

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Paap Koemets

RÖNTGENNEUTRALISAATORI KASUTAMINE NEUTRAALSETE  
KLASTRITE JA ÕHUIOONIDE SPEKTROMEETRIS NAIS

Magistritöö füüsika erialal

30 EAP

Juhendaja: Sander Mirme, PhD

Tartu 2017

## **RÖNTGENNEUTRALISAATORI KASUTAMINE NEUTRAALSETE KLASTRITE JA ÕHUIOONIDE SPEKTROMEETRIS NAIS**

Käesoleva magistritöö eesmärk oli uurida, kas röntgenneutralisaatoriga on võimalik laiendada NAIS-i neutraalsete osakeste detekteerimise mõõtepiirkonda senisest 2 nm piirist väiksemate osakeste suunas. Selle tarbeks on antud töös kirjeldatud Fuchsi poolt pakutud bipolaarset laadimise teooriat. Laadimisteooria liitmiseks NAIS-i matemaatilisse mudelisse tehti rida eksperimente, kus hinnati laadimisteooria jaoks vajalikke parameetreid. Edasi võrreldi NAIS-i unipolaarset koroonalaadurit bipolaarse röntgenlaaduriga mõnepäevase välisõhu mõõtmise käigus. Leiti, et bipolaarse ja unipolaarse laaduriga mõõdetud kontsentratsioonide suhe on keskmiselt 0.96 negatiivses analüsaatoris ja 1.02 positiivses. Eksperimentide käigus saadi röntgenallikaga laadimisel osakeste alumiseks piiriks 2.5 nm.

Märksõnad: aerosool, aeroioon, spektrometria, neutraalset klastrite ja õhuioonide spektromeeter NAIS, bipolaarne laadimine, röntgenneutralisaatori, pehmed röntgenkiired

CERCS: P180 Metroloogia, instrumentatsioon

## **USING X-RAY SOURCE IN NEUTRAL CLUSTER AND AIR ION SPECTROMETER NAIS**

The aim of this thesis was to see if it is possible to extend the 2 nm lower limit of the neutral particle measurement range of the NAIS by using a soft x-ray source as a bipolar charger. For this a theoretical overview of the bipolar charging theory by Fuchs was given. A set of experiments were made to assess charging theory parameters. Ambient air measurements were conducted to compare measured particle concentrations using the conventional unipolar charger and the new bipolar charger. The average bipolar to unipolar charging concentration ratio for negative analyser was 0.96 and for positive analyser 1.02. The lowest detectable particle size was found to be 2.5 nm.

Keywords: aerosol, air ion, spectrometry, neutral cluster and air ion spectrometer NAIS, bipolar charging theory, x-ray source, soft x-rays

CERCS: P180 Metrology, physical instrumentation

## Sisukord

1	Kasutatud tähised .....	5
2	Sissejuhatus .....	6
3	Ülevaade.....	7
3.1	Aerosool.....	7
3.2	Aeroioonid .....	8
3.3	Liikuvusspektromeetria .....	8
4	Neutraalsete klastrite ja õhu ionide spektromeeter NAIS .....	10
4.1	Tööpõhimõte.....	10
4.2	Neutraalsete osakeste laadimine NAIS-is.....	11
5	Bipolaarne laadimine.....	12
5.1	Röntgenallikaga laadimine.....	12
5.2	N. A. Fuchsi teooria.....	13
5.3	Laadimistõenäosuse arvutamine .....	15
5.4	Aerosooli kirjeldavad muutujad.....	16
5.5	Fuchsi teooria puudused .....	17
6	Eksperiment.....	18
6.1	Röntgenneutralisaatori lisamine NAIS-ile.....	18
6.2	Röntgenallika kasutamine.....	18
6.3	Röntgenallika paigutus NAIS-i sisendis .....	19
6.4	Kalibratsiooniaerosooli genereerimise süsteem.....	20
6.5	Eesmärgid .....	21
6.6	Laadurioonide suuruse määramine .....	22

6.7	Laadimisteooria uurimine .....	23
6.8	Laadimisteooria atmosfääri aerosooliga .....	28
6.9	Röntgenallika alumise määtepiiri otsimine .....	29
7	Kokkuvõte .....	34
8	Tänuavaldused.....	36
9	Kasutatud kirjandus.....	37
10	Lihtlitsents.....	41

## 1 Kasutatud tähised

$e, e_c, \varepsilon$  – elementaarlaeng

$l$  – osakese vabatee pikkus

$\eta$  – õhu viskoossus

$r, a$  – iooni raadius

$\lambda'$  – keskmine kaugus iooni viimasest põrkest kuni osakeseni

$\lambda$  – iooni vabatee pikkus

$D$  – difusiooni konstant

$k$  – Boltzmanni konstant

$T$  – temperatuur

$\varphi$  – iooni potentsiaalne energia

$\delta$  – piirava sfääri raadius

$\alpha$  – põrke tõenäosuse koefitsient

$\eta_{ij}, \beta_{ij}$  – kombinatsiooni koefitsient

$n$  – osakeste kontsentratsioon

$b$  – põrke tõenäosuse parameeter

$N_p^\pm$  – osakeste numbriline kontsentratsioon

$Z$  – osakeste kogukontsentratsioon

$z$  – osakese liikuvus

$\bar{c}$  – osakeste keskmine soojusliikuvuse kiirus

$m$  – osakese või iooni mass

$M$  – õhu mass

## 2 Sissejuhatus

Aerosooliks nimetatakse süsteemi, mis koosneb gaasilisest keskkonnast ja selles heljuvatest tahketest ja/või vedelatest osakestest. Meid ümbritsev atmosfäär on samuti aerosool, sest see koosneb gaasikeskkonnast ning selles heljuvatest tahketest ja vedelatest (peamiselt veeaur) osakestest. Need, atmosfääris heljuvad, aerosooliosakesed mõjutavad otseselt meie kliimat ja tervist. (Tamm, 2008)

Aerosooli uurimiseks on Tartu Ülikoolis ja selle spin-off ettevõtte AS Airel koostöös välja töötatud neutraalsete klastrite ja õhuiuionide spektromeeter NAIS (ingl. k. *Neutral cluster and Air Ion Spectrometer*), mis kasutab elektrilisi meetodeid, et klassifitseerida ja mõõta neutraalseid õhu aerosooliosakesi vahemikus 2 – 40 nm. (Mirme, 2011)

Käesolevas töös uuritakse võimalust, et laiendada NAIS-i neutraalsete osakeste mõõtepiirkonda väiksemate osakeste suunas kasutades osakeste bipolaarset laadimist röntgenlaaduriga.

## 3 Ülevaade

### 3.1 Aerosool

Aerosoole on võimalik klassifitseerida erinevate omaduste alusel. Põhiliselt jaotatakse aerosoolid tekkemehhanismi alusel primaarseteks ja sekundaarseteks. Primaarsed ehk valmiskujul atmosfääri paisatud aerosooliosakesed tekivad, kui vedel või tahke aine pihustub gaasilisse keskkonda. Primaarsel viisil õhku paisatud osakesi jaotatakse veel mineraalseteks osakesteks, meresoola osakesteks ja orgaanilisteks osakesteks. Sekundaarsed aerosoolid tekivad nukleatsiooni käigus nii üleküllastunud gaaside kondenseerumisel vedelateks osakesteks kui ka gaasidevahelistes keemilistes reaktsioonides. Atmosfääriaerosoole saab jaotada ka päritolu alusel. Looduslikult tekivad aerosoolid näiteks vulkaanidest, liivatormidest, merevee pritsmetest ja tulekahjudest. Inimtekkelisi aerosoole tekitab tööstus, fossiilkütuste põletamine, mullaharimine ja samuti inimtekkelised tulekahjud. (Tamm, 2008)

Aerosoolide uurimine on tähtis sellepärast, et nad mõjutavad eelkõige ilmastikku ja kliimat. Otsene mõju seisneb selles, et osakesed peegeldavad lühilainelist päikesekiirgust ilmaruumi tagasi. Samuti on aerosooliosakesed veeauru kondensatsioonituumadeks, mis omakorda määrab pilvekatte tiheduse ja muudab Maa albeedot. Aerosooliosakesed käituvad ka kui katalüsaatorid, mille pinnal saavad toimuda õhus keemilised reaktsioonid. Selle protsessi üks lõpptulemus on näiteks vaba kloori teke, mis põhjustab osooniauke. Gaasilised radionukliidid adsorbeeruvad aerosooliosakeste pinnale ja sadestuvad osakeste pinnal atmosfäärist välja. Kui seda ei toimu, siis võib radionukliidide sisaldus õhus tõusta ohtliku tasemeni. (Tamm, 2008) Otsene mõju inimesele tuleb aerosooliosakeste sissehingamisest, mis võib põhjustada erinevaid haigusi (Wichmann & Peters, 2000; Stieb, Judek & Burnett, 2002 ref Kulmala, 2004).

Kui me tahame mõista, kuidas aerosool mõjutab meie tervist ja meid ümbritsevat kliimat, on tarvis uurida uute aerosooliosakeste teket ja nende kasvamist suuremateks osakesteks. Aerosooliosakeste tekke uurimiseks on tähtis aru saada, miks uued osakesed tekivad ja mis mõjutab nende tekkimist ja kasvu. (Kulmala *et al.*, 2004)

## 3.2 Aeroioonid

Aeroioonid on laetud aerosooliosakesed. Meid ümbritsevas atmosfääris leidub alati ka aeroioone. Rohkem kui pooled aeroioonid tekivad atmosfääri looduslikult - pea 50% kogu aeroioonidest tekivad radooni ja tema tütarelementide lagunemisel tekkiva radioaktiivse  $\alpha$ -kiirguse toimel. Lisaks tekivad aeroioonid kosmosest pärineva ioniseeriva kiirguse toimel. (Tammet, 2010)

Aeroioonid on aerosoolifüüsikas tähtsad, sest nad mängivad olulist rolli aerosoolide tekkes ja nende arengus. Juba elektriliselt aktiivsete orgaaniliste ühendite väga väikesed kontsentratsioonid (suurusjärg osakest miljardi kohta) on võimelised mõjutama ionide koostist ja nende suurust. (Harrison & Tammet, 2008)

Praegusel ajal on kõige levinumad meetodid aerosooliosakeste uurimiseks elektrilised meetodid (Tamm, 2008). Aeroioonide liikumist elektriväljas iseloomustab elektriline liikuvus  $z$ , mis kirjeldab osakese triivi keskmist kiirust ühikulises elektriväljas. Elektrilise liikuvuse ühik on  $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Tammet, 2010). Liikuvuse kaudu on defineeritud osakeste Stokes'i raadius ehk liikuvusraadius, mis näitab ekvivalentse liikuvusega sfäärilise osakese raadiust. Ioonide suuruse ja liikuvuse omavahelist sõltuvust kirjeldab Millikani valem:

$$z_{\text{Millikan}} = e_c \frac{1 + \frac{l}{r} \left[ a + b \exp\left(-c \frac{r}{l}\right) \right]}{6\pi\eta r}$$

*Võrrand 1* – Millikani valem, kus  $a$ ,  $b$  ja  $c$  on empiirilised konstandid,  $e_c$  on elementaarlaeng,  $l$  on osakese vabatee pikkus ja  $\eta$  on õhu viskoossus (Fuchs, 1964).

Osakeste liikuvust mõõdetakse liikuvusspektrometrite abil ja kasutades Millikani valemit arvutatakse välja osakese suurus (liikuvusraadius) (Mirme, 2011).

## 3.3 Liikuvusspektrometria

Osakete jaotust saab mõõta spektrometritega, mis töötavad elektrilise liikuvuse klassifitseerimise põhimõttel. Elektriliselt laetud osakeste klassifitseerimiseks liikuvuse järgi mõõdetakse osakeste liikuvust üle kogu kindla liikuvusjaotuse kasutades diferentsiaalset liikuvusanalüsaatorit (DMA – *differential mobility analyzer*), mis eraldab mõõdetavast gaasist määratud liikuvusvahemikku jäävad osakesed. (Uin, 2011) Aeroioone saab uurida liikuvusanalüsaatoris vahetult. Neutraalseid, elektrilaenguta osakesi on vaja enne klassifitseerimist elektriliselt laadida. Laadimiseks kasutatakse erinevaid meetodeid,

mis põhiliselt jaotuvad unipolaarseteks ja bipolaarseteks. Unipolaarse laadimise käigus laetakse aerosooliosakesed ühe polaarsusega (kas negatiivselt või positiivselt) ja bipolaarsel laadimisel laetakse aerosool nii negatiivselt kui ka positiivselt. (Kim *et al.*, 2011; Yoon, Bong & Kim 2014)

Bipolaarseid laadureid kasutatakse näiteks skaneerivas liikuvusanalüsaatoris SMPS (ingl. k. *scanning mobility particle sizer*), mida toodab TSI Inc. SMPS kasutab osakeste laadimiseks radioaktiivset neutralisaatorit. Lisaks on võimalus kasutada laadurina ka röntgenneutralisaatorit (TSI, 2015a; Nicosia, Belosi & Vazquez, 2014). Unipolaarset laadurit kasutavad näiteks antud töös kasutatud NAIS (Mirme, 2011). Samuti ka TSI-s toodetav FMPS (ingl. k. *fast mobility particle sizer*) (TSI, 2015b).

