

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Mia-Maria Meldorf

MALOONHAPE ATMOSFÄÄRIS JA SELLE MÕÕTMINE

Bakalaureusetöö geoloogia ja keskkonnatehnoloogia erialal (12 EAP)

Juhendaja: Heikki Junninen, PhD

Kaitsmisele lubatud: _____

Juhendaja: _____

allkiri, kuupäev

Tartu 2023

INFOLEHT

Maloonhape atmosfääris ja selle mõõtmine

Maloonhape on üks peamisi dikarboksüülhappeid, mille omaduste ja atmosfääris oleva kontsentratsiooni teadmine aitab seletada erinevaid atmosfääriprotsesse ning ilmastikuolusid. Atmosfääriuuringutel on üks oluline osa uuritava aine kalibreerimine mõõtevahendis, kuid SMEAR mõõtejaamas maloonhappe mõõtmisel see puudus. Käesolevas töös uuriti maloonhapet meie atmosfääris ja kuidas seda mõõdetakse. Selle käigus seati üles tahke maloonhappe aurutamiseks vajalik auruti, millega oli võimalik proovi kontrollitud parameetritega kuumutada ja kandegaasi abil suunata CI-APi-TOF masinasse. Andmete analüüsi käigus arvutati aururõhu ja mõõdetud kontsentratsioonide kaudu kalibreerimise koefitsient koos mõõtemääramatusega. Täiendavalt analüüsiti 2022. aasta mõõdetud maloonhappe kontsentratsioone, et jälgida selle aastast käiku.

Võtmesõnad: *maloonhappe mõõtmine, atmosfääri kontsentratsioonid, kalibreerimine, lennuaja massispektromeeter*

CERCS: P500 Geofüüsika, füüsikaline okeanograafia, meteoroloogia, P300 Analüütiline keemia, P305 Keskkonnakeemia

ABSTRACT

Malonic acid in the atmosphere and its measuring

Malonic acid is one of the main dicarboxylic acids. Knowing its properties and concentration in the atmosphere helps explain different atmospheric processes and weather conditions. Calibrating the substance under study is an important part of atmospheric research, but malonic acid had not yet been calibrated in the SMEAR station. This work examines malonic acid in our atmosphere and its measurement techniques. An evaporator was set up to vaporise solid malonic acid, which allowed for the sample to be heated with controlled parameters and direct it to the CI-API-TOF mass spectrometer using a carrier gas. A calibration factor was calculated using the vapor pressure values from literature and our results, we also included uncertainty for reported vapour pressure values. Furthermore, the malonic acid concentrations measured in 2022 were analysed to track its annual trend.

Keywords: measurement of malonic acid, atmospheric concentrations, calibration, time-of-flight mass spectrometer

CERCS: P500 Geophysics, physical oceanography, meteorology, P300 Analytical chemistry, P305 Environmental chemistry

SISUKORD

Infoleht.....	2
Abstract.....	3
Sisukord.....	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Maloonhappe keemilised ja füüsilised omadused.....	6
1.1.1. Ühikute konverteerimine	7
1.2. Maloonhappe atmosfääris	8
1.2.1. Allikad ja tekke protsessid.....	8
1.2.2. Neelud.....	10
1.2.3. Maloonhappe roll atmosfääris	10
1.3. Atmosfääris mõõdetud kontsentratsioonid	11
1.3.1. Maloonhappe jagunemine gaasilise ja tahke faasi vahel.....	13
1.4. Analüütilised meetodid maloonhappe tuvastamiseks	14
1.4.1. Massispektromeetria.....	14
1.4.2. Gravimeetria	15
2. Materjalid ja meetodika.....	16
2.1. CI-APi-TOF	16
2.1. Kalibreerimine	18
2.1.1. Töö käik ja kasutatud materjalid	18
2.1.2. Auruti puhastamine.....	19
2.2. Andmete töötlus	20
3. Tulemused ja arutelu	21
3.1. Tahke maloonhappe aurutamine	21
3.1.1. Maloonhappe lahuse aurutamine	22
3.2. Kontsentratsiooni ehk C leidmine.....	23
3.3. Andmete analüüs.....	25
Kokkuvõte	29
Summary.....	30
Tänuavaldused	31
Kasutatud kirjandus	32
Lisad	35
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	37

SISSEJUHATUS

Atmosfääris olevate osakeste uurimisega tegeleti juba 16.sajandil, kui avastati eluslooduse jaoks väga oluline komponent hapnik. Ka tänapäeval tehakse pidevalt uusi avastusi antud valdkonnas. (Earth Science: Atmospheric Science 2022) Need tulemused on aidanud meil koguda informatsiooni erinevate looduslike protsesside kohta ning leida seletusi, miks ja kuidas mõni nähtus toimib. Lisaks annab selline andmete kogumine aimu meie planeedi heaolu kohta. Maloonhape atmosfääris, oma gaasilises olekus, ei ole inimesele küll nii väikeses koguses ohtlik, aga seda on ikkagi vaja mõõta, et jälgida ööpäevast oksüdatsiooni protsessi.

Järvelja SMEAR-i jaamas toimub pidev atmosfääris madallenduvusega oksüdeerunud orgaaniliste ühendite kontsentratsiooni mõõtmine. Siiaamaani on sealne maloonhappe kontsentratsiooni mõõtmine käinud väävelhappe kalibreeritud kontsentratsiooni järgi. Peamiselt sellepärast, et väävelhappe, keemilise valemiga H_2SO_4 , sarnaneb oma keemiliste-füüsikaliste omaduste põhjal maloonhappega. See aga ei anna meile piisavalt täpset tulemust, et analüüsida atmosfääris toimuvaid protsesse.

Maloonhappel arvatakse olevat potentsiaalne roll ammoniaagi klastrite moodustumisel atmosfääri väävelhapest (Zhang, H. jt, 2018). See näitab, kui oluline on maloonhappe atmosfääris uute osakeste moodustumisel. Varasemalt on erinevate kalibreerimisviisidega tegeletud Helsingi Ülikooli Melissa Mederi magistritöös, millele ka see lõputöö kohati toetub.

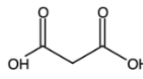
Lõputöö eesmärk oli uurida maloonhapet atmosfääris ja seda mõõta. Praktilise poole pealt oli vaja välja töötada lahendus maloonhappe kalibreerimiseks CI-API-TOF massispektromeetril ja leida kontsentratsioon C. Lisaks analüüsiti andmeid 2022. aasta jooksul Järvelja SMEAR jaamas tehtud mõõtmiste põhjal ja põhjendati saadud tulemusi. Uurimus viidi läbi Tartu Ülikooli füüsika instituudi keskkonnanfüüsika laboris ja Järvelja mõõtmisjaamas 2023. aasta jaanuaris ja veebruaris.

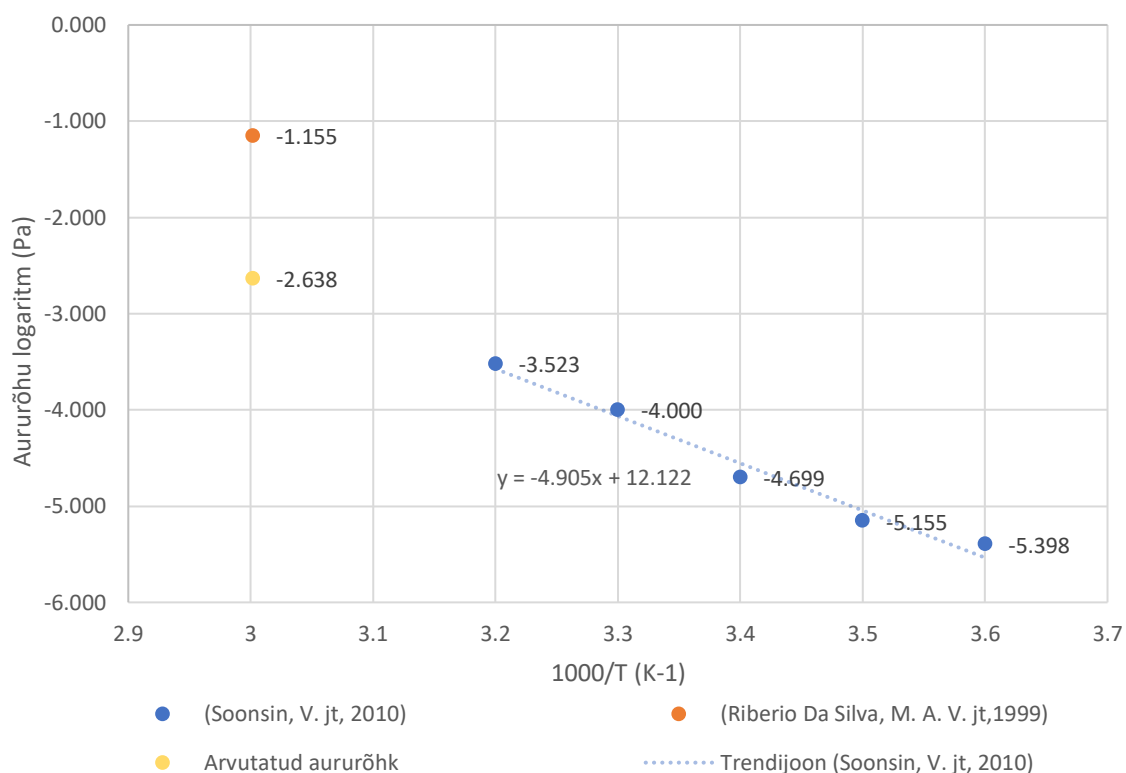
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Maloonhappel on looduses palju erinevaid väljundeid ning vorme. Seda uurides tuleks algselt kindlasti selgeks teha maloonhappe peamised omadused, tekke- ja kaoprotsessid ning roll atmosfääris.

1.1. Maloonhappe keemilised ja füüsikalised omadused

Maloonhappe ehk propaanidihape, keemilise valemiga $C_3H_4O_4$, on tahke kristalliline orgaaniline aine. Välimuselt on see aine värvitu ja omapärase lõhnaga. Gaasilises olekus leidub seda ka atmosfääris. Molekulmass on 104,06 g/mol, aine sulamistemperatuur on vahemikus 135°C–137°C

ja struktuur  (CAS Common Chemistry 2022). Dihappena on sellel kaks dissotsiatsioonikonstanti $pK_{a1}=2,85$ kuni $pK_{a2}=5,70$. Maloonhappe lahustub hästi vees, temperatuuril 20°C on aine lahustuvus 766 g/l.



Graafik 1. Maloonhappe aaururõhud (Soonsin, V jt, 2010)

Igal ainel on aaururõhk, mis sõltub temperatuurist. Mida kõrgem on temperatuur seda suurem on aine aaururõhk. Temperatuuri, mille korral saavutab aaururõhk keskkonna rõhuga sama väärtuse

nimetatakse keemistemperatuuriks. Aururõhu olulisus seisneb selles, et meil on võimalik selle järgi arvutada aine kontsentratsioon õhus, eeldusel et tahke (või vedel) faas on tasakaalus gaasifaasiga. Gaasifaasi kontsentratsiooni kasutame kalibratsiooni koefitsiendi määramiseks, mis on käesoleva uurimustöö peamine eesmärk. Graafikul 1 on aluseks võetud 2010. aastal tehtud uuringu tulemused dikarboskühlapete aururõhkudest (Soonsin, V. jt, 2010). Juurde on arvatud maloonhappe aururõhk temperatuuril 60°C, mille juures tehti labori katsed ja samal temperatuuril ka määramatus, mille tulemus saadi 1999. aasta artiklist (Riberio Da Silva, M. A. V. jt, 1999). Määramatus viidatud kirjanduses tuleneb erinevast meetodikast aururõhu määramisel, tahke aine kuumutamine (Soonsin, V. jt, 2010) vs. küllastunud lahuse kuumutamine (Riberio Da Silva, M. A. V. Jt, 1999). Temperatuuri parameetrid jäeti samaks nagu viidatud materjalil, sest see andis lõppkokkuvõttes täpsema võrrandi edasiseks arvutamiseks.

