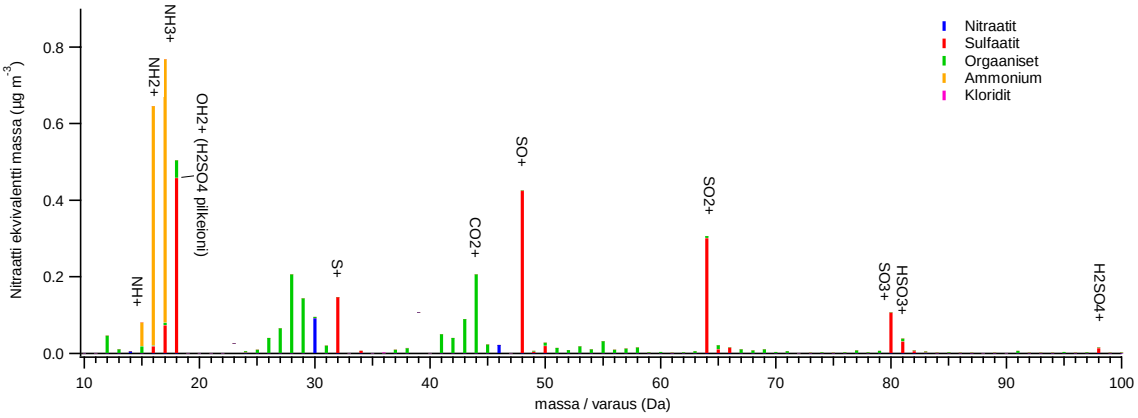
6.5.4 Kaukokulkeuma-aerosoli

Puhtaan tausta-aerosolin sekä paikallisten ja alueellisten ilmansaasteiden lisäksi Hyytiälässä havaitaan usein ilmansaasteiden ja siihen liittyvien aerosolien kaukokulkeumaa. Tämä on yleisintä, kun ilmamassat saapuvat Keski-Euroopasta tai esimerkiksi Venäjältä Pietarin tai Barentsin alueilta (Petäjä *et al*., 2005). Kaukokulkeumasta johtuvat ilmansaaste-episodit voivat vallitsevista tuulen suunnista riippuen kestää päiviä tai jopa viikkoja. Tyypillisesti kaukokulkeuma-aerosoli sisältää runsaasti kaasu- ja hiukkasfaasin rikki-, typpi- ja ammoniumyhdisteitä sekä pitkälle hapettuneita orgaanisia yhdisteitä. Usein sulfaatit muodostavat erittäin suuren osan aerosolista. Esimerkiksi maaliskuun 2009 aikana havaittiin ajanjaksoja, jolloin yli puolet aerosolin kokonaismassasta muodostui ammoniumsulfaatista (kuva 6.19).



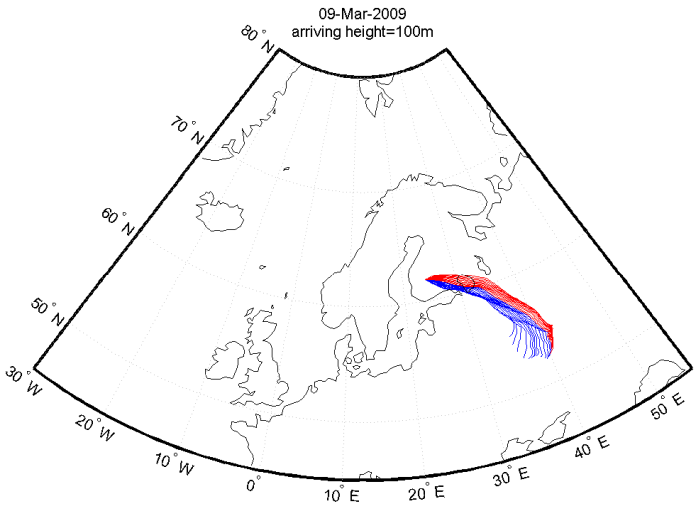
Kuva 6.19. Aerosolin massakonsentraatiot lajeittain Hyytiälässä 9.3.2009. Erityisesti iltapäivällä aerosoli muodostuu pääosin ammoniumsulfaatista.

Kyseisen päivän ajalta otetussa keskiarvoistetussa massaspektrissä (kuva 6.20) erottuvat selkeästi sulfaattiyhdisteiden pilke-ionit (S^+,SO^+,SO_2^+,SO_3^+). Orgaanisen massaspektrin osalta huomataan 43/44-suhteen olevan hyvin pieni, eli aerosoli on pitkälle hapettunutta. Tämä on hyvin tyypillistä kaukokulkeuma-aerosolille, joka on usein ehtinyt altistua pitkiä aikoja ilmakehän hapettaville kemiallisille reaktioille.



Kuva 6.20. Esimerkki kaukokulkeuma-aerosolin massaspektristä, josta paitsi huomataan sulfaatti-pilkeionien suuri konsentraatio, myös voidaan päätellä orgaanisen aerosolin olevan pitkälle hapettunutta, sillä orgaanisten signaalien m/z 43/44-suhde on hyvin matala. Spektri on keskiarvo yhden päivän (9.3.2009) ajalta.

Tarkasteltaessa mittausasemalle saapuvan ilmamassan alkuperää laskemalla saapuvan ilman trajektorit meteorologisen HYSPLIT mallin (Draxler ja Hess, 1998) avulla, voidaan päätellä aerosolin olevan todennäköisimmin peräisin runsaasti likaista teollisuutta käsittävältä Pietarin alueelta (kuva 6.21). Vastaavaa ilmiötä liittyen Kuolan niemimaalta Hyytiälään saapuviin rikkipitoisiin ilmansaasteisiin on kuvannut mm. Petäjä *et al.* (2005). Korkeat sulfaattipitoisuudet ovat todennäköisesti seurausta rikkidioksidin (SO_2) hapettumisesta rikkihapoksi, joka puolestaan tiivistyy herkästi aerosolihiukkasiin, muodostaen muita sulfaattiyhdisteitä, kuten suoloja. Aerosolin sulfaattipitoisuus taas on tärkeä ominaisuus, sillä se vaikuttaa voimakkaasti aerosolin hygroskooppisuuteen, sekä siten aerosolihiukkasten kykyyn sitoa itseensä ilmakehän vettä ja toimia pilvipisaroiden tiivistymisytimiä (Petäjä *et al.*, 2005). Aerosolihiukkasten vaikutukset pilvien syntyyn ja ominaisuuksiin puolestaan ovat hyvin tärkeitä ilmastovaikutustensa vuoksi.



Kuva 6.21. HYSPLIT-trajektorianalyysi päivältä 9.3.2009. Ilmamassojen saapumisreitit Hyytiälään on piirretty 96 tunnin ajalta. Siniset viivat kuvaavat ilmamassojen reittejä klo 00:00-12:00 ja punaiset 12:00-24:00. Analyysin perusteella ilmamassat vaikuttaisivat olevan peräisin Pohjois-Venäjältä ja kulkevan osin Pietarin tiheään asutetun ja teollistuneen suurkaupunkialueen yli.

6.6 Vertailua aiempiin vastaaviin tutkimustuloksiin

Edellä esitetyt, vuosina 2008-2009 toteutetut AMS-mittaukset eivät ole ensimmäisiä laatujaan Hyytiälässä, sillä SMEAR II:lla on suoritettu lyhyempikestoisia AMS-mittauksia ainakin vuosina 2003 (Allan *et al.*, 2006) ja 2005 (Raatikainen *et al.*, 2010). Erona aiempiin mittauksiin tässä työssä esiteltävät EUCAARI-kampanjan mittaukset olivat pidempikestoisia ja sijoittuivat eri vuodenajoille, kun taas molemmat aiemmat mittaukset keskittyivät keskikevääseen (maalis-huhtikuu). Lisäksi EUCAARI-mittaukset toteutettiin tässä työssä kuvatulla ToF-AMS:lla, kun aiemmissa oli käytössä kvadrupolianalysaattoria ilmaisimena käyttävä ns. Q-AMS. Mittaustulokset ja johtopäätökset ovat kuitenkin saman suuntaisia EUCAARI-kampanjaan liittyvissä ja aikaisemmissa mittauksissa.