DMA väljundist tulevate osakeste kontsentratsiooni mõõtmiseks kasutatakse nii optilisi kui elektrilisi meetodeid. Kondensatsioonilises loendis CPC (ingl. k. *condensation particle counter*) osakesed kasvatatakse ja seejärel loendatakse optiliselt (Wang & Flagan, 1990). CPC-de piirangu tõttu on keeruline detekteerida osakesi, mis on alla 3 nm (Mirme, 2011). Hiljuti töötati välja Helsingi Ülikoolis nanoosakeste suurendi (PSM – *particle size magnifier*), mis kasvatab osakesi näiteks CPC jaoks. PSM suudab suurendada osakesi, mille diameeter on kuni ~1 nm (Vanhanen *et al.*, 2011).

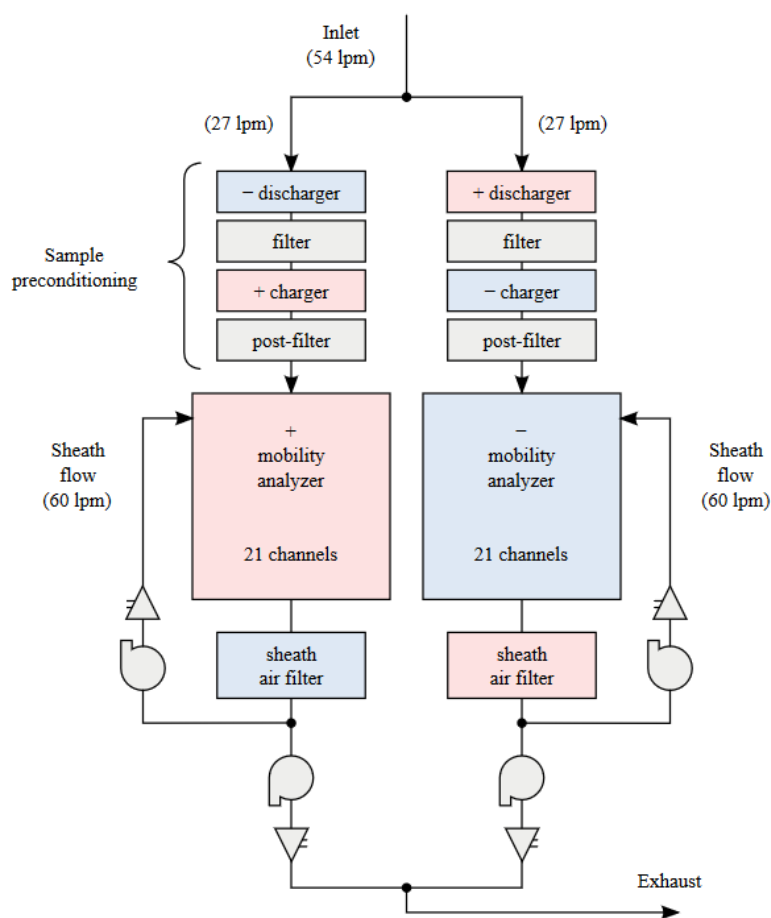
Lisaks on osakeste mõõtmiseks võimalik kasutada seadmeid, mis mõõdavad osakeste kontsentratsiooni elektriliselt, näiteks EAS (Tammet, Mirme & Tamm, 2002), AIS (Mirme *et al.*, 2007) ja NAIS (Mirme, 2011; Mirme, 2017). EAS, AIS ja NAIS on paljukanalilised aerosooli spektromeetrid, mis mõõdavad aerosooli spektrit reaajas. Elektriväljas suunatakse aeroioonid elektrodile, millelt mõõdetakse laetud osakeste poolt tekitatud elektrivoolu suurust kasutades täppiselektromeetreid. Elektrivoolust arvutatakse osakeste suurusjaotus. Elektrilist osakeste detekteerimist kasutatakse paljukanalilistes diferentsiaalsetes liikuvusanalüsaatorites, et mõõta tervet osakeste jaotust korraga mingis liikuvusvahemikus.

NAIS on võimeline ka ise laadima neutraalseid osakesi aga väiksemate osakeste uurimise puhul on takistusteks vähenev laadimistöenäosus. Lisaks suurenevad kaod ja laaduri tekitatud ioonid segavad mõõtmisi. (Mirme, 2011)

## 4 Neutraalsete klastrite ja õhuioonide spektromeeter NAIS

### 4.1 Tööpõhimõte

Neutraalsete klastrite ja õhu ionide spektromeeter NAIS (ingl. k *Neutral cluster and Air Ion Spectrometer*) on välja töötatud ettevõttes AS Airel. NAIS on paljukanaliline õhu ionide spektromeeter. Kaks analüsaatorit mõõdavad mõlemat polaarsust samaaegselt ja kogu spektrit mõõdetakse korraga 25 elektrometriaga. (Mirme, 2017)



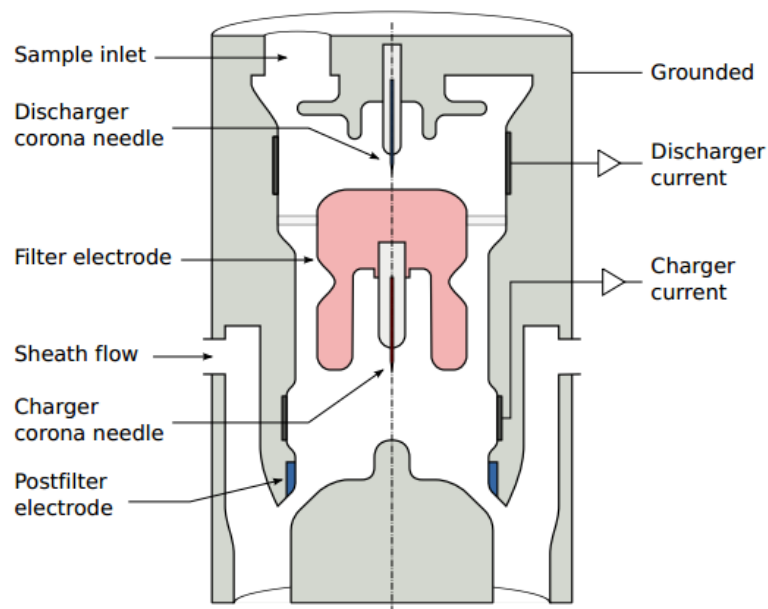
Joonis 1. NAIS-i põhimõtteskeem (Mirme, 2011). Antud pildil on NAIS-i vanema mudeli skeem, kus on kasutuses 21 elektrometrit analüsaatoris.

NAIS-i kaks peamist mõõterežiimi on iooni- ja osakeste režiim. Ioonirežiimis mõõdetavat õhku ei töödelda enne analüsaatorisse jõudmist ja mõõdetakse naturaalselt laetud aeroioone. Sel viisil suudab seade mõõta aerosooliosakesi, mille suurus jääb 0.8 nm kuni 40 nm vahemikku. See on määratud liikuvusanalüsaatori parameetritega. Osakeste režiimis esmalt eeltöödeldakse aerosooli. Töötlemise käigus laetakse aerosool unipolaarse koroonalaaduriga, mille laadimiseefektiivsus sõltuvalt osakese suuruselt on hästi

kirjeldatud. Selles režiimis on võimalik mõõta osakesi suurusvahemikus ~2 kuni 40 nm. NAIS-i väljundiks on aerosooliosakeste suurusjaotus. (Mirme, 2011) Käesoleva töö peamine eesmärk ongi uurida, kas röntgenallikaga osakeste laadimisel on võimalik mõõta osakesi, mille diameeter on vähem kui 2 nm.

#### 4.2 Neutraalsete osakeste laadimine NAIS-is

Osakeste režiimis kasutab NAIS aerosooli laadimiseks koroonalahenduse tulemusena tekkivaid ioone. Mõlema analüsaatori ees on eraldi laadur, mis tekitab analüsaatori sisendisse unipolaarse atmosfääri. Laaduri teljel asuva koroonataviku tipust eralduvad ioonid liiguvad elektrivälja tõttu ruumi välisseintele ja tänu termilisele difusioonile kinnituvad aerosooliosakeste külge. (Mirme, 2011)



Joonis 2 – NAIS-i laaduri skeem (Mirme, 2011).

Koroonalaaduri puuduseks on selles tekkiv elektriväli, mis põhjustab väiksemate aerosooliosakeste väljasadenemist enne analüsaatorisse jõudmist. Koroonataviku poolt tekitatud elektriväli peab olema võimalikult nõrk, et vähendada osakeste kadusid kuid piisavalt tugev, et tekitada koroonalahendus. (Mirme, 2011) Koroonalahendus on oma loomult ebastabiilne, mistõttu on ka laadurioonide foon ebastabiilne (Mirme, 2005).

## 5 Bipolaarne laadimine

Aerosooli bipolaarse laadimise puhul läbib aerosooli proov bipolaarse atmosfääri, kus aerosooliosakesed omandavad positiivseid või negatiivseid laenguid vastavalt mingile tõenäosusjaotusele. Osakesed diameetriga kuni 20 nm omandavad maksimaalselt kuni ühe elementaarlaengu. Osakesed kuni 70 nm omandavad maksimaalselt kuni kaks elementaarlaengut (Wiedensohler, 1988). Uin (2011) väitel on osakestel suurusega kuni 40 nm kahekordne laeng olematu.

Bipolaarse atmosfääri saab tekitada kasutades radioaktiivseid materjale (näiteks Lee *et al.*, 2005; Adachi *et al.*, 1989; Kousaka *et al.*, 1983; Hoppel & Frick, 1988; Maißer *et al.*, 2015; Hussin *et al.*, 1983), kasutades röntgenallikaid (näiteks Yun *et al.*, 2009; Yoon, Bong & Kim 2015, Kim *et al.*, 2010; Nicosia, Belosi & Vazquez, 2014) või vahelduvvoolu koroonalahendust (näiteks Kallinger & Szymanski, 2015).

Olles läbinud bipolaarse atmosfääri, jääb osakestele peale kindel laengujaotus, mida elektriliste meetodite abil mõõdetakse. Teades laengujaotust on võimalik laetud osakeste mõõtmisest tuletada terve aerosooli kontsentratsioon. Üldtunnustatud bipolaarne laadimisteooria osakestele alla 40 nm (NAIS-i ülemine piir) on välja pakutud N. A. Fuchsi poolt 1963. aastal (Reischl *et al.*, 1996).

### 5.1 Röntgenallikaga laadimine

Röntgenallikaga laadimisel kasutatakse röntgenkiiri, et lüüa aerosooliosakestest välja elektrone. Osakesele jääb niimoodi positiivne laeng ja väljalöödud elektronid või nende liitumisel gaasi molekuliga tekkivad negatiivsed ioonid satuvad osakestele ja laevad aerosooliosakese negatiivselt. Niimoodi tekib bipolaarne atmosfäär aerosooli laadimiseks (Tamm, 2008).

Tekkinud positiivsetel ja negatiivsetel laadurioonidel on ka erinevad liikuvused ja füüsikalised parameetrid (Mohnen, 1977 ref Hussin *et al.*, 1983). Sellepärast tuleb teooria välja arvutada nii positiivsete kui ka negatiivsete osakeste jaoks.

Võrreldes NAIS-is kasutatava koroonalaaduriga on röntgenallikal eelis selles osas, et röntgenallikal puudub elektriväli, mis põhjustab osakeste kadusid.

## 5.2 N. A. Fuchsi teooria

Fuchsi teooria aluseks on nn. piirav sfäär (ingl. k. *limiting sphere*), mis eristab ionide liikuvuse käsitlust osakese läheduses ja eemal. Piirava sfääri raadiuseks on  $\delta$ :

$$\delta = a + \lambda'$$

Võrrand 2 – piirava sfääri raadius.  $a$  on osakese raadius ja  $\lambda'$  on keskmine kaugus iooni viimase pörke asukohast kuni osakese pinnani oletades, etioon rohkem pörked ei tee (Fuchs, 1963).

Piiratud sfääri raadiust saab arvutada valemiga:

$$\delta = \frac{a^3}{\lambda^2} \left[ \frac{\left(1 + \frac{\lambda}{a}\right)^5}{5} - \frac{\left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{\lambda}{a}\right)^3}{3} + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right)^{5/2} \right]$$

Võrrand 3 – piiratud sfääri raadiuse arvutamise valem.  $\lambda$  on gaasilise iooni vaba tee pikkus (Fuchs, 1963).

Väljaspool antud raadiust toimub iooni difusioon vastavalt tavalistele difusiooni võrranditele. Seespool toimuvat kirjeldatakse gaasi kineetiliste võrranditega. Ioonide vood väljas- ja seespool piiravat sfääri võrdsustatakse ja selle kaudu arvutatakse ionide voog osakesele valemiga:

$$I = \frac{4\pi a D n_0}{\frac{4Da}{\alpha \bar{c} \delta^2} \exp\left(\frac{\varphi(\delta)}{kT}\right) + \int_0^{a/\delta} \exp\left(\frac{\varphi(a/x)}{kT}\right) dx}$$

Võrrand 4 – ionide voo arvutamise valem.  $D$  on difusiooni koefitsient,  $a$  on iooni-osakese pörke tõenäosus,  $\bar{c}$  on ionide keskmine soojusliikumise kiirus,  $T$  on temperatuur,  $k$  on Boltzmanni konstant ja  $\varphi$  on iooni potentsiaalne energia (Fuchs, 1963).

Iooni potentsiaalset energiat arvutatakse valemiga:

$$\varphi(\rho) = \frac{i\varepsilon^2}{\rho} - K \frac{\varepsilon^2 a^3}{2\rho^2(\rho^2 - a^2)}$$

Võrrand 5 – iooni potentsiaalse energia arvutamise valem.  $\varepsilon$  on elementaarlaeng ja  $i$  on elementaarlaengute arv osakesel (Fuchs, 1963).  $K$  kirjeldab osakese dielektrilisi omadusi.  $K = 1$  kui osake on täielikult juhtiv (Reischl *et al.*, 1996).