1.1.1. Ühikute konverteerimine

Teadusartiklites ja uuringutes märgitakse mõõdetud aine kontsentratsioone erinevate ühikutega ning nendest aru saamiseks tuleb teada, kuidas ühikuid konverteerida. Näitena kasutan lõputöö jaoks olulist ainet, maloonhapet:

Maloonhappe valem: $C_3H_4O_4$

Molekulmass: 104,06 g/mol

Kui on antud maloonhappe kontsentratsiooniga 1 ng/m^{-3} , siis kui palju on maloonhapet molekul/cm³tes?

$$C = 1 \text{ ng/m}^{-3} \quad \text{molekul/cm}^3 - ?$$

Ühes m³-s: $1 \text{ ng} \rightarrow 1 \times 10^{-9} \text{ g}$

$$\frac{1 \times 10^{-9} \text{ g}}{104,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9,6 \times 10^{-12} \text{ mol}$$

Osakest moolis: $1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23}$

Osakest kuupmeetris:

$$9,6 \times 10^{-12} \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} = 5,8 \times 10^{12} \text{ osakest/m}^3$$

Molekuli kuupsentimeetris:

$$5,8 \times 10^{12} \text{ molekul}/m^3 = \frac{5,8 \times 10^{12}}{1000000} \text{ molekul}/cm^3 = 5800000 \text{ molekul}/cm^3$$

Üks ng/m^{-3} vastab $5800000 \text{ molekuli}/cm^3$ -t.

1.2. Maloonhape atmosfääris

Kindlasti tekitab küsimusi, et miks on maloonhapet üldse vaja uurida ja kuidas selle olemasolu atmosfääris inimkonda mõjutab?

Maloonhappel arvatakse olevat suur roll erinevates atmosfääri protsessides ja seda leidub peaaegu iga pool, isegi inimese organismis (The Human Metabolome Database, 2023). Atmosfääriuuringuid läbi viies mõeldakse tihti ka maloonhapet, just aerosoolide moodustumisest tekkivate kliima ja õhukvaliteedi mõjude pärast. Atmosfääriaerosoolid mängivad rolli paljudes keskkonnaprotsessides, need hajutavad ja neelavad päikese- ja maakiirgust, mõjutavad pilvede moodustumist ning osalevad heterogeensetes keemilises reaktsioonides, mõjutades seeläbi atmosfääris leiduvate gaaside hulka ja nende jaotumist. (Haywood, J. ja Boucher, O., 2000)

Meie planeedil Maa ringleb läbi erinevate protsesside palju elemente ja ainete kooslusi, mille mõjud meie keskkonnale ja inimeste tervisele on erinevad. Väga väheste kahjulikkust on suudetud teaduslikult tõestada ning mida aeg edasi, seda rohkem saab neid üles märkida. Siiski on tehtud kindlaks, et tihtipeale ei ole asi aine kahjustavatest omadustes, vaid selle üleliigses koguses. Iga aine on organismile toksiline, kui seda liigselt tarbida. Seega on raske liigitada maloonhapet organismile kasulikuks või kahjulikuks, sest mingil määral peab seda meie ümber ja sees olema.

1.2.1. Allikad ja tekke protsessid

Maloonhape on looduslikult esinev orgaaniline ühend, mida leidub paljudes puu- ja juurviljades, peamiselt tsitruselistes, lisaks ka inimeste metabolismis ning atmosfääris. Tänapäeval on see kasutuses peamiselt tööstuslikul eesmärgil, kus seda suudetakse sünteesida tehislikul viisil. Maloonhapet kasutatakse näiteks farmaatsiatööstustes toidulisandina, mõnes kosmeetika tootes säilitusainena ning naftakeemiatööstustes polüestrite, polüamiidide ja polüuretaanide tootmisel.

(Gu, S. jt, 2022) Loodusesse võib maloonhape sattuda nii inimtegevuse, biogeense tegevuse kui ka orgaanilise aine fotokeemilise oksüdatsiooni kaudu, olles vee-, gaasi- ja tahkete osakeste faasis (Khawaja, H. A., 1995; Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996).

Otsesed heitmed inimtekkelistest allikatest on peamiselt igasugune biomassi põletamine, olgu see siis tahtlik, puuküttega ahjud, või tahtmatu, metsatulekajud (Li, X. jt, 2019). Inimtekkelised karboksüülhapped on üheks saaduseks sõidukite mootoris kütuse või selle lisandite mittetäielikul põlemisel (Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996). Sellest võib järeldada, et peamised antropogeensed maloonhappe heitmed tekivad põlemisprotsesside käigus, mis on meie igapäeva elus paratamatu ja vajalik.

Otsesteks heitmeteks biogeensetest allikatest loetakse heitmeid mullast ja taimedelt. Lisaks arvatakse, et üheks allikaks on bakterite metabolism, kuid siiski nende toodetavate karboksüülhapete panust ei ole siiani suudetud tõestada. Otseseid heitmeid pinnasest ja taimestikust loetakse peamiseks biogeenseteks algallikateks, need mängivad olulist rolli atmosfääri protsessides. Pinnasest tulenevaid karbosküülhappeid on keeruline määrata, sest need sõltuvad pinnase iseloomust, niiskusest, temperatuurist ja taimkattest. Samas on taimedelt tulenevat heidet palju rohkem uuritud ja dokumenteeritud ning tulemised näitavad, et hapete kontsentratsioon oleneb sesoonsetest tsüklitest. (Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996)

Karboksüülhapet toodetakse fotokeemiliselt erinevatest lähteainetest. Süsivesikud ja nende lagunemisest tulenevad saadused on üheks peamiseks karboksüülhappe lähteaineks atmosfääri gaasifaasis. (Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996) Suur osa fotokeemilistest reaktsioonidest toimub taimede lehtede pinnal, kus läbi erinevate protsesside suunatakse osa karboksüülhappeid edasi, kas taime elutegevuseks või pinnasesse ning ülejäänud osa paiskub atmosfääri. Fotokeemilised protsessid sõltuvad erinevatest parameetritest: füüsikalise-keemilistest omadustest, kemikaali võimest valgust neelata ja selle fotoreaktiivsusest, teiste ühendite olemasolust, taime lehe omadustest. (Sleiman, M. jt, 2022) Sellepärast on ka näha märgatavat erinevust maloonhappe kontsentratsioonides ööpäeva jooksul. Madalaimad tulemused on tavaliselt varastel hommikutundidel, kui päike alles tõuseb ning kontsentratsioonide haripunkt on hilisel pärastlõunal.

1.2.2. Neelud

Gaasilises olekus karboksüülhape, oma madala reaktsioonivõime tõttu, eemaldatakse atmosfäärist aeglaselt keemiliste reaktsioonidega. Nende peamised imbumisallikad ehk kaduprotsessid näivad olevat märgsadenemine ja kuivsadenemine ning ventilatsioon troposfääri ülaosasse. (Khwaja, H. A., 1995)

Märg- ja kuivsadenemine ehk depositsioonid on atmosfääris toimuva aineringluse peamisteks protsessideks. Läbi märgdepositsiooni liigub maloonhape, olles sademete koostisest nagu näiteks vihm ja lumi, atmosfäärist maa pinnale, kus see imendub mulda, sattudes tagasi aineringlusesse. See toimub ainult sademete esinemise ajal ja ulatub üle kogu atmosfääri. Kuivdepositsioon toimub aga kogu aeg, kokkupuutel pindadega gaasilised karboksüülhapped kinnituvad kas atmosfääri aerosooliosakeste, taimede või muu sellise pinnale ning seda viib läbi atmosfäärne turbulents. Mõlemat sadenemise vormi on raske mõõta kuna need toimuvad väga ebahühtlaselt. (Olli, K., 2009) Arvatakse, et kuivsadenemine mängib olulist rolli ka fotokeemiliste orgaaniliste ühendite eemaldamisel atmosfäärist (Tsai, Y. I., jt, 2014).

Ventilatsioon troposfääri ülaosasse toimib peamiselt läbi konvektsiooni ja difusiooni. Konvektsioon on atmosfääriline protsess, kus soojem õhk tõuseb kõrgemale ja külm õhk vajub allapoole. Difusioon on protsess, kus osakesed liiguvad kõrgema kontsentratsiooniga piirkonnast madalama kontsentratsiooniga piirkonda. (Eesti Entsüklopeedia 2006) Troposfääri ülaosas domineerivad horisontaaltuuled, mis tagavad atmosfääris ainete kauge edasiliikumise ning nende segunemise. Arvatakse, et selline karboksüülhapete liikumine troposfääris tagab neile atmosfääris pikema eluea, sest seal on nende peamine eemaldamisprotsess, OH-radikaalide poolt, aeglustunud. Seal viibivad karboksüülhapped umbes paar nädalat. (Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996)

1.2.3. Maloonhappe roll atmosfääris

Maloonhape on üks peamine dikarboksüülhape, mida leidub nii Maa peal tahkes olekus kui ka atmosfääris gaasifaasis. Arvatakse, et gaasilised dikarboksüülhapped ehk dihaped osalevad atmosfääris uute osakeste moodustumisel väävelhappe, ammoniaagi, amiinide ja muude molekulidega seondumise kaudu (Fang, X. jt, 2020). Nii mängib maloonhape olulist rolli mitmesugustes keemilistes ja bioloogilistes protsessides. Järgmisena näited neljast teadustööst, mis käsitlevad olulisemaid maloonhappe rolle atmosfääris.

Atmosfääris olevad orgaanilised happed on olulised uute osakeste moodustumisel ja kasvatamisel, kuid siiani pole täpselt teada, kuidas toimib selline uute osakeste moodustamise mehhanism. Aastal 2021 tehtud uuringus leiti, et maloonhape võib moodustada väävelhappe ja dimetüülamiini mitmekomponendilises süsteemis vesiniksidemete ning prootonülekanne kaudu stabiilseid klastreid. Lisaks toodi välja, et temperatuuri langus kiirendas selliste osakeste moodustumist. (Wang, Z. jt, 2021) Atmosfääris olevad aerosoolid sisaldavad endas orgaanilisi aineid, mis väävelhappe koostoimel soodustab orgaaniliste ja sulfaataerosoolide moodustamist. Laboratoorsed katsed näitavad, et aromaatsete hapete juuresolekul kiirendab väävelhappe nukleatsiooni märkimisväärselt. (Zhang, R. jt, 2004)

Maloonhappel arvatakse olevat potentsiaalne roll ammoniaki klastrite moodustumisel atmosfääris väävelhapest. See tähendab, et troposfääris olev gaasilises olekus maloonhape on võimeline siduma omavahel väävelhappet ja ammoniaki. Analüüse viidi läbi eksperimentaalselt ning arvutuslike meetodite simulatsioonidega. Uurimustöö käigus avastati veel ka maloonhappe katalüütiline mehhanism, mis aitab kaasa väävelhappe ja ammoniaki põhiste klastrite moodustumisel. Lisaks võrreldi maloonhapet glükoolhappet ning tuli välja, et maloonhappel on parem võimendus, mis suurendab molekulide vahelisi interaktsioone. Need tulemused ei olnud siiski piisavad, et lõplikult aru saada maloonhappe rollist atmosfääris ja sealsetest uute osakeste moodustumisest. (Zhang, H. jt, 2018)

Uute osakeste moodustumisel võivad esineda ka potentsiaalsed probleemid nagu näiteks sekundaarse orgaanilise aerosooli (SOA) moodustumine ja fotokeemilise sudu teke. Lenduvate orgaaniliste ühendite fotooksidatsiooni käigus tekivad mitte- või poollenduvad orgaanilised ühendid, mis aitavad kaasa SOA moodustumisele. Maloonhape võib toimida süsinikuallikana SOA moodustumisel, mis on orgaaniliste ühendite oksüdeerumisel tekkivad aerosoolid. Fotokeemiline sudu tekib, kui orgaanilised ühendid sh. maloonhape reageerib päikesevalguse käes teiste saasteainetega. Mõlemad atmosfääri protsessid toovad endaga kaasa negatiivseid mõjusid nii keskkonnale kui ka inimeste tervisele. (Zhang, R. jt, 2004)

1.3. Atmosfääris mõõdetud kontsentratsioonid

Atmosfääriuuringute läbi viimisel mõõdetakse aeg-ajalt madallenduvate orgaaniliste ühendite kontsentratsiooni nagu seda on maloonhape. See annab meile aimu, millised on mõõtmiskohtade eripärad ja aitab jälgida selle muutumist ajas ning kuidas see on seotud ülejäänud loodusega.