Allan *et al.* (2006) keskittyvät vuoden 2003 mittauksiin liittyvässä tutkimuksessaan pääasiassa Hyytiälässä hyvin usein tutkittavaan uusien hiukkasten syntyyn, johon tässä työssä ei syvällisemmin paneuduta. He raportoivat silti myös aerosolin koostumuksesta päivinä, jolloin kaukokulkeuma-aerosolin aikaansaama kondensaationielu estää uusien hiukkasten muodostumistapahtumat. Kirjoittajat toteavat Manner-Euroopasta kulkeutuvan kaukokulkeuma-aerosolin sisältävän runsaasti sulfaatteja, orgaanisia yhdisteitä, ammoniumyhdisteitä sekä säännöllisesti myös nitraatteja. Havaitut massapitoisuudet olivat myös huomattavasti korkeampia kuin pohjoisesta saapuvien arktisten ilmamassojen tapauksessa. Massaspektrin analyysistä kirjoittajat päättelevät erityisesti kaukokulkeuma-aerosolin olevan pitkälle hapettunutta ja ilmakehässä prosessoitunutta. Havainnot sopivat hyvin yhteen tämän työn tulosten kanssa, ja vastaavasti kuin tässäkin työssä havaittiin, myös Allan ja muut toteavat ilmamassan historian olevan yksi tärkeimmistä aerosolin koostumusta ja ominaisuuksia määrittävistä tekijöistä. Arktisten ilmamassojen tapauksessa Allan ja muut raportoivat havaitun hiukkasten koostuvan lähinnä sulfaatista, mikä on edellä esitettyjen EUCAARI-mittausten valossa selvä eroavaisuus: erityisesti pohjoisen ja itäkaakon väliltä (0-60°) havaittiin kyllä merkittäviä sulfaattipitoisuuksia, mutta orgaaniset yhdisteet olivat silti merkittävässä roolissa, ja länsiluoteen ja pohjoisen välisten ilmamassojen tapauksessa puolestaan orgaaniset yhdisteet dominoivat selkeästi massaspektriä sulfaatin vaikutuksen ollessa vähäinen. Ero saattaa selittyä ilmamassojen trajektorien ja tässä työssä indikaattorina käytettyjen tuulensuuntien erolla ilmamassan alkuperän kuvauksessa sekä sillä, että tässä työssä ei otettu kantaa hiukkasmuodostustapahtumapäivien, jotka ovat ainoastaan osajoukko kaikista pohjoisten ilmamassojen tapauksista, aerosolin koostumukseen, johon Allanin ja muiden analyysi painottui.

Vertaamalla Allanin tarkastelemaa tyypillistä lähinnä vain havumetsävyöhykkeen tausta-aerosolin sisältävää hiukkasmuodostustapahtumapäivän massaspektriä tässä työssä kappaleessa 5.2.1 käsiteltyyn tausta-aerosolin tapaukseen havaitaan esimerkkimassaspektrin olevan hyvin samankaltainen. Allan ja muut kiinnittävät huomiota erityisesti signaaleihin massa-varaus-luvuilla 50, 51, 53, 65, 77 ja 79, joita ei muualla suoritetuissa AMS-mittauksissa ole havaittu yhtä suurilla voimakkuuksilla. Kirjoittajat arvelevat näiden piikkien voivan liittyä syklisiin tai tyydyttymättömiin molekyylirakenteisiin. He nostavat esille myös voimakkaat signaalit alemmilla massa-varausluvuilla (m/z 12, 15, 27 ja 29). Mahdolliseksi selitykseksi havainnoille Allan *et al.* esittävät, että Hyytiälän tausta-aerosoli koostuisi suurilta osin alkaaneista ja metsän emittoimien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden, mono- ja seskiterpeenien, hiukkasfaasiin tiivistyneistä hapettumistuotteista. Kirjoittajien mukaan esimerkiksi verbenoni, joka on havumetsän tuottamien pineenien hapetustuote, voisi selittää osan havaituista piikeistä.

Kiinnostavana yksityiskohtana jo 2006 suoritetussa analyysissään Allan ja muut kiinnittävät huomiota tässäkin työssä käsiteltyihin nitraatin pilkesignaalien suhteisiin massa-varausluvuilla 30 ja 46. Myös he arvelevat ammoniumnitraatista poikkeavan suhteen viittaavan orgaanisiin nitraatteihin ja erityisesti amiineihin. Kirjoittajat esittävät mahdollisena kandidaattina voimakkaan m/z -luvulla 30 Th esiintyvän piikin aiheuttajaksi korkeamman asteen alkyyliamiinit propyyliamiinista eteenpäin, jotka tuottavat voimakkaan piikin kyseisellä massa-varausluvulla. Myös Ketola *et al.* (2010) mainitsevat m/z 30 -piikin tyypilliseksi lähteeksi amiinit, jolloin vastaava ioni olisi $CH_2{=}NH_2^+$. Toinen AMS:iin liittyvä Hyytiälän aerosolin tutkimus (Raatikainen *et al.*, 2010) keskittyy lähinnä PMF-tulosten sekä aerosolin haihtuvuuden ja hygroskooppisuuden tarkasteluun. Tämän työn kannalta oleellisimmat vertailukohdat ovat kahden viikon mittausperiodina havaittu aerosolin keskimääräinen koostumus, jonka kirjoittajat raportoivat olevan orgaanisia 1,24 µg/m^3 (61 %), sulfaatteja 0,33 µg/m^3 (16 %), nitraatteja 0,25 µg/m^3 (12 %) ja ammoniumyhdisteitä 0,20 µg/m^3 (10 %), mikä poikkeaa hieman tässä työssä kappaleessa 5.3 (taulukko 6.1) raportoitavista keskiarvoista. Tulos on kuitenkin samansuuntainen kuin kevään 2008 EUCAARI-mittauksissa ja ero selittynee pitkälti mittausjaksoilla vallitsevilla eriävillä meteorologisilla olosuhteilla ja mittausten lyhytaikaisuudella. Raatikainen ja muut jakavat myös ilmamassojen

saapumistrajektorien sekä havaitun aerosolin kokonaismassan perusteella Hyytiälän ilmamassojen alkuperän kahteen erityiseen sektoriin: lännen ja pohjoisen väliseen puhtaaseen sektoriin, josta tuulessa havaitaan alhaisia massapitoisuuksia sekä etelän ja lännen väliseen saastuneeseen sektoriin, josta tulevasta ilmasta mitattavat pitoisuudet ovat keskimäärin korkeita. Jaottelua tukee tutkimuksessa suoritettu analyysi ilmamassojen saapumistrajektorien yhdistämisestä väestötiheyteen, jota voidaan käyttää mittarina ilmamassan altistumiselle ihmisperäisille saasteille. Raatikaisen ja muiden esittämä jaottelu sektoreihin sopii yhteen myös tässä työssä (kappaleessa 5.5) esitettyjen havaintojen kanssa, joskin jaottelu on tehty hieman eri perustein ja tässä työssä esitetyn analyysin mukaan suurimmat ilmansaasteisiin liittyvät hiukkasmassapitoisuudet havaittiin idän ja etelän välisestä sektorista.

Myös Saarikosken *et al.*, (2005) suorittamassa suodatinnäyteanalyysissä arvioitiin Hyytiälän PM1-aerosolihiukkasten kemiallisten lajien, p.l. nitraatti, jakaumaa. Kirjoittajat arvioivat aerosolin koostumuksen olevan keskimäärin 35 % orgaanisia hiiliyhdisteitä, 30 % sulfaatteja, 9 % ammoniumia, 5 % puhdasta hiiltä sekä 2 % metaanisulfonaatista (MSA). Myös nämä tulokset ovat hyvin samansuuntaisia tämän työn taulukon 6.1 yhteydessä esitettyjen tulosten kanssa.

Vertailu Allanin, Raatikaisen ja Saarikosken työtovereineen raportoimiin tuloksiin pääosin tukee tässä tutkimuksessa esitettyjä tuloksia liittyen mm. aerosolin keskimääräiseen koostumukseen, hapettumisasteeseen, orgaanisten nitraattien esiintymiseen ja kaukokulkeumailmansaasteisiin, joskin tutkimusten erilainen suuntautuminen ja eri mittausajat vaikeuttavat suoraa vertailua.

7. Johtopäätökset

7.1 AMS vahvuudet ja heikkoudet aerosolimittalaitteena

AMS on todettu käyttökelpoiseksi ja hyödylliseksi mittalaitteeksi aerosolien kemiallisia ominaisuuksia ja niiden kemiallista koostumusta tutkittaessa. Erityisen hyvin lentoaikamassaspektrometriaa hyödyntävä ToF-AMS sopii ulkoilman pienhiukkasten kemiallisen koostumuksen mittauksiin, sillä se kykenee mittaamaan kerralla koko relevantin massaspektrin. Tällöin ulkoilman tapauksessa usein tuntematonta *a priori* tietoa mittausympäristössä esiintyvistä aerosoliyhdisteistä, ts. mitä massa-varauslukuja on tarpeen mitata, ei tarvita, toisin kuin esimerkiksi kvadrupolianalysaattoria käyttävien AMS-tyyppien tapauksessa. AMS:n vahvuus verrattuna moniin muihin aerosolimittauksissa käytettäviin massaspektrometreihin ovat siinä käytettävät lämpöhöyrystys- ja elektroni-ionisaatiomenetelmät, jotka ovat hyvin ”universaaleja” ja toimivat hyvin suurimmalle osalle ilmakehässä havaittavia yhdisteitä. AMS:n mittaamia tuloksia voidaankin tietyin varauksin pitää kattavana kuvauksena mitattavasta aerosolipopulaatiosta. Käytetyt höyrystys- ja ionisaatiomenetelmät myös tunnetaan hyvin, jolloin niiden tehokkuus ja häviöt sekä kvantitatiivinen vastaavuus mitattavien aerosolihiukkasten massan ja saatavan signaalin välillä voidaan laskea. Näin AMS:n mittaamat tulokset voidaan ilmoittaa suoraan massapitoisuusyksiköissä. Elektroni-ionisaatiolla saadut tulokset ovat myös vertailukelpoisia useiden massaspektrikirjastojen (esim. NIST:n massaspektritietokanta) kanssa, mistä on usein hyötyä spektrien tulkinnassa. Laitteen aikaresoluutio on lentoaika-massaspektrometrin ansiosta erittäin hyvä; sekunneista muutamiin minuutteihin, mikä mahdollistaa nopeidenkin muutosten seurannan ja on riittävä ulkoilmamittauksiin useimmissa ympäristöissä. AMS on yleensä suhteellisen helppo ylläpitää ja huoltaa ja kykenee itsenäiseen mittaukseen jopa joitakin viikkoja kerrallaan ilman käyttäjän aktiivisia toimia, mikä on tärkeää kenttämittauksissa.