Iooni potentsiaalse energia valemi esimese liige kirjeldab osakese ja iooni vahelist elektrostaatilist vastastikmõju, kus  $i\varepsilon$  kirjeldab osakesel oleva laengu suurust. Olenevalt ioonist ja osakese laengust on  $i$  positiivne kui iooni ja osakese laeng on sama polaarsusega ning negatiivne kui piiratud sfääri sisenenud ioon on teise märgiga kui osake. (Fuchs, 1963) Teine pool kirjeldab peegellaengust tingitud jõudusid (Reischl *et al.*, 1996).

Selleks, et arvutada pörke tõenäosust  $\alpha$  on kaks juhtu. Elektrostaatiliste jõudude puudumisel on  $\alpha$  osakese ja piiratud sfääri raadiuse jagatise ruut. Elektrostaatiliste jõudude olemasolul on  $\alpha$  väärtus suurem tõmbejõudude korral ja väiksem tõukejõudude korral. Pörke tõenäosuse arvutamise eeskirja pakkus välja Natanson 1960. aastal. Natansoni teooria kohaselt tuleb esmalt välja arvutada minimaalne kaugus  $\rho_m$  osakese keskpunkti ja iooni trajektoori vahel ja selle abiga arvutada pörke tõenäosuse parameeter  $b$ :

$$b^2(\rho_m) = \rho_m^2 \left\{ 1 + \frac{2}{3kT} [\varphi(\delta) - \varphi(\rho_m)] \right\}$$

Võrrand 6 – pörke tõenäosuse parameetri  $b$  arvutamise valem (Natanson, 1960 ref Fuchs, 1963).

Natansoni valemiga arvutatakse välja minimaalne pörke tõenäosuse parameeter  $b_m$  kasutades üldiselt numbrilisi meetodeid (Reischl *et al.*, 1996). Arvutamisel muudetakse väärtust  $\rho_m$ . Kui  $b_m$  on teada saab välja arvutada pörke tõenäosuse koefitsiendi:

$$\alpha = \left( \frac{b_m}{\delta} \right)^2$$

Võrrand 7 – pörke tõenäosuse arvutamise valem kui arvestada ka elektrostaatilisi jõude (Fuchs, 1963).

Edasi on arvutatakse välja kombinatsiooni koefitsiendid:

$$\eta_{ij} = \frac{I_{ij}}{n_0}$$

Võrrand 8 – Iooni-osakese kombinatsiooni koefitsientide arvutamise valem.  $I$  tähistab ioonide voogu, mis jõuab osakesele ja  $n_0$  on ioonide kontsentratsioon.  $i$  tähistab elementaarlaengute arvu osakesel enne kombineerumist ja  $j$  pärast.  $j$  väärtus saab olla  $i \pm 1$  (Reischl *et al.*, 1996).

### 5.3 Laadimistõenäosuse arvutamine

Tõenäosuse arvutamise jaoks on vaja esmalt teada, kui suur osa osakekestest on laetud ja kuidas see muutub ajas. Seda kirjeldab sünni-ja-surma protsessiga võrrand 9:

$$\frac{dN_p^\pm}{dt} = n^\pm \beta_{2,p-1}^\pm N_{p-1}^\pm + n^\mp \beta_{1,p+1}^\mp N_{p+1}^\pm - n^\pm \beta_{2,p}^\pm N_p^\pm - n^\mp \beta_{1,p}^\mp N_p^\pm$$

Võrrand 9 - Laengu soetamise protsessi valem (Israel, 1957; Bricard & Pradel, 1966 ref Hussin *et al.*, 1983).

Antud võrrand kirjeldab, kuidas muutub kindla suurusega osakese numbriline kontsentratsioon  $N_p^\pm$ .  $p$  tähistab elementaarlaengut mida osake kannab.  $\beta_{2,p}^\pm$  tähistab kombinatsiooni koefitsiente, mis eelmises peatükis olid tähistatud  $\eta$ -ga. Kordaja 2 tähistas, et laengud on samamärgilised ja 1 tähistas, et laengud on erimärgilised (Hussin *et al.*, 1983). Võrrandi esimene liige kirjeldab ühe võrra madalama laenguga osakest, mis saab ühe laengu juurde. Teine liige kirjeldab kuidas ühe võrra kõrgema laenguga osake rekombineerub vastasmärgilise laenguga ja seetõttu kaotab ühe laenguastme. Kolmas ja neljas liige kirjeldavad kuidas uuritava laenguga osake esimesel juhul saab ühe laengu juurde ja teisel juhul rekombineerub vastasmärgilise laenguga ja kaotab ühe laenguastme.

Eelneva võrrandiga on võimalik saada lahendus, kui eeldada, et vastasmärgilisi laetud osakesi on võrdselt (Keefe *et al.*, 1959 ref Hussin *et al.*, 1983; Fuchs, 1963) aga eksperimentaalsed tulemused on näidanud, et positiivselt ja negatiivselt laetud osakeste kontsentratsioon ei ole võrdne (Hussin *et al.*, 1983) ja selle tarvis leiti võrrandile 9 üldisem lahendus eeldades, et osake saab hoida maksimaalselt  $m$  laengut ( $N_{p>m}^\pm = 0$ ):

$$\frac{N_p^\pm}{N_0} = \prod_{j=1}^p A_j^\pm = \frac{n^\pm}{n^\mp} \frac{\beta_{2,j-1}^\pm}{\beta_{1,j}^\mp + \frac{n^\pm}{n^\mp} \beta_{2,j}^\pm - \beta_{1,j+1}^\mp N_{j+1}^\pm / N_j^\pm}$$

Võrrand 10 –  $p$  laengut omavate osakeste arvutamise valem neutraalsete osakeste suhtes (Hussin *et al.*, 1983).

Kui sisse panna ka kogu osakeste kontsentratsiooni valem,

$$Z = N_0 + \sum_{p=1}^{\infty} (N_p^+ + N_p^-)$$

Võrrand 11 – kogu osakeste arvutamise valem (Hussin *et al.*, 1983).

siis on võimalik välja arvutada kindla suurusega osakese teoreetiline laadimise tõenäosus:

$$\frac{N_p^\pm}{Z} = \frac{\prod_{j=1}^p A_j^\pm}{1 + \sum_{p=1}^{\infty} \left\{ \prod_{j=1}^p A_j^+ + \prod_{j=1}^p A_j^- \right\}}$$

Võrrand 12 – valem arvutamaks kui suur on tõenäosus, et kindla suurusega osake on laetud laenguga  $p$  (Hussin *et al.*, 1983).

Ülemise võrrandi puhul on võimalik arvutada ka neutraalsete osakeste osakaalu kui võrdsustada lugeja 1-ga (Reischl *et al.*, 1996).

#### 5.4 Aerosooli kirjeldavad muutujad

Et oleks võimalik arvutada välja laadumistõenäosust on vaja eelnevalt veel arvutada erinevaid ioone kirjeldavaid muutujaid:

$$D^\pm = \frac{kTz^\pm}{e}$$

Võrrand 13 – iooni difusiooni koefitsient Einsteini seosest, kus  $k$  on Boltzmanni konstant,  $T$  absoluutne temperatuur,  $z$  iooni liikuvus ja  $e$  elementaarlaeng (Einstein, 1905 ref Reischl *et al.*, 1996).

$$\bar{c}^\pm = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^\pm}}$$

Võrrand 14 – ionide keskmise sojusliikumise kiiruse arvutamise valem.  $m$  tähistab iooni massi (Kennard, 1938 ref Reischl *et al.*, 1996).

$$\lambda^\pm = \frac{32 D^\pm}{3\pi \bar{c}^\pm} \left( \frac{M}{M + m^\pm} \right)$$

Võrrand 15 – ionide vaba tee pikkuse arvutamise valem (Huang & Seinfeld, 1988 ref Reischl *et al.*, 1996).

Lisaks võrrandile 15 arvutatakse ionide vaba tee pikkust ka järgneva valemiga:

$$\lambda^\pm = \frac{16\sqrt{2} D^\pm}{3\pi \bar{c}^\pm} \left( \frac{M}{M + m^\pm} \right)^{1/2}$$

Võrrand 16 – ionide vaba tee pikkuse arvutamise valem (Fuchs & Sutugin, 1971 ref Reischl *et al.*, 1996).

Reischli kohaselt peaks kasutama viimast valemit, sest seda kasutas Fuchs 1963. aasta artiklis ja paljud autorid on kasutanud just seda, et esitada oma eksperimentide tulemusi olles nii kooskõlas Fuchsi algse teooriaga (Reischl *et al.*, 1996).

## 5.5 Fuchsi teooria puudused

Fuchsi 1963. artiklis esitatud teoorias tehakse erinevaid eeldusi, mis uuemate teadmiste kohaselt ei pea enam paika (Hoppel & Frick, 1986).

Võrrandi 7 abil arvutatakse pörke tõenäosust. Fuchs näitas oma artiklis ka arvutatud  $\alpha$  väärtusi kui osake ja ioon tõukuvad (on samamärgilised). Tõmbuvate osakeste korral eeldas Fuchs, et pörke tõenäosus on alati üks, mis ei saa olla võimalik, kui eksisteerivad peegellaengutest tulevad jõud. (Hoppel & Frick, 1986)

Hoppel ja Frick lisavad veel, et mõned autorid on leidnud, et Fuchsi poolt võetud koefitsiendid on ebareaalsete väärtustega. Nendeks on iooni difusiooni koefitsient, mass ja vabatee pikkus (Hoppel & Frick, 1986).

Fuchsi töös kirjeldatud teooria kohaselt on negatiivsete ja positiivsete ionide parameetrid samad, mille tõttu tuleb teoreetiline laadimistõenäosus samasugune mõlema polaarsuse jaoks kuid see ei pea paika ja parameetrid tuleb arvutada eraldi. (Hoppel & Frick, 1986; Adachi, Kousaka & Okuyama, 1985; Lee *et al.*, 2004)

Fuchsi teooria koos täiustustega on välja toodud Reischli 1996. aasta töös. Seda laadimistõenäosuse arvutamise teooriat on kasutatud ka antud töös.

## 6 Eksperiment

### 6.1 Röntgenneutralisaatori lisamine NAIS-ile

Antud töö tarvis soetati Newton Scientific poolt toodetud röntgenneutralisaatori M47. M47 on 10 W muudetava võimsusega ja välise elektroonikaga juhitud röntgenallikas. Pehme röntgenkiirte tekitamiseks kasutatakse kõrget pinget ja sihtmärki (ingl. k. *target*), mis olenevalt seadme spetsiifilisest materjalidest tekitab erineva spektriga iseloomulikke röntgenkiiri. Selle töö jaoks sai valitud sihtmärgi materjaliks volfram, mille karakteristik L-joon asub 8.4 keV peal (Newton Scientific, 2017; Shefer 2016). Eelnevalt tehtud uurimustööd röntgenallikatega on just kasutanud pehmeid röntgenkiiri, mille energia on <9.5 keV (Han *et al.*, 2003a; Lee *et al.*, 2005; Nicosia, Belosi & Vazquez 2014, Han *et al.*, 2003b; Yun *et al.*, 2009; Yoon, Bong & Kim 2015; Kallinger & Szymanski, 2015).

### 6.2 Röntgenallika kasutamine

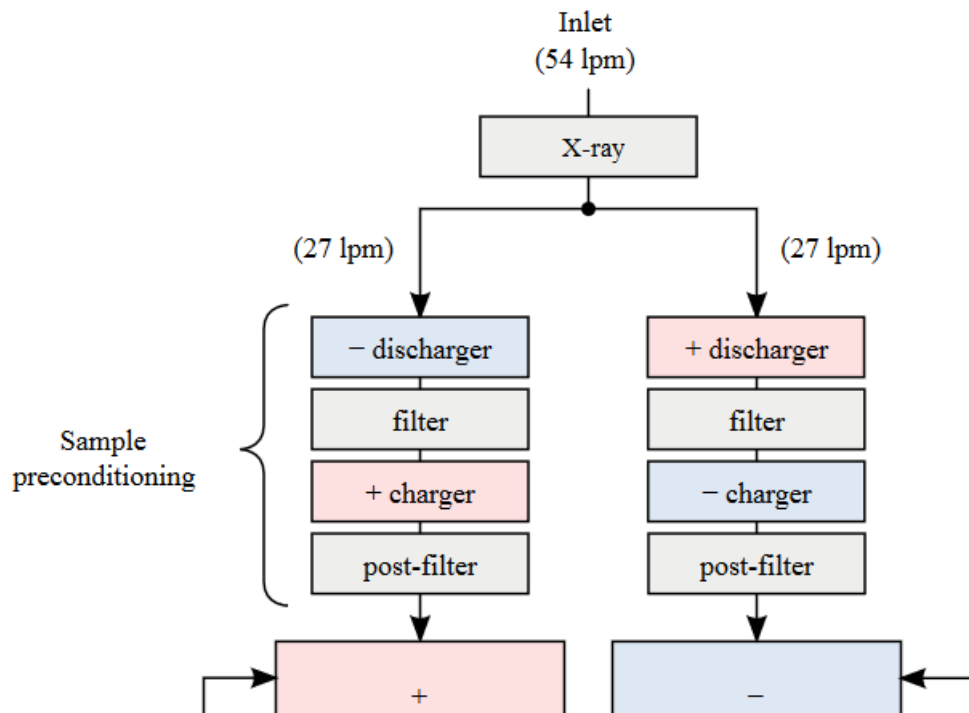
Antud röntgenallika eelis seisneb selles, et ta on juhitud. Vastavalt vajadusele saab röntgenallikat sisse/välja lülitada. Kui röntgenallikaga mõõtmist ei toimu on ta välja lülitatud. Selline lahendus on mugav ja ohutu, sest ei tekita radiatsiooni, kui mõõtmist parasjagu ei toimu. Lisaks on võimalik kahe juhtimispinge abil kontrollida röntgenallikas kasutatavat pinget ja voolu, mis mõjutavad väljuvat spektrit ja selle intensiivsust.