Suur osa atmosfääris leitud maloonhappe kontsentratsioonist oli mõõdetud aerosooliosakestelt, mis erineb selles lõputöös mõõdetavast. Aerosooli- ja gaasifaasi kontsentratsioonid on omavahel seotud kondensatsiooni- ja aurumismehhanismide kaudu. Gaasilise maloonhappe kohta atmosfääris oli suhteliselt vähe kirjandust, enamus artiklitest käsitles aerosoolides olevat maloonhapet.

Tabel 1. Erinevate uuringute käigus leitud maloonhappe kontsentratsioonid.

Mõõtmise piirkond ja riik	Mõõtmis-aasta	Aastaaeg	Mõõdetud kontsentratsioonid (ng m ⁻³)	Keskmine ± standardhälve (ng m ⁻³)	Millisel kujul maloonhapet mõõdeti?
Tokyo linn (Kawamura, K. ja Ikushima, K., 1993)	1988 – 1989	kevad kuni talv	6,4 – 190	55 ± 42	Aerosool
Hiina 14 erinevat linna (Ho, K. jt, 2007)	2003	suvi talv	9,40 – 99,7 10,3 – 111	50,9 ± 63,9 40,6 ± 71,2	Aerosool (PM _{2.5})
Hiina, Guiyang (Li, X. jt, 2019)	2012	talv	3,17 – 330	74,5 ± 73,8	Aerosool (PM _{2.5})
USA, Schenectady, NY (Khwaja, H. A., 1995)	1993	sügis	43 – 107	75 ± 45,2	Aerosool
Los Angeles (Legrand, M. jt, 2005)	2002 – 2003	suvi talv	48,0 6,8	27,4 ± 29,1	Aerosool
Alaska (Deshmukh, D. jt, 2018)	2009	suvi	1,52 – 35,3	10,6 ± 10,7	Aerosool

Tabelis on välja toodud erinevates uuringutes leitud maloonhappe kontsentratsioonid, et saada aimu maloonhappe kogustest atmosfääris (Tabel 1). Selliseid uuringuid ja mõõtmisi mõjutab suuresti kohalik kliima ja ilmastikuolud, kõrgus merepinnast ning kõige rohkem asukoht, kas linnastunud ala või eraldatud looduslik paik.

Selles töös esile tõstetud uuringutest võib välja lugeda maloonhappe suuremaid kontsentratsioone Aasias, kus on teatavasti probleeme õhusaastega. Tähelepanu äratav tulemuste vahe kontinentaalse ja merelise kliimaga mõõtmispiirkondades. Näiteks Los Angeles mõõdeti maksimaalseks kontsentratsiooniks 48,0 ng m⁻³, mis on tugevasti mõjutatud merelt tulevatest tugevatest tuultest ning hoovustest. Samas Guiyangis, asudes sisemaal, mõõdeti maksimaalseks kontsentratsiooniks 330 ng m⁻³.

Olenevalt mõõtmiskohast on uuringutel saadud tulemustes märgata sarnasusi. Üheks neist on maloonhappe märgatav vähesus talveperioodidel, mis on seotud looduslike protsesside aeglustumisega. Samas kontsentratsiooni tõusu on märgata aprillist augustini ning üheks peamiseks haripunktiks on augusti algus. (Kawamura, K. ja Ikushima, K., 1993)

Võrreldes käesoleva uurimustööga, kus andmed on kogutud ajavahemikul 2018 – 2023 ja uurimuseks valiti sellest kõige stabiilsemate mõõtmistulemustega aasta, siis on tabelis toodud uuringute tulemused saadud suhteliselt lühikese aja jooksul. Aastane või isegi lühemat andmete kogumist võib mõjutada mõõtmis piirkonna anomaalsed ilmatiku nähtused, mõõtmisvahendite rike või inimlikud vead. See ei ole piisav, et analüüsida ja teha järeldusi näiteks õhu saaste või kliima muutuste kohta. Mida rohkem on andmeid, seda kindlamad saame olla oma tulemuste adekvaatsuses.

1.3.1. Maloonhappe jagunemine gaasilise ja tahke faasi vahel

Aineringluse ja selle omaduste pärast leidub maloonhapet üle maailma erinevates olekutes ehk faasides. Sellist jagunemist viivad peamiselt läbi märja ja kuiva depositsiooni protsessid. Märj- ja kuivsadenedamise täpne kvantifitseerimine eeldab teadmisi karboksüühappe jaotumisest vedela ja gaasifaasi vahel, mis sõltub Henry seaduse konstantidest ja sealsete nõrkade hapete dissotsiatsiooniastmest, mis eksisteerivad atmosfääris vedelas faasis nagu näiteks aerosoolid. (Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996)

Märgsadenemisel seovad endaga veepisarad gaasilises olekus olevaid aineid tänu Henry koefitsiendile, mis iseloomustab gaaside lahustuvust vees. Henry koefitsient saadakse, kui jagada omavahel osaline rõhk ja gaasi kogurõhk. Gaasi võime vees lahustuda määrabki selle, kuidas toimub ainete eemaldumine atmosfäärist. (Olli, K., 2009) Oluline on märkida, et erinevate dikarboksüülhapete gaasi ja osakeste jaotumine atmosfääris sõltub siiski tugevalt aerosooli faasi

füüsikalisest olekust ehk lahustuvusest, erinevus on suurim paarishapete puhul, nagu maloonhape (Soonsin, V. jt, 2010).

Aastal 2008 Taiwanis läbi viidud uuringus mõõdeti märgsadenemist ning kuiv- pluss märgsadenemist kuue kuu jooksul, et uurida dikarbosüülhapete keemilisi omadusi ja allikaid. Analüüsi tulemustest selgus, et märg sadestumine on natuke rohkem happelisem (pH 5,01 – 5,50) kui kuiv sadestumine (pH 5,51 – 6,00), mis viitab sellele, et kuivsademed sisaldavad rohkem aluselisi osakesi. Dikarbosüülhapete kogusisaldus moodustas kogu ekvivalentsest ionkontsentratsioonist ainult 0,60% kuiv pluss märg sadenemisel ja 0,45% märgsadenemisel. Uurimis perioodil saadud ekvivalentsete ionide kogukontsentratsioon kuiv pluss märgsadenemisel oli kõrgem $784,3 \pm 431,1 \mu\text{eq } L^{-1}$, kui ainult märgsadenemise korral $682,2 \pm 392,4 \mu\text{eq } L^{-1}$. Mõlemal juhul oli maloonhapet selles umbes 22,35 – 28,06%. Need tulemused näitavad, et mõlemat tüüpi sadestumise korral sisalduvad dikarbosüülhapped olid suures osas fotokeemilised lõpp-produktid. (Tsai, Y. I., jt, 2014)

1.4. Analüütilised meetodid maloonhappe tuvastamiseks

Maloonhappe tuvastamisel kasutatakse erinevaid analüütilisi meetodeid. Neist kõige kindlamaid tulemusi annavad füüsikalised ja füsikokeemilised ehk instrumentaalmeetodid: massispektrometria ja spektroskoopia, elektrokeemia, gaasikromatograafia ja vedelikkromatograafia. Aine analüüse on võimalik läbi viia ka keemiliste meetoditega nagu näiteks tiitrimetria ja gravimeetria. Järgnevalt tuuakse välja kaks olulisemat analüütilist meetodit.

1.4.1. Massispektrometria

Massispektrometria on analüüsivahend, mis võimaldab mõõta molekuli massi ja laengu suhet. Massispektrometria analüüse viiakse läbi gaasilises olekus aine uurimisel. Enamasti siis, kui uuritavat ainet on uuritavas keskkonnas väike kogus ning teised meetodid poleks selleks piisavalt täpsed. Seda kasutatakse sellegi lõputöö raames. Massispektrometriaga saab määrata tundmatuid ühendeid, nende molekulmassi ja kontsentratsiooni. Selle töö põhimõte seisneb analüüsitava aine ionide kätte saamisest ja nende kiirendamisel tuvastatavate ionide hulga määramisest. Massispektrometria on hea analüütiline viis, sest võimaldab mõõta nii tundmatuid kui ka väga

väikeses koguses olevaid ühendeid. See on hea pikaajaliseks punktmõõtmisteks. Selle meetodi halbadeks külgedeks võib pidada masina kallist hinda ja ülitundlikkust välistegurite suhtes.

1.4.2. Gravimeetria

Gravimeetriline meetod on õhus hõljuvate tahkete osakeste mõõtmiseks kõige laialdasemalt kasutatav meetod. See meetod määrab tahkete osakeste kontsentratsiooni filtrite kaalu erinevuse põhjal enne ja pärast proovivõttu. Seega on alati vaja täiendavat analüütilist meetodit proovide analüüsimiseks, kui need kogutakse gravimeetrilise proovivõtuga. Atmosfääriuuringutel kasutatakse gravimeetria meetodit näiteks aerosooli osakeste uurimisel kvarts filtrite abil. Gravimeetria on hea analüütiline meetod, sest see on lihtne ja odavam viis koguda informatsiooni uurimuste läbiviimiseks. Sellega on võimalik teha mõõtmisi lühikestel ajahetkedel ning mitmes mõõtmispunktis korraga. Gravimeetriline meetod pole eriti hea, kui soovitakse teha mõõtmisi mingi kindla aine suhtes, sest see ei anna piisavalt täpseid tulemusi. (Kawamura, K. ja Ikushima, K., 1993; Li, X. jt, 2019)

2. MATERJALID JA METOODIKA

Järgmine peatükk kirjeldab töö teostamiseks vaja läinud materjale, nende ehitust ja tööprotsessi. Seletab lahti töö käigu ja sellele järgnevad protseduurid koos illustreeriva materjaliga. Katsed viidi läbi Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika laboris 2023. aasta jaanuaris ja veebruaris.

