

Ville Julkunen

MITTAUSSOVELLUKSEN  
SUUNNITTELU DMS-AIMS2  
IONILIIKKUVUUS-  
SPEKTROMETRILLE

Opinnäytetyö  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma


Toukokuu 2015




MAMK

University of Applied Sciences

## KUVAILULEHTI

	<b>Opinnäytetyön päivämäärä</b>  22.5.2015
<b>Tekijä(t)</b>  Ville Julkunen	<b>Koulutusohjelma ja suuntautuminen</b>  Ympäristötekniikan koulutusohjelma
<b>Nimeke</b>  Mittaussovelluksen suunnittelu DMS-AIMS2 ioniliikkuvuusspektrometrille	
<b>Tiivistelmä</b>  Opinnäytetyön tavoite oli luoda uudenlaiseen ioniliikkuvuusspektrometriin mittaussovelluksia eri aineiden havaitsemiseksi ja mittaamiseksi. Työn tekemiseen käytettiin mikkeliläisen Environics Oy:n suunnittelemaa ja rakentamaa EnviAnalyzer DMS-AIMS2 ioniliikkuvuusspektrometria, jossa on aiempiin ioniliikkuvuusspektrometrian tekniikoihin verrattuna etuina nopeus ja tarkkuus.  Opinnäytetyö tehtiin suunnittelemalla ja toteuttamalla kalibrintimitaussarja käytettävälle mittalaitteelle. Alunperin tarkoituksena oli kalibroida laite ainoastaan ammoniakille, mutta mittausten aikana kalibrintimitaukset laajennettiin koskemaan myös kloorikaasua. Mittaustulosten analysointiin käytettiin Excel-taulukkolaskentaohjelmaa ja mittaustuloksista saatuja kalibrintikäyrien yhtälöitä testattiin ja muokattiin edelleen tarkennetuilla mitaussarjoilla.  Mittaustulosten perusteella mittalaitteella on mahdollista mitata hyvin pieniä ammoniakki- ja klooripitoisuuksia näyteilmasta ympäröivässä ilmanpaineessa huoneenlämmössä. Mitattavien aineiden pitoisuusrajat mittalaitteella olivat ammoniakille 0,15-15 ppb ja kloorikaasulle 0,15-50 ppb. Mittausten luotettavuus oli pitkissä mitaussarjoissa hyvä eli lopullisella mittaussovelluksella saadut mittaustulokset eivät poikenneet mitattavan aineen pitoisuuden tasoittumisen jälkeen merkittävästi odotetusta.  Tämän opinnäytetyön avulla on mahdollista luoda uusia mittaussovelluksia työssä käytetylle mittalaitteelle.	
<b>Asiasanat (avainsanat)</b>  Ioniliikkuvuusspektrometria, DMS, AIMS, mittaussovellussuunnittelu, kalibrintimitaus	
<b>Sivumäärä</b>  38 + 8	<b>Kieli</b>  Suomi
<b>Huomautus (huomautukset liitteistä)</b>  3 liitettä	
<b>Ohjaavan opettajan nimi</b>  Marjatta Lehesvaara	<b>Opinnäytetyön toimeksiantaja</b>  Environics Oy

## DESCRIPTION

	<b>Date of the bachelor's thesis</b>  22.5.2015
<b>Author(s)</b>  Ville Julkunen	<b>Degree programme and option</b>  Environmental engineering
<b>Name of the bachelor's thesis</b>  Application design for DMS-AIMS2 Ion-mobility spectrometer	
<b>Abstract</b>  <p>The purpose of this thesis was to create a way to measure minute concentrations of ammonia and chlorine gas from sample air accurately and fast. Measurements were done with EnviAnalyzer DMS-AIMS2, an implementation of IMS (Ion-Mobility Spectrometry) measuring device that was designed and manufactured by Environics Oy, Mikkeli, Finland.</p> <p>The objectives of the thesis were two-fold. Primary focus was to create a process for implementing new substances to be calibrated and thus measured. Measuring ammonia and chlorine gas were done simultaneously with creating the process. Calibrating the machine for ammonia and chlorine gas served the purposes of testing the calibration process as well as being the first two commercial applications to be launched with the device.</p> <p>According to the measurements, it's possible to measure and analyze very small concentrations of ammonia and chlorine gas from sample air in ambient air pressure and room temperature. Detection limit for both substances was 0,15 ppb and concentration limits for accurate measuring was 0,15-15 ppb for ammonia and 0,15-50 ppb for chlorine gas. Measurement error was found to be low in long series of measurements, as the results did not deviate significantly during the tests.</p> <p>This thesis can be used as a manual for creating new applications for the device.</p>	
<b>Subject headings, (keywords)</b>  Ion-mobility spectrometry, DMS, AIMS, measurement application design, calibration measurement	
<b>Pages</b> 38 + 8	<b>Language</b> Finnish
<b>Remarks, notes on appendices</b>  3 appendices	
<b>Tutor</b>  Marjatta Lehesvaara	<b>Bachelor's thesis assigned by</b>  Environics Oy

## SISÄLTÖ

1	TYÖSSÄ KÄYTETTY TERMISTÖ .....	1
2	JOHDANTO .....	3
3	IONILIKKUVUUDEN TEORIA .....	3
3.1	Ioniliikkuvuus .....	4
3.2	Ionikemian reaktiot ioniliikkuvuuspektrometriassa .....	5
3.2.1	Ionikemian reaktiot positiivisella polariteetilla .....	5
3.2.2	Ionikemian reaktiot negatiivisella polariteetilla.....	7
4	MENETELMÄT JA LAITTEISTOT .....	7
4.1	Ioniliikkuvuuspektrometria .....	8
4.1.1	Ionisointi .....	9
4.1.2	DMS esierotin .....	10
4.1.3	Aspiraatio IMS.....	14
4.2	Agenttituottojärjestelmä .....	16
4.3	Muita mittaustekniikoita pienten pitoisuuksien mittaamiseen .....	17
4.3.1	Drift IMS.....	17
4.3.2	Fotoakustinen spektroskopia.....	19
5	MITTAUSSUUNNITELMA .....	21
5.1	Mittaussovellussuunnittelu prosessina.....	22
5.1.1	Mittausaikataulu.....	22
5.1.2	Alustava mittaus varsinaisten mittausparametrien löytämiseksi .....	23
5.1.3	Parametreja tarkentava mittaus .....	26
5.2	Varsinainen kalibroitimittaus.....	27
5.2.1	Kalibroitimittauksien tulosten tietojenkeruu .....	28
5.2.2	Mittauksessa havaittuja signaalien intensiteettiin vaikuttavia tekijöitä.....	29
6	TULOKSET .....	29
6.1	Kalibroitimittausten tulokset .....	30
6.1.1	Ammoniakin kalibroitimittauksien tulokset .....	30
6.1.2	Kloorikaasun kalibroitimittauksien tulokset.....	32
6.2	Kalibroitintuotteen uusille aineille .....	33
6.3	Tulosten tarkastelu.....	34
6.4	Mittauksen virhelähteet .....	35

7	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	36
---	----------------------	----

#### LIITTEET

- 1 Mittaussovellusprosessin kehittäminen uudelle aineelle
- 2 Ammoniakin datalehti
- 3 Kloorikaasun datalehti

## 1 TYÖSSÄ KÄYTETTY TERMISTÖ

IMS: "Ion-Mobility Spectrometry", suomeksi käännettynä ioniliikkuvuusspektrometria. Tarkoittaa ilmanpaineessa olevien ionien määrän mittaamista ja erottelua ionien sähköisen liikkuvuuden perusteella. Liikkuvuus on ionien nopeuden ja niihin vaikuttavan sähkökentän välinen verrannollisuuskerroin. Ioniliikkuvuus  $k$  määritetään ioniparven, ei yksittäisten ionien perusteella. (Eiceman & Karpas 2005, 3.)

AIMS: "Aspiration Ion-Mobility Spectrometry". Ioniliikkuvuusspektrometrian toteutusmuoto, jossa mittaaminen tapahtuu läpivirtaavassa planaarikanaavassa, jota kutsutaan aspiraatiokennoksi. Mitattava näyteilma imetään tai puhalletaan mittauskennoon, jossa näyte ionisoidaan ja mitataan päällekkäisten elektrodiparien avulla. Laitteesta riippuen mittauskennoissa olevia mittauselektrodipareja voi olla yksi tai useampia.

DMS: "Differential Mobility Spectrometry". Kyseessä on ioniliikkuvuusmittauksen toteutusmuoto, joka tunnetaan myös esimerkiksi nimellä FAIMS, "Field Asymmetric Ion-Mobility Spectrometry", suomennettuna (sähkö)kenttäriippuvainen ioniliikkuvuusspektrometria. Tekniikka hyödyntää ionien tunnistamisessa sitä, että eri yhdisteiden ionien liikkuvuus muuttuu sähkökentän funktiona eri tavoin. DMS:ää voidaan hyödyntää näytteen ioneiden esierottimena, jolloin varsinaiseen mittaukseen päätyy ainoastaan osa ioneista. (Shvartsburg 2009, ix-xii.) DMS/FAIMS esierottelua on mahdollista hyödyntää myös muiden, kuin ioniliikkuvuusspektrometria-mittausten kanssa. DMS esierottimia myydään kaupallisesti esimerkiksi massaspektrometrin lisäosana. (Owlstone Nanotech Inc. 2014, 7-10).

Scan/Skanni: Laitteelle annettava mittaussekvenssi. Voidaan käyttää myös termiä "sovellus", tai "mittaus". Yksi skanni koostuu vähintään yhdestä sweepistä. Skannissa voi toisaalta olla useampikin sweep, riippuen siitä mitä skannilla mitataan.

Sweep: Voidaan suomentaa termillä pyyhkäisy. Laitteelle annetun parametrialueen pyyhkäisy. Parametreihin valitaan DMS erottimen arvot sähkökenttäpulsin muodostavan jännitteen (VRF) ja kompensatiojännitteen (VC) osalta, sekä jännite

varsinaiselle AIMS:lle (käytetään myös termiä AIMS bias). Lisäksi määrätään esimerkiksi mittauspisteiden määrä kussakin mittauksessa.

AIMS bias: Aspiraatioensoriteknikalla toimivan ioniliikkuvuuspektrometrinen mittauksen jännitteestä käytetään termiä AIMS bias. Mittausjännitteestä riippuen mitattavat ionit voivat päätyä ja luovuttaa varauksensa jossain laitteen mittauskanavista, mikä havaitaan sähkövirtana. Biasjännitteen polariteetti määrää kerättävien ionien polariteetin eli sähköisen varauksen merkin. Ionit joilla on negatiivinen varaus näkyvät mittauksissa, joissa AIMS jännitteen polariteetti on negatiivinen. Positiivisen varauksen ionit näkyvät sen sijaan mittauksissa, joissa AIMS jännitteen polariteetti on positiivinen.

Pulssijännite (VRF): DMS-suodattimen sähkökenttäpulssin muodostava jännite. (Owlstone Nanotech Inc. 2014, 3-6.)

Kompensaatiojännite (VC): Kompensaatiokentän muodostava jännite. Kenttä kompensoi ionien liikkuvuuden sähkökenttäriippuvuuden korkeassa sähkökentässä. Kompensointitarve on yhdistekohtaista ja sitä voidaan käyttää apuna yhdisteen kvalitatiivisessa tunnistamisessa. (Shvartsburg 2009, 155-156). Liikkuvuuden kompensointi mahdollistaa ionin kulkeutumisen suodattimen läpi huolimatta pulssijännitteellä aiheutetusta liikkuvuusmuutoksesta.

Intensiteetti: Mitattujen ionien määrään verrannollinen tulos. Intensiteetin yksikkö mittauksiin käytetyssä laitteessa on pA (pikoampeeri) ja se koostuu näytteen ionisoitujen hiukkasten aiheuttamien alkeisvarausten summasta aikayksikköä kohden. Virran suuruus on verrannollinen näytteessä olevien, tietyssä kompensatiojännitteen (VC) ja ioniliikkuvuuteen vaikuttavan jännitteen (VRF) arvoilla näkyvien, ionisoituneiden molekyylien määrään. Intensiteettiin voi vaikuttaa ainemäärän lisäksi muun muassa ionien hävikki sekä näyteilmavirran kosteus.

AH: Lyhenne sanoista absolute humidity. Ilman kosteuden absoluuttinen arvo, josta käytetään mittauksissa yksikköä  $\text{g/m}^3$ .

## 2 JOHDANTO

Environics Oy on mikkeliäinen, vuonna 1987 perustettu yritys, joka valmistaa kaasuilmaisimia etenkin sotilas- ja viranomaiskäyttöön. Yrityksen pääasialliset myyntiartikkelit ovat perinteisesti olleet CBRN (chemical, biological, nuclear, radioactive) aineiden monitorointiin ja ilmaisuun suunniteltuja mittalaitteita, sekä mittalaittejärjestelmiä esimerkiksi ajoneuvoihin asennettavaksi. Näiden lisäksi yritys valmistaa myös analysointilaitteita käytettäväksi teollisuuslaitoksissa, niiden sisäilman tai prosessikaasujen epäpuhtauksien mittaamiseksi.

Erittäin pienten, esimerkiksi yhden ppb:n suuruusluokassa olevien ainepitoisuuksien nopea ja luotettava mittaaminen on erittäin haastavaa. Mittauksille on kuitenkin jatkuvasti kasvava tarve, sillä esimerkiksi puolijohdeteollisuudessa tuotettujen laitteiden ja komponenttien koon pienentyessä myös komponenttien hienorakenteet pienenevät. Tällöin komponenttien tuottamisessa käytettyjen aineiden tulisi olla mahdollisimman puhtaita. Aiemmin riittäväksi koetut ilman kemiallisen puhtauden rajat eivät ole riittäviä tuotantotarkkuuden siirtyessä nanomaailmaan. Ilman epäpuhtauksien määrää halutaan seurata luotettavasti reaaliajassa.

Tein opinnäytetyönäni Environics Oy:lle mittaussovelluksen yrityksen suunnittelemaan ja rakentamaan teollisuusanalysointilaitteelle. Mittalaitteen toiminta perustuu ionien liikkuvuuteen ja liikkuvuuden kenttäriippuvuuteen korkeassa sähkökentässä. Tehtäväni oli käytännössä suunnitella ja toteuttaa kalibrointiprosessi laitteelle. Työssäni keskityin pääasiallisesti ammoniakkin ja kloorikaasun mittaussovellusten kehittämiseen, mutta prosessi on tehty sellaiseksi, että sitä käytetään myös muiden aineiden mittaussovellusten tekemisessä. Työ alkoi tammikuussa 2015 ja valmistui toukokuussa 2015.

## 3 IONILIIKKUVUUDEN TEORIA

Ioniliikkuvuuteen vaikuttaa ionin massan lisäksi myös ionin muoto ja varaus. Eri aineiden ionien liikkuvuus muuttuu aineesta riippuen sähkökenttää kasvatettaessa eri tavoin.



Käyttämäni mittalaitteen mittaussuomenetelmässä kaasumaisessa muodossa olevan näyteaineen molekyylit ionisoidaan, minkä jälkeen näytekaasu imetään mittauskennoon. Mittauskennossa näyte suodatetaan sähköisesti mittalaitteen DMS komponentilla ja mitataan virtauskenttään nähden kohtisuoralla sähkökentällä.

### 3.1 Ioniliikkuvuus

Ioniliikkuvuus tarkoittaa ioniparven sähkökentässä saaman ryhmänopeuden ja sähkökentän välistä yhteyttä. Sitä kuvataan tavallisesti kirjaimella  $k$  ja se voidaan laskea kaavalla

$$k = \frac{v}{E}$$

, jossa  $v$  tarkoittaa ionijoukon liikenopeutta ja  $E$  sähkökentän voimakkuutta. Ioniliikkuvuus on yhdistekohtaista ja eri aineiden ionien liikenopeus voi muuttua erilaisilla sähkökentän voimakkuudesta riippuen. (Shvartsburg 2009, 6.)

Ionijoukon nopeuteen vaikuttaa useita eri tekijöitä ja tarkan ioniliikkuvuuden laskemiseksi pitää tietää muun muassa mittaustilanteen lämpötila, ilmanpaine sekä mitatun ainemäärän tilavuus ja neutraalien molekyylien osuus ainemäärässä. Ionijoukon nopeus kiihtyy tyhjiössä jatkuvasti, mutta törmäykset väliaineessa oleviin muihin molekyyliin vakioivat ionijoukon liikkuvuuden tiettyyn nopeuteen.

Liikkuvuusmuutos saadaan aikaan korkeassa sähkökentässä. Johtuen muista ioniliikkuvuuteen vaikuttavista tekijöistä, on sähkökentän voimakkuutta säädettäessä käytännössä laskettava normalisoitua sähkökenttäintensiteettiä, jonka kaava on

$$\frac{E}{N}$$

, jossa  $N$  tarkoittaa neutraalien hiukkasten määrää. Normalisoidun sähkökentän yksikkö on Townsend [Td]. Normalisoitu sähkökenttäintensiteetti voidaan laskea kaavalla

$$\frac{E}{N} = \frac{V_H}{d} * \frac{RT}{PN_A T d_0}$$

, jossa  $V_H$  tarkoittaa ioniliikkuvuusmuutoksen aiheuttaman korkean sähkökentän muodostamiseen käytettyä jännitettä,  $d$  DMS:n levyjen välimatkaa metreinä,  $R$  moolista kaasuvakiota 8,31451 J/molK,  $T$  lämpötilaa kelvineinä,  $P$  ambientti-ilmanpainetta pascalleina,  $N_A$  Avogadron vakiota  $6,022 \cdot 10^{23}$  1/mol ja  $Td_0$  yhden Townsendin normalisoitua sähkökenttää  $1 \cdot 10^{-21}$  V/m<sup>2</sup>. Kaava voidaan kääntää siten, että tasaisen liikkuvuusmuutoksen aiheuttavan sähkökentän muodostava jännite lasketaan kaavalla

$$V_H = \frac{EdPN_A T d_0}{NRT}$$

, jolloin tulokseksi saadaan kulloisenkin mittaushetken olosuhteilla saman liikkuvuusmuutoksen aikaansaamiseksi vaadittu korkean sähkökentän muodostava jännite.

### 3.2 Ionikemian reaktiot ioniliikkuvuuspektrometriassa

Ioniliikkuvuusmittauksessa havaitaan mitattavan aineen ioneja, eli agentti-ioneja. Agentti-ionien havaitsemiseksi hyödynnetään neutraaleja reaktantti-ioneja. Positiivisen polariteetin reaktantti-ionit ovat hydroniumioneja  $H_3O^+$ . Hydroniumionit muodostuvat mittalaitteen ionisointikanavassa näyteilman vedestä. Positiivisesti varautuneiden ionien muodostumista puhtaassa ilmassa voidaankin kutsua vesiperustaiseksi ionisoitumiseksi. (Eiceman & Karpas 2005, 80-81.)