Röntgenallikas ühendati NAIS-i kontrolleriiga, mis juhtis kogu tema tööd. Juhtimispinge vahemik 0 – 4 V vastab röntgenneutralisaatori pingele vahemikule 0 – 50 kV ja voolu vahemikule 0 – 200  $\mu$ A.

Ohutuse mõttes lisati ka 2 LED indikaatorit. Üks LED põleb kui neutralisaator on olemas teitepinge ja teine kui neutralisaator on juhtimispingega realselt sisse lülitatud. Kui mõlemad LED-id põlevad siis neutralisaator töötab.

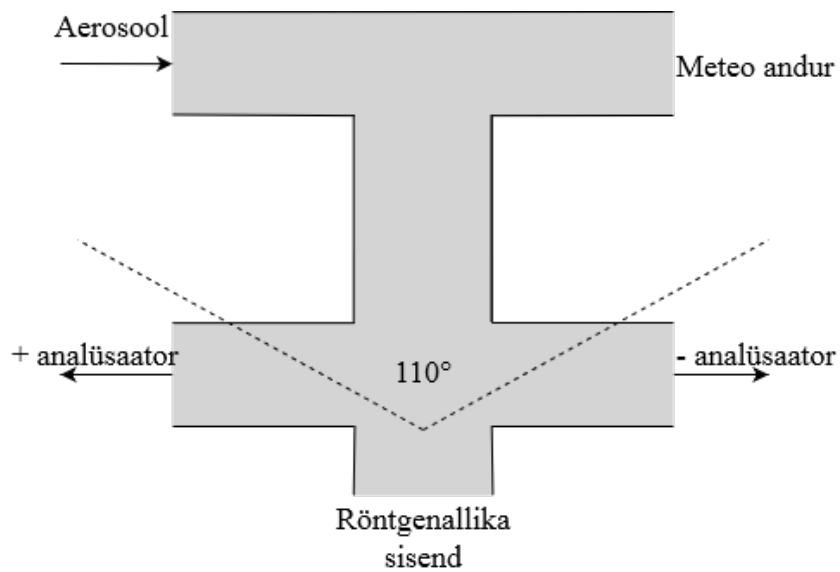
### 6.3 Röntgenallika paigutus NAIS-i sisendis

Röntgenallikas paigutati NAIS-i sisendtraktile enne laadureid.



Joonis 3 – Röntgenallika paigutus NAIS-i sisendtraktis.

Neutralisaatori asetust NAIS-i sisendis on näidatud joonisel 4.

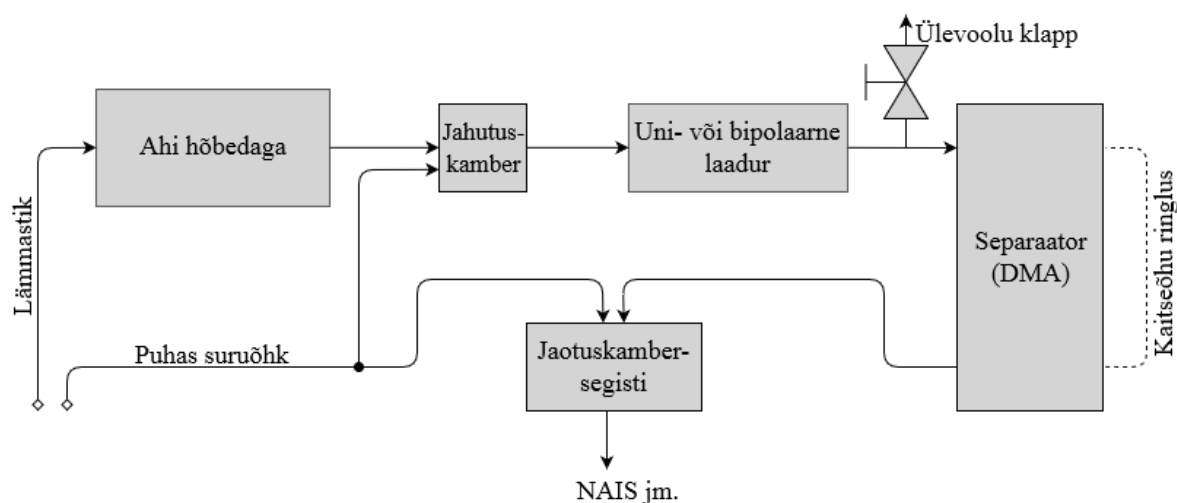


Joonis 4 – Röntgenallika paiknemise skeem NAIS-i sisendis.

Sisendist tulnud aerosool satub röntgenallika poolt tekitatud bipolaarsesse atmosfääri. Röntgenallikast väljuvad röntgenkiired  $110^\circ$  nurgaga koonuses (Newton Scientific, 2017). Laia nurga tõttu on suurem osa sisendist ioniseeritud, mis tagab piisava aja statsionaarse laengujaotuse tekkeks.

#### 6.4 Kalibratsiooniaerosooli genereerimise süsteem

Töö jaoks tehti eksperimentaalseid katseid Tartu Ülikooli Keskkonnafüüsika laboris, aerosoolifüüsika töögrupi juures. Katse ülesehituse skeem:



Joonis 5 – Aerosoolifüüsika töögrupi laboris tehtud eksperimendi ülesehitus (modifitseeritud Uin, 2011).

Eksperimendi jaoks soojendatakse ahi, milles paikneb hõbe,  $1200^\circ\text{C}$ -ni. Sellel temperatuuril on korundlaevakeses paiknev hõbe vedelas olekus ja aurustub. Tekkinud hõbeda-aur kantakse kandegaasiga, milleks on lämmastik, jahutuskambrisse, kus toimub kaks protsessi: auru jahtumisel tekivad homogeenne nukleatsiooni protsessis nanomeetri suurusjärgus osakesed (nn. algidud), mis nüüd hõbeda auru kondenseerumise protsessis kasvavad suuremateks osakesteks (Tamm, 2008). Jahutuskambrisse suunatud külm (toatemperatuuriga) suruõhk ongi vajalik ahjust väljunud hõbeda-auru ja lämmastiku segu jahutamiseks ja seega eelnimetatud protsesside esilekutsumiseks. Jahutuskambrist väljub juba osakeste kindla, mitte eriti kitsa suurusjaotusega aerosool. Edasi laetakse osakesed uni- või bipolaarse laaduriga ning suunatakse edasi separaatorisse (diferentsiaalsesse liikuvusanalüsaatorisse, DMA ingl. k. *differential mobility analyzer*), mille põhiosaks on silinderkondensaator. Aerosool siseneb õhukese kihina väliselektroodi juures ja voolab koos osakestest puhastatud laiema õhukihiga (nn. kaitseõhk) kondensaatori telje sihis.

DMA-s eraldatakse valitud kitsale elektrilise liikuvuse vahemikule vastavad osakesed. Need liiguvad edasi jaotuskambrisse-segistisse ja sealt edasi erinevatesse mõõteseadmetesse.

Separatooris kaitseõhu ja prooviõhu kiiruste suhe määrab eraldatava liikuvusvahemiku laiuse. Reeglina kasutatakse aerosooli ja puhta õhu ruumkiiruste suhet 1/10. Kui see suhe on palju suurem, siis võib väljundaerosooli osakeste liikuvusvahemik (liikuvusespekter) olla väga lai. Aerosooli ja puhta õhu voolukiirused peavad olema küllalt väikesed, et oleks välditud turbulentsi teke. Turbulentse õhuvoolu korral on väljundaerosooli osakeste liikuvusjaotus laiem ja arvutuslikult raskesti hinnatav (Uin, 2011).

Aerosooli genereerimisel saab kontrollida tekkivate osakeste jaotust ja tekkivate osakeste kontsentratsiooni kahel viisil. Esiteks on võimalik muuta lämmastiku pealevoolu (50 – 200 l/h). Teiseks on võimalik muuta jahutuskambrisse suunatud puhta õhu voolukiirust (400 – 3000 l/h), mis on suunatud jahutuskambrisse. Lämmastiku voolu suurendamisel on rohkem hõbeda auru, mille tulemusena saavad osakesed suuremaks kasvada. Suruõhu suurendamisel jahtub hõbeda aur kiiremini ära ja osakesed ei kasva niivõrd suureks. Samal ajal suureneb ka väiksemate osakeste kontsentratsioon.

Laaduri ja separaatori vahel on ka veel ülevoolu klapp, millega kontrollitakse separaatorisse mineva aerosooli hulka. Ideaalsel juhul on separaatorisse mineva aerosooli ruumkiirus 600 l/h, millega saavutatakse DMA-s lahutusvõime 1/10-le (turbulentsi vältimiseks ei tohi kaitseõhu ruumkiirus ületada 6000 l/h) (Uin, 2011).

Lisaks NAIS-ile on jaotuskambri taha ühendatud ka elektromeeter, mille eesmärk on mõõta separaatorist tulevate laetud osakeste kogukontsentratsiooni ja CPC.

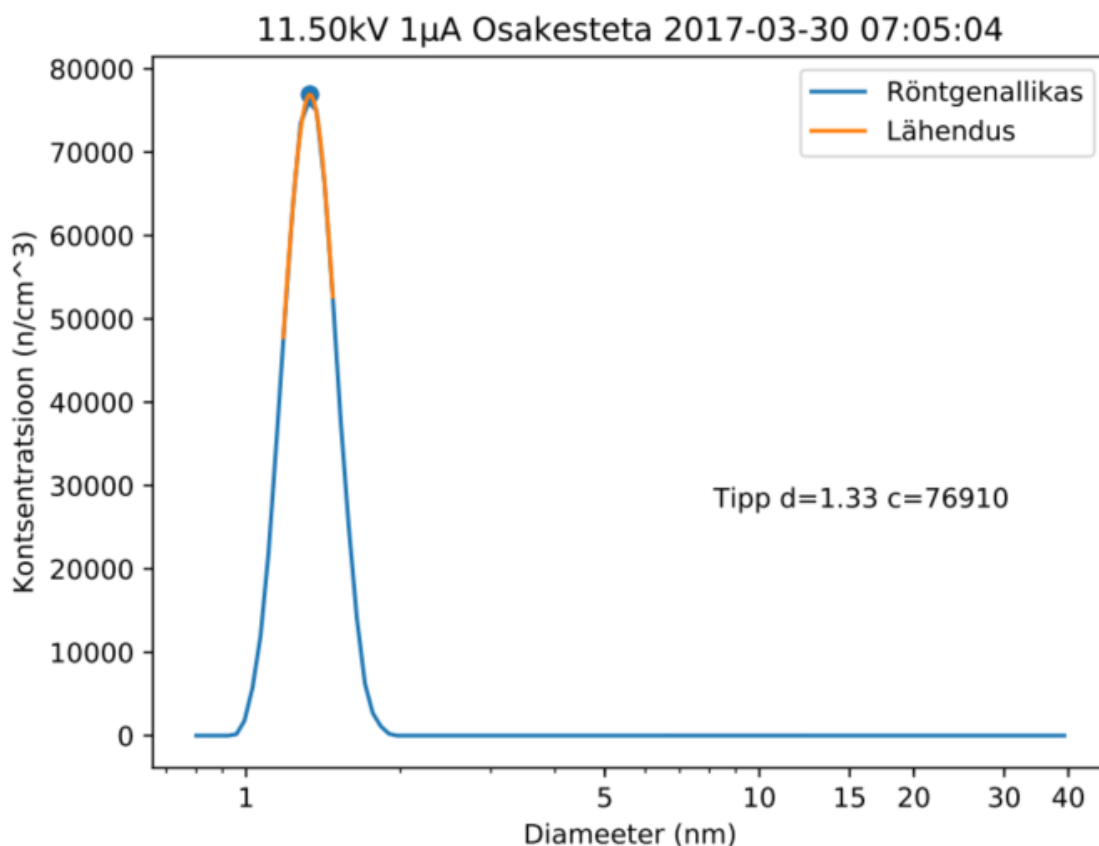
## **6.5 Eesmärgid**

Magistritöö esimene eesmärk on hinnata röntgenneutralisaatori kasutamise otstarbekust NAIS spektromeetri puhul. Selleks on tarvis leida neutralisaatori laadimiseefektiivsuse sõltuvus osakese suuruselt, võtta leitud laadimiseefektiivsus arvesse seadme aparaadimaatriksis ja hinnata mõõtmistulemuste kooskõla NAIS-i unipolaarsel laadimisel saadud tulemustega ning muude seadmetega.

## 6.6 Laadurioonide suuruse määramine

Esimenesena tuli leida laadurioonide suurus, mida kasutada bipolaarse laadimistöenäosuse arvutamisel. Kasutades Millikani valemit leida osakese liikuvus. Selle liikuvusega arvutatakse iooni difusiooni koefitsient kasutades võrrandit 13. Laadurioonide suurus on erinev puhta õhu ja aerosoole sisaldava õhu puhul (Reischl *et al.*, 1996). Seepärast tuli uurida laadurioonide suurust ka koos aerosooliga.