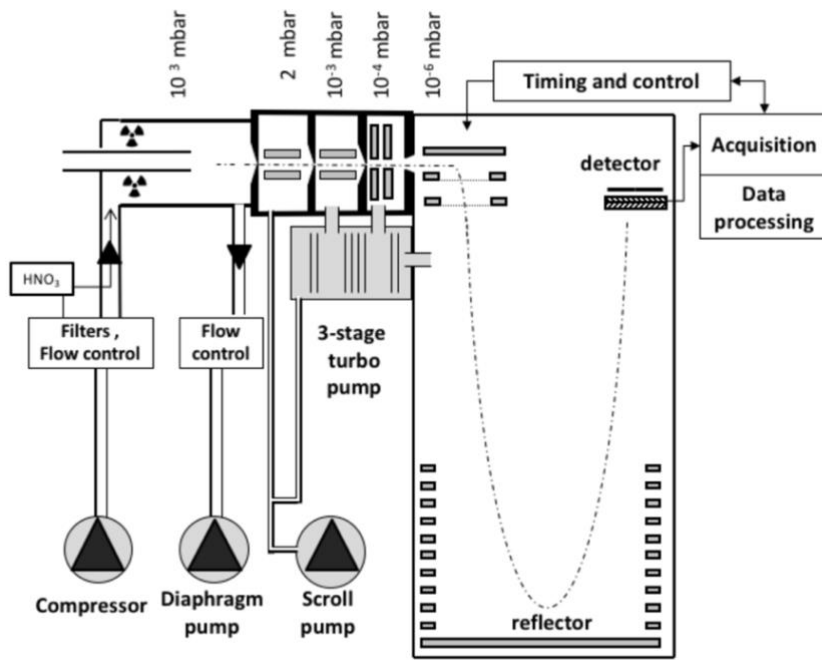
2.1. CI-API-TOF

CI-API-TOF on keemilise laaduriga massispektromeeter, millega on võimalik väga täpselt määrata atmosfääris oksüdeerunud orgaaniliste madallenduvusega ühendite kontsentratsioon õhus.

Instrument koosneb kolmest põhiosast. Esiteks CI ehk keemiline ionisatsioon, mida kasutatakse erinevate gaaside uurimisel. Teiseks API on rakendusliides, mis võimaldab luua ühendusi erinevate rõhukambrite vahel. Praegusel juhul on API atmosfääri rõhu liides, mis juhib ioone atmosfääri rõhu alt vaakumisse TOF-i võimalikult väikese kaoga. Kolmandaks lennuaja massianalüsaator TOF kiirendab sinna jõudnud ioone ja mõõdab aega, mis kulub ionidel detektorini jõudmiseks. (Jokinen, T. jt, 2012)

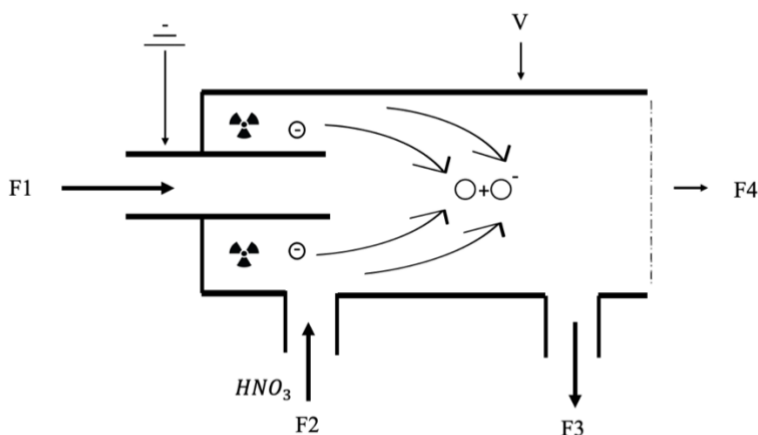
CI-API-TOF on toodetud Šveitsis ja masinat saab konfigureerida olenevalt sellest, kas on vaja mõõta positiivseid või negatiivseid ioone. Lisaks on CI-API-TOF-il kaks režiimi, V ja W, mis aitavad reguleerida ionide lennutrajektoori ja läbi selle seadme lahutusvõimet. (Junninen, H. jt, 2010)

CI-API-TOF on hea lahendus väikeste ionide koostiste määramiseks atmosfääris. Instrumendil on hea eraldusvõime, stabiilsus, kõrge täpsus ja tundlikkus (Jokinen, T. jt, 2012).



Joonis 1. CI-API-TOF-i masina skeem (Atmosfääri mass spektroskoopia, 2022)

CI-API-TOF-i skeem näitab, kuidas ja milliste vahe etappidega atmosfäärist võetud proovi analüüsitakse (joonis 1). CI osas lisatakse ühe pumbaga HNO₃ ning teisega eemaldatakse ülejääk ja elektrivälja abiga eraldatakse ioonid. Edasi liiguvad ioonid API abil vaakumisse, esimene kamber pumbatakse kerimispumbaga rõhuni 2 *mbar*-i. Järgmisena tuleb kasutusse kolme astmeline turbopump, millest igaüks pumpab erinevat kambrit. (Jokinen, T. jt, 2012) Lõpuks peaks olema saavutatud rõhk 10⁻⁶ *mbar*. TOF osas kiirendatakse rõhu all olevad ioonid ja mõõdetakse nende tagasi peegeldumiseks kuluvat aega. Andmed kogutakse ja analüüsitakse.



Joonis 2. CI-API-TOF-i masina CI osa skeem

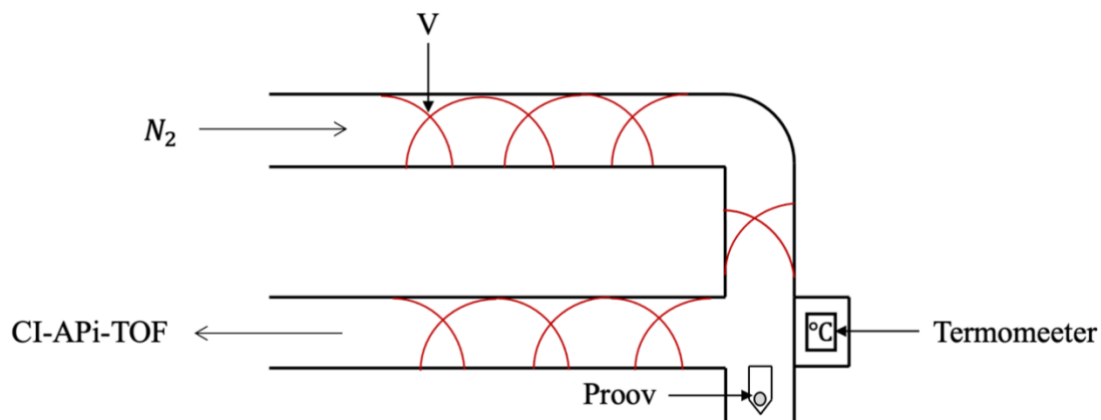
Instrumendi CI osa on vajalik atmosfäärist tulevate ionide eraldamiseks (joonis 2). CI rõhk hoitakse stabiilselt 10^3 mbar-i juures. Masin tõmbab rõhu erinevuste abil sisse õhku ligikaudu 9,2 l/min (joonisel 2 tähistatud F1), see läbib röntgenkiirgusega (15 kV) kiiritatud ala, mille energiaallikaks on L11754-01W (Hamamatsu 2022), et vähendada võõrkehade ja lisandite sattumist proovi. Seejärel satub õhuproov elektrivälja, kus sisemine elektrod on maandatud ja välimine elektrod on 120V pinge all. See juhib ionid kambri keskele. F2 ja F3 pumbad on vajalikud õhuvoolu stabiliseerimiseks. F2 voolukiirus on 40 l/min ja selle abil pumbatakse proovile inertgaasi, siin juhul lämmastikhape (HNO_3) ehk reaktiivgaasi, et proov ioniseeriks reaktsioonil proovimolekulidega. (Ehn, M. jt, 2014) F3 pumpab 50 l/min välja proovist järgi jäänud osa, mida edaspidi ei ole vaja. Lõpuks suunatakse ionid edasi APi-sse F4 kaudu, mille voolukiirus on 0,8 l/min ja mida reguleerib 300 μm suurune ava. (Jokinen, T. jt, 2012)

2.1. Kalibreerimine

Töö eesmärgiks oli mõõta maloonhapet ning nende tulemuste põhjal arvutada kalibratsiooni koefitsient, et saada teada täpne maloonhappe kontsentratsioon atmosfääris. Katsed viidi läbi Tartu Ülikooli keskkonnanafüüsika laboris. Algselt tuli leida töötav lahendus, kuidas suunata kindel hulk maloonhapet CI-APi-TOF-i. Järgnevalt kirjeldatakse natuke süsteemi välja töötamist, kasutatud materjali ja katsete planeerimist.

2.1.1. Töö käik ja kasutatud materjalid

Kalibreerimiseks kasutati eelnevalt juhendaja poolt laboris valmistatud aurutit (Lisa 1). See koosneb klaastorudest ja metallist ühendustest, mille ümber oli keeratud takistustraata nimega Kanthal, mille läbimõõt oli 0,7 mm ja takistus 3,51 Ω/m . Takistustraata oli ühendatud vooluallika, AC Adapteriga võimusel 12V, mis ühendus termostaati. Termoregulatsioon käis läbi PID termoregulaatori, millega hoiti temperatuuri stabiilsena soovitud vahemikus. Auruti ühest avatud otsast suunati sisse puhast lämmastikku (N_2) ehk kandegaasi, et tagada ühtlane maloonhappe liikumine. Suurematel temperatuuridel intensiivistus maloonhappe aurumine ning selle osakesed moodustasid lämmastikuga klastreid, mis juhiti edasi CI-APi-TOF-i mõõtmisele. Proovi lähedale oli paigutatud ka termomeeter temperatuuri jälgimiseks. (Joonis 3)



Joonis 3. Kalibreerimisel kasutatud auruti skeem.

Katseid viidi läbi erinevalt, alguses jälgides lihtsalt temperatuuri muutmisel saadud kontsentratsioone ning hiljem uuriti ka voolukiiruste muutmisest tulenevaid erinevusi. Temperatuuride muutmise eesmärk oli teada saada, mis temperatuuril aurustub maloonhape kõige stabiilsemalt ja see näitas ka, kui hästi suudab auruti lubatud temperatuuri hoida. Lämmastiku voolu kiiruste muutmine oli oluline, et muuta lahjendussuhet, mis andis meile erinevaid maloonhappe kontsentratsioone.

Esialgsete mõõtmised tehti erinevate karboksüülhapetega: oksaalhape ja viinhape, peamiselt sellepärast, et maloonhape ei olnud veel laborisse jõudnud ning nii sai varem katsetega algust teha (Lisa 2). Enne iga katse algust tuli kaaluda kasutatava proovi mass selleks, et hiljem teaks palju ainet ära aurustus. Lisaks kontrolliti üle ka CI-API-TOF-i sisendi vool, mis pidi olema 9,4–10,5 lmp vahel. Kogu katse vältel täideti jooksvalt ka päevikut, e-log, kuhu pandi kirja kellajaliselt temperatuuride või vooluhulga muutmise hetk. Peale selle mõõdeti ka voolukiiruse mõõtja parameetrid nagu näiteks temperatuuri ja rõhku. (Lisa 3)

2.1.2. Auruti puhastamine

Peale katsete tegemist oli vaja auruti ka proovi klastritest puhtaks saada. Aurutamise käigus kogunesid osakesed torude seintele ning selleks, et läbi viia järgmist katset, tuli aurutit puhastada. Muidu oleks CI-API-TOF näidanud eelmise katse proovi klastreid, mis oleks andnud vale tulemuse. Selleks eemaldati kõigepealt karboksüülhappe proov ning tuli ära vahetada auruti klaasotsik. Järgmiseks tõsteti temperatuur maksimaalse 94 kraadini, samal ajal suunati ka edasi

ühtlase voolukiirusega lämmastikku. Kõrge temperatuur ja lämmastikuvoog tagas selle, et rohkem osakesi hakkaks seintelt uuesti aurustuma. Selline puhastamine andis kokkuvõttes paremaid tulemusi, kui puhastamata auruti, enam ei andnud masin mõõtmisel valet signaali. Ideaalis oleks võinud veel ka torud destilleeritud vee ja harjaga puhtaks pesta, aga see oleks olnud ajamahukam ning esimene meetod töötas ilusti.