Negatiivisen polariteetin reaktantti-ionit ovat oksidi-ioneja  $O_2^-$ , Oksidi-ionit muodostuvat näyteilman ilmaseoksen hapesta siten, että happimolekyylin liittyy vapaa elektroni. (Eiceman & Karpas 2005, 84-85.)

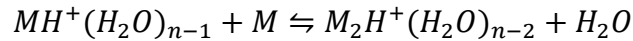
#### 3.2.1 Ionikemian reaktiot positiivisella polariteetilla

Positiivisella polariteetilla mitattavien yhdisteiden klusteroitumisreaktiot tapahtuvat pääasiallisesti protoninsiirtoreaktioina vesimolekyylien protonoituneen hydroniumionin ( $H_3O^+$ ) ja näyteilman agentti-ionien (M) välillä. Reaktioita alkaa

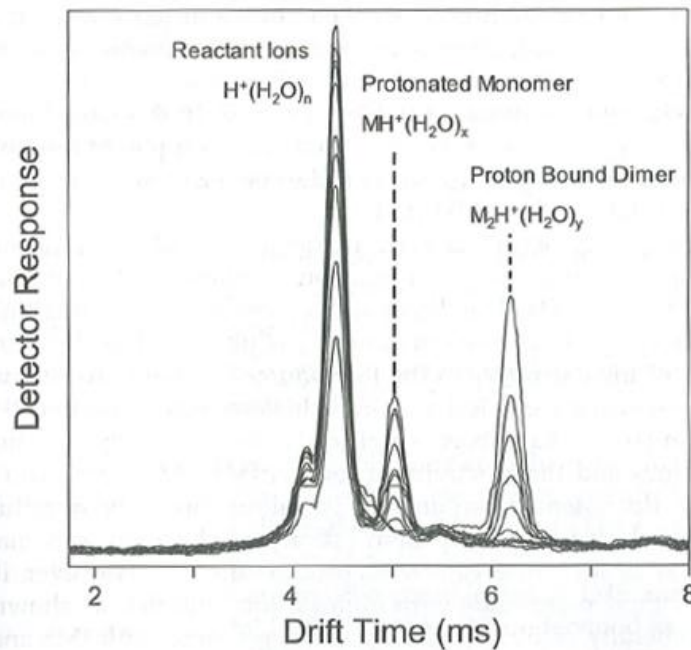
taphtua välittömästi ionisointikanavassa tapahtuneen ionisaation jälkeen. Reaktiokaavio reaktiolle on



Syntyneet näytemonomeerit voivat etenkin korkeissa näyteainepitoisuuksissa luoda edelleen dimeerejä reaktiolla



Jos mitattava aine on esimerkiksi ammoniakki, syntyy reaktioissa sekä  $NH_4^+$  monomeereja, että  $(NH_3)_2H^+$  dimeerejä klusteroituneena vesimolekyylien kanssa. Reaktantti-ionit, protonoituneet monomeerit, sekä hydraoniumionilla toisiinsa liittyneet dimeerit on mahdollista erottaa muun muassa perinteisellä Drift IMS menetelmällä niiden aiheuttaman vasteen perusteella. (Kuva 1).



**KUVA 1. Agentti-ionin monomeerien ja dimeerien, sekä reaktantti-ionien liikkuvuusspektri (Eiceman & Karpas 2005, 89.)**

Mittauksessa (kuva 1) reaktantti-ionien liikkuvuus on suurin, eli mittausaika on lyhyin. Monomeerien liikkuvuus on yleensä dimeerejä nopeampaa, sillä dimeereillä on monomerejä suurempi vuorovaikutuspinta-ala. (Eiceman & Karpas 2005, 88-90.)

### 3.2.2 Ionikemian reaktiot negatiivisella polariteetilla

Negatiivisesti varautuneiden ionien luominen riippuu ionisointilähteen elektronien energiasta, eli ionisointienergiasta, ja ionisoitavan molekyylin elektronegatiivisuudesta. Molekyylit, joilla on korkea elektronegatiivisuus, ionisoituvat helpommin. Negatiivisen polariteetin ionikemia poikkeaa positiivisen polariteetin ionikemiasta monin tavoin. Positiivisen polariteetin reaktiot ovat tyypillisesti protoninvaihtoreaktioita, mutta negatiivisen polariteetin ionit reagoivat keskenään tavallisimmin siten, että ionisoinnissa muodostuu addukti-ioni, joka reagoi ionisoidun näytekemikaalin kanssa. Reaktioyhtälö addukti-ionireaktiolle on



Negatiivisesti varautuneet ionit eivät muodosta tutkittavan yhdisteen kanssa dimeerejä, vaan klusterit koostuvat normaalisti yhdestä tutkittavan yhdisteen molekyylistä, joka on sidoksissa  $O_2^-$  ionin välityksellä yhteen, tai useampaan neutraaliin molekyyliin. Neutraali molekyyli on useissa tapauksissa  $H_2O$ , mutta se voi olla myös esimerkiksi  $CO_2$ , riippuen taustailman koostumuksesta. (Eiceman & Karpas 2005, 90-92.)

## 4 MENETELMÄT JA LAITTEISTOT

Työni oli tehdä mittaussovellus mittalaitteelle, jonka toiminta perustuu ionien tunnistamiseen niiden liikkuvuusmuutoksen perusteella, sekä ionien määrän ja siten ainepitoisuuden laskemiseen ionien mittauselektrodissa luovuttamien alkeisvarausvirtojen perusteella. Mittalaitteen mittauskennossa on kaksi erillistä osaa, joista ensimmäinen (DMS) aiheuttaa liikkuvuusmuutoksen altistamalla ioniparven korkealle sähkökentälle. Tämä komponentti toimii mitattavan näyteilman ionien esierottimena. Toisessa komponentissa (AIMS2) mitataan ionien varausvirrat kullakin annetulla esierottimen arvolla.

Varsinaisen mittalaitteen lisäksi käytin työssäni muun muassa erilaisia järjestelmiä, joilla pystyttiin tuottamaan pieniä pitoisuuksia mitattavia aineita luotettavasti

näyteilmaseokseen. Lisäksi agenttituottojärjestelmillä piti pystyä säätämään luotettavasti näyteilman kosteutta.

#### 4.1 Ioniliikkuvuuspektrometria

Klassinen, eli nopeuden mittaamiseen perustuva drift-IMS ioniliikkuvuuspektrometria, on nopea ja tarkka mittaamenetelmä, jota hyödynnetään etenkin viranomais- ja sotilaskäytössä. Ioniliikkuvuuspektrometria soveltuu erityisen hyvin yhdisteille, joilla on korkea protoniaffiniteetti tai suuri elektronegatiivisuus. Useimmat tavalliset räjähdysaineet ovat tyypipitoisia ja näin ollen elektronegatiivisia. Useat laittomat huumausaineet sisältävät puolestaan aminoryhmiä, joilla on korkea protoniaffiniteetti. Kemiallisilla taisteluaineilla on usein korkea protoniaffiniteetti johtuen siitä että ne ovat usein organofosfonaattijohdannaisia. Ne voivat myös sisältävät hyvin elektronegatiivisia halogeeniatomeja. (Eiceman & Karpas 2005, 243.)

Eicemanin ja Karpasin mukaan (2005, 244) vuoteen 2005 mennessä IMS laitteita tai laitejärjestelmiä oli käytössä maailmanlaajuisesti lentokentillä yli 20000 ja sotilaskäytössä yli 100000 kappaletta. Muihin tunnistusmenetelmiin perustuvia järjestelmiä oli käytössä yhteensä alle prosentti IMS laitteiden määrästä. (Eiceman & Karpas 2005, 243-244.)

Klassisen ioniliikkuvuuspektrometrian yksi ongelmakohta on ollut, että menetelmällä on hyvin hankalaa erottaa yhdisteitä, joilla on samankaltainen poikkipinta-ala, massa ja varaus. Lisäksi tietyn yhdisteen erottaminen useita yhdisteitä sisältävästä taustasta voi olla haasteellista. Mitattavan aineen havaitsemisen helpottamiseksi voidaankin IMS analyysimenetelmään lisätä erilaisia keinoja, joiden avulla laitteen havaitsemien ionien luokittelu saadaan selektiiviseksi. Tällöin mittausparametrit voidaan asettaa sellaisiksi, että laite havaitsee näytekaasusta (laboratorio-oloissa puhdas ilma, johon on lisätty tutkittavaa ainetta) ainoastaan ennalta määritetyillä reunaehdoilla näkyviin jäävät ionit. Yksi tällaisen selektiivisen mittauksen mahdollistava keino on kenttäriippuvainen ioniliikkuvuuspektrometria, FAIMS (field asymmetric-waveform ion mobility spectrometry, josta käytetään myös nimitystä DMS, differential mobility spectrometry). Menetelmässä näytteen ionit altistetaan erittäin korkealle sähkökentälle, jolloin niiden liikkuvuus muuttuu. (Owlstone Nanotech Inc. 2014, 2.)

### 4.1.1 Ionisointi

Näytteen ionisoinnin toteuttamiseen on useita eri vaihtoehtoja. Ionisointimenetelmä valitaan toteutettavan laitteen, sekä tutkittavien aineiden mukaan. Ionisointi voidaan toteuttaa esimerkiksi ydinsäteilyllä (alfa ja beta), koronapurkauksella, sähkösuihkutuksella (electrospray), lasersädepulsseilla (MALDI), valolla (fotoionisaatio), tai liekillä. Ionisaatio tapahtuu mittalaitteissa tyypillisesti normaali-ilmakehän paineessa, joten ionisointimenetelmän tulee pystyä tuottamaan ioneja normaali-ilmanpaineessa, tyypillisessä ilmakehän kosteus- ja lämpötila-alueessa. (Eiceman & Karpas 2005, 136). Taulukossa 1 on listattu pääpiirteittäin eri ionisointimenetelmien ominaisuuksia.

**TAULUKKO 1. Ionisointitekniikoiden yhteenveto ioniliikkuvuuspektrometriassa (Eiceman & Karpas 2005, 136)**

Ionisointilähde	Soveltuvat kemikaalit	Huoltotarve	Hinta	Kommentteja
Radioaktiivinen	Universaali	Vähäinen	Matala	Lisenssitarve
Koronapurkaus	Universaali	Korkea	Keskimääräinen	Korkea huoltotarve
Fotoionisaatio	Selektiivinen	Keskimääräinen	Keskimääräinen	Heikko teho
Pintaionisaatio	Typpiyhdisteet	Korkea	Keskimääräinen	Kompleksi
Sähkösuihkutus	Nesteet	Keskimääräinen	Keskimääräinen	Pitkä puhdistumisaika
MALDI	Kiinteät	Korkea	Korkea	Laboratoriolaite
Liekki	Selektiivinen	Keskimääräinen	Matala	Molekyylirakenne muuttuu

Käyttämässäni mittalaitteessa näyte ionisoidaan Amerikium <sup>241</sup>Am alfasäteilylähteellä. Säteilylähteen käytön etuna on, että näytteen ionisoituminen tapahtuu erittäin tasaisesti ja luotettavasti sekä lisäksi ilman ulkoista energialähdettä. (Eiceman & Karpas 2005, 137).

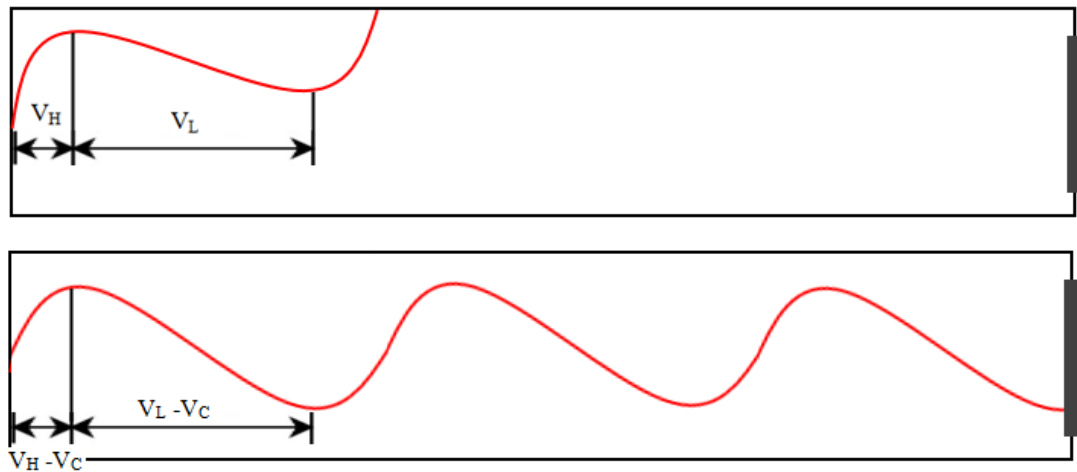
#### 4.1.2 DMS esierotin

DMS esierottimella laitteelle ionisoidun näyteilman mukana tulevat ionit voidaan suodattaa siten, että varsinainen mittaus tapahtuu ainoastaan tietyn liikkuvuusriippuvuuden ioneista.

Esierotuksessa ionisoitu näytevirta altistetaan korkealle sähkökentälle, jonka vaikutuksesta ionien liikkuvuus muuttuu. Muutos on useimmilla ionisoiduilla molekyyileillä liikkuvuutta nopeuttava, mutta joissain tapauksissa liikkuvuus voi myös vähentyä sähkökenttää nostettaessa.

Esierottimelle määrätään korkean pulssin sähkökentän voimakkuuden lisäksi kompensaatiosähkökentän arvo. Tyypillisessä ainepitoisuusmittauksessa säädetään yleensä ioniliikkuvuusmuutoksen aiheuttava sähkökenttä, sekä aspiraatio­sensorin mittausjännite (AIMS bias) pysyvään arvoon ja mittaus tehdään siten että  $V_C$ :n arvoa muutetaan asetetulla välillä. Kompensaatiokentän muodostaman jännitteen alueeksi voidaan asettaa esimerkiksi 0-10 voltia ja mittauksen voidaan määrätä käsittävän 1000 pistettä tuolta alueelta. Mittaus tapahtuu laitteella siten, että jokaisen mittauspisteen parametrejä pidetään yllä tietyn ajan ja laite rekisteröi tuon ajan aikana mittauselektrodiin osuneiden ja varauksensa luovuttaneiden ionien alkeisvarausvirrat.

Korkean sähkökentän ( $V_{RF}/d$ ,  $V_H/d$ ) aiheuttamasta liikkuvuuden muuttumisesta johtuen ionit tarvitsevat kompensatiokenttää pysyäkseen mittauskanavassa. Kompensaatiojännitteellä luodulla sähkökentällä kompensoidaan  $V_H/d$  ja  $V_L/d$  sähkökenttiä siten, että ionit joiden liikkuvuusmuutos aiheuttaisi normaalisti niiden neutraloitumisen johtuen osumasta mittauskanavan seiniin, pääsevätkin mittauskanavan läpi mittauselektrodiin. Kompensointi voidaan ymmärtää siten, että sähköpuls­sijakson nollakohtaa siirretään  $V_C$  arvon verran, mikä aiheuttaa muutoksen korkean pulssin ja matalan pulssin sähkökenttien välisissä suhteissa (kuva2).



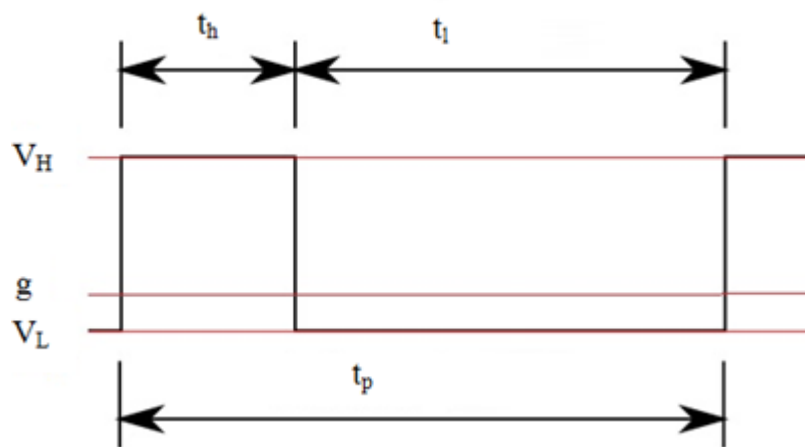
**KUVA 2. Kompensaatiojännitteen vaikutus ionin liikkumiseen mittauskanavassa (Environics 2015)**

Ensimmäisessä tapauksessa näytekaasun ionit on altistettu korkealle sähkökentälle, joka on luotu pulssijännitteellä  $V_H$ . Kompensaatiokenttää ei ole määritetty. Tällöin ionijoukon liikenopeus kasvaa korkean sähkökentän aikana niin paljon, että ionijoukko ei ehdi palata y-suunnassa entiseen paikkaansa matalan sähkökentän aikana, vaan se osuu mittauskanavan seinämän elektrodeihin ja menettää varauksensa. Toisessa tapauksessa korkeaa ja matalaa sähkökenttää kompensoidaan kompensaatiojännitteen muodostamalla sähkökentällä. Tässä tapauksessa ionijoukon kiihtynyt liikkuvuus ehtii hidastua riittävästi matalan sähkökentän aikana, jotta ionijoukko pääsee esierottimena toimivan mittauskanavan läpi. (Shvartsburg 2009, 155-157.)

DMS:ssä ioniliikkuvuuteen vaikuttavan sähkökentän muodostavan pulssijännitteen ja kompensaatiokentän muodostavan kompensaatiojännitteen suuruuksien lisäksi oleellista on korkean sähkökentän ajan suhde matalan sähkökentän aikaan, eli sähköpulsijakson pulssisuhde. Aikariippuvainen sähköjännitekentän muutos on koko DMS tekniikan perusta, sillä ionien liikkuvuusmuutos saavutetaan korkeassa sähkökentässä sähkökentän arvon muuttamisella ja toisaalta ionien liikkuvuuden sähkökenttäriippuvuutta joudutaan kompensoimaan kompensaatiojännitteellä. Jotta korkeasta sähkökentästä johtuvaa ionien liikkuvuusmuutosta voidaan hyödyntää, pitää sähkökentän aaltoliikkeen olla epäsymmetristä. Aaltoliike voi olla esimerkiksi jaksollista pulssiaaltoa. Ionien liikkuvuusmuutos on sitä suurempi, mitä suurempi ero korkean sähkökentän pulssin keston ( $t_h$ ) ja koko pulssijakson pituuden ( $t_p$ ) välillä on.