Esimene eksperiment sai läbi viidud puhta õhuga, kus NAIS-i sisendisse oli ette pandud aerosoolifüüsika töögrupi poolt tehtud söefilter. Katse jooksul muudeti röntgenallika juhtimise parameetreid, et uurida, kas voolu või pinge muutmine muudab laadurioonide suurust. Katsest selgus, et laadurioonide suurus ei sõltu parameetritest, mis röntgenallikale on ette antud, vaid need parameetrid muudavad väliselt ainult laadurioonide kontsentratsiooni.



Joonis 6 – Positiivsete laadurioonide suuruse määramiseks tehtud katse tulemus.

Jooniselt 6 on näha ühe konfiguratsiooniga mõõtmise tulemus. Saadud tipu punktid lähendati polünoomiga ja laaduriooni suuruseks võeti polünoomi maksimum. Niimoodi saadud tulemused annavad negatiivse laaduriooni suuruseks 1.02(2) nm ja positiivse

laaduriooni suuruseks 1.34(2) nm. Nendele suurustele vastavad liikuvused, arvatud Millikani valemist, on 1.96(9)  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ja 1.13(2)  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

N-ö filtreerimata õhuga tekkivaid laadurioone eraldi eksperimendis ei uuritud vaid kasutati andmeid, mis tehti laadimisteooria uurimise tarbeks. Selle töötlemise käigus tuleb tähele panna, et röntgenneutralisaatori suudab toota alates teatud võimsusest piisavalt palju ioone, et küllastada ära NAIS-i elektromeetrid. Uurimiseks valiti ainult kirjed, kus kõik elektromeetrid on töökorras ja mitte nullimisrežiimil.

Üle kontrollitud andmete abil saadi uuteks suurusteks negatiivsele laadurioonile 1.16(2) nm ja 1.29(3) nm positiivsele laadurioonile. Nendele vastavad liikuvused on 1.51(6)  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ja 1.21(5)  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

## 6.7 Laadimisteooria uurimine

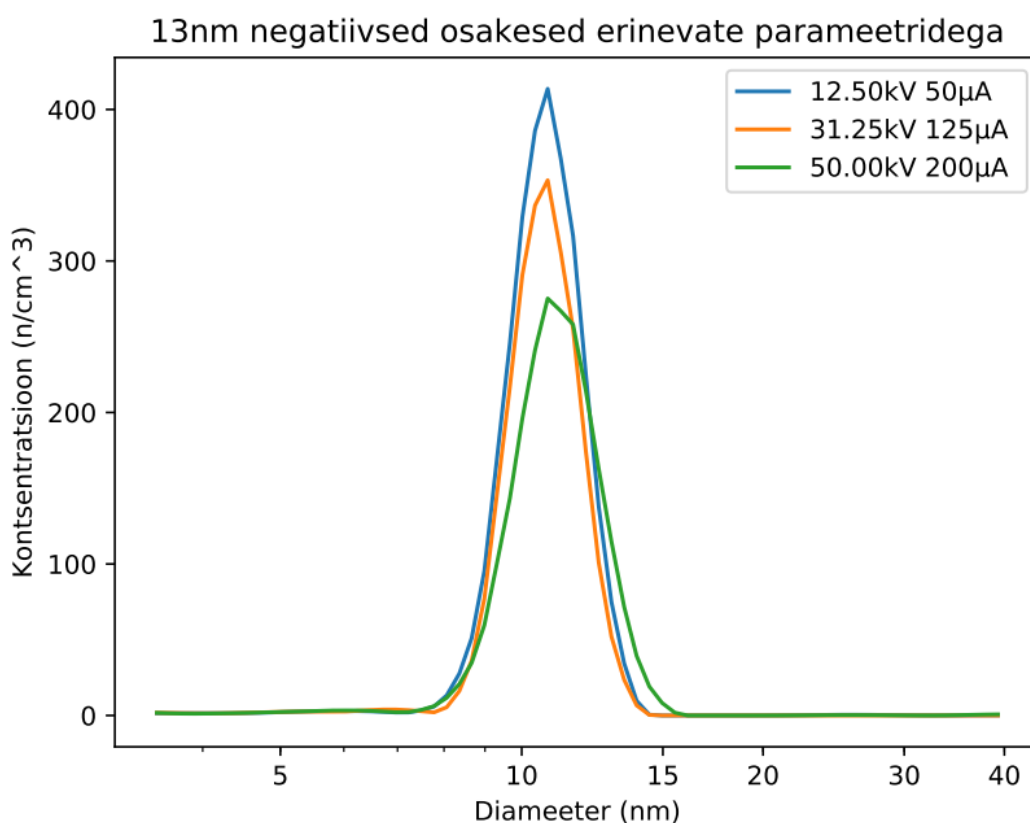
Teades laadurioonide suurust on võimalik kontrollida bipolaarse laadimisteooria paikapidavust NAIS-is. Laadimisteooria vajab eraldi muutujatena laadurioonide liikuvust, suurust ja kontsentratsioonide suhet. Liikuvuse sai eelnevalt välja arvatud ja järele jääb suurus ja kontsentratsioonide suhe. Mohnen (1977, ref Reischl *et al.*, 1996) ütleb, et iooni massil ja liikuvusel ei ole ühest suhet, mille tõttu tuleb need kas empiiriliselt leida või kasutada eelnevalt leitud väärtusi. Antud töö tarbeks kasutati Reischl *et al.* (1996) poolt leitud väärtusi  $m_+ = 292$  amu ja  $m_- = 140$  amu, mis klappisid tulemustega kõige paremini.

Laadurioonide kontsentratsioonide suhet leida on kõige keerulisem, sest laadurioonide olemuse tõttu on nende kaod on suured. Lisaks on röntgenallika piisava võimsuse korral laadurioonide kontsentratsioon liiga kõrge, et seda oleks võimalik spektromeeteri endaga korrektselt mõõta. Elektromeeter küllastub suure kontsentratsiooni tõttu. Sarnaselt laadurioonide suurusega ei saanud mõõta nende kontsentratsiooni, sest saadud tulemuse standardhälve oli väga suur. Varasemates töödes on kasutatud laadurioonide kontsentratsioonide suhet 1 (Wiedensohler, 1988; Hussin *et al.*, 1983), kuid tulemuste töötlemisel andis paremaid tulemusi, kui negatiivset ionide kontsentratsioon positiivsete võrreldes on 0.9. Nõnda arvatud tulemused olid sümmeetrilisemad üle kogu mõõdetud suuruste vahemiku.

Enne teooria sisestamist aparaadimaatriksisse uuriti, kuidas mõjutavad kontsentratsiooni röntgenallikas kasutatud parameetrid. Aparaadimaatriks kirjeldab NAIS-i mõõtesignaale rea erinevate nn. elementaarspekrite puhul, mis katavad ühtlaselt terve seadme

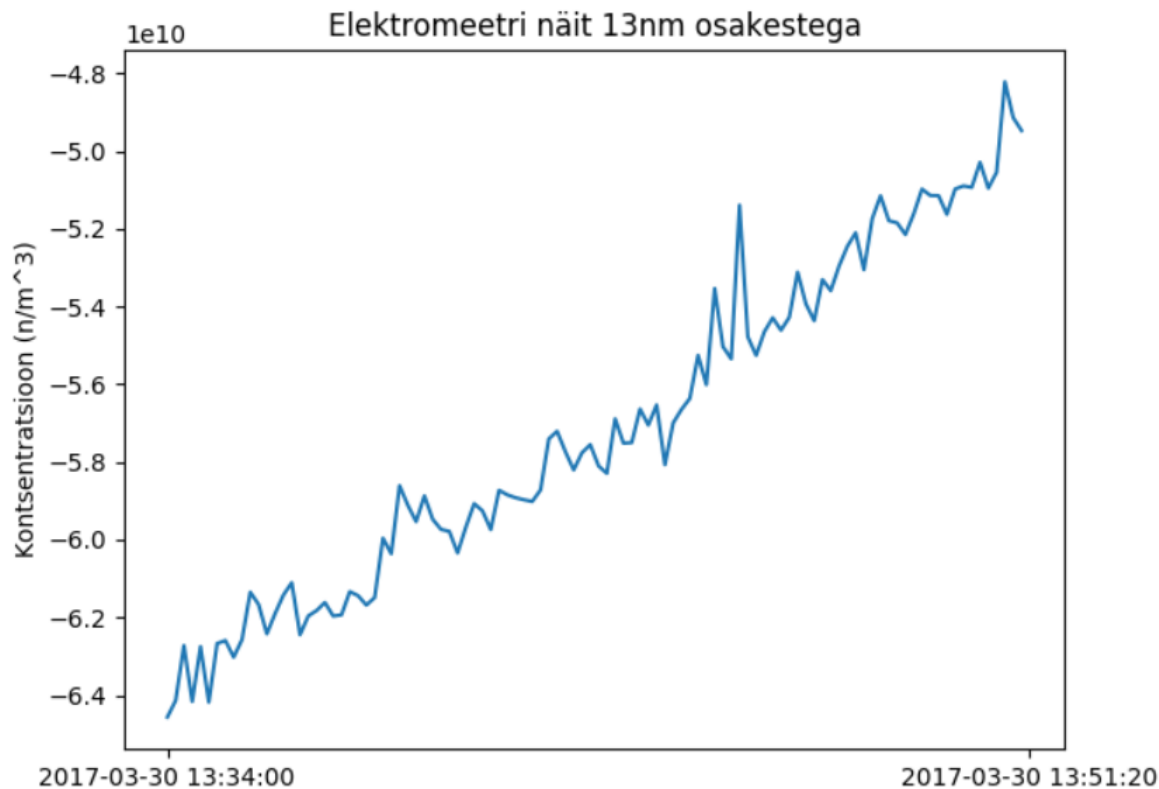
mõõtevahemiku. Selle põhjal leitakse reaalse mõõtmise käigus osakeste suurusjaotus, mis kõige paremini mõõdetud signaalivektorile vastab. Aparaadimaatriks tuletatakse seadme matemaatilise mudeli põhjal, mis arvestab analüsaatori geometriat, õhuvoolukiirusi, elektrivälju, osakeste kadusid, laadimistöenäosusi ja muid parameetreid, mis mõõtmistulemusi mõjutavad (Mirme, 2011).

Et uurida röntgenallika erinevate parameetrite mõju kontsentratsioonile mõõdeti erineva suurusega osakesi alates 5 nm kuni 35 nm-ni. Varasemalt katsetatud röntgenallikatel, millel on võimalik parameetreid muuta, on leitud, et mida suurema võimsusega röntgenallikas töötab, seda rohkem osakesi laetakse (Han *et al.*, 2003a; Yun *et al.*, 2009). NAIS-i puhul osutusid tulemused esialgu vastupidisteks, kui uuriti osakesi vahemikus 5 – 19 nm.



Joonis 7 – Röntgenallikaga mõõdetud osakeste kontsentratsiooni muutus.

Nagu jooniselt näha siis näiliselt toimub röntgenallika võimsuse kasvul osakeste kontsentratsiooni vähenemine. Uurides elektromeetri mõõtetulemusi tuli välja, et viga oli ilmselt süsteemis, sest terve antud katse käigus osakeste kontsentratsioon langeb. Sama tulemust on näha ka osakeste režiimis.



Joonis 8 – Elektromeetri näidust võetud kontsentratsioon. Negatiivne kontsentratsioon on tingitud sellest, et uuriti negatiivseid osakesi.

Hiljem tehti katseid ka osakestega vahemikus 20 – 35 nm. Nende katsete ajal osakeste languse trendi ei olnud.

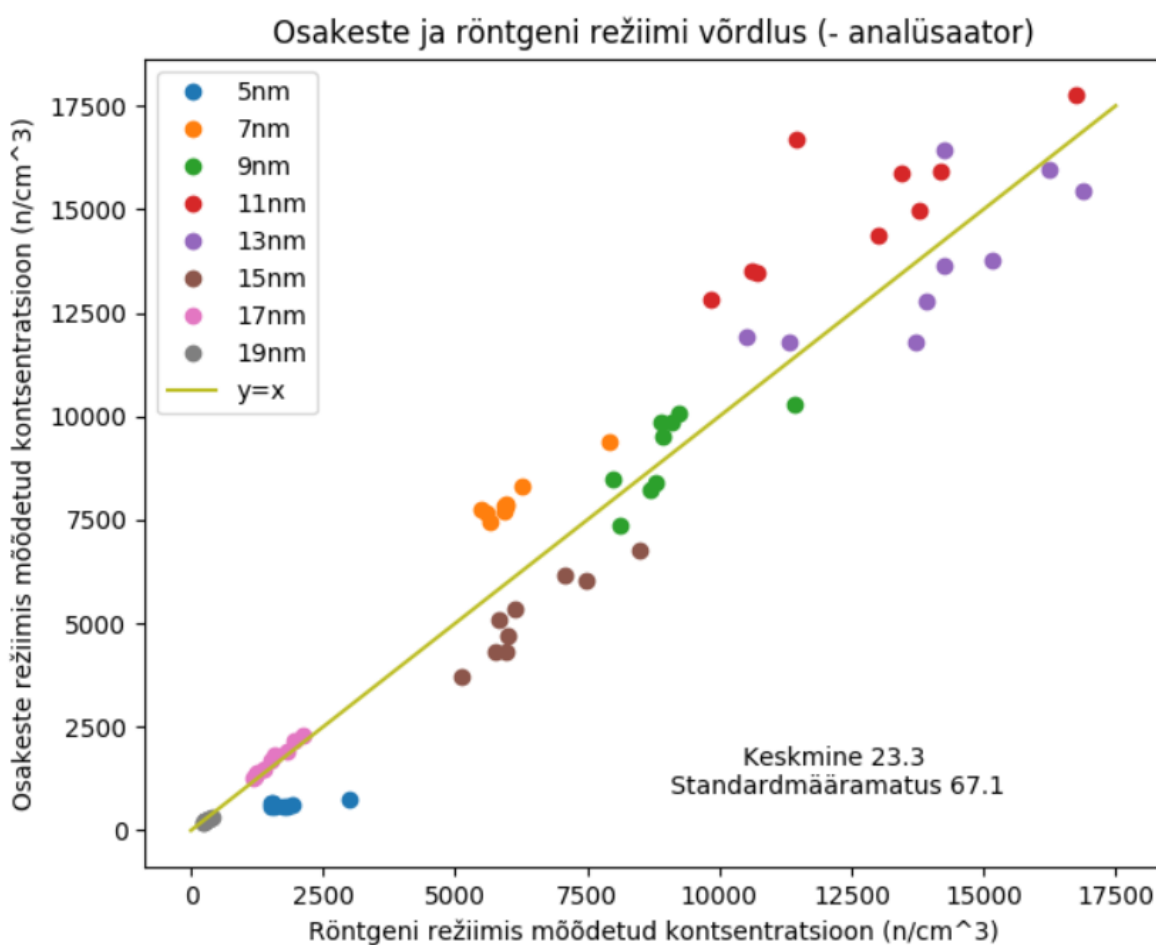
Teoreetiliselt leitud bipolaarse laadimistõenäosuse põhjal arvutati NAIS röntgenlaaduri režiimi jaoks uus aparaadimaatriks. Selle abil arvutab NAIS mõõtetarkvara osakeste suurusjaotuse sarnaselt tavapärasele unipolaarse laadimise režiimile ja mõlemat liiki laadimise abil saadud tulemused muutusid otseselt võrreldavaks.