Useimmille ulkoilman yhdisteille soveltuvan ionisaatiomenetelmän kääntöpuoli on sen ”kovuus”. 70eV:n elektroni-ionisaatio paitsi ionisoi, myös useimmiten pilkkoo kohdemolekyylin pienemmiksi pilkeioneiksi. Tällöin, vaikka pilkeionit kyetäänkin useimmiten yhdistämään tiettyyn kemialliseen lajiin, menetetään merkittävä osa molekylaarisesta kemiallisesta informaatiosta. Yrityksistä huolimatta elektroni-ionisaation korvaavaa pehmeämpää, mutta silti yhtä universaalia menetelmää ei kuitenkaan toistaiseksi ole onnistuttu kehittämään. Myöskään lämpöhöyrystys ei ole täysin kaikenkattava menetelmä näytteen höyrystykseen: 600 celsiusastetta ei riitä kaikkien yhdisteiden höyrystämiseen, vaan esimerkiksi mustan hiilen, monien suolojen sekä mineraali- ja metalliyhdisteiden höyrystymispisteet ovat huomattavasti tätä korkeammalla. Tämän vuoksi täydellisen kuvan saamiseksi aerosolipopulaatiosta tarvitaan AMS:n rinnalle muita, täydentäviä mittausmenetelmiä. Lisäksi AMS:lle teoriassa sinänsä varsin hyvin määritellyn keräystehokkuusparametrin määritys on usein käytännössä ongelmallista. AMS:n mittaamat absoluuttiset pitoisuudet on siksi tarpeellista vahvistaa muilla mittauksilla, esimerkiksi mittaamalla aerosolin kokonaismassapitoisuus myös DMPS:llä. On kuitenkin huomattava, että edellä mainituista heikkouksista useimmat pystytään korjaamaan tai kompensoimaan erilaisin korjauksin datan käsittelyvaiheessa sekä yksinkertaisilla apumittauksilla.

Laitteen mittausvirheen ja tulosten luotettavuuden arviointi on hankalaa instrumentin monivaiheisen toimintaperiaatteen ja datan käsittelyn monimutkaisuuden vuoksi. Kaikkia osavirheitä ei kyetä parametrisoimaan, mutta tunnettujen virheiden suuruusluokkia tarkastelemalla voidaan päätellä AMS:n sisäisen tarkkuuden, jolla tässä tutkimuksessa tarkoitetaan sen kykyä tuottaa samasta näyteaerosolista samanlainen massaspektri ympäristötekijöiden ja laitteen sisäisten parametrien muuttuessa, olevan huomattavasti parempi kuin ulkoisen tarkkuuden, jolla tässä tarkoitetaan laitteen kykyyn mitata luotettavasti absoluuttisia massapitoisuuksia. Sisäiseen tarkkuuteen liittyvien virheiden suuruusluokaksi arvioitiin 5-10 % ja ulkoisen tarkkuuden virheen maksimiarvioksi 35 %.

7.2 Aerosolin koostumus Hyytiälässä

Aerosolin kemiallista koostumusta mitattiin C-ToF AMS:ia käyttäen Hyytiälässä, Pirkanmaalla sijaitsevalla SMEAR II -asemalla. Aerosolimittausten lisäksi SMEAR II on erittäin hyvin varustettu mm. meteorologisten mittalaitteiden, hivenkaasujen ja vuosuureiden mittausten sekä metsäekologisten mittausten saralla. Ilmastomittausten kannalta SMEAR II on maaseutu- ja taustamittausasema, sillä ihmisen tuottamien ilmansaasteiden vaikutus on pieni verrattuna urbaaneihin alueisiin. Asema edustaa ympäristöltään pohjoista havumetsävyöhykettä ja sen päätarkoitus onkin havumetsän ja ilmaston vuorovaikutusten tutkiminen. Pysyvien mittausten lisäksi mittausasemalla suoritetaan kausiluonteisia mittauksia, yleensä liittyen tarkkarajaisempiin tutkimusaiheisiin tai kestoltaan vaihteleviin mittauskampanjoihin. Tässä työssä kuvatut AMS-mittaukset suoritettiin Euroopan laajuisen EUCAARI-mittauskampanjan yhteydessä. Noin kuukauden mittaisia intensiivimittausjaksoja toteutettiin kolme vuosina 2008 ja 2009.

Keskimäärin aerosolin koostumuksen havaittiin olevan varsin samankaltainen eri mittausjaksojen aikana. Massapitoisuuksiltaan selkeästi merkittävimmät lajit olivat orgaaniset (40-56 % kokonaismassasta) ja sulfaattiyhdisteet (27-42 %), joiden suhteelliset osuudet vaihtelivat hieman mittauskampanjasta riippuen, mutta joiden yhteenlaskettu määrä pysyi melko tarkkaan vakiona, selittäen 82-83 % AMS:n mittaamasta aerosolimassasta. Ammonium- ja nitraattiyhdisteiden suhteelliset määrät olivat hyvin samankaltaiset kaikissa kampanjoissa 11 % ja 6-7 % vastaavilla osuuksilla. Kloridiyhdisteiden määrä oli keskimäärin erittäin vähäinen, alle 0,3 %. Kokonaismassapitoisuudet vaihtelivat lähes nollasta hetkellisiin noin 18 mikrogramman kuutiometriarvoihin. Tuloksista voitiin myös päätellä Hyytiälässä havaittavan orgaanisen aerosolin keskimäärin olevan pääosin pitkälle hapettunutta ja todennäköisesti haihtumatonta ns. LV-OOA-tyyppiä. Massaspektreistä löydettiin myös viitteitä orgaanisten nitraattien läsnäolosta aerosolissa.

Aerosolin kokonaismassan ja koostumuksen havaittiin riippuvan voimakkaasti tuulensuunnasta, jonka voidaan katsoa kuvaavan karkeasti ilmapaketin altistumista erilaisille saastelähteille. Havaittiin, että SMEAR II -asemalle maaliskuussa 2009 saapuvan ilman suunnat voitiin karkeasti jakaa kahteen 180° sektoriin, 240°-60° pohjoispuoleisen ”puhtaaseen” sektoriin ja 60-240° eteläpuoliseen, ”saastuneeseen” sektoriin. Tulos sopii yhteen ilmansaasteiden paikallisten ja alueellisten lähteiden suuntien, sekä Keski-Euroopasta ja Venäjältä tulevien kaukokulkeuma-ilmansaasteiden oletettujen saapumissuuntien kanssa.

Lisäksi tarkasteltiin neljää esimerkkitapausta, joissa aerosolikoostumus pyrittiin yhdistämään sen lähteeseen mm. meteorologisten ja hivenkaasuihin liittyvien apumittausten avulla. Tarkasteltavista tapauksista löydettiin mm. 1) suhteellisen puhdas havumetsän luonnollinen tausta-aerosoli, 2) paikallisen saastelähteen, mahdollisesti 5 km etäisyydellä mittausasemasta sijaitsevan sahan aerosolisignaali, 3) biomassan polttoon viittaava aerosoli, sekä 4) pitkälle hapettunut, sulfaattipitoinen kaukokulkeuma-aerosoli, joka oli trajektorianalyysin perusteella lähtöisin Venäjän Pietarin alueelta.

Tulokset vaikuttavat olevan pitkälti sopusoinnussa aiempien, Hyytiälässä 2003 ja 2005 suoritettujen AMS-mittausten kanssa. Vertailu muihin tutkimuksiin vahvistaa tässäkin työssä havaittuja tuloksia, joiden mukaan Hyytiälän aerosolihiukkasten sisältämät yhdisteet ovat keskimäärin pitkälle hapettuneita ja päätelmää, että ilmamassan saapumissuunta ja altistuminen ihmisperäisille saastelähteille on yksi merkittävimmistä aerosolin massapitoisuuteen ja kemialliseen koostumukseen vaikuttavista tekijöistä. Arvioidut massan jaottelut kemiallisiin lajeihin vastaavat pääosin EUCAARI-kampanjan havaintoja. Myös arvelu orgaanisten nitraattien esiintymisestä mahdollisesti merkittävissäkin määrin Hyytiälässä saa tukea aiemman tutkimuksen johtopäätöksistä.