Toisaalta mitä lyhyempi koko pulssijakso on, sitä useampia pulsseja (ja näin ollen ioniliikkuvuusmuutoksia) mittaukseen mahtuu ja tämä puolestaan parantaa signaali-kohinasuhdetta vähentämällä ionihävikkiä ja parantamalla siten tutkittavan yhdisteen antaman signaalin intensiteettiä. Mittalaitteen kehittäjän haasteena on löytää optimaalinen pulssijakson pituus, jolla pulssisuhde saadaan riittävän suureksi ionien liikkuvuuserojen maksimoimiseksi, pulssien määrän ollessa kuitenkin riittävän suuri jotta signaali-kohinasuhde pysyy hyvänä. Paras jaksollinen pulssialto on teoriassa muodoltaan kantikas ja korkean ja matalan sähkökentän aikaintegraalit vastaavat toisiaan (kuva 3).



**KUVA 3. Kanttiaallon pulssijakso (Environics 2015)**

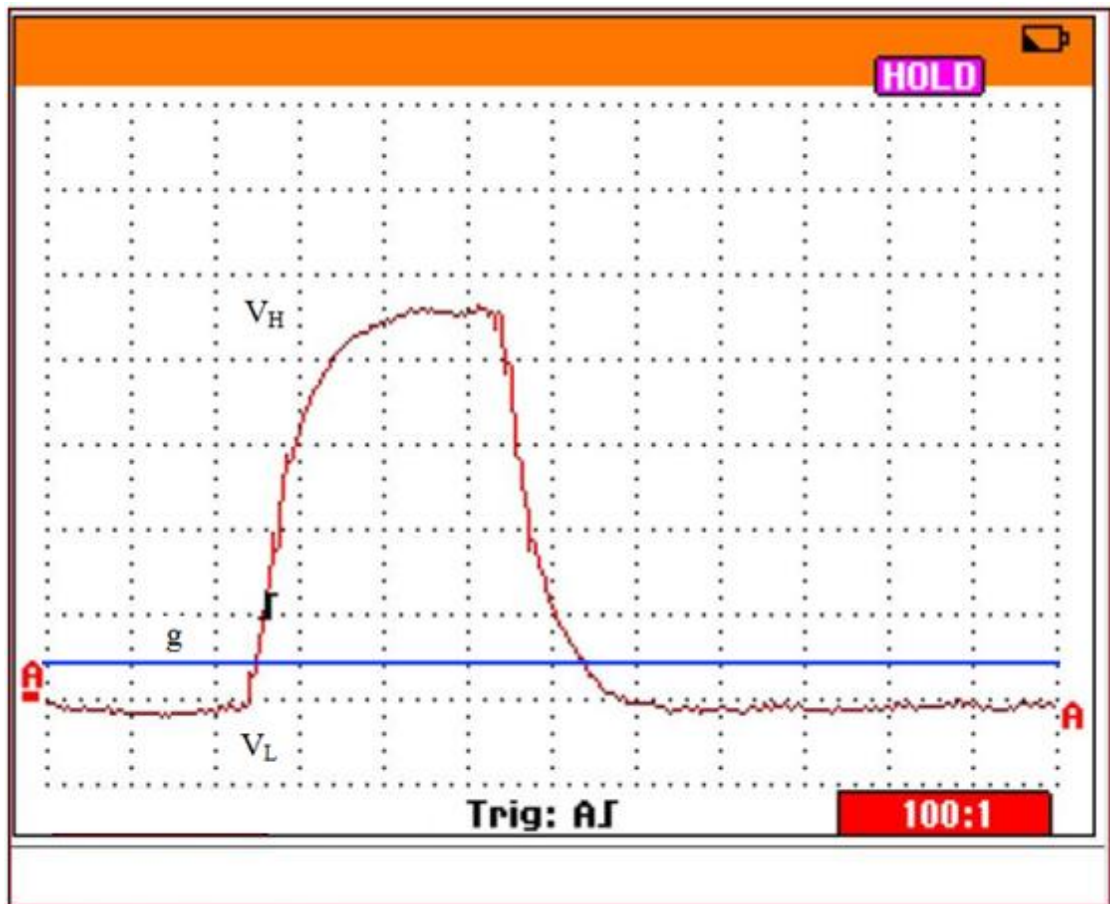
$V_H$  (kuva 3) vastaa DMS:lle asetettua  $V_{RF}$  arvoa ja  $t_h$  korkean pulssin kestoaikaa.  $V_L$  on puolestaan matalan sähkökentän jännite, joka on  $V_H$ :hon verrattuna negatiivinen.  $G$  tarkoittaa maata, jossa jännite on  $0V$ .  $V_L$  on siis maahan katsottuna  $V_H$ :n vastakkaisella puolella oleva jännite. Pulssijakson kokonaisaika on  $t_p$  ja matalan matalan jännitteen kesto aika pulssijaksossa  $t_h$ . Korkean pulssin sähkökentän ja matalan leposähkökentän on oltava yhtä suuria, eli

$$V_H * t_h = V_L * t_l$$

Kenttien aikaintegraalien pitää olla yhtä suuria sen takia, että ionijoukon liikkuvuusmuutos korkeassa sähkökentässä aiheuttaa ionien suunnan muutoksen ja jotta ionijoukko pääsee erottimen läpi, on sen ehdittävä palata y-suunnassa entiseen paikkaansa. Muuttuneesta ioniliikkuvuudesta johtuen pelkkä lepoaika ei kuitenkaan riitä pitämään kaikkien yhdisteiden ioniparvia mittauskanavassa, vaan

ioniliikkuvuuden aiheuttamaa korkeaa sähkökenttää ja näin ollen ioniliikkuvuutta on kompensoitava kompensatiokentällä, jolloin korkean pulssin suhde matalaan pulssiin muuttuu. Tällöin korkea ja matala sähkökenttä eivät ole samansuuruisia.

Käytännössä teoreettinen pulssijakso on mahdotonta toteuttaa. Sähköpulssin muoto on mahdollista mitata mittalaitteesta oskilloskoopilla. Kuten teoriassa, on korkean sähköpulssin ajan suhde koko pulssijaksoon lyhyt ja pulssin muoto on epäsymmetrinen (kuva 4).



**KUVA 4. Oskilloskoopilla mitattu pulssijakso (Envionics 2015)**

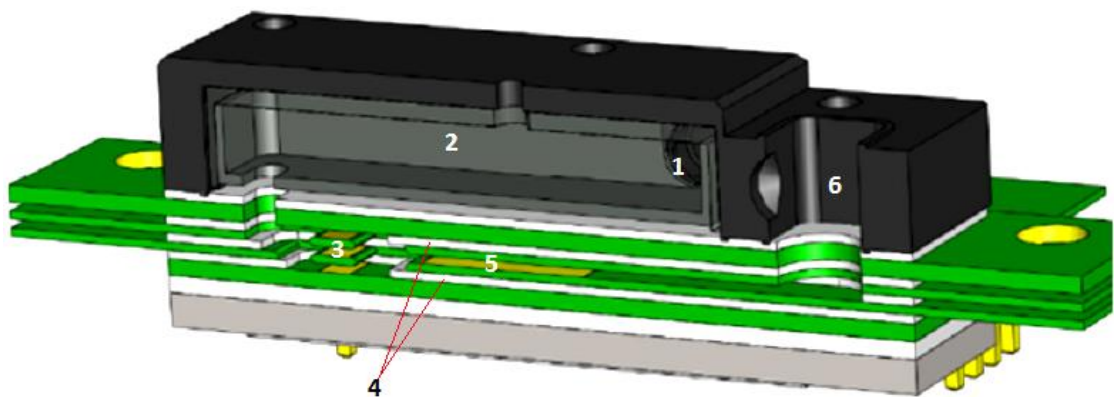
Kuvasta on poistettu mittalaitteelle annetut korkean pulssin jännitteen, sekä pulssin keston arvot. Kuvaan on lisätty nollajännitettä eli maata kuvaava viiva korkean ja matalan jännitteen suhteen hahmottamiseksi. Lisäksi kuvassa ei näy koko pulssijakson pituutta. Todellisuudessa koko pulssijakso on käytetyssä mittalaitteessa 20 kertaa korkean pulssin kestoaikaa pidempikestoinen, eli mittalaitteen pulssisuhde on 1:20.

### 4.1.3 Aspiraatio IMS

Aspiraatio IMS on Environics Oy:n kehittämä ioniliikkuvuusspektrometrian sovellus, jossa mittalaitteen näytevirta kulkee avoimessa mittauskennossa, josta käytetään nimeä aspiraatiokenno. Tämä luku perustuu kokonaisuudessaan keskusteluihin Environics Oy:n tutkimus- ja kehityshenkilöstön kanssa.

Aspiraatio sensoriin perustuva tekniikka on uudehko menetelmä erittäin pienten pitoisuuksien havaitsemiseen näytekaasusta. Menetelmän etuna aiemmin käytössä olleisiin on muun muassa se, että mittalaite pystytään pitämään verrattain pienikokoisena mittaustarokkuuden ja nopeuden ollessa tarkoituksenmukainen. Lisäksi laitteisto on suunniteltu toimimaan käytettäväksi jatkuvatoimisessa pitkäaikaisessa mittauksessa ilman suurta huoltotarvetta.

Näytevirta ionisoidaan ennen varsinaista mittausta Amerikium  $^{241}\text{Am}$  säteilylähteellä, minkä jälkeen se ajetaan esierottimena toimivan DMS:n läpi. Sensorin DMS osassa valitaan varsinaiseen mittaukseen päätyvät ionit. Valinta tapahtuu pulssijännitettä ( $V_{\text{RF}}$ ) ja kompensatiojännitealuetta ( $V_{\text{C}}$ ) säätämällä. Esierotuksesta läpimenevät ionit kulkevat DMS:n jälkeen sensorin AIMS osaan. Mittauskennon AIMS osassa tapahtuu varsinainen ionien mittaaminen. Laitteella mitataan normaalisti  $V_{\text{C}}$  alueen pyyhkäisyjä (sweepejä), eli kompensatiojännitteitä, joilla ioneja pääsee mittauskanavan läpi mittauselektrodeille. Toisen kertaluokan aspiraatio IMS laitteen kokoonpanossa on useita eri osia, joilla on oma spesifi tarkoituksensa (kuva 5).



**KUVA 5.** Aspiraatio IMS2 mittauskenno, havainnollistamisen helpottamiseksi kuvan mittasuhteita on muutettu (Environics 2015)

Mittauskennon numeroidut osat (kuva 5) ovat:

- 1) Ilmavirtauksen sisääntulo
- 2) Ionisointikanava
- 3) Ionisoidun näytteen mittauskanava
- 4) Sivuvirtauskanavat
- 5) Mittauselektrodipari/parit
- 6) Ilmavirtauksen poistokanava

AIMS mittausjännite, eli AIMS bias, asetetaan mittauskanavassa olevalle mittauselektrodiparille. Kanavan katossa oleva elektrodi saa asetetun jännitteen, jonka polariteetti määrää, mitkä ionit hakeutuvat kanavan katon ja mitkä kanavan pohjan elektrodiin/elektrodeihin. Ionit luovuttavat mittauskanavan pohjan mittauselektrodissa varauksensa ja neutraloituvat. Varausten luovutus voidaan nähdä vahvistimilla virtana, jonka suuruudesta on laskettavissa luovutettujen varausten määrä.

Ensimmäisen ja toisen kertaluokan aspiraatiiosensoreiden, eli AIMS1 ja AIMS2 sensoreiden kokoonpanot ovat muilta osin vastaavat, mutta toisen kertaluokan aspiraatiiosensorissa kuljetetaan näytevirtauksen lisäksi mittauskennon läpi sivuvirtauksia. Sivuvirtauksia käytetään, koska näytevirtauksen kulkiessa vapaasti koko mittauskanavan alueella kaikkia liikkuvuuksia voi osua kaikkiin mittauselektrodeihin. Sivuvirtaukset ohjaavat liikkuvuuden tarkemmin sitä vastaavaan mittauselektrodiin. Sivuvirtausten ja kapean näytevirtauksen vaikutusta mitattavien ionien liikkuvuuteen ja päätymiseen pienemmälle alueelle mittauskanavassa voidaan havainnollistaa simulaatiomallilla (kuva 6).



**KUVA 6. Näytevirtauksen kulku toisen kertaluokan aspiraatiiosensorissa sivusta katsottuna (Environics 2015)**

Simulaatiomallissa (kuva 6) näkyy ainoastaan mittaukseen päätyvien ionien liikkumissuunta. Jos mittauksessa käytetään positiivisen polariteetin AIMS jännitettä, negatiivisesti varautuneet ionit, esimerkiksi kloridi-ionit, hakeutuvat AIMS kenttää kohti, eli mittauskanavan kattoon.

## 4.2 Agenttituottojärjestelmä

Mitattavat kemikaalit tuotetaan mittalaitteelle VICI Metronicsin suunnittelemissa Dynacalibrator 340 ja 500 laitteilla. Laitteet toimivat siten, että laitteen uuniin asetettu permeaatioputki tuottaa uunin läpi kulkevaan ilmavirtaan tunnetun pitoisuuden putkessa olevaa ainetta. Uunivirtaus ohjataan edelleen laimennosilmavirtaukseen. Virtausten suhde yhdessä uunivirtauksen pitoisuuden kanssa määrää mittalaitteelle tulevan ainepitoisuuden. Jotta laitteella saadaan tuotettua tarkkaa ainepitoisuutta, on permeaationopeudet tunnettava. Permeaatioputkien tuottonopeus voidaan selvittää mittaamalla permeaatioputkien massan muutos tunnetussa ajassa, mistä voidaan laskea permeaationopeus esimerkiksi nanogrammoina minuutissa. Permeaationopeuteen vaikuttaa kalibraattorin uunin lämpötila, siten että lämpötilan noustessa permeoituminen nopeutuu. Laitteet ovat identtisiä muilta osin, paitsi mallissa 340 on ainoastaan yksi tuottouuni mallin 500 kahden tuottouunin sijaan. (Valco Instruments 2014.)

Näytekaasua tuotetaan myös Environicsin itsekehittämällä agenttituottolaitteistolla, jossa näytekaasu tulee kaasupullosta ja se laimennetaan haluttuun pitoisuuteen tuottojärjestelmän pneumatiikkalaitteiston ja sitä ohjaavan ohjelmiston avulla. Tuottojärjestelmän virtausmääriä ohjataan laitteessa olevilla Bronkhorst High-Tech B.V. yhtiön valmistamien EL-FLOW Select -massavirtaussäätimillä. Massavirtaussäätimien tarkkuus on oleellinen osa luotettavaa näytetuottojärjestelmää. (Bronkhorst High-Tech 2015.)

Molemmista agenttituottojärjestelmissä näytekaasu sekoitetaan lisälaimennosilmaan ja virtausten sekoitussuhde määrää laitteelle päätyvän ainepitoisuuden. Lisälaimennosilman määrä on asetettu massavirtaussäätimellä. Sekoitukseen otettu virtaus säädetään agenttituottoinjestossa olevalla neulaventtiilillä ja mitataan TSI virtausmittarilla.

Agenttituottolaitteistolla tuotetun pitoisuuden tarkkuuteen vaikuttaa massavirtaussäätimien tarkkuuden lisäksi tuotettavan myös aineen kaasupullon valmistajan sertifioima kaasupullon ainepitoisuus, sillä varsinainen mitattava aine tulee järjestelmään kaasupullosta. Kaasupullon tuottaja merkitsee kaasupulloon

tuottopitoisuuden (esimerkiksi 10ppm) ja sertifioidut virherajat tuottopitoisuudelle (esimerkiksi  $\pm 5\%$  tai  $\pm 0,49\text{ppm}$ ).

Tuotetun pitoisuuden tarkkuuteen vaikuttaa myös lisälaimennosvirtauksen säätimien tarkkuus. Lisälaimennosvirtaussäätimen tarkkuus vaikuttaa myös kalibraattoreilta mittalaitteelle tulevan näytteen pitoisuuteen, sillä pienten pitoisuuksien saaminen mittalaitteelle vaatii käytännössä usein näytteen laimentamista. Koska laimennos tapahtuu monivaiheisesti, on laimennoksessa useita virhelähteitä. Ne tulee huomioida mittaustuloksia arvioitaessa.

### **4.3 Muita mittaustekniikoita pienten pitoisuuksien mittaamiseen**

Kuten aiemmin on mainittu, on aspiraatiосensoriin perustuva tekniikka verrattain uusi menetelmä erittäin pienten pitoisuuksien havaitsemiseen näytekäasusta. Pienten pitoisuuksien mittaamiseen on olemassa muitakin tekniikoita.

Ioniliikkuvuuden tai sen muutoksen mittaamiseen perustuvien mittaustekniikoiden lisäksi muita käytössä olevia tekniikoita ovat muun muassa fotoakustinen spektroskopia, kaasukromatografia ja massaspektrometria. Kuvaan tässä luvussa hieman tarkemmin sekä klassisen Drift IMS ioniliikkuvuusspektroskoopin, että fotoakustisen spektroskoopin yleistä rakennetta ja toimintaa.

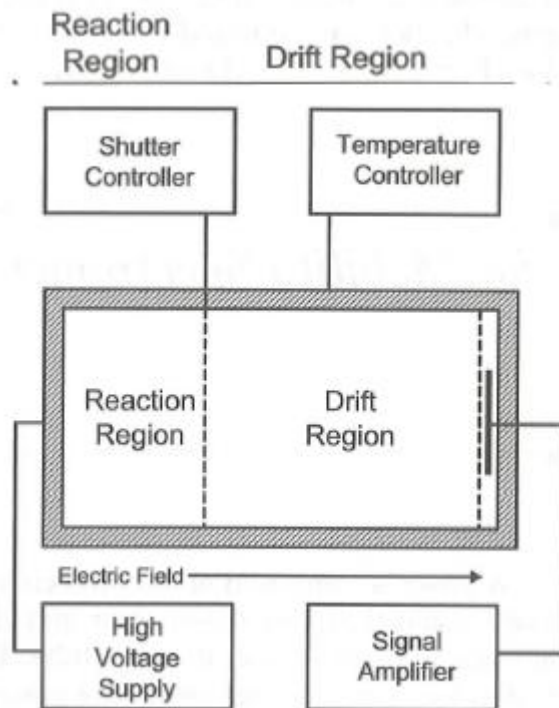
#### **4.3.1 Drift IMS**

Ioniliikkuvuuteen perustuvia mittauksia on tehty laboratorio-olosuhteissa 1950-luvulta lähtien, mutta käyttökelpoiseksi analysointimenetelmäksi ne kehittivät vasta tietokoneteknologian kehittymisen myötä 1980-luvulla. Verrattain edulliset ja kokoonsa nähden tehokkaat tietokoneet mahdollistivat saadun mittaustulosten analysoinnin aiempaa nopeammin. Ioniliikkuvuuden mittaamiseen perustuvia kenttämittausmenetelmiä tutkittiin ja kehitettiin Yhdysvalloissa ja Britanniassa armeijan toimesta. Tämä johtui siitä että ionikemian reaktoiden perusteella oli oletettavaa, että ioniliikkuvuuden mittaamiseen perustuvat mittalaitteet pystyvät havaitsemaan tehokkaasti sekä taisteluaineita, jotka ovat usein organofosfonaattijohdannaisia joilla on korkea protoniaffiniteetti että räjähteitä, joissa

on typpiryhmistä johtuen korkea elektronegatiivisuus. (Eiceman & Karpas 2005, 19-23; 243.)