Bipolaarse laadimise lisamiseks NAIS matemaatilisse mudelisse kirjutati programmeerimiskeeles Python bipolaarse laadimise teooriat käsitlev programmipakett, mis realiseeris funktsiooni osakeste laengujaotuse leidmiseks etteantud osakese suuruse puhul. Nagu eelnevalt mainitud oli kolm erinevat laadimisteooria parameetrit, mida muutes sai uurida, kuidas see mõjutab tulemust ja laadimistõenäosuse paikapidavust võrreldes NAIS-i unipolaarse laaduriga.

Tulemused kalibratsiooniaerosooliga sõltusid tugevalt sellest, mis polaarsusega aerosooli uuriti ja genereeriti. Oletatavalt kui DMA-st tulevad välja negatiivsed ioonid siis antud

katses peaks uurima positiivseid aerosooliosakesi, sest NAIS-i unipolaarne koroonalaadur peaks vastasmärgiliselt laetud aerosooliosakesed ümber laadima ja tekitama statsionaarse laengujaotuse. Sama polaarsusega osakesi laadur ümber ei lae ja laeb suuremal määral sisenevaid osakesi. Teisisõnu suureneb laadumistõenäosus.

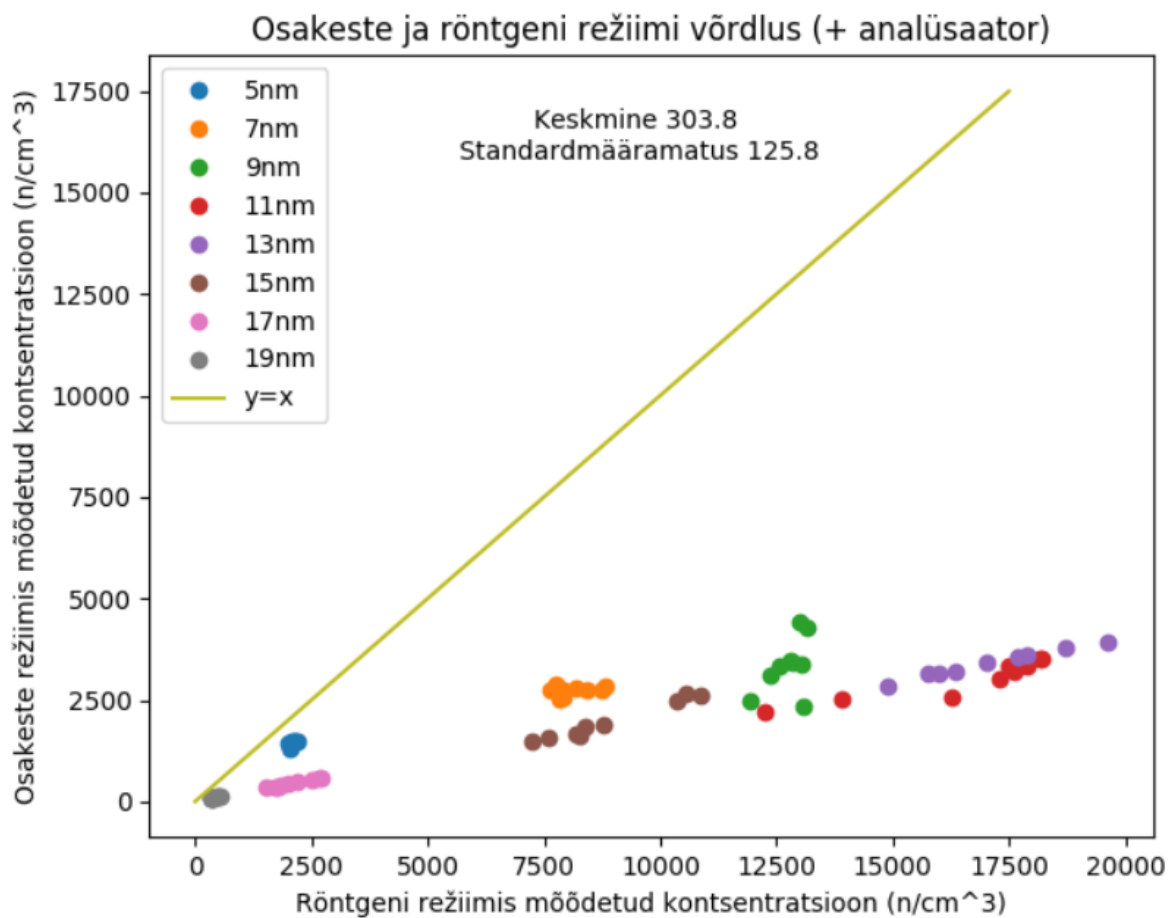
Esimesed katsetused tehti osakestega suuruse vahemikus 5 – 19 nm. Antud katses tehti negatiivseid ioone. Katse vältel uuriti erinevaid röntgeni parameetreid sarnaste osakestega. Katse käigus mõõdeti kindla diameetriga genereeritud ioone. Saadud tulemused lähendati sarnaselt laadurioonide otsimisel polünoomiga ja võrreldi nende tippude kontsentratsioone.



*Joonis 9* – Erinevate röntgeni parameetritega tehtud võrdlused negatiivsete 5 – 19 nm osakeste juures. Joonisel on negatiivsete osakeste analüsaatori tulemused.

Negatiivseid osakesi uurides on tulemused suhteliselt head, kui mitte vaadata 5nm osakesi. Koos 5nm osakestega on keskmine erinevus bipolaarse röntgenallika ja unipolaarse koroonalaaduriga laetud osakeste vahel 23.3(67.1)%. Kui jätta välja 5 nm osakesed on tulemus -0.2(18.4)%, mis on väga hea arvestades katse iseloomu.

Positiivsete osakeste korral ülehindab röntgenallikas osakese tippu keskmiselt 303.8(125.8)% võrreldes osakeste režiimiga.



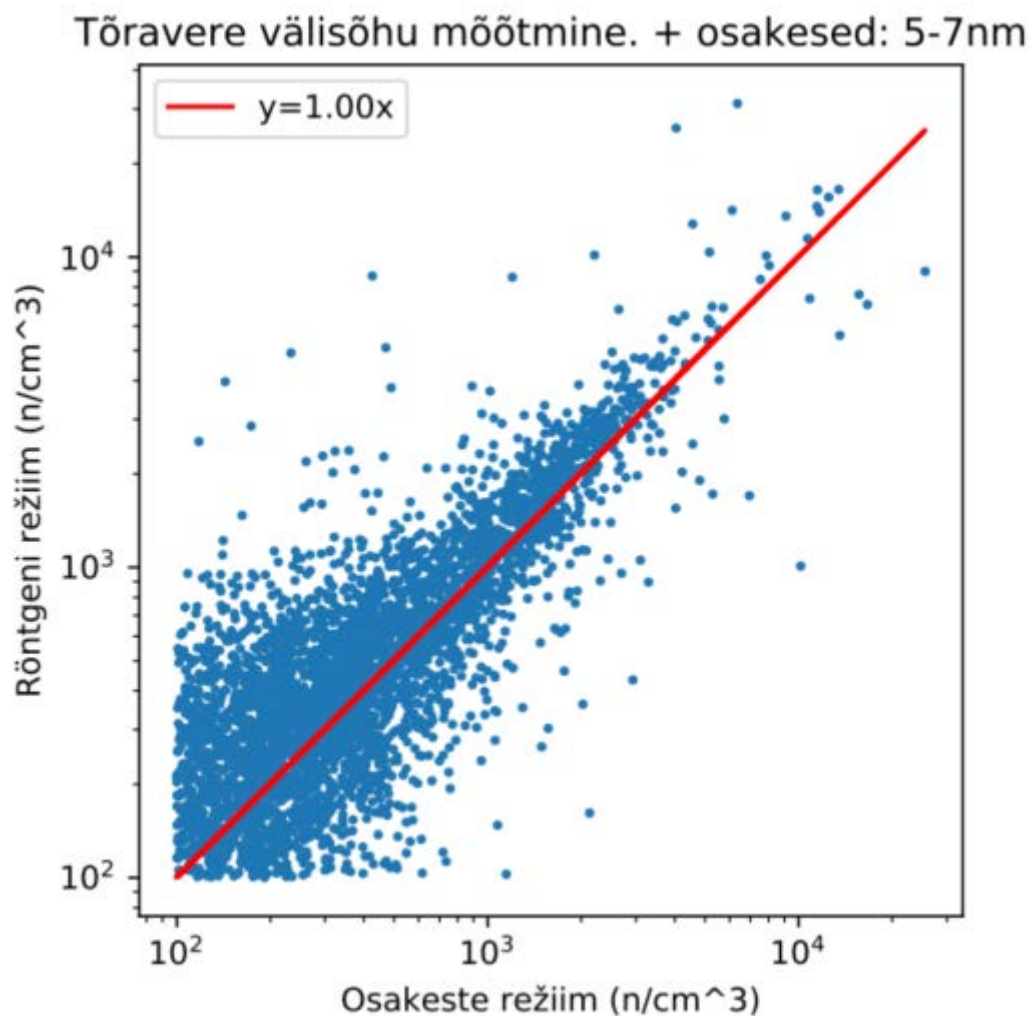
Joonis 10 – Erinevate röntgeni parameetritega tehtud võrdlused positiivsete 5 – 19 nm osakeste juures. Joonisel on positiivsete osakeste analüsaatori tulemused.

Järgmiste 20 – 35 nm osakeste juures oli näha sarnast tulemust. Kui genereeriti positiivseid osakesi siis võrdlus negatiivses analüsaatoris tehtud mõõtmiste vahel osakeste režiimis ja röntgeni režiimis andis tulemuseks 260.2(69.1)%. Kui uuriti positiivseid siis röntgen hindas osakesi üle keskmiselt 72.0(38.8)%.

Laadimisteooria uurimisel ei tulnud ühtset tulemust ja saadud tulemustega ei saa midagi kindlat väita. Kuna ühed katsed tundusid paika pidavat siis selle najal otsustati katsetada, kuidas laadimisteooria peab paika atmosfääri õhu mõõtmistel.

## 6.8 Laadimisteooria atmosfääri aerosooliga

Laadimisteooria uurimiseks atmosfääri õhuga pandi NAIS üles mõõtma välist õhku Tõraveres. Mõõtmised viidi läbi vahemikus 18.04.2017 16:14 – 29.04.2017 17:48.



Joonis 11 – Tõraveres tehtud mõõtmised. Positiivse analüsaatori kogukontsentratsioon osakeste vahemikus 5 – 7 nm. Joonisel on punane joon lineaarne regressioon läbi 3918 mõõdetud punkti.

Kasutades samade parameetritega laadimisteooriat, mis oli kasutusel ka kalibratsiooniaerosooliga, on saadud tulemused väga head. Röntgenallikal kasutati parameetreid 37.5 kV ja 150  $\mu$ A, mis on 75% koguvõimsusest.

Tulemuste võrdlemiseks uuriti osakeste jaotuse kogukontsentratsiooni erinevates suurusevahemikes. Saadud tulemused on järgmised:

	- analüsaator	+ analüsaator
<b>3-5 nm</b>	0.92	0.95
<b>5-7 nm</b>	0.92	1.00
<b>7-9 nm</b>	0.95	1.05
<b>9-11 nm</b>	1.07	1.22
<b>11-13 nm</b>	1.12	1.19
<b>13-18 nm</b>	1.02	1.05
<b>18-22 nm</b>	0.80	1.08
<b>22-26 nm</b>	0.82	1.01
<b>26-30 nm</b>	1.00	0.90
<b>30-35 nm</b>	1.00	0.85
<b>35-40 nm</b>	0.90	0.91
<b>Keskmine</b>	0.96	1.02
<b>Standardhälve</b>	0.10	0.12

*Tabel 1* – Tõraveres tehtud mõõtmiste lineaarse regressiooni  $y=a*x$  a kordajad. x teljel on osakeste režiimi ja y teljel on röntgeni režiimi kogu kontsentratsioon.