2.2. Andmete töötlus

Peale eksperimente tuli saadud andmeid töödelda, et neist oleks võimalik välja lugeda tulemus. Selleks kasutati andmetöötlus programme Matlab ja Excel.

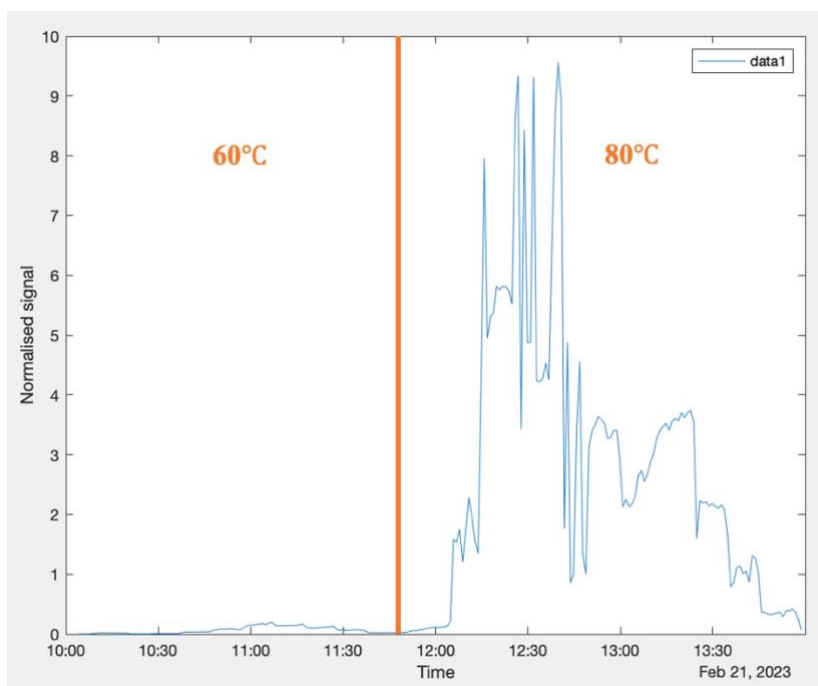
Matlabi tarkvara on laialdaselt kasutuses olev andmetöötluskeskkond, mis võimaldab numbrilised andmed viia sobivale kujule. Sinna oli juurde liidetud tofToolsi programm (Matlab, versioon R2020b, tofTools R613), mis on spetsiaalne lennuajamassispektrometri andmete analüüsimise programm. See võimaldab automaatset keskmistamist, massi kalibreerimist, baasjoone tuvastamist, piikide dekonvolutsiooni (Junninen, H. jt, 2010). Matlabis kirjutati toorandmete töötlemiseks ka vastav skript (Lisa 4). Peale andmete üleviimist ühelt kujult teisele kasutati Excelit andmete hoiustamiseks ning kategoriseerimiseks. Excelis koostati nendest graafikuid ja tehti vajalikke arvutusi.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

Tulemuste ja arutelu peatükis käsitletakse katsetuste käigus kogutud andmete töödeldud tulemusi ning nende graafikuid. Antakse töö eesmärgile kohane tulemus ja näidatakse arvutukäike. Arutletakse, kui kaugele jõuti tehtud tööga ning kas töö eesmärk sai täidetud. Viimaks analüüsitakse ühe aasta maloonhappe mõõdetud kontsentratsioone, mis viiakse vastavusse leitud kalibratsiooni koefitsiendiga.

3.1. Tahke maloonhappe aurutamine

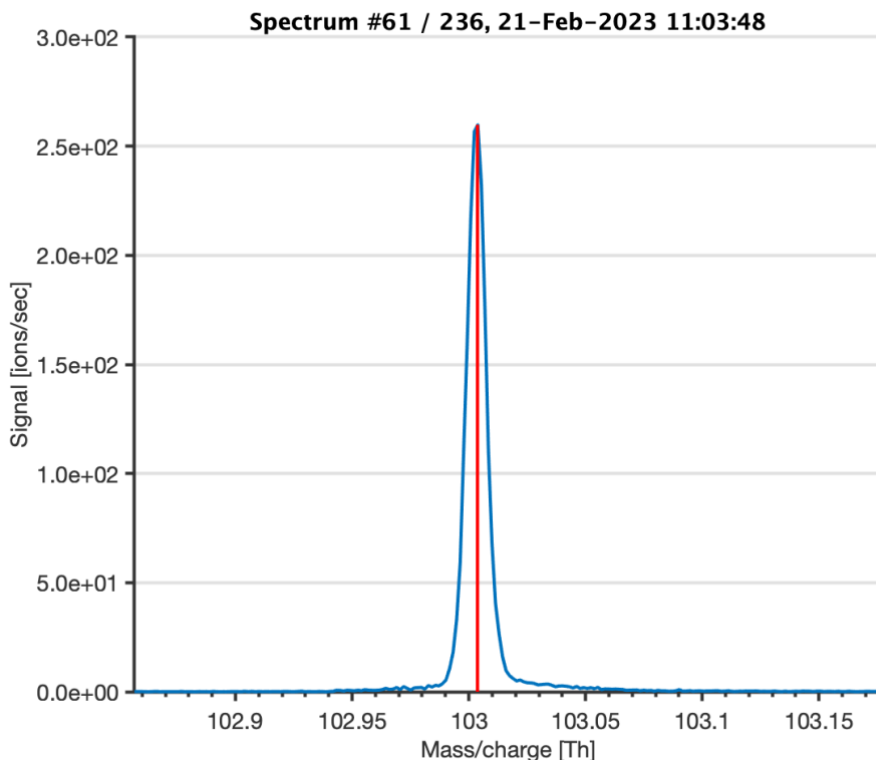
Esimese katsetusena lisati aurutisse tahke maloonhappe (99%, Thermo Scientific) proov, mis temperatuuri tõstes muutus vaikselt gaasiliseks maloonhappeks. Sellisel viisil õnnestus antud proovi aurutada ning CI-API-TOF näitas tulemust. Algselt kaaluti igaks juhuks maloonhappe proovid ka ära, kuid peale kasteid saadi aru, et kaalu muut ei annaks tulemustele midagi juurde. Mõõdetud tulemusi kasutati hiljem kalibratsiooni koefitsiendi arvutamisel.



Pilt 1. Matlabi programmi koostatud graafik tahke maloonhappe aurustamisest saadud tulemustest, temperatuuridel 60°C ja 80°C. Y-telg näitab seadme normaliseeritud vastet ehk signaali, mis on ainult maloonhappe signaal, ilma tekkinud klastriteta.

Matlabi koostatud graafik on hea näide, kui palju muudab temperatuuri vahetumine proovi kontsentratsiooni (Pilt 1). Tulemuse arvutamiseks võeti siiski kasutusse ainult 60 kraadi juures

mõõdetud andmed, sest need olid täpsemad. Põhiliselt sellepärast, et mõõtmise ajal 80 kraadi juures voolukiirus ei püsinud stabiilsena ning selline kõikumine ei andnud selget vastet. Lisaks on 60 kraadi tegeliku loodusega palju sarnasem, kui seda on 80 kraadine keskkond.



Pilt 2. Matlabi programmi koostatud maloönhappe piik.

Mõõtmise hetkel, kui piik tekkis, oli auruti seadistatud temperatuurile 60°C ja voolukiirusele 0,5 lpm. Piigi pindala, tähistatud sinise joonega, on seadme poolt registreeritud signaal ning punane joon, selle keskel on maloönhappe teoreetiline asukoht. (Pilt 2)

3.1.1. Maloönhappe lahuse aurutamine

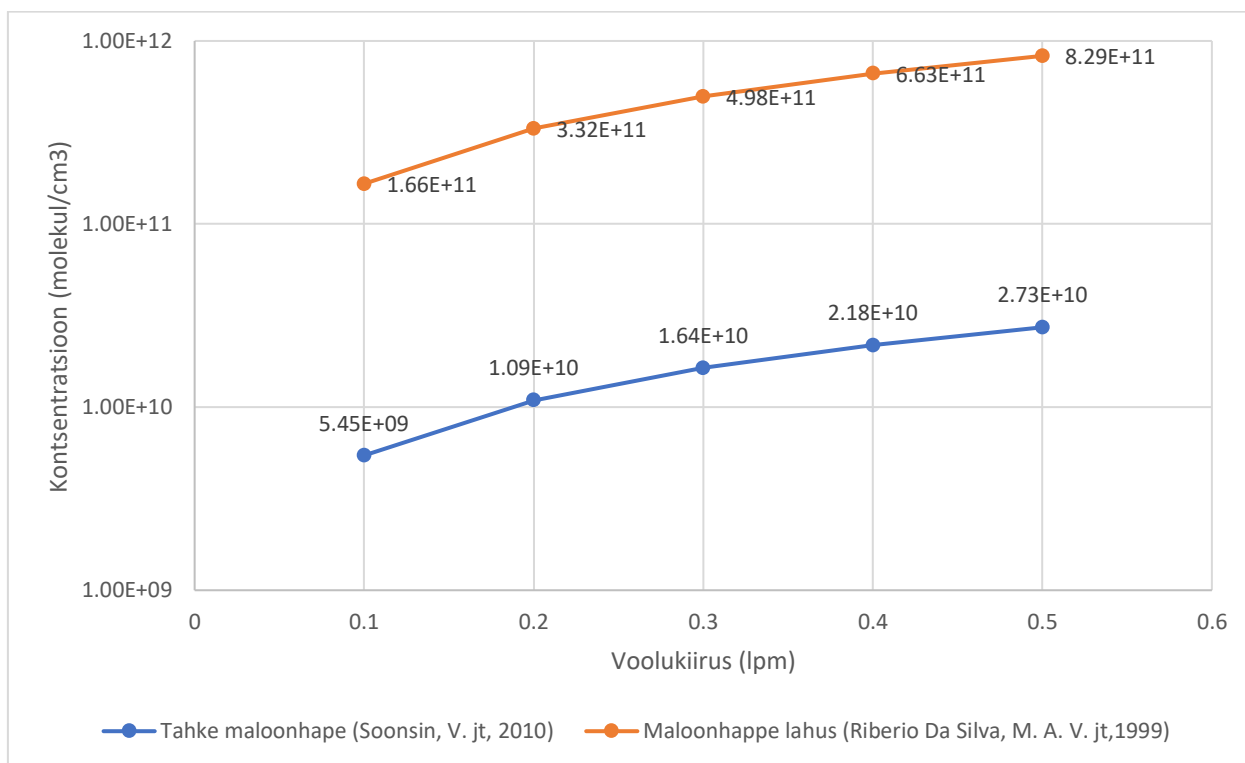
Teise variandina katsetati aurutiga aurustada nõrka maloönhappe lahust. Eesmärgiks oli aurutisse lisada võimalikult väikse kontsentratsiooniga maloönhappe lahus, et see temperatuuri tõstes kiiresti aurustuks, teades täpselt lahuse kontsentratsiooni. Vesilahuse valmistamisel võeti lahustiks 250 ml destilleeritud vett ja 25mg maloönhapet ning lahjendati see lahus nii, et kontsentratsioon oleks 0,1 mg. Algselt tundus katse hea ideena, aga kokkuvõttes siiski ei õnnestunud. Auruti ei saavutanud piisavalt kõrgeid temperatuure, et proovi kiiresti ja efektiivselt aurustada. Põhjuseks

oli auruti väike võimsus ja puudulik isolatsioon. Isolatsioon oleks kaasa aidanud temperatuuri saavutamisele ning hoidnud seda stabiilsena. Ühest artiklist võis välja lugeda ka karboksüülhappe parema aurustumise tahkel kujul, mis seletaks selle katse ebaõnnestumist (Soonsin, V. jt, 2010).