Ioniliikkuvuuteen perustuvat mittaukset tehdään nykyisin useimmiten kantokaasun (carrier gas) avulla. Ionisoitu näyteilma ohjataan kantoputkeen (drift tube), jossa on sähkökenttä ja kantokaasua, johon näyteilma sekoittuu. Mittauksissa mitataan näytteen ionien lentoaikaa (drift time), joka määräytyy molekyylin ionin liikkuvuuden ( $k$  - arvo) perusteella. Ionin  $k$ -arvo määräytyy molekyylin elektrokemiallisten ja geometristen ominaisuuksien perusteella. (Shvartsburg 2009, 6-8.)

Drift IMS tekniikka on ollut käytössä pitkään ja siitä on olemassa useita eri variaatioita. Peruskokoonpano ei kuitenkaan ole muuttunut alkuperäisestä. Jokaisessa Drift IMS mittalaitteessa on kolme aluetta. Nämä ovat ionisointialue, reaktioalue ja drift -alue. Ionisointialueella synnytetään näyteilman reaktantti-ionit. Reaktioita tapahtuu ainoastaan reaktioalueella. Drift-alueella mitataan ionisoidun näytevirtauksen lentoaika, eli käytännössä, miten pitkä aika reaktiokanavan ja lentokanavan välisen portin (shutter/gate) avaamisesta kuluu siihen, että mittauskenno rekisteröi purkautuvia alkeisvarauksia (kuva 7).



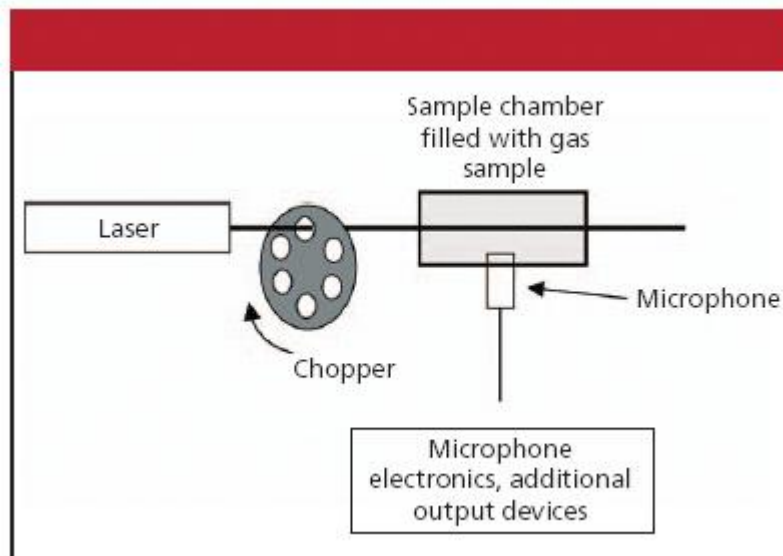
**KUVA 7. Drift IMS mittalaitteen vakiokokoonpano (Eiceman & Karpas 2005, 120.)**

Puolijohdeteollisuuden tarpeisiin on olemassa drift IMS analysointilaitteita. Environics Oy valmisti aiemmin klassiseen ioniliikkuvuusspektrometriaan perustuvaa mittalaitetta. Laitteessa oli kuitenkin teknisiä ongelmia, joiden johdosta yritys päätti valmistaa uuden analysointilaitteen aspiraatio-IMS tekniikkaan pohjautuen. (Environics 2015.) Esimerkiksi Yhdysvaltalainen Particle Measuring Systems valmistaa ja myy AirSentry II analysointilaitetta, joka perustuu drift IMS tekniikkaan. Mittalaitteen datalehden mukaan, sillä pystytään mittaamaan kloorikaasua 0-50 ppb pitoisuuksissa. Mittalaitteen reaktioaika 95% pitoisuuden tasoittumiselle on alle minuutti. (PMS 2013a.) Typpiyhdisteille luvataan sama mittausalue, mutta mittalaitteen reaktioaika on pidempi. Reaktioajaksi ammoniakkin ja amiinien pitoisuuden tasoittumiselle 95% pitoisuuteen on luvattu mittalaitteen datalehden mukaan 5 minuuttia. (PMS 2013b.)

#### **4.3.2 Fotoakustinen spektroskopia**

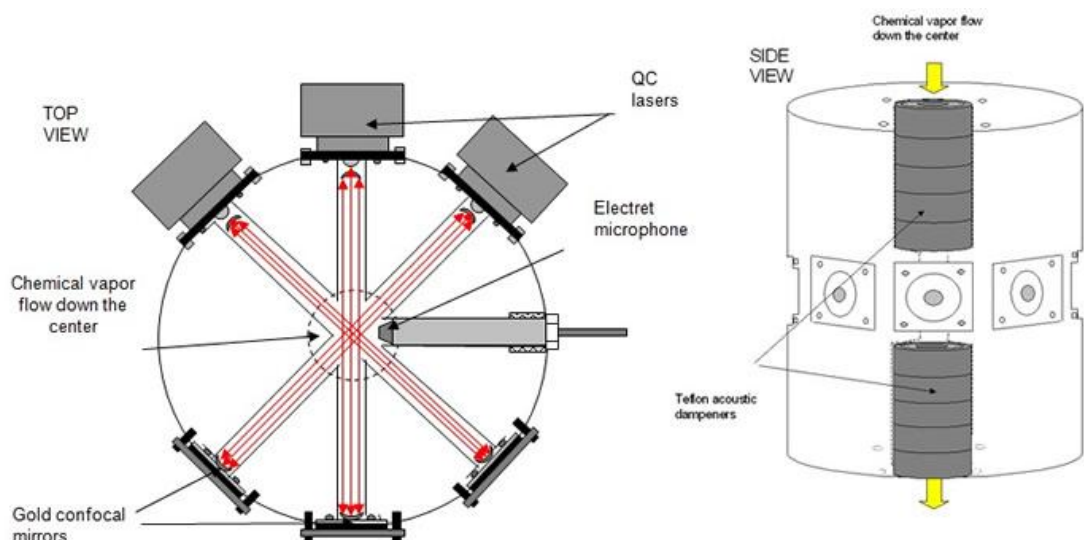
Fotoakustisessa spektroskopiassa hyödynnetään elektromagneettisen energian, erityisesti valon, havaitsemista akustisesti. Menetelmän perusteet havaittiin jo 1880-luvulla, kun Alexander Graham Bell huomasi, että pulssittaisille valonsäteille altistetut ohuet metalliekot alkavat värähtelemään, mikä pystyttiin havaitsemaan äänenä. (Spectroscopy Online 2006). Värähtely johtuu siitä, että akustiselle värähtelytaajuudelle moduloitu, eli mekaanisesti pulssitettu, säteilyenergia muuttuu absorboivassa materiaalissa lämmöksi. Lämpö aiheuttaa näytettä ympäröivän kaasun tai nesteen laajenemisen ja supistumisen säädetyllä värähtelytaajuudella. Säteilyenergian lähteenä käytetään nykyisin laseria ja säteily pulssitetaan akustiselle värähtelytaajuudelle, joka on tyypillisesti 50-1200 Hz. (Willard ym. 1988, 181.) Fotoakustisen spektroskoopin tyypillisessä kokoonpanossa (kuva 8) on säteilylähde (yleensä korkeatehoinen laser), säteilyn mekaaninen tai sähköinen pulssittaja, sekä näyttekammio jossa on vahvistimeen yhdistetty mikrofoni.





**KUVA 8. Fotoakustinen spektroskopia kaasunäytteelle tyypillisellä mittauskokoonpanolla (Spectroscopy Online 2006).**

Fotoakustisen spektroskopian mittaussovelluksella voi olla mahdollista mitata ainepitoisuuksia ppb-, tai jopa ppt pitoisuuksissa, mutta tekniikan ongelmana on perinteisesti ollut se, että mittalaitteella pystytään mittaamaan ainoastaan yhtä absorbanssia kerrallaan. Useampien absorbanssien mittaaminen on kuitenkin mahdollista, jos näyte voidaan altistaa useille eritaajuuksisille säteilylähteille. (R&D magazine 2012.) Yhdysvaltain armeija on tehnyt kokeita mittauslaittekokoonpanolla, jossa näytekaasu altistetaan useille eri taajuuksille moduloiduille säteilyille samanaikaisesti (kuva 9).



**KUVA 9. Fotoakustinen spektrometri jossa useita säteilylähteitä (R&D magazine 2012).**

Fotoakustinen mittauskenno, johon tutkittava näyte suljetaan, on täytetty valooläpäisevällä kaasulla. Kaasu on yleensä puhdasta ilmaa, tai heliumia. Infrapuna-alueella toimittaessa kaasussa ei saa olla hiilidioksidi- tai vesihöyryä, sillä ne sitovat tehokkaasti infrapunasäteilyä. Akustisen signaalin säilyttämiseksi mahdollisimman vahvana, mittauskennon tilavuus on useissa laitteissa pieni (alle 1 kuutiosenttimetri). Mittauskennoissa on mikrofoni, joka on yhteydessä mittalaitteeseen olevaan vahvistimeen. Vahvistettu äänisignaali tallentuu analysointia varten joko mittalaitteeseen, tai ulkoiseen tallennusjärjestelmään. Kaasujen lisäksi fotoakustinen spektroskopia soveltuu kiinteiden ja nestemäisten näytteiden tunnistamiseen. (Willard ym. 1988, 181-182.)

Fotoakustisen spektroskopian hyödyntämistä teollisuusanalysointilaitteiden mittauksena tutkitaan muun muassa EU-rahoitteisessa MetAMC projektissa. Kansainvälistä projektia hallinnoi MIKES Suomesta ja projektin tarkoitus on selvittää, onko verrattain edullisista komponenteista rakennettua fotoakustista spektroskooppia mahdollista käyttää jatkuvatoimisena prosessiteollisuuden mittalaitteena valvottaessa esimerkiksi puolijohdeteollisuuslaitosten tuotantotilojen ilman epäpuhtauksia. Mitattaviksi aineiksi on valittu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  ja  $\text{HF}$  ja projektin tavoitteena on pystyä mittaamaan aineita luotettavasti yhden ppb:n pitoisuuksissa. Projektin on tarkoitus valmistua vuonna 2016. (MIKES 2014.)

## **5 MITTAUSSUUNNITELMA**

Kalibrointisuunnittelu aloitettiin mittaussuunnitelman tekemisellä. Mittaussyunnitelmalla varmistetaan mittausten vertailukelpoisuus ja toistettavuus. Mittaussyunnitelmassa luotiin mittauksille aikataulu ja päätettiin mitattavat aineet sekä mittausparametrit. Mittaussyunnitelmasta tehtiin sellainen, että sitä voidaan hyödyntää jatkossa uusien sovellusten suunnittelussa. Varsinaisten mittausten perusteella mittaussyunnitelmaa muokattiin vastaamaan paremmin käytännön toimintaa.

Alkuperäisen suunnitelman mukaisesti kevään 2015 aikana keskityttiin mittauksissa lähinnä ammoniakkiin ja kloorikaasuun. Näiden lisäksi mitattiin muitakin aineita. Osa muiden aineiden mittauksista tehtiin yhdessä ammoniakkin ja kloorikaasunmittaamisen

kanssa, jolloin mittausten tarkoitus oli selvittää häiriöaineiden vaikutus varsinaisten mitattavien aineiden näkymiseen mittalaitteella. Lisäksi tehtiin alustavia mittauksia aineille, joista on tarkoitus tehdä mittalaitesovelluksia jatkossa.

## **5.1 Mittaussovellussuunnittelu prosessina**

Mittalaitteen ensimmäiset kaupalliset sovellukset ovat ammoniakkin ja kloorikaasun pitoisuuksien mittaaminen. Ensimmäisten sovellusten myötä luotiin toimintamalli koko sovellussuunnittelulle. Tavoitteena oli, että ensimmäisen sovelluksen myötä kehitetty prosessi on käytettävissä sellaisenaan myös jatkossa tulevien sovellusten tekemisessä.

Sovellussuunnittelussa optimoitiin mittauksessa käytetyt mittausparametrit, jolloin sekä mittausaika että mittauksen tuottaman datan määrä väheni. Ylimääräisten mittausten ja ylimääräisen mittausdatan suodattaminen pois mittauksista helpottaa relevantin tiedon poimimisessa ja saamisessa analysoitavaksi.

Mittausparametrien lisäksi kalibrointimittauksissa ensiarvoisen tärkeää on, että mitattavan aineen tuotto on luotettavaa. Tuottolaitteistolla tuotetaan näyteilman agenttipitoisuus, minkä lisäksi sillä säädetään näyteilman kosteutta halutuksi. Mittalaitteen herkkyyden ja mitattavien aineiden pitoisuuksien pienuuden takia pitoisuustuoton on oltava hyvin vakaa. Kosteus voi vaikuttaa ionijoukon liikkuvuuteen ja mittalaitteen havaitsemaan intensiteettiin, eli käytännössä mitattavien ionien hävikkiin mittauskanavassa. Kosteuden vaikutus on yhdistekohtainen.

### **5.1.1 Mittausaikataulu**

Ammoniakin ja kloorin kalibrointiin tähtäävät mittaukset aloitettiin helmikuussa 2015 ja ne valmistuivat huhtikuussa 2015. Mittausprosessin pitkä kesto johtui siitä, että samalla luotiin yleistä toimintamallia teollisuusanalyysointilaitteiden sovellusten suunnitteluun. Mittausten aikana myös laitteen ohjelmistoja ja varsinaista laitteen tunnistaman signaalin määrittämistä päivitettiin toimivammiksi.

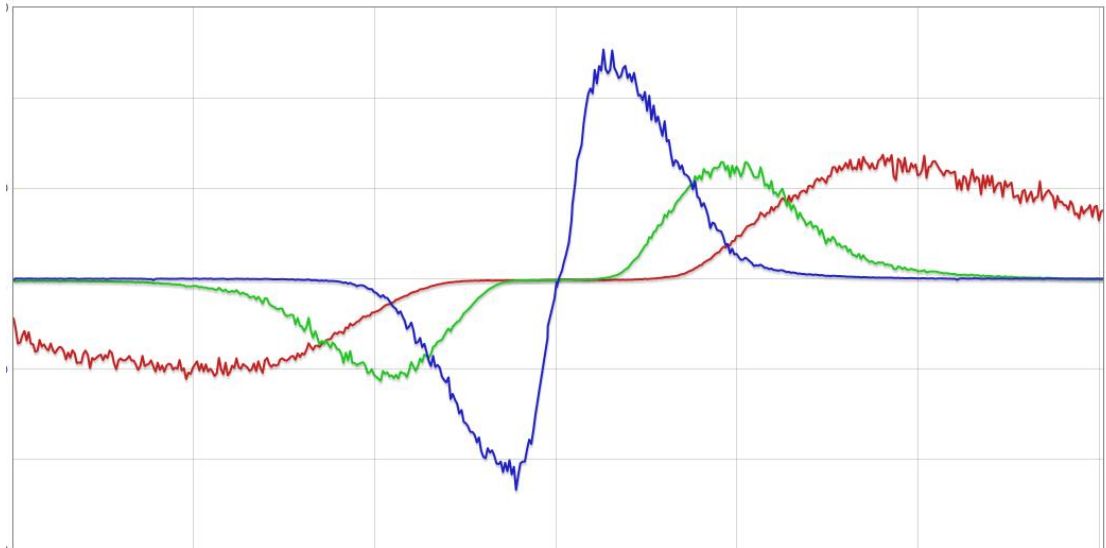
Mittaukset aloitettiin määrittämällä yleinen alue, josta tutkittavia aineita kannattaa mitata ja mittausten edetessä mittausalue saatiin rajattua ainekohtaisesti pieneksi.

Pieni mittausalue mahdollistaa nopeat mittaukset. Mittauksissa testattiin myös muiden aineiden vaikutusta mittaustuloksiin tuottamalla näyteilmavirtaukseen tunnettuja pitoisuuksia häiriöaineita. Mittauksia tehtiin myös useissa eri ilmankosteuksissa ja ainepitoisuusmäärittystä varten mittalaitteelle laskettiin ammoniakki-ionien signaalin intensiteetistä lasketun pitoisuuden ilmankosteuskohtainen korrelaatiokerroin, jotta eri kosteuksissa tehdyistä mittauksista saadaan samassa tunnetussa ainepitoisuudessa sama mittaustulos.

### **5.1.2 Alustava mittaus varsinaisten mittausparametrien löytämiseksi**

Järkevien mittausparametrien löytämiseksi laitteella mitattiin aluksi skanneja, joilla saatiin laaja yleiskuva mittalaitteen saamasta signaalista useilla eri DMS –esierottimen arvolla. Mittalaite määritettiin mittaamaan useita VC sweepejä pysyvällä AIMS - arvolla, mutta vaihtuvilla pulssijännitteen arvoilla. Tällaisella skannilla saatiin mittaustulos, jossa kuvaajan y-akselilla kuvataan sweepissä käytetty liikkuvuusmuutoksen aiheuttaman korkean sähkökentän muodostava pulssijännite ( $V_{RF}$ ) ja x-akselilla puolestaan kompensatiokentän muodostava kompensatiojännite ( $V_C$ ), jota tarvitaan ioniliikkuvuuden sähkökenttäriippuvuuden kompensoimiseen korkeassa sähkökentässä.