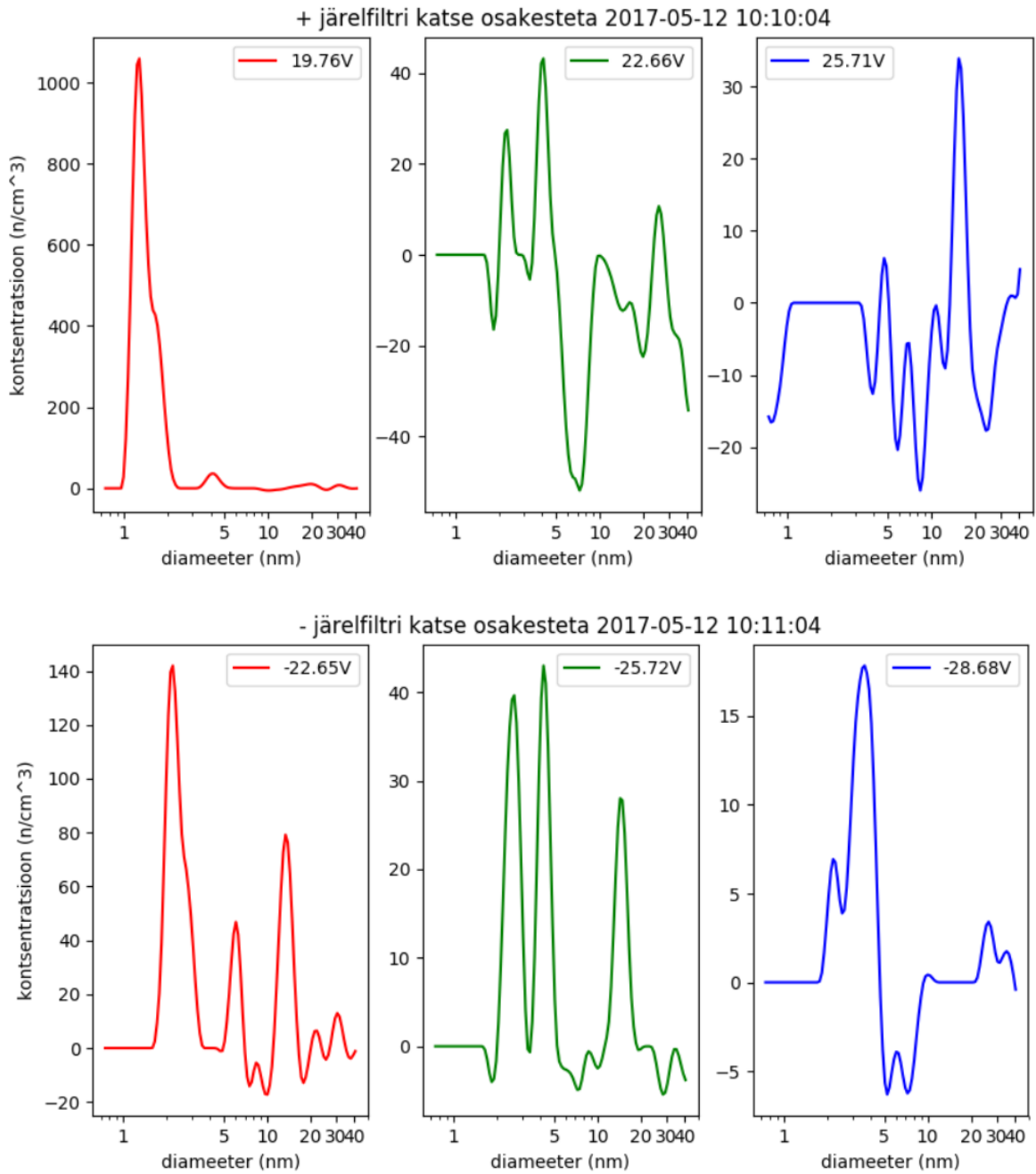
Regressiooni koefitsient on peaaegu kõigis fraktsioonides lähedal ühele (tabel 1). Seega unipolaarse ja bipolaarse laadimisega saadud tulemused langevad hästi kokku ja laadimisteooria parameetrite leidmise katse võib lugeda õnnestunuks vaatamata kalibratsiooniaerosooliga tehtud mõõtmistes esinenud ebakõladele.

## 6.9 Röntgenallika alumise mõõtepiiri otsimine

Pärast laadimisteooria koefitsientide välja otsimist asuti uurima antud uurimustöö kõige tähtsamat eesmärki: leida, mis on röntgenallikaga osakeste mõõtmise alumine piir. Röntgenallika alumise mõõtepiiri panevad paika röntgenallika pool tekitatud laadurioonid. Selleks et uurida, mis on alumine piir hakati genereerima väikeseid osakesi.

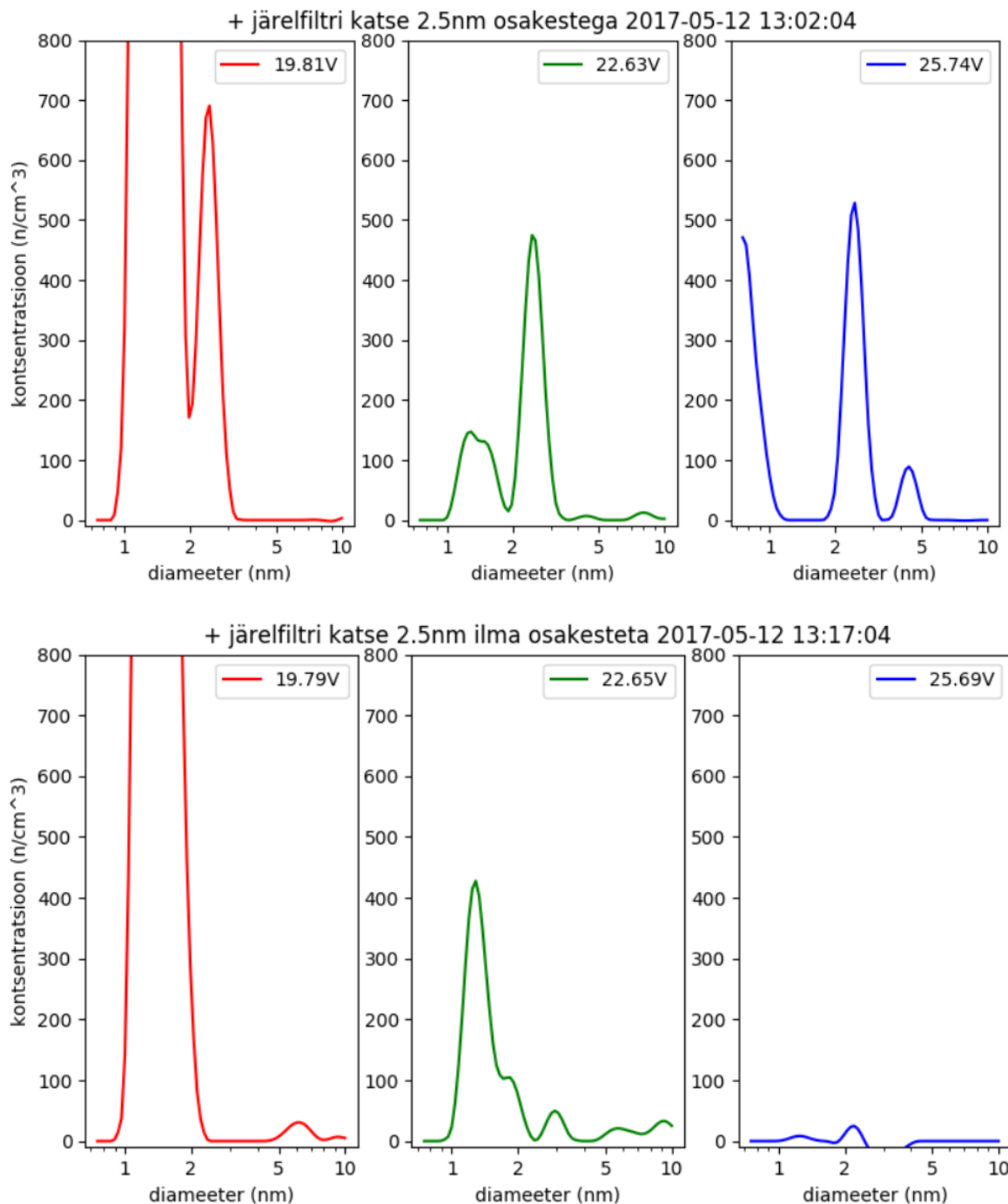
NAIS-i on lisaks paigaldatud ka järelfilter, mille eesmärk on eemaldada koroonalahenduse poolt tekitatud laadurioone. Kui need alles jätta siis laadurioonide tõttu oleksid esimesed elektromeetrit koguaeg nullimisrežiimis ja laadurioonide suurem äär rikuks ära mõõtmistulemused.

Eksperimendi esimeses osas pandi NAIS koos filtriga ja röntgenallikaga tööle. Töö käigus suurendati järk järgult järelfiltri parameetreid ja vaadati, kuidas röntgenallika pool tekitatud ioonid ära „süüakse“ järelfiltri poolt. Katse tulemusel saadi teada, et järelfiltri pingel alates ~20 V hakkavad laadurioonid täielikult ära kaduma.



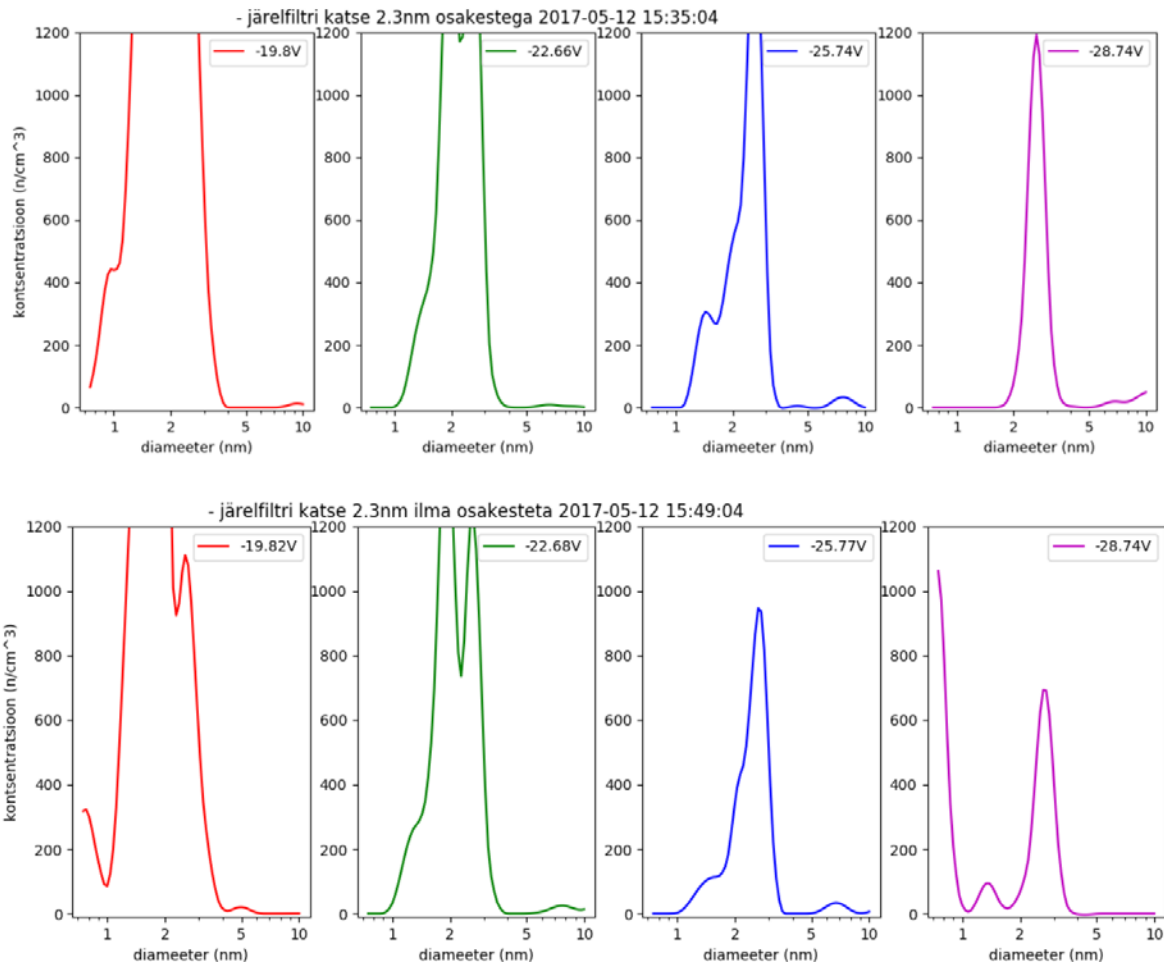
Joonis 12 – Järelfiltri katsetused ilma osakesteta. Üleval on positiivse analüsaatori tulemused ja all on negatiivse analüsaatori tulemused. Filtripinge suureneb vasakult paremale.

Järgnevad katsetused tehti 2.5 nm osakestega ja uuriti, kas järelfiltri pinge suurendamisega on näha neid osakesi. Tehti kaks katsetust, kus ühel juhul olid osakesed olemas ja teisel juhul neid ei olnud. Kogu seda katset korrati kaks korda.



Joonis 13 – 2.5 nm osakestega järelfiltri uurimine. Ülal on osakestega tehtud katse ja all ilma osakesteta. Graafikud on positiivse analüsaatori kohta.