3.2. Kontsentratsiooni ehk C leidmine

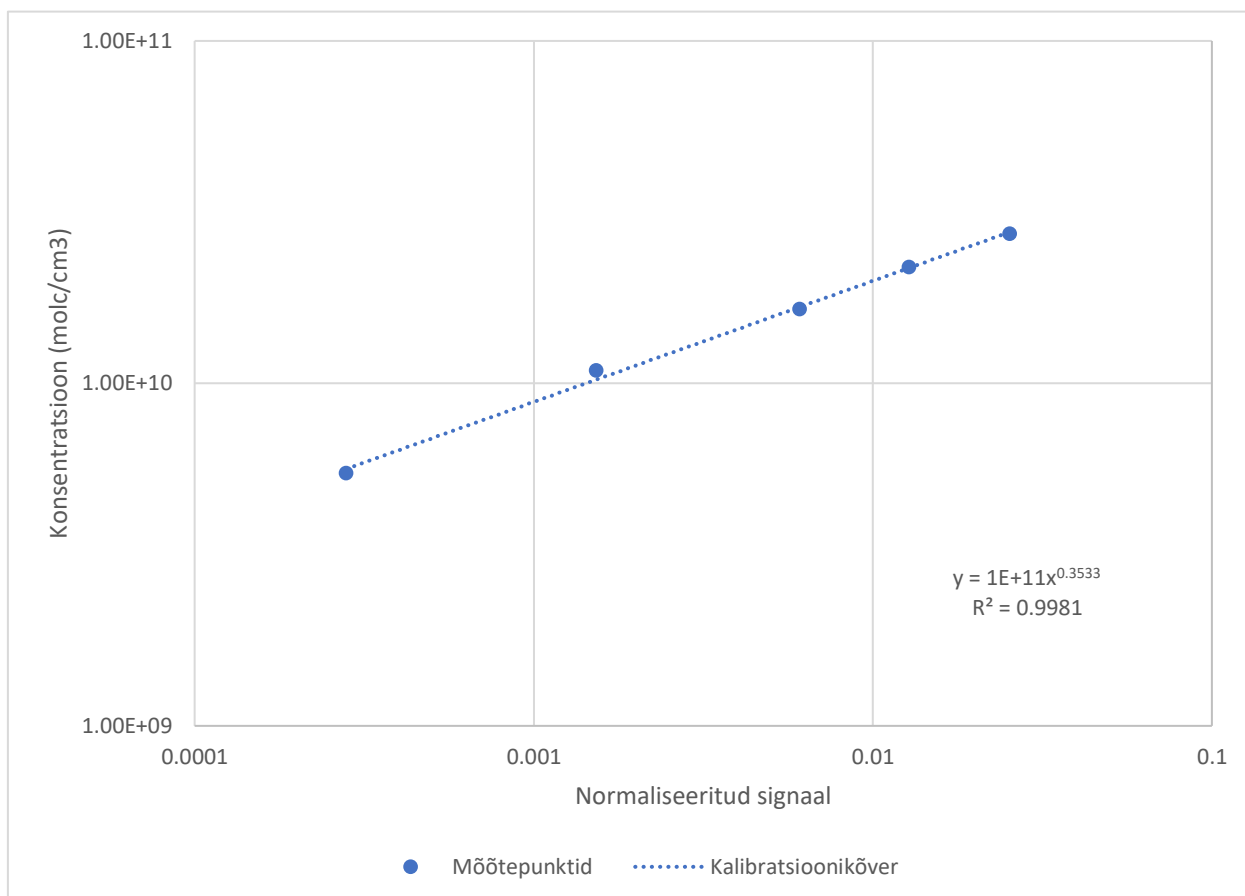
Peale katseid ja andmetöötlust oli vaja rakendada vastavaid valemeid ning arvutusmeetodeid, et saada otsitav ehk maloonhappe kalibreerimisparameetrid.

Selleks kasutati 1. graafiku aururõhke, kus nende punktide trendijoone järgi andis Excel vastava valemi. Valemiga arvutati välja maloonhappe aururõhk temperatuuril 60°C, mis jagati läbi õhurõhuga, et saada rõhkude segusuhe ühikutes ppb. Mõõtmishetkel oli CI-API-TOF-i sisselaskevool 10,5 lpm ning see tuli jagada erinevate voolukiirustega, lahjendusteguri leidmiseks. See võeti jagajaks kontsentratsiooni arvutamisel, kus jagatavaks oli eelnevalt leitud segusuhe. Juurde anti hinnanguline mõõtemääramatus, teisel viisil määratud aururõhu kasutamisel. Selle erinevus tuli ligikaudu 30 korda suurem alg tulemusest, kuid võib öelda, et antud väärtuste väiksuse kohta on see piisavalt väike mõõtemääramatus.



Graafik 2. Aururõhu kaudu arvutatud kontsentratsioonid olenevalt voolukiirusest kahes erinevas lähteolekus.

Tulemuse arvutamiseks kasutati graafikul 2. näidatud tahke maloonhappe aurutamisel saadud kontsentratsioone. Need arvud viidi koos maloonhappe normaliseeritu signaaliga ühisele graafikule, kus rakendatud *power* trendijooone funktsiooni abil loodi trendijoon ($R^2 = 0,9981$). Sellest omakorda andiski Excel trendijooone valemi, mis oli selle lõputöö eesmärgiks.



Graafik 3. Kalibratsioonikõver

Töö eesmärk oli mõõta maloonhappet labori tingimustes ning selle kaudu arvutada kalibratsiooni koefitsient. Saadud kalibratsioonikõver, mis ideaalis oleks võinud tulla lineaarne, täitis seda eesmärki.

Saadud tulemus on esitatud valemiga 1:

$$y = 10^{11} \cdot x^{0,3533} \quad (\text{Valem 1})$$

Tulemuseks võib öelda, et leidis väljund C, kus y on kalibreeritud kontsentratsioon ja x on normaliseeritud signaal. Järgnevalt tuleks täiustada aurutusmasinat nii, et selle seina pindala oleks

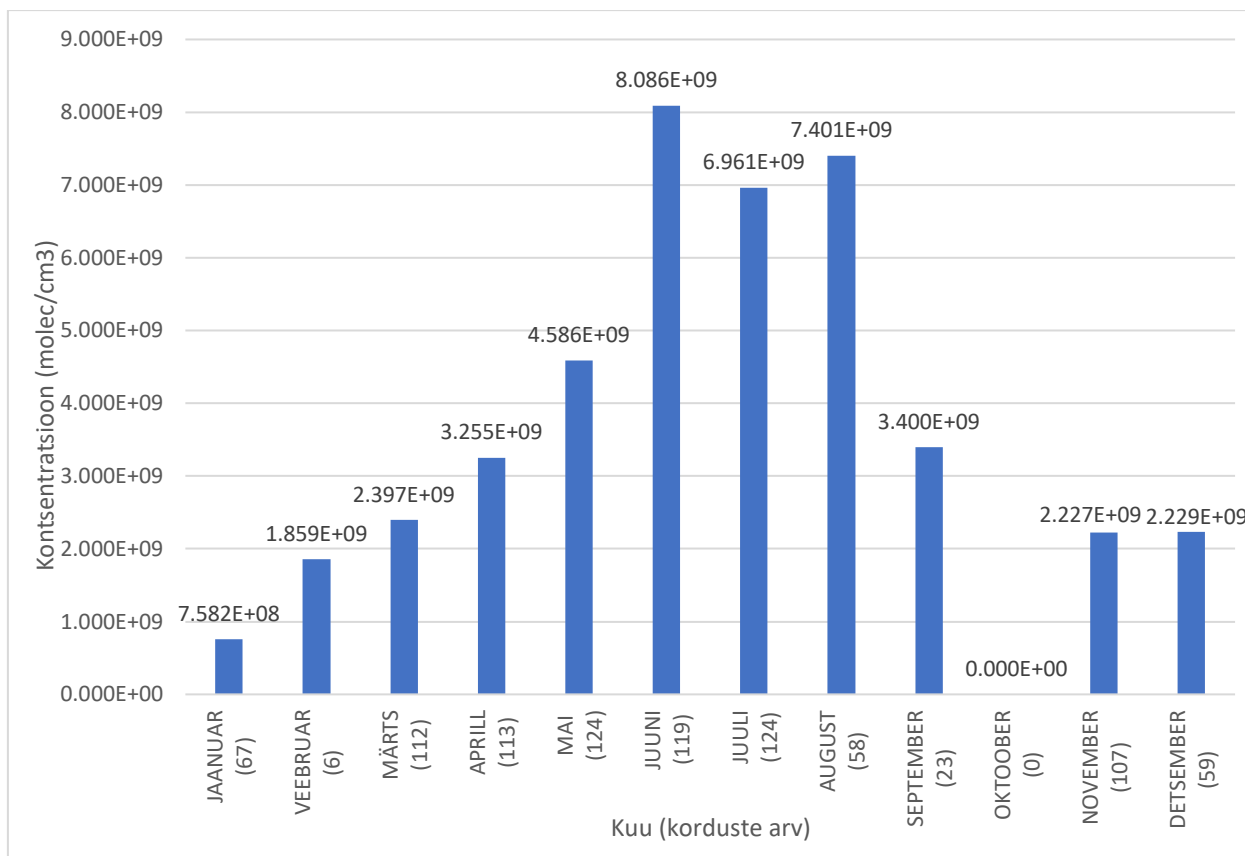
väiksem, vähendades nii maloonhappe kadu. Seejärel korrata uue aurutiga mõõtmisi ja veenduda tulemuste õigsuses.

3.3. Andmete analüüs

Järgnevalt analüüsiti saadud kalibreerimisvõrrandit kasutades 2022. aastal mõõdetud maloonhappe kontsentratsioone. Viie aasta jooksul tehtud mõõtmistest valiti 2022, sest need mõõtmised olid terviklikumad ning sisaldasid vähem tühje andmeridu.

Selleks kasutati eelnevalt töödeldud neutraalse maloonhappe molekulaarpiigi mõõtmisi ehk ei arvestatud tekkivaid klastreid. Ühelt poolt sellepärast, et lihtsustada kalibreerimise käiku, kuna erinevatel temperatuuridel tekivad ka erinevad klastrid. Lisaks maloonhappe ja klastrite kontsentratsioonid suhtuvad sarnaselt ning see ei mõjuta otseselt saadud tulemust.

Aastane või lühem andmete analüüs pole ideaalne, sest sellest ei saa välja lugeda pikemaajalist muutuste kohta. Sellepärast, et mõõtmistel võib ette tulla tehnilisi rikkeid, inimlikke vigu ja esineda ootamatuid ilmastikuolusid. Samas aastase käigu muutuste näitamiseks, käesoleva töö raames, on antud andmed piisavad.



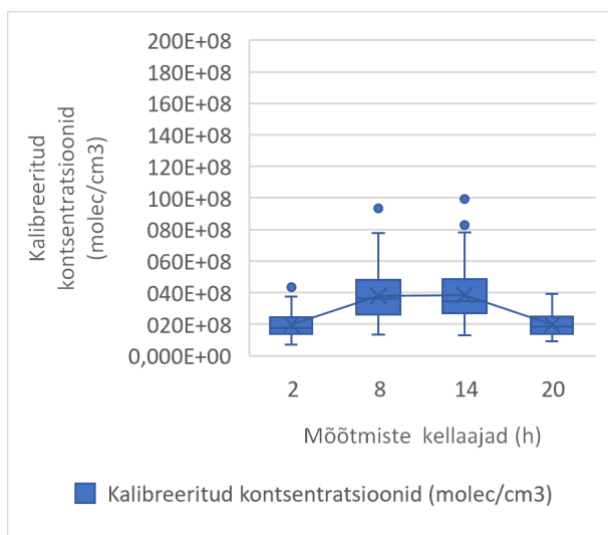
Graafik 3. Maloonhappe kalibreeritud kuu keskmised kontsentratsioonid 2022. aastal.