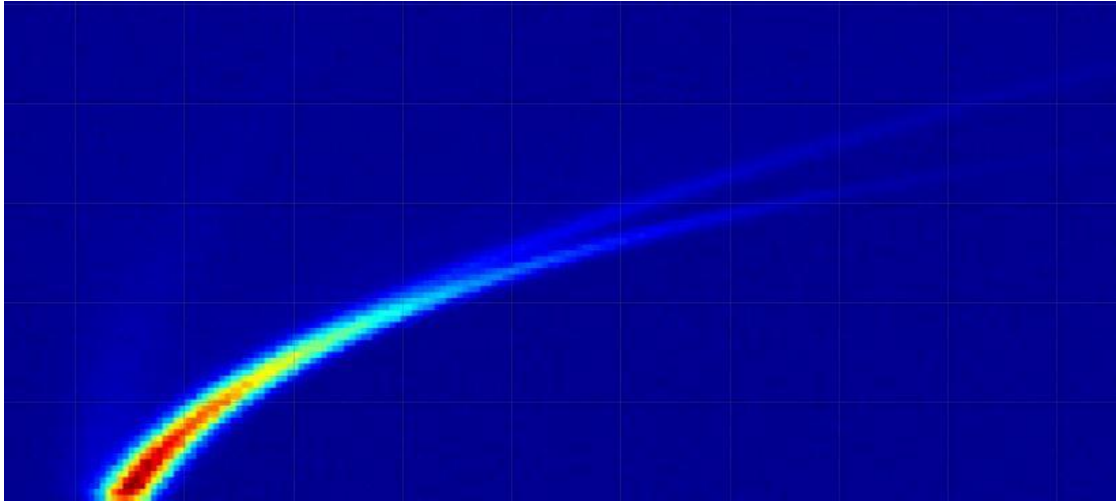
Usean pulssijännitteen skannin AIMS bias valittiin erillisellä mittauksella, jossa esisuodattimen läpi päästettiin kaikki ionit ja mittauksen AIMS jännitealueeksi valittiin laitteen koko mittaussjänniteskaala. Tällaisella mittauksella saatiin selville laitteen saama maksimaalinen signaali jokaiselle mittauselektrodille. Skanniin valittiin sellainen AIMS bias, joka antaa halutulle elektrodille parhaan mahdollisen signaalin suhteessa laitteen taustakohinaan. Käytettävässä mittalaitteessa on kolme mittauselektrodia, joiden signaalin intensiteetti tulostetaan mittaustuloksissa eri väreillä (kuva 10). Tämän mittauksen perusteella valittiin tarkoituksenmukaisten DMS arvojen määrittämisen sweepien negatiivisen ja positiivisen polariteetin AIMS jännite.



**KUVA 10. AIMS sweep ilman DMS esierottelua (Environics 2015)**

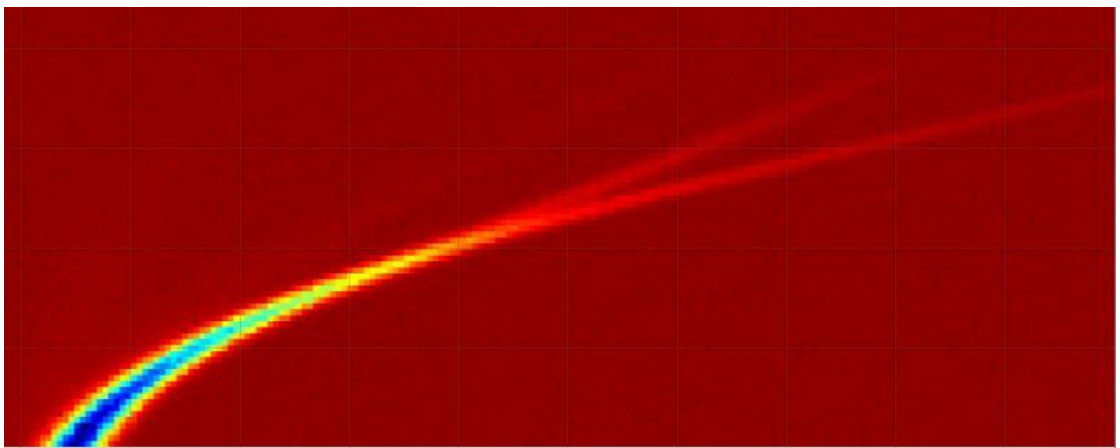
Kalibrointimittauksiin tähtäävissä alustavissa mittauksissa, tutkittavan aineen pitoisuuden tulee olla niin korkea, että sen aiheuttamat muutokset puhtaan ilman mittaukseen verrattuna voidaan havaita selvästi. Mittausparametrien hakuun käytettyihin skanneihin asetettiin ammoniakkin pitoisuudeksi 5,5ppb. Samalla haettiin myös mittausparametrejä kloorikaasun mittaamiseksi. Kloorin pitoisuus alustavassa mittauksessa asetettiin 6,4 ppb:hen.

Alustava mittaus positiivisen varauksen ionien tunnistamiseksi tehtiin parametrienhakumittauksella, jossa aspiraatiokennon mittauskanavan mittausjännitteeksi, eli AIMS biasiksi, säädettiin jännite jonka polariteetti on positiivinen. Tuolloin ionit, joilla on positiivinen varaus, liikkuvat pois päin mittausjännite-elektrodeista ja kohti mittauselektrodeja. Mittauksesta voidaan havaita selkeästi laitteen löytävän näyteilmavirtauksesta kaksi erillistä komponenttia, jotka erottuvat toisistaan pulssijännitteen noustessa. Tässä mittauksessa näkyneet signaalit aiheutuivat reaktantti-ioneista ja ammoniumioneista. Reaktantti-ionien korkeassa sähkökentässä tapahtuva liikkuvuusmuutos on ammoniumioneja pienempi, joten ne muodostavat näkyvän signaalin vasemman haaran. Ammoniumionien liikkuvuusmuutos ja näin ollen jännitekompensointitarve on suurempi, joten ne muodostavat mittalaitteella havaitun signaalin oikean haaran. (kuva 11).



**KUVA 11. Alustava mittaus kalibrointimittausparametrien hakemiseksi, positiivinen AIMS bias**

Samalla mittauksella haettiin mittausparametrejä myös toisen sovelluksen, eli kloorin mittaamista varten. Koska kloridi-ioneilla on negatiivinen varaus, täytyi mittauksessa käytetyn AIMS jännitteen olla myös polariteetiltaan negatiivinen. Kuten positiivisen polariteetin mittauksessa, myös negatiivisella mittausjännitteellä tehdyissä mittauksissa pystytään mittalaitteella havaitsemaan kaksi selkeästi erottuvaa komponenttia. Mittauksesta tulostetussa kuvassa kloridi-ionit muodostavat havaitun signaalin vasemman haaran ja reaktantti-ionit oikean haaran (kuva 12).



**KUVA 12. Alustava mittaus kalibrointimittausparametrien hakemiseksi, negatiivinen AIMS bias**

Mittauksista tulostettuja kuvia tulkittaessa on huomionarvoista, että kuvan värikoodaus korostaa mittaustulosten suhteellisia, ei absoluuttisia arvoja. Molemmissa kuvissa tausta on pelkkää kohinaa ja näin ollen keskiarvoltaan intensiteetin

nollakohta. Ylemmässä kuvassa tausta näkyy sinisenä, koska se on huippuarvoja alempi, ”viileämpi”. Alemmassa kuvassa tausta näkyy sen sijaan punaisena, sillä negatiivisen AIMS biaksen mittauksissa saadut tulokset ovat negatiivisia. Tausta on siis nollassa saatuja mittaustuloksia korkeampi, ”lämpimämpi”.

Näiden mittausten ja niistä tulostettujen kuvien perusteella ei sinänsä ole mahdollista sanoa muuta, kuin että näyteilmassa on laitteen selkeästi havaitsema määrä kahden sellaisen aineen tai aineryhmän ioneja, joiden liikkuvuusmuutos korkeassa sähkökentässä on erilainen toisiinsa nähden. Johtuen ioniliikkuvuuden epäsymmetrisyydestä eri yhdisteiden ionien liikkuvuuden muutos ei ole suoraan verrannollinen liikkuvuusmuutoksen aikaansaamiseksi käytetyn sähkökentän voimakkuuteen. Lisäksi ioniliikkuvuus voi jopa pienentyä sähkökentän kasvaessa korkeammaksi. Näitä mittaustuloksia hyödynnettiin käytännöllisten mittaussparametrien valitsemisessa.

### **5.1.3 Parametreja tarkentava mittaus**

Alustavilla mittauksilla saaduilla mittaussalueilla tehtiin mittaussparametrejä tarkentavia mittauksia siten, että tunnettuja ammoniakki- ja klooripitoisuuksia mitattiin kolmella valitulla pulssijännitteen arvolla. Mittauksissa testattiin myös kosteuden vaikutusta mittalaitteen signaalin intensiteettiin, sekä kompensointitarpeeseen, eli siihen millä VC arvolla ioneja päätyy mittauselektrodiin. Mittaustulosten perusteella saatiin alustavaa dataa kalibrointia varten, mutta myös tarkkaa tietoa siitä, millä VC alueella mittaukset kannattaa tehdä mittaussajan minimoimiseksi. Lisäksi mittausten perusteella saatiin laskentakaava jolla mittaussparametreissa annettava VC arvoa muutetaan näyteilman kosteuden mukaan.

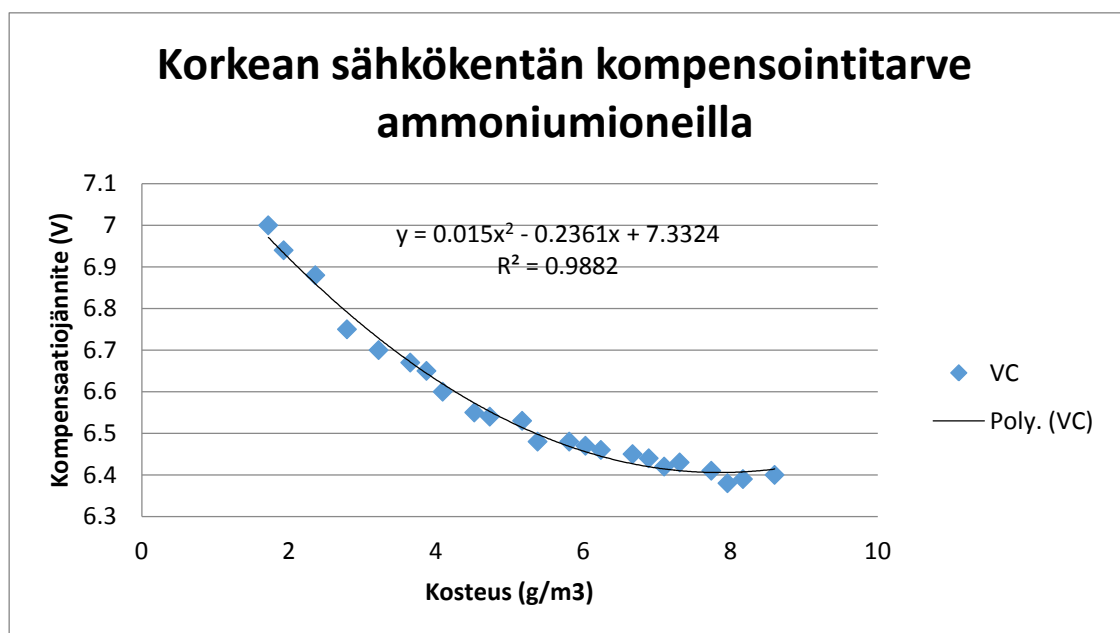
Tarkentavien mittausten skannit kestivät useita minuutteja, eli kyseessä ei voida sanoa olleen nopea mittaus. Mittauksista saatiin kuitenkin oleellista tietoa siitä, mitkä parametrit varsinaiselle mittausskriptille on annettava jotta laite antaa mahdollisimman tarkkoja tuloksia tutkittavan ilmanäytteen ainemääristä mahdollisimman nopeasti. Lisäksi tarkentavat mittaukset antoivat käyttökelpoista käytännön tietoa ilmakehän kosteuden sekä esimerkiksi ambientti-ilmanpaineen vaihtelun merkityksestä mittaussparametreja säädettäessä.

## 5.2 Varsinainen kalibrointimittaus

Varsinaista mittausta varten saatiin alustavilla ja tarkentavilla mittauksilla valittua parhaan mahdollisen intensiteetti/erottuvuussuhteen antava pulssijännite, sekä tieto siitä, miten kompensatiojännitteen tarve, eli käytännössä mitattava kompensatiojännitealue, muuttuu kosteuden suhteen. Koska saatujen tietojen perusteella pystyttiin kunkin aineen mittaamisen kannalta oleellinen kompensatiojännitealue arvioimaan erittäin tarkasti, ainekohtaisista VC sweepeistä voitiin tehdä hyvin nopeita. Näin mahdollistettiin erittäin monen mittauksen tekeminen verrattain lyhyessä ajassa.

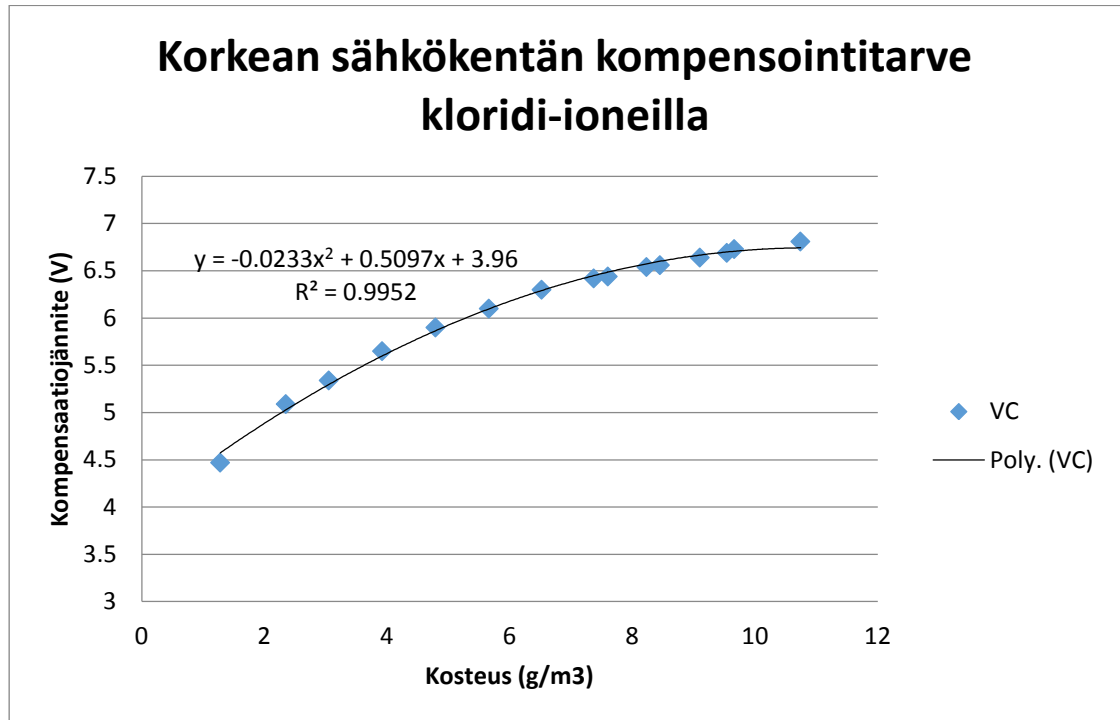
Optimoiduilla mittausparametreilla yksi yhden aineen mittaamiseksi tehty VC sweep kestää ainoastaan 10 sekuntia. Mitä useampia aineita halutaan mitata, sitä kauemmin kokonaismittaus kestää. Mittausten voidaan kuitenkin katsoa olevan käytännössä reaaliaikaisia, johtuen nopeasta mittaustahdista. Mittaustuloksena saadaan laitteelta kunkin VC sweepin määrätystä kohtaa mitattu signaalipiikki pikoampeereina. Lisäksi mittauksista rekisteröidään näyteilman absoluuttinen kosteus. Kosteusmittausten tulosten taltiointi on oleellista, sillä kosteus voi vaikuttaa ainekohtaiseen signaalin intensiteettiin huomattavasti. Kosteuden perusteella määräytyy myös mitattavan aineen ioniliikkuvuusmuutoksen kompensointitarve (taulukot 2 ja 3).

**TAULUKKO 2. Ammoniumionien intensiteettiinkin paikka VC akselilla**





**TAULUKKO 3. Kloridi-ionien intensiteettiinkin paikka VC akselilla**



Mittauskripti laskee laitteen havaitseman ilmankosteuden perusteella mitattavan aineen intensiteettiinkin paikan VC akselilla. VC sweepin alueeksi on määrätty mitattavan aineen intensiteettiinkin VC arvo  $\pm 1$  V. Piikin huippukohdan mittauksessa huomioidaan ainoastaan intensiteetit jotka on mitattu intensiteettiinkin VC kohdassa  $\pm 0,25$  V.

Mittausten pulssijännitteeksi valittiin 490 V. Koska jännitteen aiheuttaman korkean sähkökentän vaikutus ioniliikkuvuuteen riippuu ilmanpaineesta, korjataan laitteen pulssijännitettä ambientti-ilmanpaineen mukaan vaihtuvalla kertoimella. Positiivisen polariteetin mittausten AIMS biakseksi päätettiin +20 V. Negatiivisen polariteetin mittauksissa AIMS biakseksi päätettiin -17 V.

### 5.2.1 Kalibrointimittaustulosten tietojenkeruu

Mittalaitteen sovellus mahdollistaa haluttujen mittaustulosten, esimerkiksi tietyn piikin intensiteetin, tulostamisen excel –taulukkona. Vaikka yksittäisen mittauksen suhteellinen virhe on verrattain suuri johtuen useista virhelähteistä, saadaan optimoiduilla mittaussparametreilla niin paljon mittaustuloksia, että yksittäisen mittauksen virheen merkitys vähenee huomattavasti.

Suuresta mittausmäärästä johtuen, säädettyjä pitoisuuksia kohden ei välttämättä tullut tasan yhtä monta mittausta. Esimerkiksi pitoisuudella 1ppb NH<sub>3</sub> saattoi olla 1000 mittausta, mutta pitoisuudella 1,5ppb NH<sub>3</sub> ainoastaan 850 mittausta. Tästä johtuen kalibrointisuoran piirittämisessä käytettiin kunkin säädetyn pitoisuuden mittausten intensiteettien mediaanilukua. Mittaustulosten hyödyntämisessä päädyttiin käyttämään keskiarvon sijaan kunkin pitoisuuden mittaussarjan intensiteettien mediaania, sillä pitkissäkin mittaussarjoissa intensiteettien keskiarvoon saattaa vaikuttaa yksittäisissä mittauksissa tapahtuvat virheet, mikä puolestaan vääristää saatua tulosta.