7.3 Mahdollisia aiheita jatkotutkimukselle

AMS tuottaa lyhyessäkin mittauksessa valtavan määrän dataa, jota on mahdollista analysoida myös varsin syvällisesti, paitsi erilaisilla matemaattisilla ja tilastollisilla menetelmillä, myös yhdistämällä tuloksia erilaisten apumittausten antamiin tuloksiin mittausaikaväliltä. Tässä työssä on esitetty vain pintaraapaisu AMS:n datan käytön mahdollisuuksista, sillä ainoastaan yksittäisen analyysimenetelmän käsittely olisi usein oman tutkimuksensa arvoinen. Seuraavassa kuitenkin joitakin mahdollisia tieteellisesti kiinnostavia lähestymistapoja AMS:n datan jatkoanalyysiin.

PMF (*positive matrix factorization*) on faktorianalyysiin vertautuva tilastotiedettä ja lineaarialgebraa yhdistävä matemaattinen analyysimenetelmä, jossa suurta määrää eri tavoin keskenään korreloivia suureita pyritään yhdistämään keskenään korreloimattomiksi joukoiksi, faktoreiksi. AMS:n tapauksessa tämä käytännössä tarkoittaa että suuresta määrästä eri massa-varausluvuilla esiintyviä signaaleja muodostetaan keskenään korreloivia joukkoja, joita voidaan kuvata tietyllä massaspektrillä. Näiden tuotettujen faktoreiden ominaisuus on, että yhdistämällä nämä PMF:llä muodostetut massaspektrit saadaan niiden superpositiona alkuperäistä AMS:n mittaamaa massaspektriä hyvin lähellä oleva tulos. Tällöin faktoreina saatavien massaspektrien voidaan katsoa kuvaavan erityyppisiä ja eri lähteistä alkunsa saavia aerosoleja, joiden yhdistelmä mittauksissa havaitaan. Erityisesti orgaanisten yhdisteiden tutkimuksessa näin saadaan eroteltua erilaisia orgaanisia aerosoleja niiden hapetusasteen tai tiettyyn lähteeseen liittyvän yksilöllisen massaspektrin mukaan. PMF onkin nykyisin paljon käytetty analyysimenetelmä AMS-dataa tutkittaessa ja sopii useisiin erilaisiin tutkimuskysymyksiin mm. aerosolikemian nielu-lähdekartoitukseen liittyen.

Yhden jatkotutkimussuunnan tarjoaa AMS:n tietyllä massa-varausluvulla sijaitsevien merkkisignaalien tai signaalien suhteiden tutkimus, jolla voidaan saada tarkempaa tietoa aerosolin kemiallisesta koostumuksesta myös molekyylitasolla, mikä on AMS:n ionisaatiomenetelmästä johtuen perustasolla haasteellista. Kuitenkin tunnettaessa esimerkiksi laboratoriokokeiden perusteella tietyn molekyylin tuottama vaste elektroni-ionisaatiolla tuotetussa massaspektristä voidaan saman yhdisteen ulkoilmamittauksissa spektriin jättämä jälki mahdollisesti tunnistaa. Signaalien suhteiden tutkimisesta mainittakoon muun muassa tässä työssäkin esitetty menetelmä aerosolidynaamisiin prosesseihin liittyvien ja parhaillaan tieteellisesti hyvin kiinnostavien orgaanisten nitraattien määritykseen, sekä myös tässäkin työssä esitetty nopea ja yksinkertainen tapa arvioida hapetusastetta ja siten aerosolin lähdettä ja historiaa ilman työlästä PMF-analyysiä, vain signaalisuhdetarkastelua käyttäen.

Lisäksi lähes loputtomat jatkoanalyysimahdollisuudet tarjoavat AMS-mittausten yhteydessä suoritetut apumittaukset ja toisaalta säämalleista saatavat trajektorianalyysit, sillä niiden yhdistäminen AMS-dataan paljastaa usein tärkeitä riippuvuussuhteita. Erityisesti tässä työssä esitellyn SMEAR II -aseman tapauksessa apumittausdataa on saatavilla useista kymmenistä erilaisista mittalaitteista, tarjoten lähes loputtomia mahdollisuuksia mm. aerosolin fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien, aerosolidynaamisten prosessien, sekä biogeenisen orgaanisen aerosolin tutkimukseen ja aerosolin lähteiden analysointiin. Esimerkkeinä mainittakoon parhaillaan käynnissä oleva, tässä työssä esitettyihin AMS-tuloksiin liittyvä tutkimus aerosolihiukkasten haihtuvuuden ja hygroskooppisuuden yhdistämisestä aerosolin kemiallisen koostumukseen. Luonnollisesti tässä kappaleessa annettujen esimerkkien lisäksi AMS-tuloksia voidaan käyttää moninaisten ilmastoon liittyvien tutkimuskysymysten ratkaisuun, esimerkiksi käyttämällä dataa erilaisissa aerosoli- ja ilmastomalleissa sekä mallien lähtöparametreina että mallien antamien ennusteiden paikkansapitävyyden arviointiin.

Lähteet ja viitteet

Aalto, P., Hämeri, K., Becker E., Weber R., Salm., Mäkelä, J., Hoell C., O'Dowd C., Karlsson H., Hansson H., Väkevä M., Koponen I., Buzorius G. ja Kulmala M. (2001). Physical characterization of aerosol particles during nucleation events. *Tellus, Series B Chemical and Physical Meteorology*. 36, 344-358. DOI: 10.1034/j.1600-0889.2001.530403.x.

Aitken J. (1987). On some nuclei of cloudy condensation. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. XXXIX.Alfarra M. (2004). Insights into atmospheric organic aerosols using an aerosol mass spectrometer, Väitöskirja, Department of Chemical Engineering, UMIST, Manchester, UK, 2004.

Alfarra M., Coe H., Allan J., Bower K., Boudries H., Canagaratna M., Jimenez J., Jayne J., Garforth A., Li S. ja Worsnop D. (2004). Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two aerodyne aerosol mass spectrometers. *Atmospheric Environment*. 38, 5745-5758.

Allan J., Jimenez J., Williams P., Alfarra M., Bower K., Jayne J., Coe H. ja Worsnop D. (2003). Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer: 1. Techniques of data interpretation and error analysis. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres.* 108 4090, DOI: 10.1029/2002JD002358.

Allan J., Delia A., Coe H., Bower K., Alfarra M.R., Jimenez J., Middlebrook A., Drewnick F., Onasch T., Canagaratna M., Jayne J. ja Worsnop D. (2004a). A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*. 35, 909-922.

Allan J. Aerosol Mass Spectrometer: Instrument Development, Data Analysis Techniques and Quantitative Atmospheric Particulate Measurements, väitöskirja, University of Manchester, 2004b. Saatavilla verkosta (5.5.2011). http://cloudbase.phy.umist.ac.uk/people/allan/Thesis/JDA%20Thesis%20Final.pdf

Allan J., Bower K., Coe H., Boudries H., Jayne J., Canagaratna M., Millet D., Goldstein A., Quinn P., Weber R. ja Worsnop D. (2004c). Submicron aerosol composition at Trinidad Head, CA during ITCT 2K2, its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres*. 109, D23S24, DOI: 10.1029/2003JD004208

Allan J., Alfarra M., Bower K., Coe H., Jayne J., Worsnop D., Aalto P., Kulmala M., Hyötyläinen T., Cavalli F. ja Laaksonen A. (2006). Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 6, 315-327.

Arneth A., Harrison S., Zaehle S., Tsigaridis K., Menon S., Bartlein P., Feichter J., Korhola A., Kulmala M., O'Donnell D., Schurgers G., Sorvari S. ja Vesala T. (2010). Terrestrial biogeochemical feedbacks in the climate system. *Nature Geoscience*. 3, 525-532.

Bauer S., Koch D., Unger N., Metzger S., Shindell D. ja Streets D. (2007). Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5043–5059.

Bonan G. (2008). Forests and Climate Change: Forcings, Feedbacks, and the Climate Benefits of Forests. *Science*. 320,1444-1449.

Cabada J., Khlystov A., Wittig A., Pilinis C. ja Pandis S. (2004). Light scattering by fine particles during the Pittsburgh Air Quality Study: Measurements and modeling. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres.* 107, D16S03, DOI: 10.1029/2003JD004155

Canagaratna M., Jayne J., Jimenez J., Allan J., Alfarra M., Zhang Q., Onasch T., Drewnick F., Coe H., Middlebrook A., Delia A., Williams L., Trimborn A., Northway M., DeCarlo P., Kolb E., Davidovits P. ja Worsnop D. (2007). Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*. 26, 185–222.

Cantrell C. (2008). Technical Note: Review of methods for linear least-squares fitting of data and application to atmospheric chemistry problems. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 8, 5477–5487.

Clegg S., Brimblecombe P. ja Wexler A. (1998). Thermodynamic model of the system H+-NH4+-SO42--NO3--H2O at tropospheric temperatures. Journal of Physical Chemistry A. 12 , 2137-2154, DOI: 10.1021/jp973042r.

CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. (toim. Haynes W. ja Lide D., 2010). 96.painos , Boca Raton, Fla, CRC.

Crosier J., Allan J., Coe H., Bower K., Formenti P. ja Williams P. (2007). Chemical composition of summertime aerosol in the Po Valley (Italy), northern Adriatic and Black Sea. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. 133, Supplement 1:61-75.

Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P. ja Lehtinen K. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiala, Finland. *Boreal Environment Research*. 5, 323-336.

DeCarlo P., Worsnop D.R., Davidovits P. ja Jimenez J.L (2004). Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology.* 38, 1185-1205.

DeCarlo P., Kimmel J., Trimborn A., Northway M., Jayne J., Aiken A., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K., Worsnop D.R. ja Jimenez J.L. (2006). Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry.* 78,8281-8289.

de Hoffmann E. ja Stroobaant V. Mass Spectrometry – Principles and Applications. Second edition. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002.

De Laeter J., Bohlke J., De Bievre P., Hidaka H., Peiser H., Rosman K. ja Taylor P. (2003). Atomic weights of the elements: Review 2000 - (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 75,683-800.

Docherty K., Aiken A., Huffman J.,Ulbrich I., DeCarlo P., Sueper D., Worsnop D., Snyder C.,Peltier R., Weber R., Grover B., Eatough D. Williams B., Goldstein A., Ziemann P. ja Jimenez J.(2011). The 2005 Study of Organic Aerosols at Riverside (SOAR-1): instrumental intercomparisons and fine particle composition. *Atmospheric Chemistry and Physics. 11, 12387–12420.* DOI: 10.5194/acp-11-12387-2011.

Draxler R. ja Hess G. (1998). An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Australian Meteorological Magazine*. 47, 295-308.

Drewnick F., Hings S.S., DeCarlo P., Jayne J.T., Gonin M., Fuhrer K., Weimer S., Jimenez J.L., Demerjian K.L., Borrmann S. ja Worsnop D.R. (2005). A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment. *Aerosol Science and Technology*. 39, 637-658.

Eerdekens G., Yassaa N., Sinha V., Aalto P., Aufmhoff H., Arnold F., Fiedler V., Kulmala M. ja Williams J. (2009). VOC measurements within a boreal forest during spring 2005: on the occurrence of elevated monoterpene concentrations during night time intense particle concentration events. *Atmospheric Chemistry and Physics* . 9, 8331–8350.

Ehn M., Junninen H., Petäjä, Kurtén T., Kerminen V-M., Schobesberger S., Manninen H., Ortega I., Vehkamäki H., Kulmala M., ja Worsnop D. (2010). Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 10, 8513-8530 DOI: 10.5194/acp-10-8513-2010.

Elsasser M., Crippa M., Orasche J., DeCarlo P., Oster M., Pitz M., Cyrys J., Gustafson T., Pettersson J.,Schnelle-Kreis J., Prévôt A. ja Zimmermann R. (2012). Organic molecular markers and signature from wood combustion particles in winter ambient aerosols: aerosol mass spectrometer (AMS) and high time-resolved GC-MS measurements in Augsburg, Germany. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 12, 6113–6128. DOI:10.5194/acp-12-6113-2012.

Farmer D., Matsunaga A., Docherty K., Surratt J.,Seinfeld J., Ziemann P. ja Jimenez J. (2010). Response of the Aerosol Mass Spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for field studies. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 107, 6670-6675.

Goodale C., Apps M., Birdsey R., Field C., Heath L., Houghton r., Jenkins J., Kohlmaier G., Kurz W., Liu S., Nabuurs G-J., Nilsson S. ja Shvidenko A. (2002). Forest Carbon Sinks in the Northern Hemisphere. *Ecological Applications*. 12, 891-899.

Hakola H., Hellen H., Tarvainen V., Bäck J., Patokoski J. ja Rinne J. (2003). Annual variations of atmospheric VOC concentrations in a boreal forest*. Boreal Environment Research.* 4, 722-730.

Hari P. ja Kulmala M. (2005). Station for Measuring Ecosystem-Atmosphere Relations (SMEAR II). *Boreal Environment Research*. 10, 315-322.

Hari P., Andreae M., Kabat P. ja Kulmala M. (2009). A comprehensive network of measuring stations to monitor climate change. Boreal Environment Research 14, 442-6.

Harrison R. ja Yin J. (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Science of The Total Environment*. 249, 85–101. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00513-6

Hinds W. (1999). Aerosol technology: properties, behavior and measurements of airborne particles. 2. painos. John Wiley & Sons. New York.Holmes, N.S. (2006). A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*. 41, 2183-2201.

Hoppel, W. A. (1978). Determination of the aerosol size distribution of the charged fraction of aerosols. *Journal of Aerosol Science.* 9, 41–54.

Huffman J., Jayne J., Drewnick F., Aiken A., Onasch T., Worsnop D. ja Jimenez J. (2005). Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle BeamWidth Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*. 39, 1143–1163.

Hyslop N. (2009). Impaired visibility: the air pollution people see. *Atmospheric Environment*. 43,182-195

IPCC (2007); Solomon S., Qin D., Manning M., Marquis M., Averyt K., Tignor M., Miller H. L. ja Chen Z (toim.). Climate Change 2007. Fourth Assessment Report. Working Group I Report "The Physical Science Basis". Cambridge University Press.

Janson R. ja de Serves C. (2001). Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe. *Atmospheric environment*. 35, 4629-4637. DOI:10.1016/S1352-2310(01)00160-1.

Jayne J., Leard D., Zhang X., Davidovits P., Smith K., Kolb C. ja Worsnop D.R. (2000) Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*. 33, 49-70.

Jimenez J., Jayne J., Shi Q., Kolb C., Worsnop D., Yourshaw I., Seinfeld J., Flagan R., Zhang X., Smith K., Morris J. ja Davidovits P. (2003). Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres.* 108, D7.

Jimenez J., Canagaratna M. R., Donahue N., Prevot A., Zhang Q. Kroll J., DeCarlo P., Allan J., Coe H., Ng N., Aiken A., Docherty K., Ulbrich I., Grieshop A., Robinson A., Duplissy J., Smith J., Wilson K., Lanz V., Hueglin C. *et al*.(2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*. 326, 1525-1529.

Jokinen T., Sipilä M., Junninen H., Ehn M., Lönn G., Hakala J., Petäjä T., Mauldin R., Kulmala M. ja Worsnop D. (2012). Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-APi-TOF. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 12, 4117–4125. DOI:10.5194/acp-12-4117-2012.

Junninen H., Ehn M., Petäjä t., Luosujärvi L., Kotiaho T., Kostiainen R., Rohner U., Gonin M., Fuhrer K., Kulmala M. ja Worsnop D. (2010). A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmospheric Measurement Techniques*. 3, 1039–1053. DOI:10.5194/amt-3-1039-2010.

Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R. ja Baltensperger U. (2004). Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*. 303,1659-1662.

Ketola R., Kostiainen R., Kotiaho T. ja Vainiotalo P. (toim., 2010). Massaspektrometrian perusteet. Suomen massaspektrometrian Seura ry. Helsinki.

Kim Y. ja Rudd M. (1994). Binary-Encounter-Dipole Model for Electron-Impact Ionization. *Physical Review A*. 50, 3954-3967 DOI: 10.1103/PhysRevA.50.3954.

Knutson E.O. ja Whitby K.T. (1975a). Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and applications. Journal of Aerosol Science. 6, 443-451

Knutson E.O. ja Whitby K.T. (1975b). Accurate measurement of aerosol electric mobility moments. *Journal of Aerosol Science*. 6, 453-460.

Kostenidou E., Pathak R. ja Pandis S. (2007). An Algorithm for the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS Data. *Aerosol Science and Technology.* 11, 1002-1010. DOI: 10.1080/02786820701666270.

Kulmala M., Hämeri K., Aalto P., Mäkelä, J., Pirjola L., Nilsson E., Buzorius G., Rannik U., Dal Maso M., Seidl W., Hoffman T., Janson R., Hansson H-C., Viisanen Y., Laaksonen A. ja O'Dowd C. (2001). Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). *Tellus, Series B Chemical and Physical Meteorology*. 53, 324-343. DOI: 10.1034/j.1600-0889.2001.530402.x.

Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W. ja McMurry P. (2003) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*. 35, 143-176.

Kulmala M., Lehtinen K. ja Laaksonen A. (2006). Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 6, 787-793.

Kulmala M., Asmi A., Lappalainen H., Carslaw K., Pöschl U., Baltensperger U., Hov O., Brenquier J.-L., Pandis S., Facchini M., Hansson H.-C., Wiedensohler A. ja O'Dowd C. (2009). Introduction: European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI) - integrating aerosol research from nano to global scales. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9,2825-2841.

Kulmala M., Asmi A., Lappalainen H., Baltensperger U., Brenguier J.-L., Facchini M., Hansson H.-C., Hov Ø., O'Dowd C., Pöschl U., Wiedensohler A., Boers R., Boucher O., de Leeuw G., Denier van den Gon H., Feichter J., Krejci R., Laj P., Lihavainen H., Lohmann U., McFiggans G *et al*. (2011). General overview: European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI) – integrating aerosol research from nano to global scales. *Atmosperic Chemistry and Physics.* 11, 13061-13143. DOI: 10.5194/acp-11-13061-2011

Künzli N., Kaiser R., Medina S., Studnicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M., Horak F., Puybonnieux-Texier V., Quénel P., Schneider J., Seethaler R., Vergnaud J-C ja Sommer H. (2000). Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet*. 356, 9232.