Olenevalt kuust on meie planeedile jõudva päikesekiirguse hulk muutlik. Eriti poolstel, kus Maa telje kalde tõttu on vaheldumisi öö ja päeva pikkused erinevad. Päikesekiirgus on üks olulisemaid maloonhappe tekkeprotsessi komponente. Aastaajast ja taimede fotosünteesist oleneb, kui palju ja mis ajal maloonhapet on meie atmosfääris. Graafikul hakkab talve lõpus sujuvalt tõusma maloonhappe kontsentratsioon ning saavutab maksimumi suvel, siin juhul juunis (Graafik 3). See ilmselt oleneb ka aasta omapäradest nagu näiteks mõnikord on suve keskel rohkem äikesetorme ja pilvine, mis ei soosi maloonhappe teket. Peale sooja aja lõppu hakkasid kontsentratsioonid jälle tasapisi langema kuni talve tulekuni.

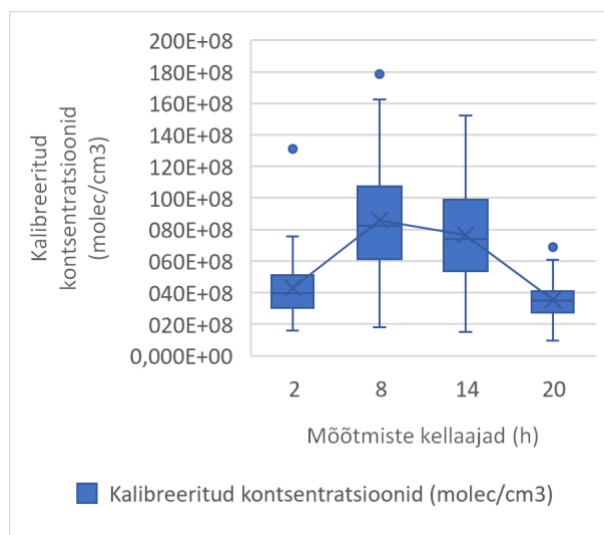
Graafikult on näha, et oktoobrikuu andmed on puudu, see on tingitud ühest tehnilisest rikkest, mille ajal mõõtmisaparatuur ei registreerinud ühtegi tulemust. Samas saab graafiku teiste tulemuste põhjal arvata ligikaudse oktoobrikuu maloonhappe kontsentratsiooni. Kuude loetelu all on välja toodud, mitu andmepunkti võeti keskmise arvutamiseks, olenevalt kuust on see erinev. Erinevust tuleneb sellest, millised olid mõõtmisandmed. Hetkel kasutati ühest ööpäevast nelja täistunni mõõtmistulemusi, mis olenevalt kuust erines, jällegi mõne tehnilise vea tõttu. Siiski võib

öelda, et isegi, kui mõõtmisi ei ole eriti palju, on need tulemused usaldusväärsed, sest kasutati täpset mõõtmisvahendit.

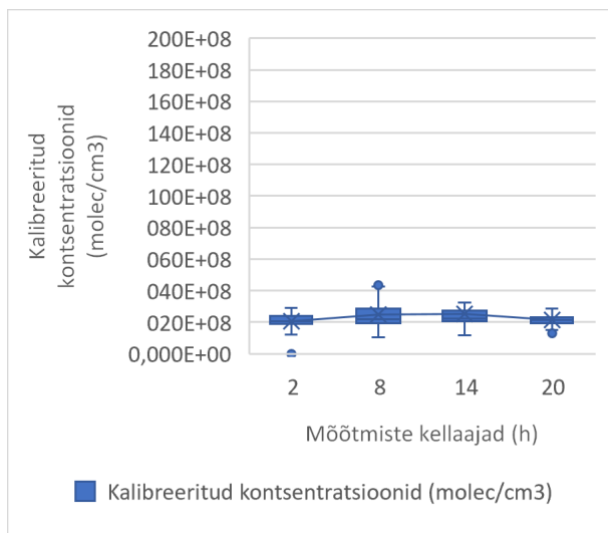
Saadud gaasifaasi kontsentratsioonid on teiste uuringutes mõõdetud kontsentratsioonidest, mis on aerosooli faasis, 2–10 korda suuremad. Samas need ei olegi üks ühele võrreldavad, sest esinevad eri faasides.



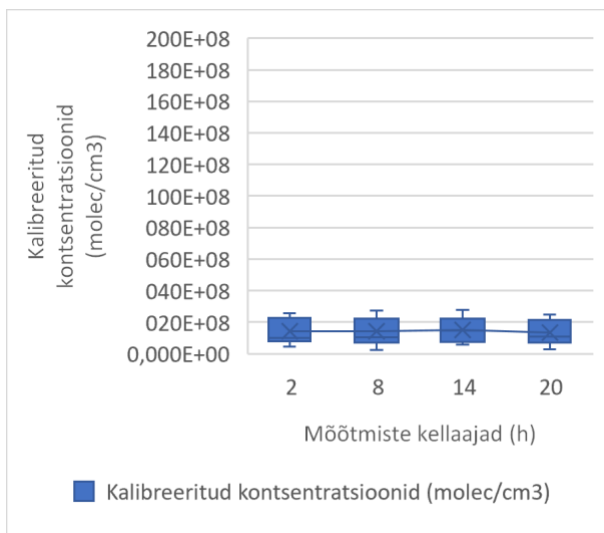
a)



b)



c)



d)

Graafikud 4. Maloonhappe kalibreeritud kontsentratsioonid aastaegade ning kellaegade kaupa. Paneel a) kevadkuud (märts, aprill, mai), b) suvekuud (juuni, juuli, august), c) sügiskuu (september, oktoober, november) ja d) talvekuud (detsember, jaanuar, veebruar)

Graafikutelt on näha, kuidas olenevalt aastaajast muutub maloonhappe kontsentratsioon atmosfääris. See sõltub põhiliselt meteoroloogilistest parameetritest ja ajahetkest, mil mõõtmine toimus. Mõõtkava on graafikutel sama, et oleks paremini märgata kontsentratsiooni muut. X-teljel on välja toodud vaadeldavate kuude kõik nendel kellaaegadel mõõdetud punktide tulemused. Tänu sellele näeme, kuidas päikesekiirgus tõstab maloonhappe kontsentratsioone ööpäevases tsüklis. Täiendavalt on graafiutele lisatud ka miinimum ja maksimum väärtused, standardhälve ja mediaan. Väljaspool neid on toodud üksikud andmepunktid, mis erinesid teistest rohkem. (Graafik 4)

Mõõtmisi mõjutavad meteoroloogilised parameetrid mõõtmiste ajal. Arvestada tuleks ka uuringukoha kaudsete emissioonidega, taimede orgaanikaga ning otseemissioonidega nagu näiteks autode kütuse põletamine. Siiski põhilised mõjutavad on temperatuur ja sademed. Temperatuur on päikesekiirgusest olenev ja sellepärast on ka graafikutel näha, kuidas kõrgeimad kontsentratsioonid on hommikul ja keskpäeval. Samas CI-API-TOF mõõdab nii mitu korda minutis, et tulemuste keskmistamisel ei pruugi see suurt rolli omada. Viimaseks on oluline märkida ka sademete mõju mõõtmistulemustele, sest need seovad maloonhappe osakesi atmosfääris viies kontsentratsiooni alla. Sellepärast ongi oluline teada, milliseid parameetreid mõõtmisel jälgida. Keskkonna parameetrite mõju kvantitatiivne hindamine oleks selle töö loogiline jätk.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti maloonhapet atmosfääris ja selle mõõtmist. Eesmärgiks oli kalibreerida maloonhappe mõõtmiseks CI-API-TOF massispektromeeter ja analüüsida varasemalt mõõdetud andmeid, kasutades saadud kalibreerimisvõrrandit. Täiendavalt uuriti kirjandusele tuginedes ka maloonhappe tekke- ja kaoprotsesse ning selle rolli atmosfääris.

Maloonhappe kohta on tehtud erinevaid uuringuid, kuid vähe leitud infot selle gaasilises faasis mõõdetud kontsentratsioonide kohta ning see lisas tehtud tööle erilise väärtuse. Alustuseks oli vaja välja töötada maloonhappe kalibreerimiseks sobiv aurutamise meetodika, selleks prooviti erinevaid lahendusi, kuni lennuaja massispektromeeter näitas rahuldavat piiki. Katsete käigus selgus, et tahke maloonhappe aurustub paremini kui lahustunud ja temperatuuri tõstmine suurendab aurumist. Voolukiiruse muutmine ainult suunas rohkem maloonhapet mõõtevahendisse.

Töö tulemuseks saadi töötav kalibreerimisvõrrand, mille kasutamisel saadi teada reaalne maloonhappe kontsentratsioon. Tulevikus tuleks teha uued mõõtmised, et kontrollida tulemuste õigsust. Lisaks oleks veel huvitav süvendatult uurida meteoroloogiliste parameetrite mõju kontsentratsioonide mõõtmisele. Andme analüüsil rakendati varaemalt mõõdetud andmetele tulemuseks saadud kalibreerimisvõrrand ning koostati graafikud. Nendest on võimalik välja lugeda, kuidas olenevalt aastaajast ja ööpäevasest tsüklist muutub maloonhappe kontsentratsioon atmosfääris.

Lõputööst järeldub, et maloonhapet on võimalik kalibreerida antud seadmele, kuid teatud tingimusi tuleks järgmine kord muuta. Keskkonnanafüüsika laborile on tehtud töö tulevikus kasulikuks teadmiseks. Varem ei olnud nende mõõtmisvahendit maloonhappele kalibreeritud ning see oli esimene samm täiendamaks sealseid mõõtmisi. Kuna gaasilises faasis leviva maloonhappe mõõtmise kohta leidub vähe kirjandust, siis võiks see uurimus olla aluseks tulevikus välja antavate SMEAR mõõtmisjaama publikatsioonidele.

SUMMARY

Malonic acid in the atmosphere and measuring it

Mia-Maria Meldorf

This thesis analysed malonic acid in the atmosphere and its measurement. The aim was to calibrate the CI-APi-TOF mass spectrometer for measuring malonic acid and analyse the previously measured data using the resulting calibration equation. In addition to the practical work, the thesis also touched on the literature regarding malonic acid formation and loss processes and its role in the atmosphere.

Various studies have been carried out on malonic acid, but little information was found about its concentration measured in the gaseous state. This added a special value to the completed work. The first step was to develop a suitable evaporation methodology for calibrating malonic acid. Various solutions were tried until the time-of-flight mass spectrometer showed a satisfactory peak. During the experiments, it was found that solid malonic acid evaporated better than dissolved, and increasing the temperature increased the evaporation. Changing the flow rate only directed more malonic acid into the measuring device.

As a result of the work, a functioning calibration equation was obtained, which was used to determine the real concentration of malonic acid. In the future, new measurements should be made to verify the validity of the results. In addition, it would be interesting to study the influence of meteorological parameters on the measurement of concentrations. During data analysis, the resulting calibration equation was applied to the previously measured data and the results were presented in graphs. From that, it will be possible to determine how the concentration of malonic acid in the atmosphere changes depending on the season and the daily cycle.