### **5.2.2 Mittauksessa havaittuja signaalin intensiteettiin vaikuttavia tekijöitä**

Kuten edellä on mainittu, kalibrointimittausten yhteydessä havaittiin kosteuden yhteys tiettyjen aineiden kuten ammoniakkin havaitun signaalin intensiteettiin. Tästä johtuen mittauksia tehtiin myös siten, että tunnettua pitoisuutta mitattiin useassa eri kosteudessa. Mittausten tuloksena saatua kosteuskorrelaatiokerrointa voidaan käyttää signaalin intensiteetin korjaamiseksi siihen kosteusarvoon, jossa varsinaiset kalibrointimittaukset on tehty. Kosteuskorrelaatiokertoimen toimimisen varmistamiseksi mittauksia tehtiin useassa tunnetussa pitoisuudessa.

Mittalaitteen mittaaman signaalin intensiteettiin vaikuttaa laitteen mittauskennolle kulkevan näyteilmavirtauksen massavirtaus. Virtauksen vaikutus signaalin intensiteettiin on lisäksi erittäin suuri. Kalibrointimittaustulokset pitääkin näin ollen suhteuttaa mitatun näytteen virtausmäärään. Mittalaitteessa ei ole varsinaista virtausmittaria, vaan näytevirtaus säädetään paine-erolla ennen ja jälkeen mittauskennon. Stabiili paine-ero aiheuttaa pysyvän virtauksen. Laite myös rekisteröi paine-eron paineanturilla Pascaleina. Paine-eron perusteella oli mahdollista laskea kosteuskorrelaatiokerrointa vastaava paine-erokorrelaatiokerroin, jolla mitatun signaalin intensiteetti pystyttiin korjaamaan siihen näytevirtaukseen, jossa kalibrointimittaukset on tehty.

## **6 TULOKSET**

Taulukoiduista kalibrointimittaustuloksista pystyttiin luomaan mittalaitteelle signaalin intensiteetin funktiona muuttuva ainepitoisuussuora molemmille kalibrointimittauksissa olleille yhdisteille. Suorien yhtälöillä pystytään laskemaan

laitteen mittaamasta intensiteetistä mitattavan aineen pitoisuus. Syöttämällä kalibroitimittausten perusteella saadut kalibroitisuorien yhtälöt mittalaitteen mittausskriptiin, voidaan intensiteetin perusteella saadut pitoisuustulokset tulostaa suoraan mittalaitteen näytölle jokaisen mittauksen jälkeen. Lisäksi tuloksista, joita mittalaite on määrätty rekisteröimään, piirretään laitteella jatkuvasti päivittyvää trendiviivaa, jolla voidaan seurata edellisen tunnin aikana tapahtuneita muutoksia mitattavien aineiden pitoisuuksissa.

Pitoisuuksien lisäksi laitteella on mahdollista rekisteröidä näytettäviksi tuloksiksi myös esimerkiksi ilmanpainesensoreiden, tai kosteussensorin mittaamia tuloksia, sekä mittauselektrodin mittaamia vapautuneiden alkeisvarausvirtojen intensiteettejä. Paine- ja kosteussensoreiden dataa voidaan hyödyntää muun muassa mittaustulosta tulkittaessa. Mitatun intensiteetin tietäminen on tärkeää lähinnä sovelluskehittäjälle.

## **6.1 Kalibroitimittausten tulokset**

Työn tarkoitus oli tehdä uudelleenlaiselle mittalaitteelle mittaussovellus. Käytännössä työ oli pohjimmiltaan mittalaitteen kalibroiminen mittaamaan ammoniakkaa ja kloorikaasua näyteilmasta. Työn aikana havaittiin erilaisia tekijöitä, jotka vaikuttivat lopulliseen työn tekemiseen. Lisäksi mittalaitteen ohjelmistojen päivittyminen kevään aikana tarjosi uusia mahdollisuuksia mittaustulosten keräämiseen ja käsittelyyn.

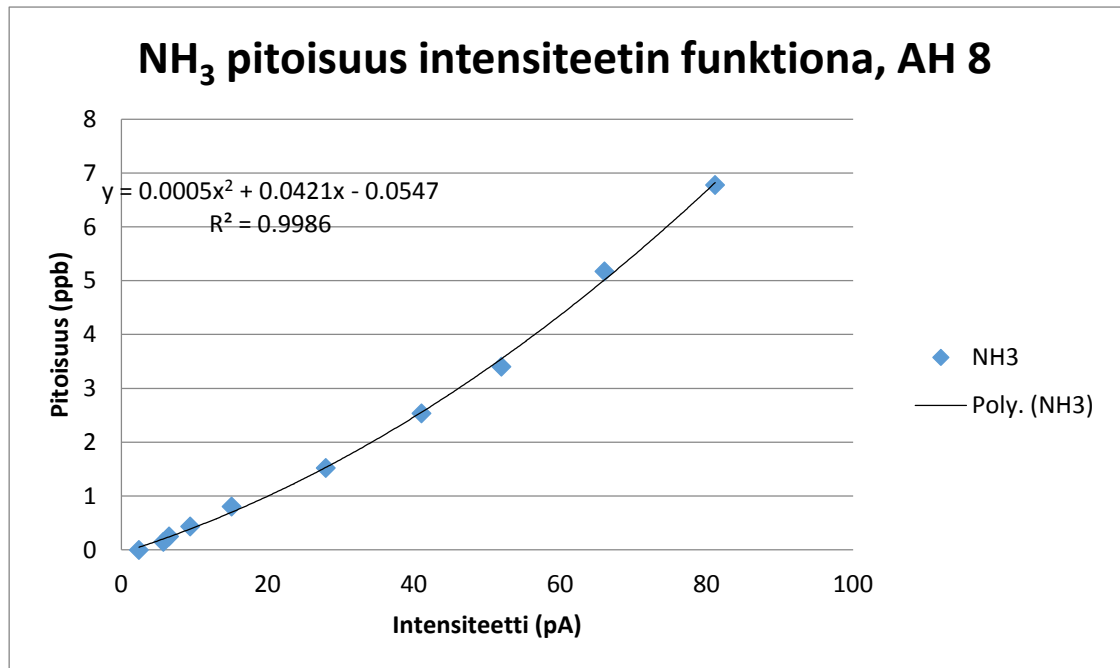
Mittaukset tehtiin alunperin 1,8 lpm näytevirtauksella. Laitteen mittauskennoon imettiin siis paine-erojen avulla 1,8 litraa näyteilmaa minuutissa. Koska suurempi massavirtaus vaikuttaa signaalin intensiteettiin huomattavasti, nostettiin näyteilmavirtausta ensin 2,5 litraan minuutissa ja lopullisessa sovelluksessa 3 litraan minuutissa. Suurempi virtaus mahdollisti pienempien pitoisuuksien mittaamisen, sillä pienilläkin (0,15 ppb lähtien) pitoisuuksilla saadaan merkittävästi mittalaitteen taustakohinan keskihajontaa korkeampi signaali.

### **6.1.1 Ammoniakin kalibroitimittaustulokset**

Ammoniakin kalibroitimittausten tulokset kerättiin excel-kaavioon kalibroitikäyrän mittaamista varten (taulukko 2.). Ammoniaki tuotettiin uunikalibraattorilla, jolla

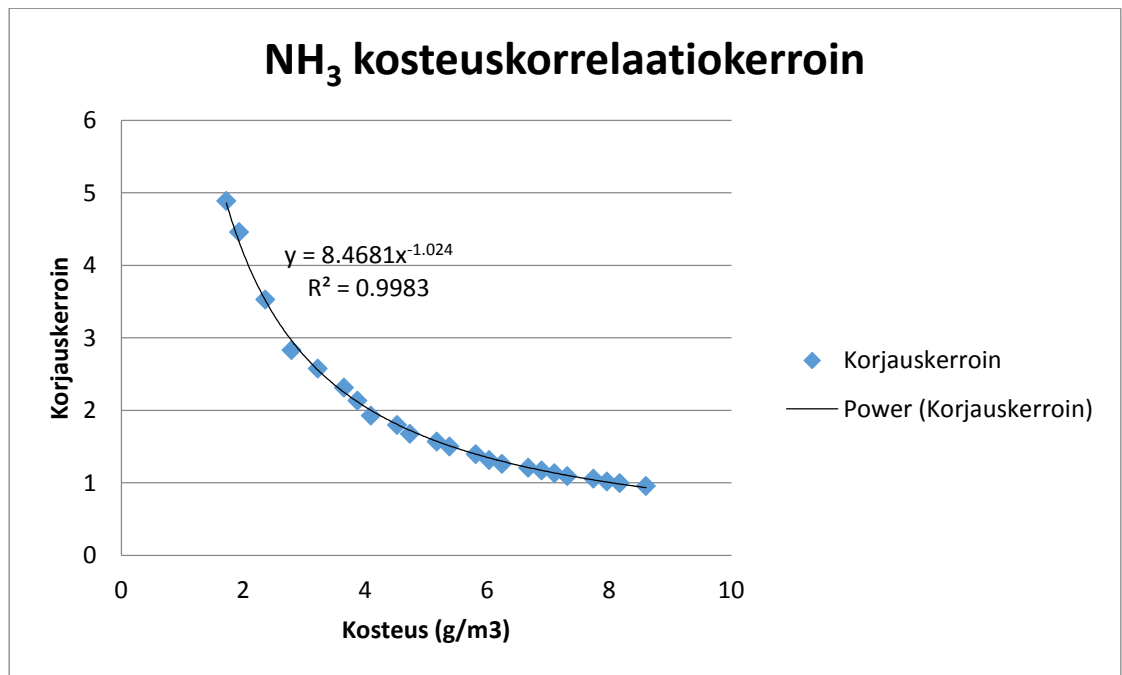
tuotettava maksimipitoisuus oli noin 7 ppb. Ammoniakin kalibroitimittauksissa säädettiin näyteilman kosteudeksi  $8 \text{ g/m}^3$ .

**TAULUKKO 4. Ammoniakin kalibroidinkäyrä**



Näyteilman kosteus vaikuttaa ammoniakin mittaamisessa hyvin paljon. Tästä johtuen ammoniakille mitattiin kosteussarjat useilla eri pitoisuuksilla ja eri kosteuksilla saadut intensiteetit taulukoitiin. Taulukoitujen tulosten perusteella laskettiin kosteuden korjauskertoimen määrättyyn ilmankosteuteen, joksi päätettiin  $8 \text{ g/m}^3$  (taulukko 5). Tulosten perusteella lasketulla korjauskertoimella voidaan laite määrätä korjaamaan mitattua intensiteettiä kosteuden mukaan. Pitoisuus lasketaan kosteuskorrelaatiokertoimella korjatusta intensiteetistä.

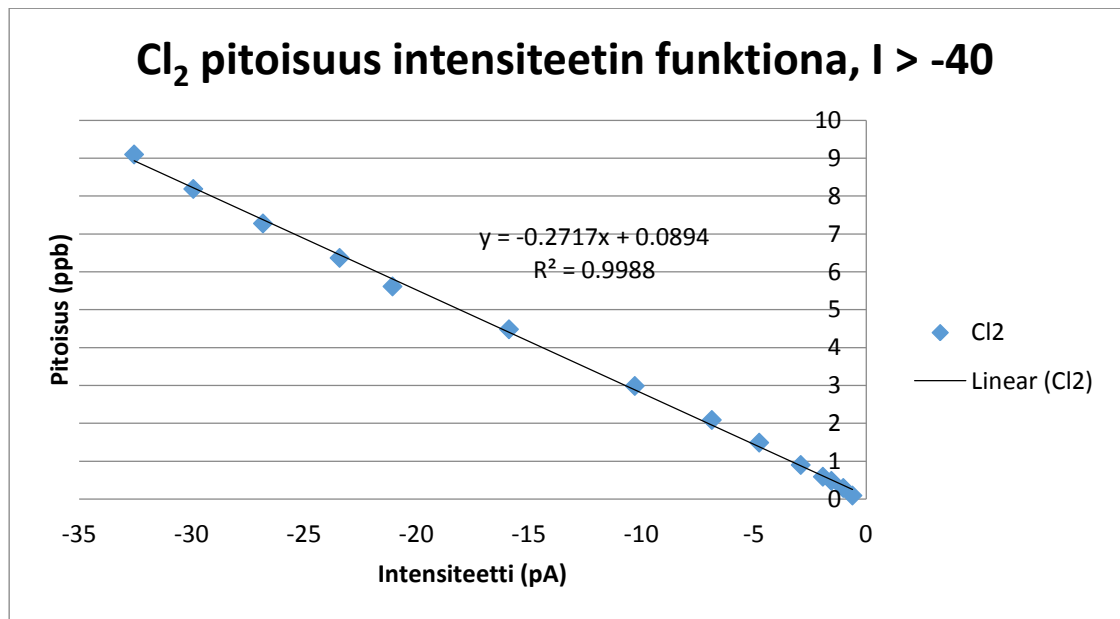
**TAULUKKO 5. Ammoniakin kosteuskorrelaatiokerroin**



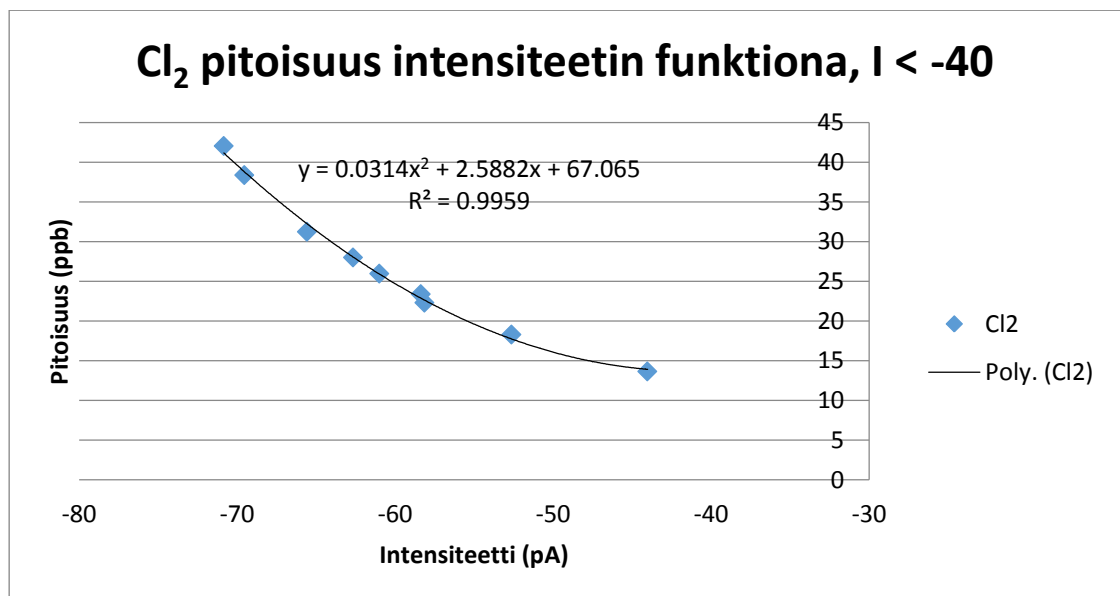
#### 6.1.2 Kloorikaasun kalibrointimittaukset

Kloridi-ionien antama intensiteetti kasvaa suoraan verrannollisesti pitoisuuden mukaan pienissä pitoisuuksissa. Pitoisuuden kasvaessa mittalaitteen kyky havainnoida pitoisuuksia tyrehtyy, mikä johtuu todennäköisesti reaktantti-ioneiden vähenemisestä ilmaseoksessa agentti-ioneihin verrattuna. Kalibrointimittaukset tehtiin 8 g/m<sup>3</sup> kosteudessa, jolloin vasteen muutos tapahtuu noin 12 ppb Cl<sub>2</sub> pitoisuudessa. Intensiteetin ja pitoisuuden välisen suhteen muuttumisesta johtuen laitteen mittausskriptiin kirjoitettiin ehtolauseke, jonka perusteella pitoisuuden laskemiseksi käytettävä kaava määräytyy (taulukot 6 ja 7).

#### TAULUKKO 6. Kloorin kalibrointisuora, I > -40 pA



**TAULUKKO 7. Kloorin kalibrointikäyrä, I < -40 pA**



Toisin kuin ammoniakilla, kloorikaasulla tehdyissä mittauksissa kosteuden vaikutus mitattuun intensiteettiin on vähäinen. Kosteus vaikuttaa kloorikaasun mittaustuloksiin ainoastaan korkeissa pitoisuuksissa, mikä johtuu todennäköisesti siitä, että veden mukana näyteilmaan tulee lisää reaktantti-ioneja joiden kanssa näyteilman kloridi-ionit reagoivat.

## 6.2 Kalibrointiprosessi uusille aineille

Opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda mittaussovellus mittalaitteelle ja tässä tavoitteessa onnistuttiin, sillä mittalaitteelle luotiin mittaussovellukset sekä ammoniakkin että kloorikaasun mittaamiselle. Lisäksi kalibrointimittausten tuloksista koottiin ammoniakille (liite 2.) ja kloorikaasulle (liite 3.) datalehdet. Samalla luotiin myös mittaussovellusprosessi, jota käyttämällä uusia sovelluksia voidaan tehdä uusille mitattaville aineille jatkossa nopeasti. Ammoniakin ja kloorikaasun mittausprosessista dokumentoitiin ne osat, joita voidaan käyttää muidenkin aineiden mittaussovellusprosesseissa.

Kalibrointiprosessissa koostuu useista eri mittauksista. Mittausten järjestys on sellainen, että alun kartoittavista mittauksista siirrytään prosessin edetessä jatkuvasti tarkempiin mittauksiin. Mittausten yhteydessä seurataan myös jatkuvasti tuloksia ja päivitetään mittausparametrejä havaittujen tekijöiden mukaan. Uusien aineiden tutkimiseen soveltuvasta kalibrointiprosessista koottiin vuokaavio (liite 1.), johon on listattu uuden aineen kalibroimisen työvaiheet mittalaitteella. Käytännössä koko kalibrointiprosessi tapahtuu mittaamalla eri parametreillä ensin stabiilia ainepitoisuutta stabiilissa näyteilmankosteudessa ja mittausten edetessä mittaamalla ensin vaihtuvaa ainepitoisuutta stabiilissa näyteilmankosteudessa ja lopulta vaihtuvaa ainepitoisuutta vaihtuvassa näyteilmankosteudessa. Kalibrointiprosessin viimeinen vaihe on koostaa saaduista mittaus tuloksista datalehti uudelle mitattavalle aineelle.