Kurten T., Loukonen V., Vehkamaki H. ja Kulmala M. (2008). Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia. *Atmosperic Chemistry and Physics* . 8, 4095-4103.

Laakso L., Hussein T., Aarnio P., Komppula M., Hiltunen V., Viisanen Y. ja Kulmala M. (2005). Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment*. 36, 2629–2641. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00206-1.

Lappalainen H., Asmi A., Nieminen T., ja Kulmala M. (toim.) (2009). Proceedings of 2009 EUCAARI Annual Meeting, Stockholm 17.-20.11.2009. *Report Series in Aerosol Science.* 107

Le Bronec E., Renoux A., Boulaud D. ja Pourprix M. (1999). Effect of gravity in differential mobility analysers. A new method to determine the density and mass of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*. 30, 89-103.

Liao L., Dal Maso M., Taipale R., Rinne J., Ehn M., Junninen H., Äijälä M., Nieminen T., Alekseychik P., Hulkkonen M., Worsnop D., Kerminen V-M. ja Kulmala M. (2011). Monoterpene pollution episodes in a forest environment: indication of anthropogenic origin and association with aerosol particles. *Boreal Environment Research*. 16, 288-303.

Liu P., Ziemann P., Kittelson D. ja McMurry P. (1995a). Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology*. 22, 293-313.

Liu P., Ziemann P., Kittelson D. ja McMurry P. (1995b). Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology*. 22, 314-324.

Liu P., Deng R., Smith K., Williams L., Jayne J., Canagaratna M., Moore K., Onasch T., Worsnop D. ja Deshler T. (2007). Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*.41, 721-733.

Lohmann U. ja Feichter J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 5, 715-737.

Marek R. ja Straub J. (2001). Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Vol. 44, Issue 1: 39-53.

Matthew B., Middlebrook A. ja Onasch T. (2008). Collection efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a function of particle phase for laboratory generated aerosols. *Aerosol Science and Technology*.42, 884-898

Merikanto J., Spracklen D., Mann G., Pickering S. ja Carslaw K. (2009). Impact of nucleation on global CCN. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 8601-8616. DOI: 10.5194/acp-9-8601-2009

Murphy W. ja Sears G. (1964). Production of particulate beams. *Journal of applied physics*. 35, 1986-.

Nemitz E., Jimenez J., Huffman A., Ulbrich I., Canagaratna M., Worsnop D., ja Guenther A. (2008). An Eddy-Covariance System for the Measurement of Surface/Atmosphere Exchange Fluxes of Submicron Aerosol Chemical Species—First Application Above an Urban Area. *Aerosol Science and Technology*. 42, 636–657. DOI:10.1080/02786820802227352

Ng L., Canagaratna M., Zhang Q., Jimenez J., Tian J., Ulbrich I., Kroll J., Docherty K., Chhabra P., Bahreini R., Murphy S., Seinfeld J., Hildebrandt L., Donahue N., DeCarlo P., Lanz V., Prévôt A., Dinar E., Rudich Y., ja Worsnop D. (2010). Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 4625–4641.

Ng N., Canagaratna M., Jimenez J., Zhang Q., Ulbrich I. ja Worsnop D. (2011). Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data. *Environmental Science & Technology*. 45, 910-916.

Orsini D., Ma Y., Sullivan A., Sierau B., Baumann K. ja Weber R. (2003). Refinements to the particle-into-liquidsampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment*. 37, 1243–1259. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)01015-4.

Paatero, P. ja Tapper, U. (1994). Positive Matrix Factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetric.* 5, 111–126.

Park J., Sakurai H., Vollmers K. ja McMurry P. (2004). Aerosol size distributions measured at the South Pole during ISCAT. *Atmospheric Environment*. 38, 5493–5500. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2002.12.001.

Petäjä T., Kerminen V-M., Hämeri K., Vaattovaara P., Joutsensaari J., Junkermann W., Laaksonen A., ja Kulmala M. (2005). Effects of SO2 oxidation on ambient aerosol growth in water and ethanol vapours. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 5, 767–779.

Petäjä T., Mauldin R., Kosciuch E., McGrath J., Nieminen T., Paasonen P., Boy M., Adamov A., Kotiaho T. ja Kulmala M. (2009). Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 9, 7435–7448.

Quinn P., Bates T., Coffman D., Onasch T., Worsnop D., Baynard T., de Gouw J., Goldan P., Kuster W., Williams E., Roberts J., Lerner B., Stohl A., Pettersson A. ja Lovejoy E. (2006). Impacts of sources and aging on submicrometer aerosol properties in the marine boundary layer across the Gulf of Maine. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres.* 111,, D23S36, DOI: 10.1029/2006JD007582

Raatikainen, T., Vaattovaara, P., Tiitta, P., Miettinen, P., Rautiainen, J., Ehn, M., Kulmala, M., Laaksonen, A., ja Worsnop, D.R. (2010). Physicochemical properties and origin of organic groups detected in boreal forest using an aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 2063–2077.

Rinne J., Ruuskanen T., Reissell A., Taipale R., Hakola H. ja Kulmala M. (2005). On-line PTR-MS measurements of atmospheric concentrations of volatile organic compounds in a European boreal forest ecosystem. *Boreal Environment Research.* 10, 425-436.

Saarikoski S., Mäkela T., Hillamo R., Aalto P., Kerminen V-M. ja Kulmala M. (2005). Physico-chemical characterization and mass closure of size-segregated atmospheric aerosols in Hyytiala, Finland. *Boreal Environment Research*. 10, 385-400.

Schwarz J., Spackman J., Gao R., Perring A., Cross E., Onasch T., Ahern A., Wrobel W., Davidovits P., Olfert J., Dubey M., Mazzoleni C. ja Fahey D. (2010). The Detection Efficiency of the Single Particle Soot Photometer. *Aerosol Science and Technology*. 44, 612-628.

Seinfeld J. ja Pandis S. (2006). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 2.painos. John Wiley & Sons, New Jersey.

Sipilä M., Berndt T., Petäjä T., Brus D., Vanhanen J., Stratmann F., Patokoski J., Mauldin R.L., Hyvärinen A.-P., Lihavainen H. ja Kulmala M. (2010). The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science*. 327,1243 – 1246.

Slusher D., Huey L., Tanner D., Flocke F. ja Roberts J. (2004). A thermal dissociation-chemical ionization mass spectrometry (TD-CIMS) technique for the simultaneous measurement of peroxyacyl nitrates and dinitrogen pentoxide. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres.* 109, D19315. DOI: 10.1029/2004JD004670.

Sogacheva L., Dal Maso M., Kerminen V.-M. ja Kulmala M. (2005). Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyytiälä southern Finland, based on back trajectories analysis. *Boreal Environment Research*. 10,479-491.

Spracklen D., Carslaw K., Kulmala M., Kerminen V-M., Mann G. ja Sihto S-L. (2006). The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 6, 5631-5648.

Spurny K. (toim.) (1999). Analytical chemistry of aerosols. Boca Raton, Fla, CRC.

Tang. I (1996). Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres.* 101, 19245-19250 DOI: 10.1029/96JD03003.

ten Brink, H., Otjes, R., Jongejan, P. ja Slanina S. (2007). An instrument for semi-continuous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulphate and chloride in aerosol. *Atmosperic Environment*. 41, 2768–2779, DOI:10.1016/j.atmosenv.2006.11.041.

Tunved P., Hansson H-C., Kerminen V-M., Ström J., Dal Maso M., Lihavainen H., Viisanen Y., Aalto P., Komppula M. ja Kulmala M. (2006). High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests. *Science*. 312, 261-263. DOI: 10.1126/science.1123052.

Ulbrich I., Canagaratna M., Zhang Q., Worsnop D. ja Jimenez J. (2009). Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 2891–2918.

Virtanen A., Joutsensaari J., Koop T., Kannosto J., Yli-Pirilä P., Leskinen J., Mäkela J., Holopainen J., Pöschl U., Kulmala M., Worsnop D. ja Laaksonen A. (2010). An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature*. 467, 824-827.

Virtanen A., Kannosto J., Joutsensaari J., Saukko E., Kuuluvainen h., Hao L., Yli-Pirilä P., Tiitta P., Holopainen J., Worsnop D., Smith J., ja Laaksonen A. (2011). Bounce behavior of freshly nucleated biogenic secondary organic aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* . 11, 8759-8766. DOI: 10.5194/acp-11-8759-2011.

Weber R., Orsini D., Daun Y., Lee Y-N., Klotz P. ja Brechtel F. (2001). A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition. *Aerosol Science and Technology*. 35, 718-727. DOI: 10.1080/02786820152546761.

Wehner B., Wiedensohler A., Tuch T., Wu Z., Hu M., Slanina J. ja Kiang C. (2004). Variability of the aerosol number size distribution in Beijing, China: New particle formation, dust storms, and high continental background. *Geophysical Research Letters*. 31, 22. DOI: 10.1029/2004GL021596.