Katsest selgus, et 2.5 nm suurused osakesed on eraldi märgatavad, kui osakesed tulevad DMA-st läbi. Kui osakesi ei olnud siis kadus ka vastav tipp ära. Sellest saab järeldada, et antud katse oli edukas. Järelfiltri pingega alates ~24 V kaovad ära kõik positiivsed laadurioonid ning edasi sealt ei ole tarvis pinget tõsta, et hoida kadusid minimaalsena. Negatiivsete laadurioonide puhul on veidi kõrgem ja ulatub ~25 V-ni (joonis 13).



Joonis 14 – 2.3 nm osakestega tehtud katse. Ülal on osakestega tehtud katse ja all on osakesteta. Antud katsed korraldati kaks korda.

Järgmine katse toimus 2.3 nm osakestega.

2.3 nm juures jõudis piir kätte. 2.3 nm juures ei kao tipp ära kui teha sama katse osakestega ja osakesteta. See tähendab seda, et katse ebaõnnestus ja seade ei ole võimeline alla 2.5 nm piiri nägema (joonis 14). See on üks võimalik seletus. Teine võimalus on selles, et DMA-s liikuvad õhuvoolud olid turbulentsed. Katses 2.5 nm osakestega on näha, et filtripingega 25 V on laadurioonid sööduduga 2.3 nm osakestega seda näha ei ole. 2.3 nm osakestega katset tehti ka hea õhuvoolude suhtega ja ka väga halva õhuvoolude suhtega ehk halva lahutusvõimega. Kui separaatori õhuvoolude suhted olid õiged siis kontsentratsioonid jäid liiga madalaks, et märgata, kas röntgenallikas on võimeline midagi nägema 2.3 nm juures. Tulemused kaovad mürade sisse ära. Kui kontsentratsioone suurendati lahutusvõime vähenemise arvelt siis ei kadunud osakeste tipud ära peale osakeste maha võtmist.

Sellest saab järeldada, et antud eksperimendis kasutatud aerosooli generaator ei ole võimeline piisavalt genereerima 2.3 nm suurusega aerosooliosakesi, et katsetada seda

bipolaarset röntgenlaadurit. Või bipolaarne laadur ei olegi võimeline märkama osakesi, mis on alla 2.3 nm aga see on ebatõenäoline, sest teistes tehtud katsetes on näha, et juba teatud pinge juures kaovad laadurioonid täielikult ära.

## 7 Kokkuvõte

Neutraalsete osakeste ja klasterioonide spektromeetrit NAIS kasutatakse laialdaselt atmosfääris toimuvate osakeste tekke protsesside uurimiseks. Antud seade suudab hästi mõõta loomulikult laetud klasterioonide suurusjaotust, kui ilma elektrilaenguta osakesi, mis on väiksemad kui 2 nm, seade mõõta ei suuda (Mirme, 2011).

Käesolevas töö raames paigaldati NAIS-ile röntgenlaadur, mis laeb osakesi bipolaarselt. Töö eesmärgiks on uurida, kas kasutades bipolaarset osakeste laadimist NAIS-i tavapärase unipolaarse koroonalahendusega laadimise asemel, on võimalik laiendada seadme mõõtepiirkonda väiksemate osakeste suunas 2 nm edasi.

Selleks uuriti esmalt bipolaarse laadimisteooria paikapidavust. Eksperimentaalselt hinnati röntgenallika poolt tekitatud laadurioonide keskmised liikuvused. Negatiivsete laadurioonide liikuvuseks leiti  $1.51(6) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ja positiivsete  $1.21(5) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Bipolaarse laadimise matemaatilist mudelit sobitati võrreldes unipolaarse ja bipolaarse laadimisega tehtud kalibratsiooni eksperimendi tulemusi. Positiivsete laadurioonide massiks leiti sobivat 292 amu ja negatiivsetele 140 amu. Parimaid tulemusi saadi võttes laadurioonide kontsentratsioonide suhteks 0.9 (negatiivseid positiivsete suhtes).

Leitud parameetritega mudel integreeriti NAIS-i aparaadimaatriksisse. Unipolaarset ja bipolaarset laadimist võrreldi ka mõned päevad (18.04.2017 16:14 – 29.04.2017 17:48) kestnud välisõhu mõõtmistel. Leiti, et võrreldes unipolaarse laaduriga oli bipolaarse laadimisega mõõdetud keskmine osakeste kontsentratsioonide suhe negatiivses analüsaatoris 0.96(10) ja positiivses analüsaatoris 1.02(12), mis arvestades atmosfääri aerosoolide mõõtmise olemust on väga hea tulemus.

Alumise mõõtepiiri uurimise eksperimendis saavutati röntgenallikaga laetud osakeste mõõtmispiiriks 2.5 nm. Küsimus, kas see ongi bipolaarse laadimise puhul piiriks, jäi kindla vastuseta. Bipolaarne laadimistöenäosus väheneb osakese läbimõõdu vähenedes ja laetud osakeste kontsentratsioon läheb liiga madalaks, et osakesi eristada müra. Tartu Ülikoolis kasutatud kalibratsiooniaerosooli genereerimise süsteemiga ei olnud võimalik tekitada piisavat väikeste osakeste kontsentratsiooni, et kindlaks määrata üheselt röntgenallika alumist piiri.

Töö referatiivses osas kirjeldati aerosooli ja aeroioone. Lühidalt seletati veel neutraalsete klastrite ja õhu ionide spektromeeteri NAIS tööpõhimõtet röntgenallikaga laadimise

eripärasid ja eeliseid. Pikemalt kirjeldati Fuchsi poolt välja pakutud ja levinud bipolaarset laadimisteooriat ja selle parandusi.

Kokkuvõttes saab öelda, et laadimisteooria katsetused õnnestusid ja antud teooria sai sisestatud ka aparaadimaatriksisse kuid röntgenallikaga alumise mõõtepiiri leidmiseks tuleb teha täiendavaid katseid.

## **8 Tänuavaldused**

Töö autor tänab juhendajat Sander Mirme, kelle abiga antud töö jõudis teostuseni ja Eduard Tamme, kelle abiga tehti tööks vajalikud katsed.

Suured tänud oma perele ja lähedastele moraalse toe eest.

## 9 Kasutatud kirjandus

- Adachi, M., Kousaka, Y., Okuyama, K. (1985), „*Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles*,“ *Journal of Aerosol Science*, **16**, 109-223
- Adachi, M., Okuyama, K., Kozuru, H., Kousaka, Y., Pui, D. Y. H. (1989), „*Bipolar Diffusion Charging of Aerosol Particles Under High Particle/Ion Concentration Ratios*,“ *Aerosol Science and Technology*, **11:2**, 144-156
- Fuchs, N. A. (1963), „*On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere*,“ *Geofis. Pura. Appl.*, **56**, 185-193
- Fuchs, N. A. (1964), „*Mechanics of aerosols*,“ Pergamon Press LTD
- Han, B., Shimada, M., Okuyama, K., Choi, M. (2003a), „*Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft X-ray charger*,“ *Powder Technology*, **135-136**, 336-344
- Han, B., Shimada, M., Choi, M., Okuyama, K. (2003b), „*Unipolar Charging of Nanosized Aerosol Particles Using Soft X-ray Photoionization*,“ *Aerosol Science and Technology*, **37:4**, 330-341
- Harrison, R. G., Tammet, H. (2008), „*Ions in the Terrestrial Atmosphere and Other Solar System Atmospheres*,“ *Space Sci. Rev.*, **137**, 107-118
- Hoppel, W. A., Frick, G. M. (1986), „*Ion-Aerosol Attachment Coefficients and the Steady-State Charge Distribution on Aerosols in a Bipolar Ion Environment*,“ *Aerosol Science and Technology*, **5:1**, 1-21
- Hoppel, W. A., Frick, G. M. (1988), „*Aerosol Charge Distributions Produced By Radioactive Ionizers*,“ DTIC
- Hussin, A., Sheibel, H. G., Becker, K. H., Porstendörfer, J. (1983), „*Bipolar diffusion charging of aerosol particles-I: experimental results within the diameter range 4-30nm*,“ *Journal of Aerosol Science*, **14**, 671-677
- Kallinger, P., Szymanski, W. W. (2015), „*Experimental determination of the steady-state charging probabilities and particle size conservation in non-radioactive and radioactive*

*bipolar aerosol chargers in the size range of 5-40 nm*,” Journal of Nanoparticle Research, **17**, 171

Kim, D. S., Kim, Y. M., Kwon, Y. T., Park, K. (2011), „*Evaluation of a soft X-ray unipolar charger for charging nanoparticles*,” Journal of Nanoparticle Research, **13**, 579-585

Kousaka, Y., Adachi, M., Okuyama, K., Kitada, N., Motouchi, T. (1983), „*Bipolar Charging of Ultrafine Aerosol Particles*,” Aerosol Science and Technology, **2:4**, 421-427

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen., V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H. (2004), „*Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations*,” Journal of Aerosol Science, **35**, 143-176

Lee, H. M., Kim, C. S., Shimada, M., Okuyama, K. (2005), „*Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger*,” Aerosol Science, **36**, 813-829

Maißer, A., Thomas, J. M., Larriba-Andaluz, C., He, S., Hogan Jr., C. J. (2015), „*The mass-mobility distributions of ions produced by a Po-210 source in air*,” Journal of Aerosol Science, **90**, 36-50

Mirme, A., Tamm, E., Mordas, G., Vana, M., Uin, J., Mirme, S., Bernotas, T., Laakso, L., Hirsikko, A., Kulmala, M. (2007), „*A wide-range multi-channel Air Ions Spectrometer*,” Boreal Environment Research, **12**, 247-264

Mirme, S. (2005), „*Elektrilise aerosoolspektromeetri laaduri kuju ja aerosooli laengujaotuse vahelise sõltuvuse modelleerimine*,” Magistritöö, Tartu Ülikool

Mirme, S. (2011), „*Development of nanometer aerosol measurement technology*,” Doktoritöö, Tartu Ülikool

Mirme, S. (2017), „*NAIS overview*,” AS Airel <http://wiki.airel.ee/Docs/NaisOverview> (24.05.2017)

Newton Scientific, „*M47 50kV 10W X-ray Source*,” <http://newtonscientificinc.com/wp-content/uploads/2013/09/Newton-Scientific-DatasheetsM47.pdf> (24.05.2017)

Nicosia, A., Belosi, F., Vazquez. (2014), „*Application of the Soft X-Ray TSI Advanced Aerosol Neutralizer to Aerosol Measurements Made by a Grimm SMPS,*“ Atmospheric and Climate Sciences, **4**, 636-641

Reischl, G. P., Mäkelä, J. M., Karch, R., Nucid, J. (1996), „*Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm,*“ Journal of Aerosol Science, **27**, 931-949

Shefer, R. E., isiklik kirjavahetus Newton Scientific juhiga 06.05.2016

Tamm, E. (2008), „Aerosoolifüüsika“, [http://meteo.physic.ut.ee/kkfi/index\\_files/eduard\\_tamm/AEROSOOLIFYYSIKA\\_internetis\\_2008.pdf](http://meteo.physic.ut.ee/kkfi/index_files/eduard_tamm/AEROSOOLIFYYSIKA_internetis_2008.pdf) (24.05.2017)

Tammet, H. (2010), „Teaduspreemia täppisteaduste alal uurimuste tsükli „Atmosfääri aerosooli ja aeroioonide tekkeprotsesside ja evolutsiooni uurimine, aeroioonide liikuvusspektromeetria meetodite ja aparatuuri arendamise“ eest,“ Eesti Vabariigi Teaduspreemiad 2010, 52-66

Tammet, H., Mirme, A., Tamm, E. (2002), „*Electrical aerosol spectrometer of Tartu University,*“ Atmospheric Research, **62**, 315-324

TSI Incorporated (2015a), „*Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer (SMPS) Model 3938,*“ Spetsifikatsioon, TSI Incorporated [www.tsi.com/uploadedFiles/\\_Site\\_Root/Products/Literature/Spec\\_Sheets/3938\\_SMPS\\_US\\_5001531\\_RevA\\_Web.pdf](http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3938_SMPS_US_5001531_RevA_Web.pdf) (24.05.2017)

TSI Incorporated (2015b), „*Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer Model 3091,*“ Spetsifikatsioon, TSI Incorporated [http://www.tsi.com/uploadedFiles/\\_Site\\_Root/Products/Literature/Spec\\_Sheets/3091FMPS.pdf](http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3091FMPS.pdf) (24.05.2017)

Uin, J. (2011), „*Electrical separation for generating standard aerosols in a wide particle size range,*“ Doktoritöö, Tartu Ülikool

Wang, S. C., Flagan, R. C. (1990), „*Scanning Electrical Mobility Spectrometer,*“ Aerosol Science and Technology, **13:2**, 230-240

Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., Petäjä, T., Kulmala, M. (2011), „*Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection*,“ *Aerosol Science and Technology*, **45:4**, 533-542

Wiedensohler, A. (1988), „*An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range*,“ *Journal of Aerosol Science*, **19**, 387-389

Yoon, Y. H., Bong, C., Kim, D. S. (2015), „*Evaluation of the performance of a soft X-ray charger for the bipolar charging of nanoparticles*,“ *Particuology*, **18**, 165-169

Yun, K. M., Lee, S. Y., Iskandar, F., Okuyama, K., Tajima, N. (2009), „*Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger*,“ *Advanced Powder Technology*, **20**, 529-536

## 10 Lihtlitsents

### **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Paap Koemets,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

#### **„RÖNTGENNEUTRALISAATORI KASUTAMINE NEUTRAALSETE KLASTRITE JA ÕHUIOONIDE SPEKTROMEETRIS NAIS,“**

mille juhendaja on Sander Mirme,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 29.05.2017