Mittausprosessin toimivuutta testattiin alustavasti myös muiden aineiden mittaamiseksi ammoniakkin ja kloorikaasun kalibrointimittausten aikana. Mittalaitteella on selvitetty ammoniakkin ja kloorikaasun mittauksissa opitulla menetelmällä fluorivetyhapon, rikkidioksidin ja suolahapon kompensatiojännitetarpeet, eli mittausprosessin mukaisesti näiden aineiden mittauksissa ollaan jo sellaisessa vaiheessa, että aineilla voidaan aloittaa tunnetulla pitoisuudella tehtävät kalibrointimittaus sarjat stabiilissa kosteudessa.

### **6.3 Tulosten tarkastelu**

Mittaus tulokset ovat aina pelkästään arvio vallitsevasta tilanteesta. Mittauksen onnistumisesta riippuu, miten lähellä todellista tilannetta arvio on. Kalibrointimittausten tapauksessa mitattavan aineen pitoisuus on tiedossa sillä tarkkuudella, joka aineen tuottojärjestelmien perusteella voidaan laskea.

Koska kyseessä on täysin uusi laite, ei varsinaista referenssidataa myöskään ole olemassa. Näin ollen käytetyllä laitteella saatu mittaustulos on sinänsä oikea, sillä tuloksesta ilmenee laitteen havaitsemien ionien määrä asetetuilla mittaussparametreilla. Sovelluskehittäjän haasteena on löytää mitatun intensiteetin ja tuotetun ainepitoisuuden välinen yhteys. Tuloksen soveltuminen kalibrointimittausten mittaustuloksiksi voidaan todentaa mittaussarjoilla useilla eri laitteilla.

#### 6.4 Mittauksen virhelähteet

Mittauksessa oli useita virhelähteitä, jotka tulee huomioida mittaustuloksia tarkasteltaessa. Pitkät mittaussarjat vähensivät yksittäisen mittauksen satunnaisvirheiden merkitystä. Tämä ei luonnollisesti päde systemaattisiin virheisiin, joiden riskin minimoimiseksi mittaussuunnitelma tehtiin mahdollisimman huolellisesti. (MIKES 2011, 42-43.) Lisäksi näytekaasun ainepitoisuuden asettamisen jälkeen oli tärkeää odottaa riittävän kauan, että asetettu pitoisuus on saavutettu. Tämän merkitys korostui etenkin kun uusia aineita mitattiin kaasupullo tuotolla, sillä mittalaitteelle ei tule säädettyä pitoisuutta ainetta ennen kuin tuottojärjestelmän linjasto on kyllästynyt kokonaan aineella ja mitattavaa ainetta ei enää näin ollen jää tuottojärjestelmän liittimiin, massavirtaussäätimiin tai esimerkiksi tuottojärjestelmän letkujen pintoihin.

Laitteen ulkopuolisista virhelähteistä merkittävimmät koskevat mitattavien aineiden tuottoa. Agenttituottojärjestelmien virheet on mahdollista laskea huomioimalla erikseen virhelähteet ja niiden vaikutukset. Jos mittauksessa käytettiin kaasupullolla tuotettua ammoniakkaa, oli huomioitavia virhelähteitä yhteensä viisi. Näitä olivat kaasupullon tuottopitoisuus ( $m_1$ ), kaasupullolta tulevan linjan massavirtaussäädin ( $v_0$ ), agenttituoton laimennosvirtauksen massavirtaussäädin ( $v_1$ ), agenttivirtausmittauksessa käytettävä virtausmittari ( $v_3$ ), sekä mittalaitteelle otettavan agenttivirtauksen laimentamiseen käytetyn lisälaimennosvirtauksen massavirtaussäädin ( $v_4$ ).

Agenttituottojärjestelmien virhe laskettiin siten, että virhelähteiden erillisille virheille laskettiin osittaisderivaatat, joiden potenssiin nostettujen summien neliöjuuri oli koko tuottojärjestelmän virhe. (MIKES 2011, 43-44.) Kokonaisvirhe laskettiin kaavalla



$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial \dot{m}_1} * \Delta \dot{m}_1\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial v_0} * \Delta v_0\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial v_1} * \Delta v_1\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial v_3} * \Delta v_3\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial v_4} * \Delta v_4\right)^2}$$

, jossa pitoisuuden virhe on pienissä, 2-20ppb ammoniakkipitoisuuksissa n. 5%. Virhe on esimerkiksi pitoisuudella 3,2 ppb  $\pm$  0,2 ppb. Kaavassa  $\Delta c$  on agenttipitoisuuden kokonaisvirhe.  $\partial c / \partial \dot{m}_1$  on agenttipitoisuuden osittaisderivaatta pullon tuottonopeuden suhteen ja  $\Delta \dot{m}_1$  pullon tuottonopeuden valmistajan ilmoittama virhe. Muiden virhelähteiden suhteen laskettiin samoin osittaisderivaatta kerrottuna virhelähteen ilmoitetulla virheellä. Samaa kaavaa käytettiin myös kloorikaasun tuoton virheelle. Kloorikaasutuotossa käytetty järjestelmä oli sama kuin ammoniakkin tuotossa. Ainoa ero oli kloorikaasupullon vaihtaminen ammoniakkipullon tilalle. Pullotuotetun kloorikaasun pitoisuuden virhe on esimerkiksi pitoisuudella 2,0 ppb  $\pm$  0,2 ppb. Mittalaitteen tarkkuuden arvioiminen tapahtuu tuottamalla tunnettua pitoisuutta ja vertaamalla mittalaitteen antamaa tulosta odotettuun tulokseen. Tarkkuuden määrittämisessä on tärkeää, että testimittausarjat ovat riittävän pitkäkestoisia. Kalibrointikäyrän yhtälön toimivuuden testaamiseksi testimittausarjoja pitää tehdä myös useilla eri pitoisuuksilla ja eri ilmankosteuksissa. (SYKE 1996, 33-34).

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Mittalaitteella on mahdollista mitata hyvin pieniä ainepitoisuuksia. Lisäksi mittalaitteen vasteaika pienillekin pitoisuusmuutoksille on yleensä hyvä, joskin mitattava yhdiste voi vaikuttaa vasteaikaan. Mittausten perusteella suurin viive pitoisuusmuutoksen havaitsemisessa johtuu mitattavan aineen tuottolinjastosta ja mittalaite itsessään havaitsee pitoisuusmuutokset lähes välittömästi. DMS komponentista johtuen mittalaitteella on myös hyvä erottelukyky, mikä mahdollistaa tiettyjen aineiden mittaamisen myös sellaisesta näyteilmasta, jonka matriisissa on muitakin yhdisteitä. Mittalaite on yksinkertainen käyttää sekä loppukäyttäjän, että sovelluskehittäjän näkökulmasta ja se on mahdollista asentaa mihin tahansa kohteeseen, jossa laite pystytään kytkemään sähkö- ja paineilma- verkkoon.

Laitteen datakeruu on loogista ja mittausskriptissä kerättäväksi käskettyjen tietojen tallettaminen onnistuu myös ulkoisella talletusvälineellä. Lisäksi laitetta on

mahdollista käyttää joko laitteeseen suoraan liitetyillä lisälaitteilla (hiiri, näppäimistö ja monitori) tai etänä verkon yli.

Mittalaitteessa on myös ongelmakohtia. Mittalaitteen ottaman näyteilmavirtauksen säätäminen luotettavasti on haasteellista, sillä tässä laiteversiossa virtaus säädetään muuttamalla ilmanpainetta mittauskennoa ennen ja sen jälkeen. Paine-ero mittauskennon yli voi kuitenkin vaihdella esimerkiksi ambientti-ilmanpaineen muutosten seurauksena, sillä ambientti-ilmanpaine vaikuttaa laitteelle säädettävään käyttöpaineeseen jolla säädetään myös paine-ero. Tasaisemmin säilyvän näytevirtauksen aikaansaaminen voi vaatia mekaanisia muutoksia laitteelle. Virtausta tasoittavia muutoksia voisi olla esimerkiksi massavirtaussäätimen tai kriittisen aukon lisääminen näytevirtauslinjaan.

Mittalaitteen käyttämä mittaustekniikka on siinä mielessä ongelmallinen, että mitattavan aineen pitoisuusalue on melko rajallinen. Kalibroitimittausten perusteella luotettava pitoisuussalue on ammoniakilla 0,1-15 ppb ja kloorikaasulla 0,1-50 ppb. Mitattavan aineen ionit pystytään havaitsemaan käytetyllä tekniikalla useimmiten pelkästään reaktantti-ionien kanssa klusteroituneina. Suuret ainepitoisuudet kuluttavat reaktantti-ioneja ja reaktantti-ionien loputtua mitattu intensiteetti ei enää nouse vaikka pitoisuutta nostetaan. Jos laitetta käytetään mittaamaan pelkästään pieniä pitoisuuksia esimerkiksi puolijohdetoellisuuslaitoksen taustailmamatriisista, ei pienehkö pitoisuussalue ole ongelma. Jos mitattava ilmaseos sisältää suuria ainepitoisuuksia, on niiden kvantitatiivinen mittaaminen mahdollista näyteilmaa laimentamalla. Laimentaminen mahdollistaa suurempien pitoisuuksien mittauksen, mutta laimenninjärjestelmät lisäävät mahdollisia kontaminoitumispiintoja laitekokonaisuuteen. Lisäksi laimennoksen pitää olla tarkka, jotta mitatun intensiteetin ja pitoisuuden välinen yhteys olisi luotettava.

Sovelluskehittäjän näkökulmasta mittalaitteen ongelmat liittyvät siihen, että tietojenkeruu ei ole vielä mahdollista automaattisesti. Lisäksi mittalaitteella ei voida analysoida kalibroitimittausten tietoja, vaan tiedot on siirrettävä laitteelta esimerkiksi taulukkolaskentaohjelmaan analysointia varten. Tämän ongelman korjaamiseksi laitteella pitäisi olla sisäinen kalibroitiohjelma, johon olisi mahdollista hakea kalibroitimittausten signaalipiikkien intensiteetit ja yhdistää nämä tiedot mittalaitteella tunnettuihin pitoisuuksiin. Tällöin mittalaite voitaisiin määrätä

yhdistämään tietyllä kompensatiojännitteellä näkyvä signaali kokeellisesti tunnistettuun yhdisteeseen ja lisäksi laskemaan mitatun signaalin intensiteetistä ainepitoisuus. Sovelluskehitys olisi myös nykyistä nopeampaa, jos agenttituottojärjestelmä toimisi automaattisesti. Tällöin mittalaite voitaisiin jättää mittaamaan kalibrointimittausarjoja myös työajan ulkopuolella ja laitteella saataisiin kerättyä lyhyessä ajassa täyden mittausarjan mittausdata analysoitavaksi.

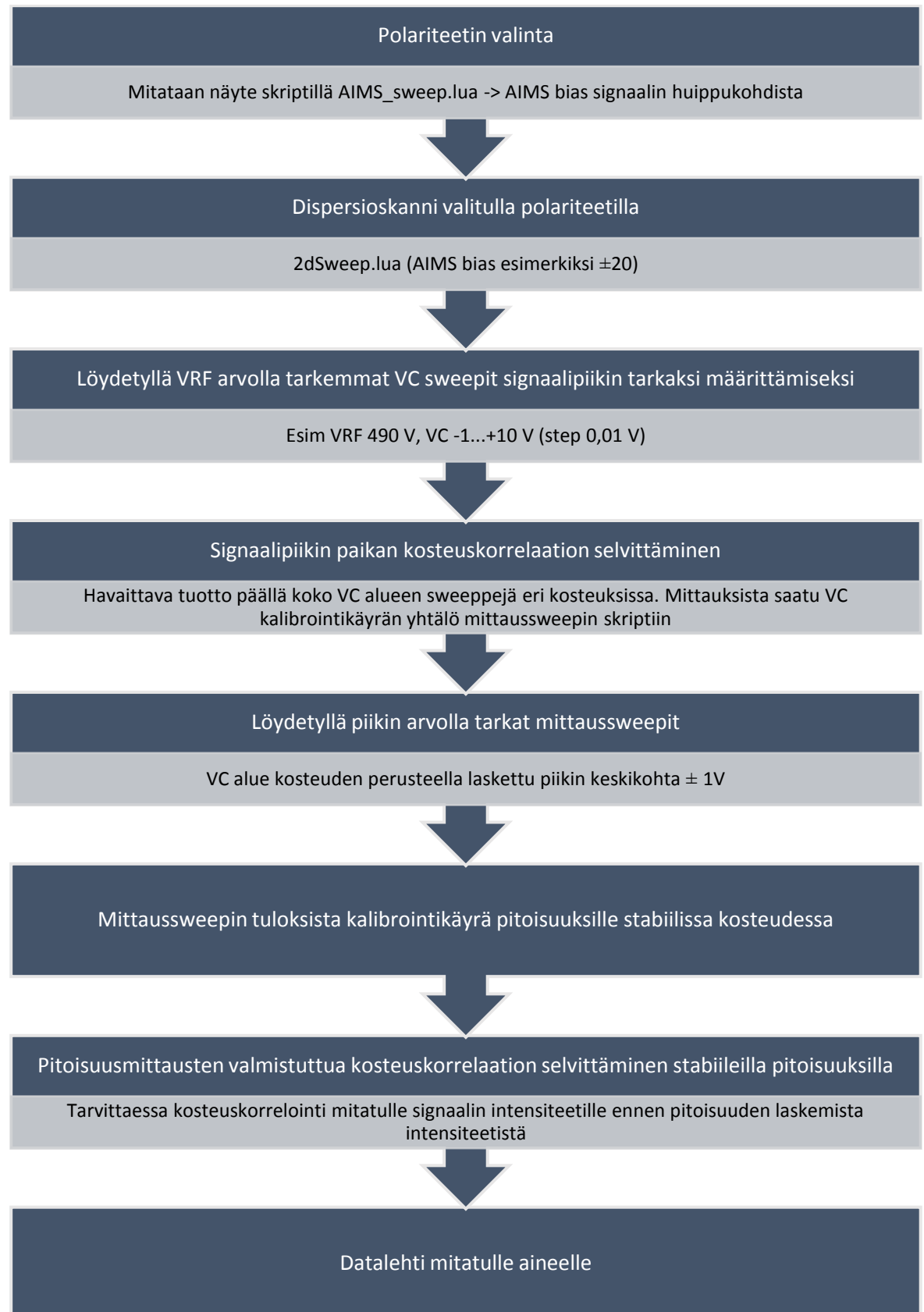
## LÄHTEET

- Bronkhorst High-Tech B.V. 2015. EL-FLOW® Select - Laboratory style GAS Mass Flow Meters / Mass Flow Controllers. WWW-dokumentti. [http://www.bronkhorst.com/en/products/gas\\_flow\\_meters\\_and\\_controllers/elflow\\_selsel/](http://www.bronkhorst.com/en/products/gas_flow_meters_and_controllers/elflow_selsel/). Ei päivitystietoa. Luettu 3.3.2015.
- Eiceman, Gary Alan & Karpas, Zeev 2005. Ion Mobility Spectrometry. Boca Raton: CRC Press.
- Environics Oy 2015. Henkilökohtaiset keskustelut. 1.1.2015-21.5.2015.
- Mittatekniikan Keskus MIKES 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo: Metrologian neuvottelukunta ja Mittatekniikan keskus MIKES.
- Mittatekniikan Keskus MIKES 2014. The MetAMC-project. WWW-dokumentti. <http://www.mikes.fi/eu-research-new-tools-for-monitoring-airborne-molecular-contamination-in-clean-rooms-%28jatkuu%29>. Päivitetty 17.6.2014. Luettu 18.3.2015.
- Mäkinen, Irma, Suortti, Anna-Mari, Saares, Riitta, Niemi, Ritva & Marjanen, Jari 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kamiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.
- Owlstone Nanotech Inc. 2014. An Introduction to Ion Mobility Spectrometry with UltraFAIMS. Owlstone Inc. Moniste.
- Particle Measuring Systems 2013a. AirSentry® II Chlorides. PDF-dokumentti. [http://pmeasuring.com/wp-content/uploads/AirSentry\\_II\\_Chlorides\\_041513.pdf](http://pmeasuring.com/wp-content/uploads/AirSentry_II_Chlorides_041513.pdf). Päivitetty 15.4.2013. Luettu 21.5.2015.
- Particle Measuring Systems 2013b. AirSentry® II. PDF-dokumentti. [http://pmeasuring.com/wp-content/uploads/AirSentry\\_II\\_042213.pdf](http://pmeasuring.com/wp-content/uploads/AirSentry_II_042213.pdf). Päivitetty 22.4.2013. Luettu 21.5.2015.
- R&D Magazine 2012. Photoacoustic technique 'hears' the sound of dangerous chemical agents. WWW-dokumentti. <http://www.rdmag.com/news/2012/08/photoacoustic-technique-hears-sound-dangerous-chemical-agents>. Päivitetty 14.8.2012. Luettu 18.3.2015.
- Shvartsburg, Alexandre A. 2009. Differential Ion Mobility Spectrometry. Boca Raton: CRC Press.
- Spectroscopy Online 2006. Photoacoustic spectroscopy. WWW-dokumentti. <http://www.spectroscopyonline.com/photoacoustic-spectroscopy>. Päivitetty 1.9.2006. Luettu 18.3.2015.
- Valco Instruments Company Inc. 2014. Dynacalibrator® Calibration Gas Generators. WWW-dokumentti. <http://www.vici.com/calib/dynacal.php>. Ei päivitystietoa. Luettu 25.2.2015.

Willard, Howard B., Merritt, Jr. Lynne L., Dean, John A. & Settle, Jr. Frank A. 1988. Instrumental Methods of Analysis, 7<sup>th</sup> Edition. Belmont: Wadsworth Publishing Company.