Williams J, Crowley J., Fischer H., Harder H., Martinez M., Petäjä T., Rinne J., Bäck J., Boy M., Dal Maso M., Hakala J., Kajos M., Keronen P., Rantala P., Aalto J., Aaltonen H., Paatero J., Vesala T., Hakola H., Levula J., Pohja T., Herrmann F., Auld J., Mesarchaki E., Song W., Yassaa N., Nölscher A., Johnson A., Custer T., Sinha V., Thieser J., Pouvesle N., Taraborrelli D., Tang M., Bozem H., Hosaynali-Beygi Z., Axinte R., Oswald R., Novelli A., Kubistin D., Hens K., Javed U., Trawny K., Breitenberger C., Hidalgo P., Ebben C., Geiger F., Corrigan A., Russell L., Ouwersloot H., Vilà-Guerau de Arellano J., Ganzeveld L., Vogel A., Beck M., Bayerle A., Kampf C., Bertelmann M., Köllner F., Hoffmann T., Valverde J., González D., Riekkola M-L., Kulmala M., ja Lelieveld J. (2011). The summertime Boreal forest field measurement intensive (HUMPPA-COPEC-2010): an overview of meteorological and chemical influences. *Atmospheric Chemistry and Physics.*11, 10599-10618 DOI: 10.5194/acp-11-10599-2011.

Winklmayr W., Reischl G., Lindner A. ja Berner A. (1991). A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*. 22, 289–296. DOI:10.1016/S0021-8502(05)80007-2.

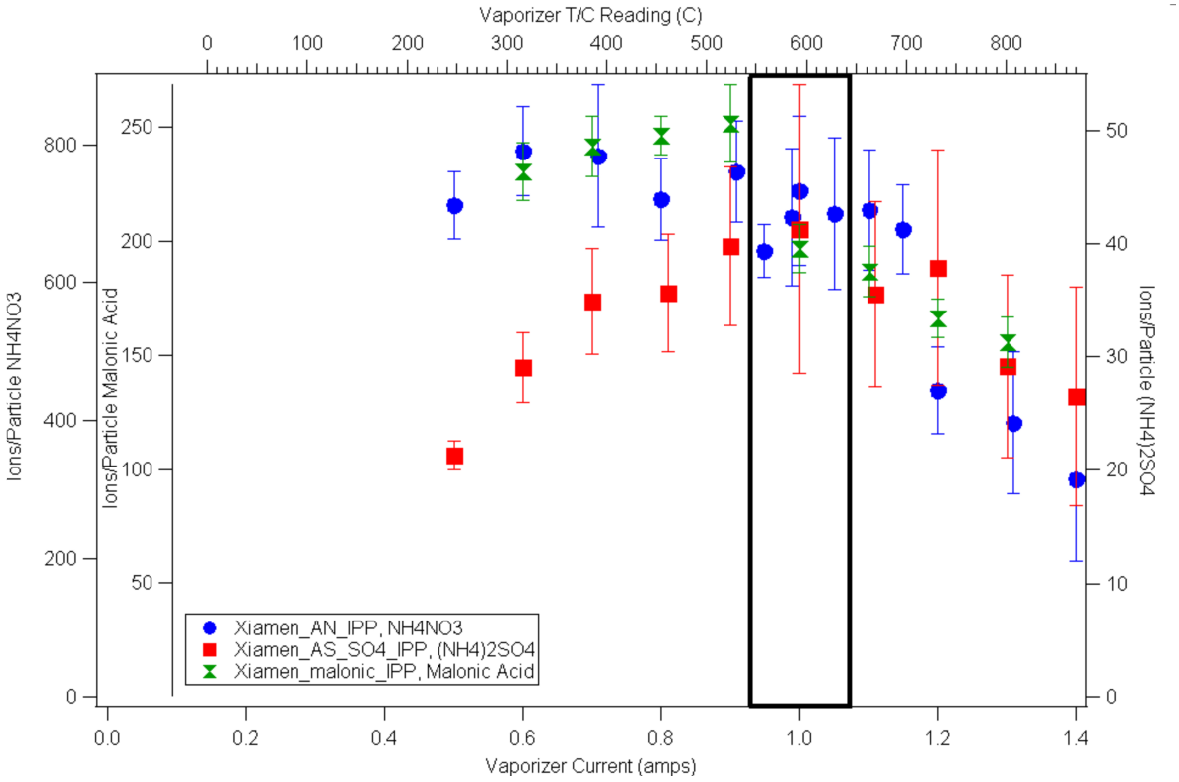
Yttri K., Simpson D., Nøjgaard J., Kristensen K., Genberg J., Stenström K., Swietlicki E., Hillamo R., Aurela M., Bauer H., Offenberg J., Jaoui M., Dye C., Eckhardt S., Burkhart J., Stohl A. ja Glasius M. (2011). Source apportionment of the summer time carbonaceous aerosol at Nordic rural background sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 13339-13357. DOI:10.5194/acp-11-13339-2011.

Zhang X., Smith K., Worsnop D., Jimenez J., Jayne J. ja Kolb C. (2002). A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System. Part I: An Individual Lens or Nozzle. *Aerosol Science and Technology*. 36, 617–631.

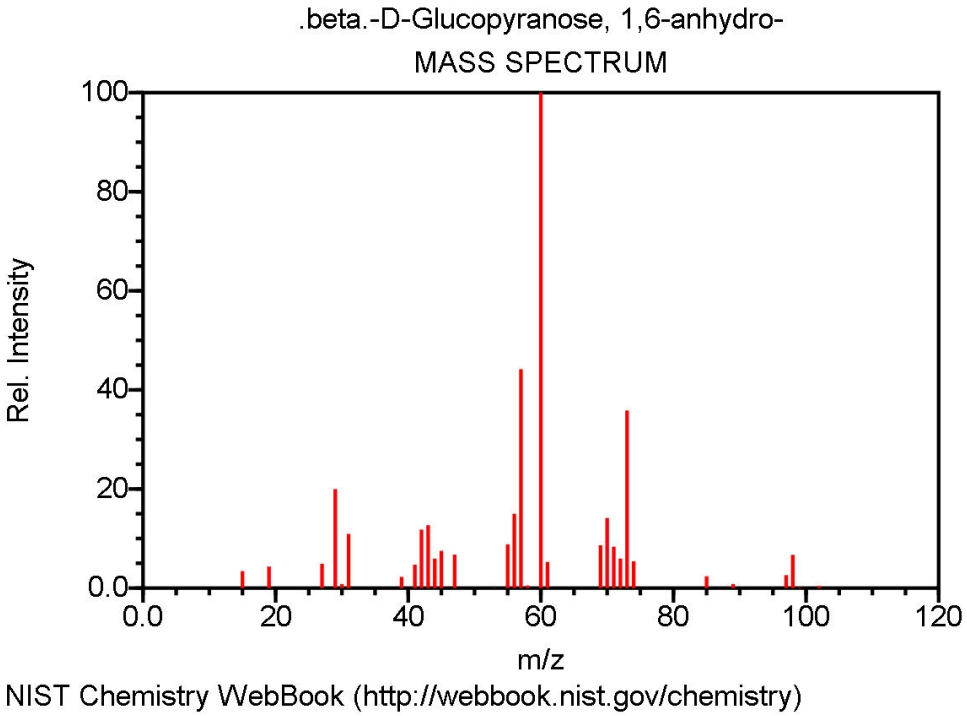
Zhang X., Smith K.A., Worsnop D.R, Jimenez J.L, Jayne J.T, Kolb C.E., Morris J., ja Davidovits P. (2004). Numerical Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic Lens-Nozzle System. *Aerosol Science and Technology*. 38, 619-638.

Liitteet

Liite I: Hörystys- ja elektroni-ionisaatiodataa muista lähteistä

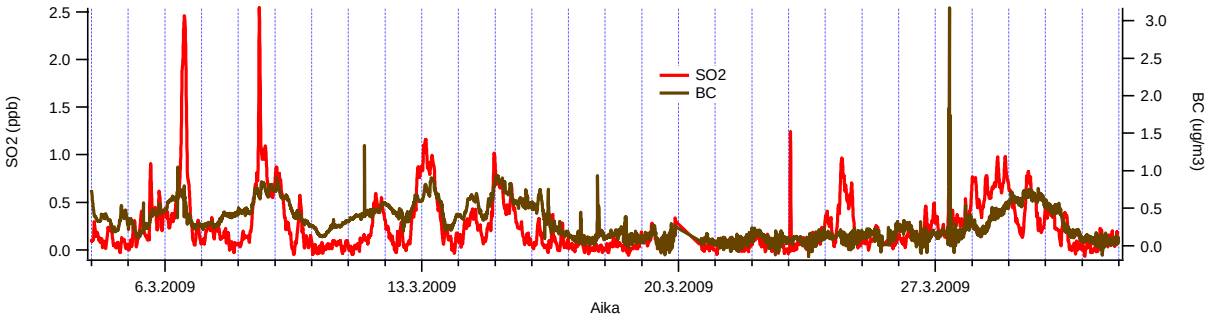


Kuva 9.1. Höyrystys- ja ionisaatioprosessissa saavutettava ionivaste eri kemiallisille lajeille höyrystyselementin lämpötilan funktiona. (julkaisemattomia mittaustuloksia, Leah Williams, Aerodyne Research Inc., esitys esitys AMS käyttäjäkokouksessa 2011).