The thesis concludes that it is possible to calibrate malonic acid for the CI-APi-TOF mass spectrometer, but certain conditions should be changed next time. The work done for the laboratory of environmental physics is useful knowledge in the future. Previously, their measuring instrument had not been calibrated for malonic acid, and this was the first step to supplement existing measurements. Since there is little literature on the measurement of malonic acid diffused in the gas phase, this work could serve as a basis for future SMEAR measurement station publications.

TÄNUAVALDUSED

Soovin avaldada tänu oma juhendajale Heikki Junninenile ja teistele, kes andsid käesoleva töö valmimisel oma panuse.

KASUTATUD KIRJANDUS

Atmosfääri mass spektroskoopia | Keskkonnafüüsika Tartu Ülikoolis. (2022). Joonis 1. <https://atmos.ut.ee/et/research/massspec/#uurimisteemad>. Vaadatud 16.11.2022.

CAS Common Chemistry. (2022). Malonic acid. https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=141-82-2. Vaadatud 30.10.2022.

(Chebbi, A. ja Carlier, P., 1996) Chebbi, A., & Carlier, P. (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233–4249. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00102-1](https://doi.org/10.1016/1352-2310(96)00102-1)

(Deshmukh, D. jt, 2018) Deshmukh, D. K., Mozammel Haque, M., Kawamura, K., & Kim, Y. (2018). Dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in fine aerosols over central Alaska: Implications for sources and atmospheric processes. *Atmospheric Research*, 202, 128–139. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2017.11.003>

Earth Science: Atmospheric Science | Encyclopedia.com. (n.d.). <https://www.encyclopedia.com/science/science-magazines/earth-science-atmospheric-science>. Vaadatud 28.11.2022.

Eesti Entsüklopeedia. (2006). Difusioon. <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/difusioon2>
Vaadatud 17.03.2023

Eesti Entsüklopeedia. (2006). Konvektsioon. <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/konvektsioon1>
Vaadatud 17.03.2023

(Ehn, M. jt, 2014) Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I. H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., ... Mentel, T. F. (2014). A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* 2014 506:7489, 506(7489), 476–479. <https://doi.org/10.1038/nature13032>

(Fang, X. jt, 2020) Fang, X., Hu, M., Shang, D., Tang, R., Shi, L., Olenius, T., Wang, Y., Wang, H., Zhang, Z., Chen, S., Yu, X., Zhu, W., Lou, S., Ma, Y., Li, X., Zeng, L., Wu, Z., Zheng, J., & Guo, S. (2020). Observational Evidence for the Involvement of Dicarboxylic Acids in Particle Nucleation. *Environmental Science and Technology Letters*, 7(6), 388–394. <https://doi.org/10.1021/ACS.ESTLETT.0C00270>

(Gu, S. jt, 2022) Gu, S., Zhao, Z., Yao, Y., Li, J., & Tian, C. (2022). Designing and Constructing a Novel Artificial Pathway for Malonic Acid Production Biologically. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 1407. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2021.820507/BIBTEX>

Hamamatsu. (2022). Soft X-ray source L11754-01W. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/light-and-radiation-sources/soft-x-ray-source/L11754-01.html>. Vaadatud 29.12.2022

(Haywood, J. ja Boucher, O., 2000) Haywood, J., & Boucher, O. (2000). *ESTIMATES OF THE DIRECT AND INDIRECT RADIATIVE FORCING DUE TO TROPOSPHERIC AEROSOLS' A REVIEW*. <https://doi.org/10.1029/1999RG000078>

(Ho, K. jt, 2007) Ho, K. F., Lee, S., Kawamura, K., Ho, K. F., Cao, J. J., Lee, S. C., Zhang, R. J., Chow, J. C., Watson, J. G., Ho, C. :, Kawamura, K., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2007). Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China. *Article in Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112, 22–27. <https://doi.org/10.1029/2006JD008011>

(Jokinen, T. jt, 2012) Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lönn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin, R. L., Kulmala, M., & Worsnop, D. R. (2012). Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-APi-TOF. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9), 4117–4125. <https://doi.org/10.5194/ACP-12-4117-2012>

(Junninen, H. jt, 2010) Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., & Worsnop, D. R. (2010). Atmospheric Measurement Techniques A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmos. Meas. Tech*, 3, 1039–1053. <https://doi.org/10.5194/amt-3-1039-2010>

(Kawamura, K. ja Ikushima, K., 1993) Kawamura, K., & Ikushima, K. (1993). Seasonal Changes in the Distribution of Dicarboxylic Acids in the Urban Atmosphere. *Environ. Sci. Technol*, 27, 2227–2235. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

(Khwaja, H. A., 1995) Khwaja, H. A. (1995). Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmospheric Environment*, 29(1), 127–139. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00211-3](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00211-3)

(Legrand, M. jt, 2005) Legrand, M., Preunkert, S., Galy-Lacaux, C., Lioussé, C., & Wagenbach, D. (2005). Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D13), 13302. <https://doi.org/10.1029/2004JD005515>

(Li, X. jt, 2019) Li, X., Pavuluri, C. M., Yang, Z., He, N., Tachibana, E., Kawamura, K., & Fu, P. Q. (2019). Large contribution of fine carbonaceous aerosols from municipal waste burning inferred from distributions of diacids and fatty acids. *Environmental Research Communications*, 1(7), 071005. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/AB34EB>

(Meder, M., 2019) Aerosolifysiikka, F. /, & Meder, M. (2019). *Pro Gradu-tutkielma Ilmakehätieteiden maisteriohjelman Pisananhaihdutusmenetelmä erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien tutkimuksessa käytettävien massaspektrometriä kalibroimisessa*. https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/300767/Meder_Melissa_Pro_gradu_2019.pdf?sequence=2&isAllowed=y

(Olli, K., 2009) Olli, K. (2009). *Atmosfäärne depositsioon*. 1–8. http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/14443/veekogude_eutrofeerumine1.pdf. Vaadatud 30.01.2023

(Riberio Da Silva, M. A. V. jt, 1999) Ribeiro Da Silva, M. A. V., Monte, M. J. S., & Ribeiro, J. R. (1999). Vapour pressures and the enthalpies and entropies of sublimation of five dicarboxylic

acids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 31(8), 1093–1107.
<https://doi.org/10.1006/JCHT.1999.0522>

(Sleiman, M. jt, 2022) Sleiman, M., Nienow, A., & Richard, C. (2022). Environmental photochemistry on plants: recent advances and new opportunities for interdisciplinary research. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 21(8), 1497–1510.
<https://doi.org/10.1007/S43630-022-00228-W/TABLES/1>

(Soonsin, V. jt, 2010) Soonsin, V., Zardini, A. A., Marcolli, C., Zuend, A., & Krieger, U. K. (2010). The vapor pressures and activities of dicarboxylic acids reconsidered: the impact of the physical state of the aerosol. *Atmos. Chem. Phys*, 10, 11753–11767. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11753-2010>

(Zhang, H. jt, 2018) Zhang, H., Li, H., Liu, L., Zhang, Y., Zhang, X., & Li, Z. (2018). The potential role of malonic acid in the atmospheric sulfuric acid - Ammonia clusters formation. *Chemosphere*, 203, 26–33. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.03.154>

(Zhang, R. jt, 2004) Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2004). Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. *Science*, 304(5676), 1487–1490.
https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1095139/SUPPL_FILE/ZHANG.SOM.PDF

The Human Metabolome Database. (2023). Malonic acid.
<https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000691>. Vaadatud 18.01.2023

(Tsai, Y. I., jt, 2014) Tsai, Y. I., Kuo, S. C., Young, L. H., Hsieh, L. Y., & Chen, P. T. (2014). Atmospheric dry plus wet deposition and wet-only deposition of dicarboxylic acids and inorganic compounds in a coastal suburban environment. *Atmospheric Environment*, 89, 696–706. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2014.03.013>

(Wang, Z. jt, 2021) Wang, Z. Q., Liu, Y. R., Wang, C. Y., Jiang, S., Feng, Y. J., Huang, T., & Huang, W. (2021). Multicomponent nucleation of malonic acid involved in the sulfuric acid - dimethylamine system and its atmospheric implications. *Atmospheric Environment*, 267. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2021.118558>

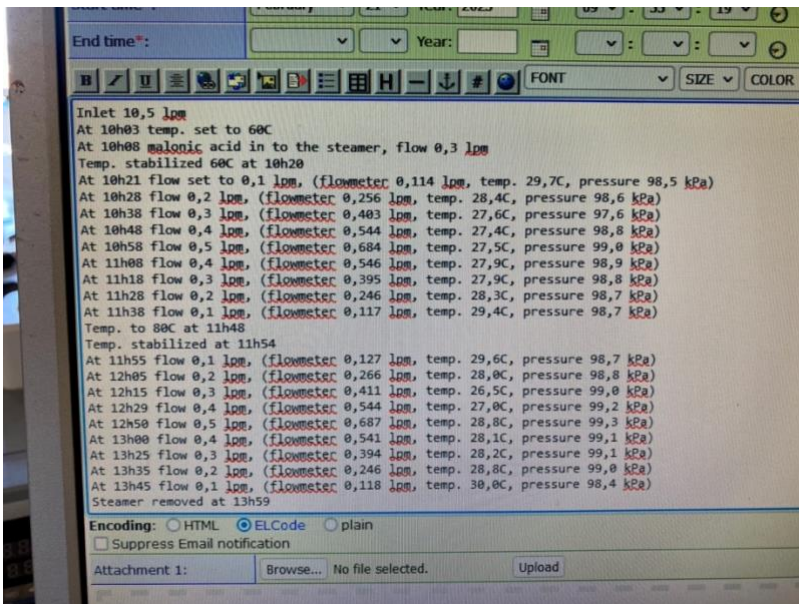
LISAD



Lisa 1. Auruti otsik



Lisa 2. Karboksüülhappe proovid



Lisa 3. E-logi andmete kirjutamine.

Lisa 4. Toorandmete töötlemiseks kirjutatud Matlabi skript.

```
fNam='/Users/mia-mariameldorf/Documents/Andmed/Tof/preprocessed/Maloonhappe21veb.h5';
```

```
%laadur ionide peakList
```

```
pl_ch={'NO3-', 'HNO3NO3-', '(HNO3)2NO3-'};
```

```
%proovi ionide peakList
```

```
pl_smpl={'C3H3O4-', 'HNO3C3H3O4-', 'C3H4O4C3H3O4-'}
```

```
pl_ma_smpl={'C3H3O4-'}
```

```
%lae andmed
```

```
hr_ch=tof_get_HR_sticks_timeseries(fNam,pl_ch)
```

```
hr_ma_smpl=tof_get_HR_sticks_timeseries(fNam,pl_ma_smpl)
```

```
hr_smpl=tof_get_HR_sticks_timeseries(fNam,pl_smpl)
```

```
%laadurioonide pindaalade summa
```

```
sum_ch=hr_ch{1}(:,3)+hr_ch{2}(:,3)+hr_ch{3}(:,3);
```

```
%proovi pindalade summa
```

```
sum_smpl=hr_smpl{1}(:,3)+hr_smpl{2}(:,3)+hr_smpl{3}(:,3);
```

```
ma_smpl=hr_ma_smpl{1}(:,3);
```

```
%aeg
```

```
tm=datetime(hr_ch{1}(:,1),'convertfrom','datetime');
```

```
% arvuta kontsentratsioon, normaliseeritud signaal
```

```
maClust=sum_smpl./sum_ch
```

```
ma=ma_smpl./sum_ch
```

```
%ma vs ma klastrite koefitsent
```

```
mc=mean(ma(19:63)./maClust(19:63))
```

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mia-Maria Meldorf,

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Maloonhape atmosfääris ja selle mõõtmine“, mille juhendaja on Heikki Junninen, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Mia-Maria Meldorf

Tartus, 19.05.2023