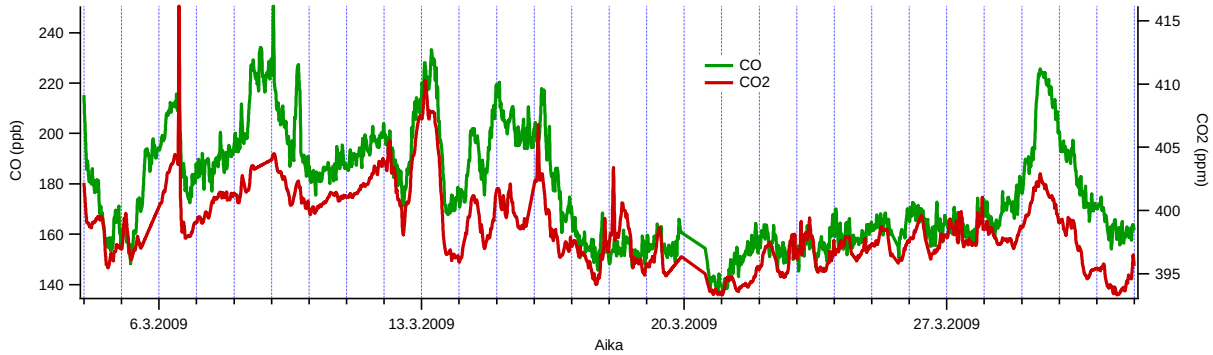


Kuva 9.2 Levoglucosan-yhdisteen 70 eV EI massaspektri NIST:n spektritietokannasta

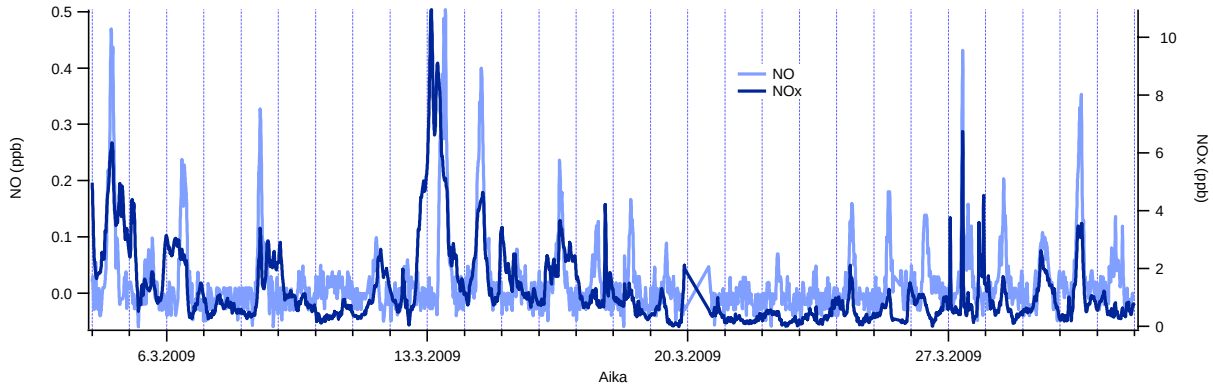
Liite II: SMEAR II taustamittauksia maaliskuulta 2009



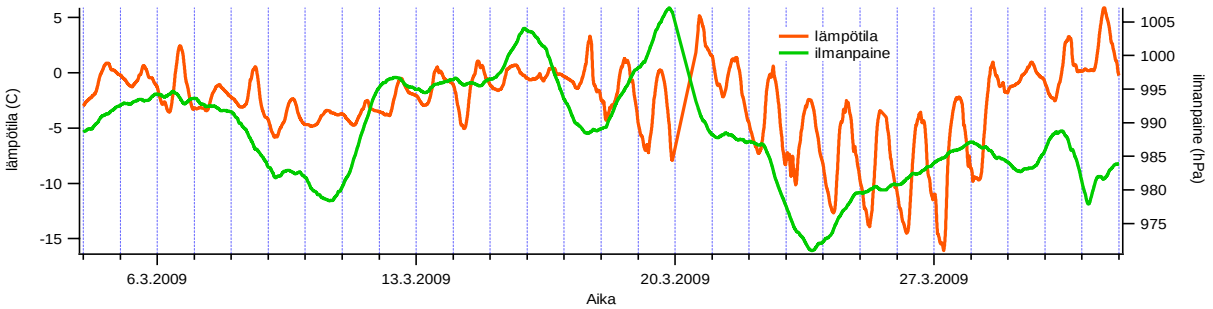
Kuva 9.3. Rikkidioksidin (SO_2) ja mustan hiilen (BC) pitoisuudet Hyytiälässä maaliskuussa 2009.



Kuva 9.4. SMEAR II –asemalla mitatut kaasumaisen hiilimonoksidin (CO, vas. pystyakseli) ja hiilidioksidin (CO_2 oik. pystyakseli) pitoisuudet Hyyiälässä maaliskuussa 2009.

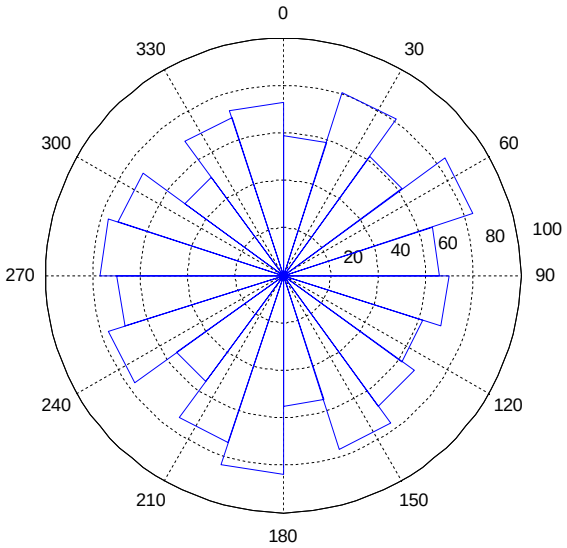


Kuva 9.5. Hyytiälässä maaliskuussa 2009 mitatut typen oksidien pitoisuudet.

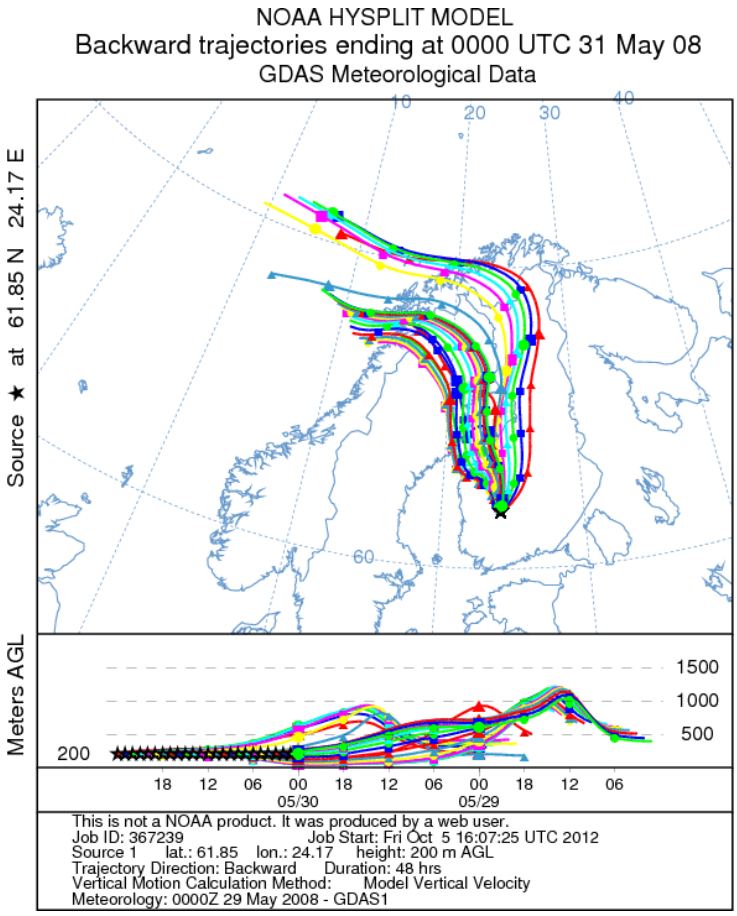


Kuva 9.6. Lämpötila ja ilmanpaine Hyytiälässä maaliskuussa 2009

Liite III: Tuulensuunta- ja trajektoridataa



Kuva 9.7. Tuulensuuntajakauma Hyytiälässä maaliskuussa 2009 (3.-31.1.2009). Palkin pituus keskustasta kuvaa kuinka usein tuulen suunnan puolen tunnin aikakeskiarvo sattui kyseiselle välille. Tuloksista havaitaan, että kaikki suunnat ovat melko hyvin edustettuina, eikä mikään yksittäinen ilmansuunta ole selkeästi dominoiva.



Kuva 9.8. HYSPLIT-trajektorianalyysi päivälle 30.5.2008. Ilmamassat ovat analyysin perusteella peräisin pohjoiselta Jäämereltä, ja viettäneet noin kolme päivää mantereella ennen saapumistaan Hyytiälään.