## MITTAUSSOVELLUSPROSESSI UDELLE AINEELLE

## MITTAUSSOVELLUSPROSESSI UDELLE AINEELLE



## Envi Analyzer data sheet

Envi Analyzer: Veikko (172.16.4.216) and Irma (172.16.4.210)

Compound: Ammonia (NH<sub>3</sub>)

Detection range [min, max] ppb = [0.15,15]

Lowest detection limit (measured LDL): 0.15 ppb

Stability over time:

Response time:

0...90 %: 3 s (span of sweep 43 s)

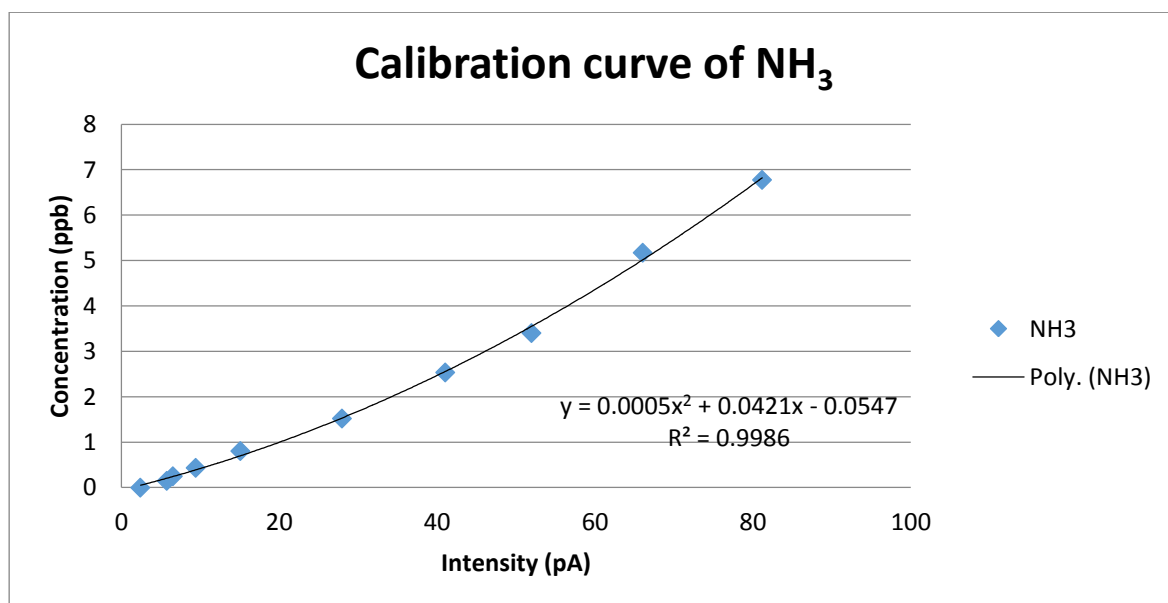
100...10%: 3 s (span of sweep 43 s)

AH-range: 2-10 g/m<sup>3</sup>

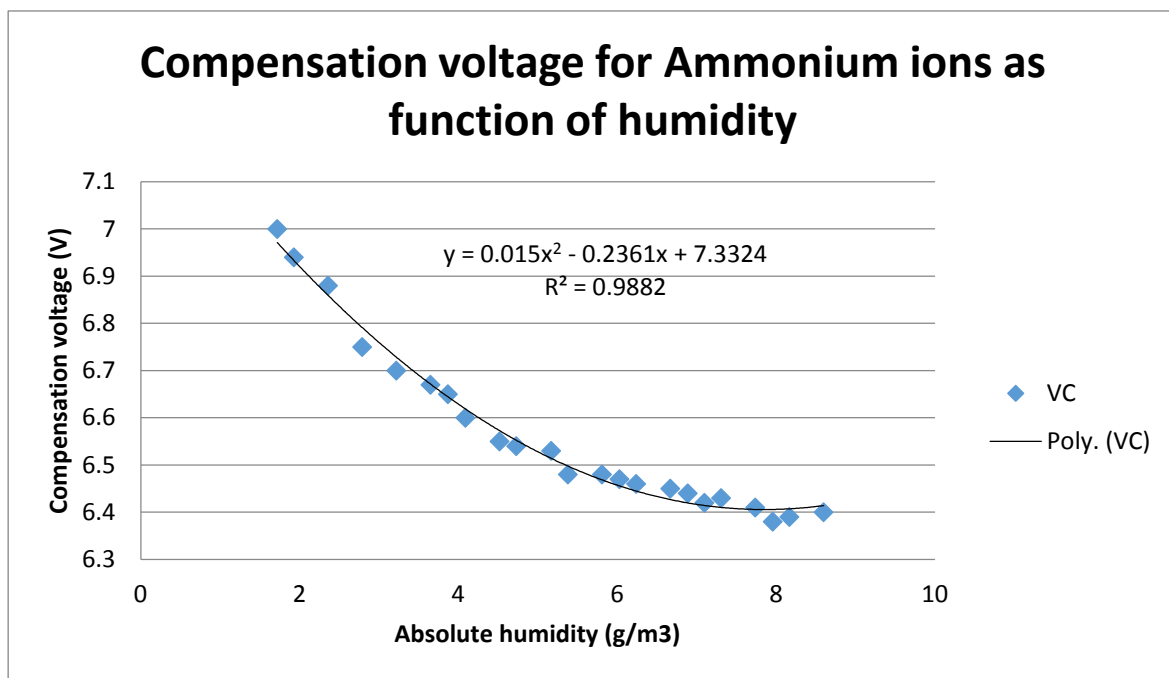
T-range: room temperature 17-30 °C

p-range: pdCell 2900±200 Pa (depending on Analyzer), pGauge 110±5 kPa

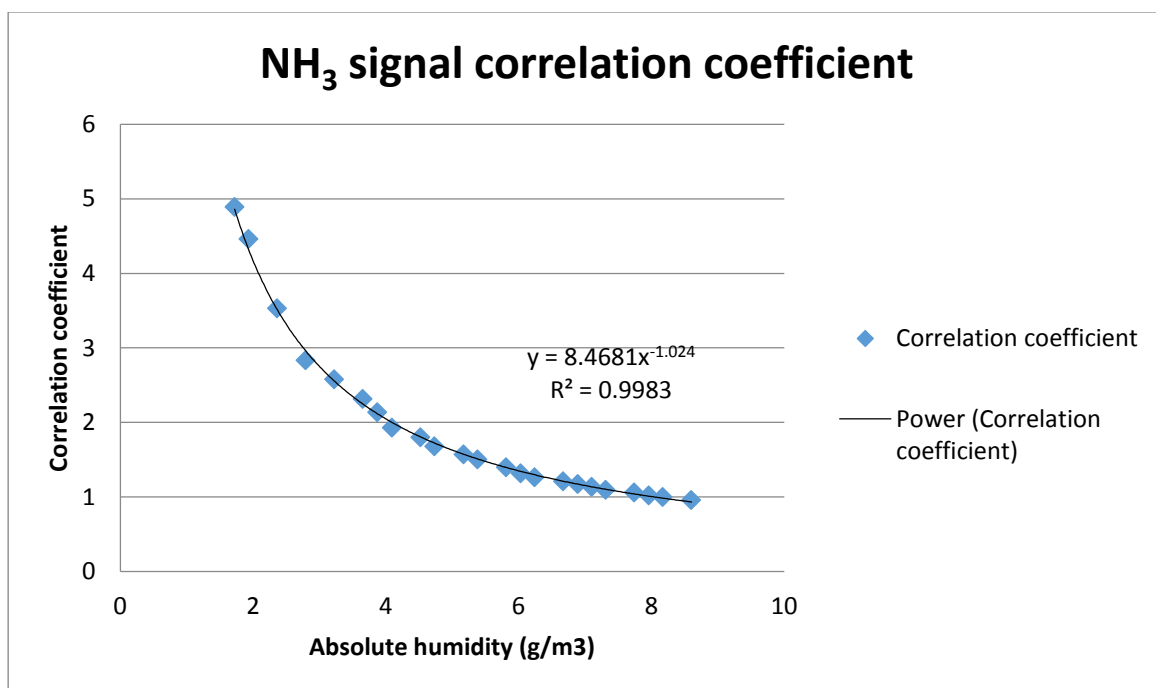
R<sup>2</sup>(I,c): 0.9986



1, 2, 3, 4, 5, 6



1, 2, 3, 4, 5



1, 2, 3, 4, 5



**Datalehti ammoniakille**

Table 1. Compensation voltage, where the most of the ions of NH<sub>3</sub> were detected, in different humidity (Equation:  $NH_3paikka = 0.015*ah^2 - 0.2361*ah + 7.3324$ ).

AH	vc
0	7.33
1	7.11
2	6.92
3	6.76
4	6.63
5	6.53
6	6.46
7	6.41
8	6.40
9	6.42
10	6.47

1, Script: Default\_del\_versio\_Cl2cal.lua

2, Vrf was 490 V fixed up with ambient pressure (equation:  $490+0.0029*(pAmb-97500)$ )

3, Vc range was position of analyzed compound peak (varying in humidity) minus 1 V to position of analyzed compound peak plus 1V.

4, Aims was 20 V.

5, Intake flow of Analyzer was 3 lpm.

6, Absolute humidity was 8 g/m<sup>3</sup>.

## Envi Analyzer data sheet

Envi Analyzer: Veikko (172.16.4.216) and Irma (172.16.4.210)

Compound: Chlorine (Cl<sub>2</sub>)

Detection range [min, max] ppb: [0.15, 40] ppb

Lowest detection limit (measured LDL): 0.15 ppb

Stability over time: 0.15-3 ppb: stdev 0.1, 4-9 ppb: stdev 0.2-0.3, 10-40 ppb: stdev 0.4-0.7

Response time:

0...90 %: 3 s (span of sweep 43 s)

100...10%: 3 s (span of sweep 43 s)

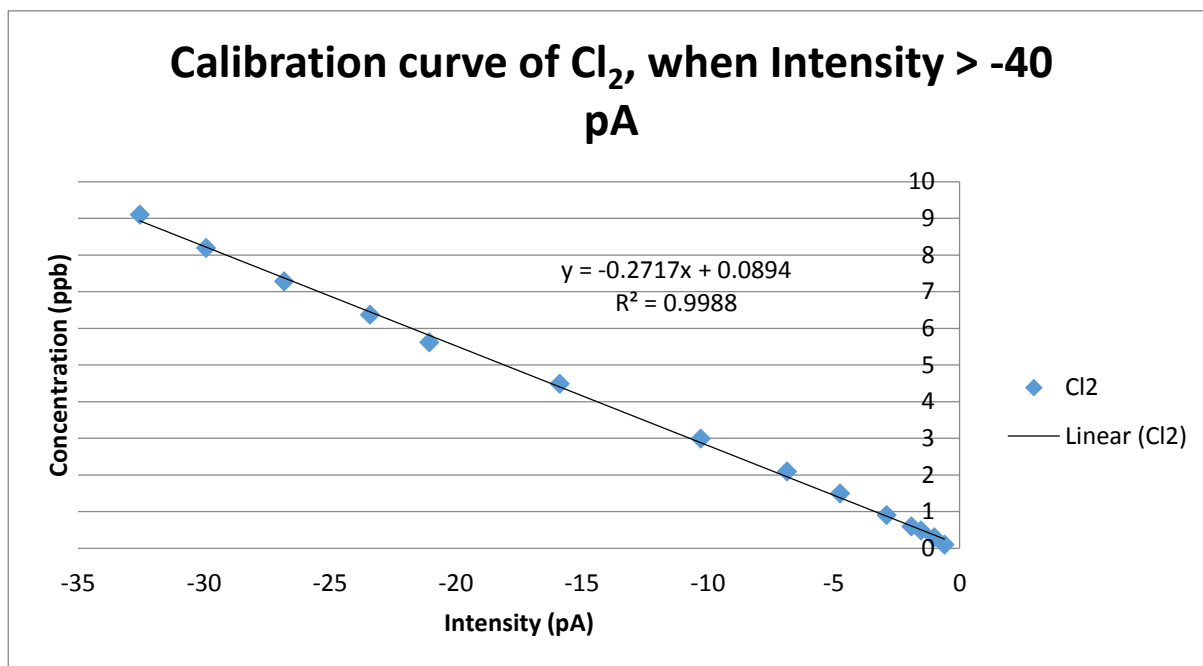
AH-range: 2-10 g/m<sup>3</sup>

T-range: room temperature 17-30 °C?

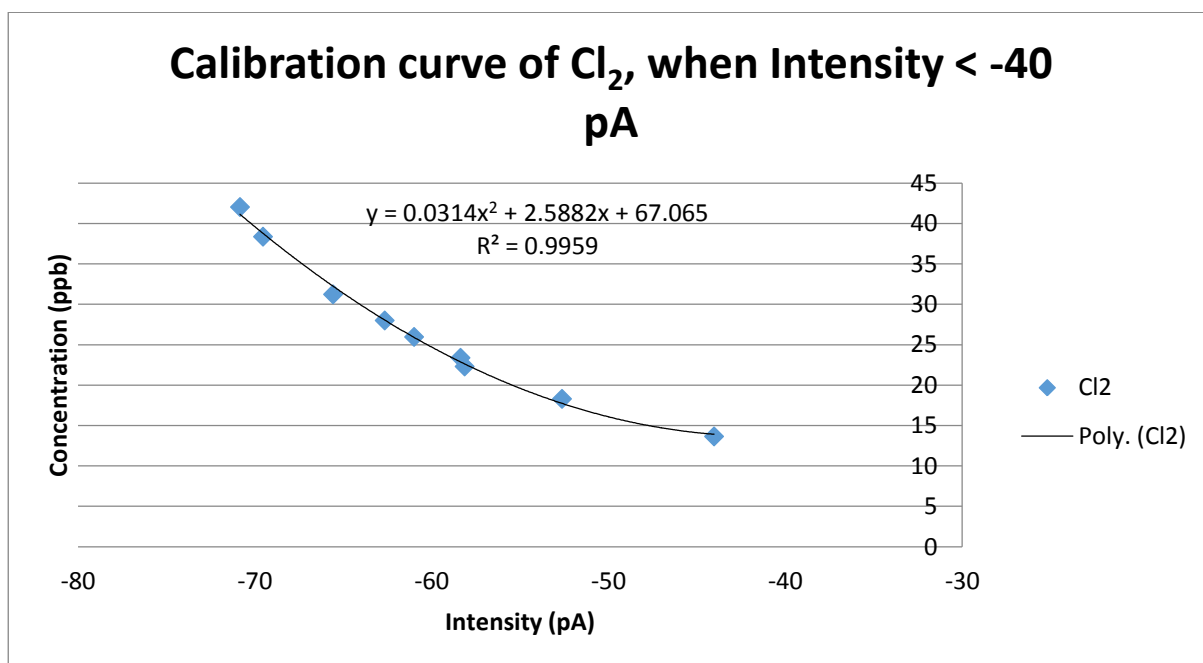
p-range: pdCell 2900±200 Pa (depending on Analyzer), pGauge 110±5 kPa

R<sup>2</sup> (I,c): 0.9988, when intensity of chloride ions >-40 pA

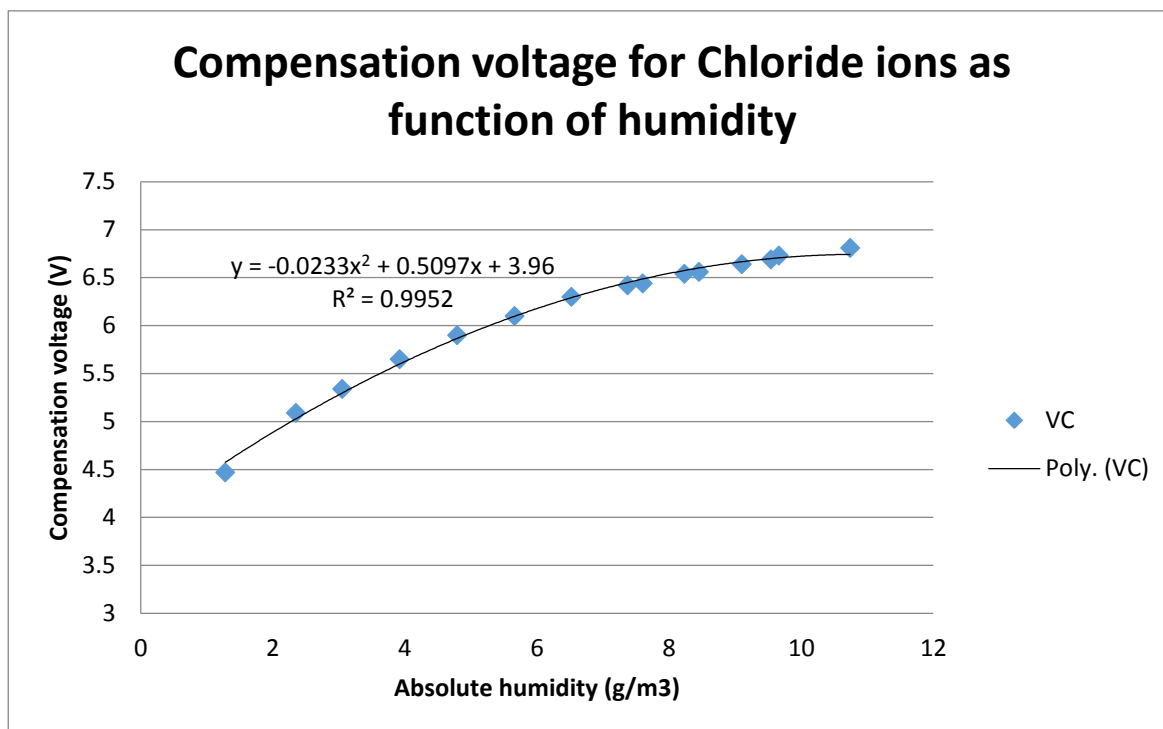
R<sup>2</sup> (I,c): 0.9959, when intensity of chloride ions <-40 pA



1, 2, 3, 4, 5, 6



1, 2, 3, 4, 5, 6



1, 2, 3, 4, 5

Table 1. Compensation voltage, where the most of the ions of  $\text{Cl}_2$  were detected, in different humidity (Equation:  $\text{Cl}_2\text{paikka} = -0.0233 \cdot \text{ah}^2 + 0.5097 \cdot \text{ah} + 3.96$ ).

AH	vc
0	3.96
1	4.45
2	4.89
3	5.28
4	5.63
5	5.93
6	6.18
7	6.39
8	6.55
9	6.66
10	6.73

Table 2. Evaluation of measurement stability in different concentrations 24.4.2015 (1, 2, 3, 4, 5, 6).

## Datalehti kloorikaasulle

Concentration	Average of intensity	Stdev	Exposure time	Variation coefficient (stdev/average)
6.9	-21.85	0.25	0:25:27	-0.01
15.2	-45.58	0.55	0:26:10	-0.01
20.1	-54.92	0.41	0:31:50	-0.01
30.2	-65.84	0.74	0:35:22	-0.01
38.8	-71.19	0.58	0:19:06	-0.01
50.4	-73.99	0.67	0:26:10	-0.01

Table 3. Evaluation of measurement stability in different concentrations 28.4.2015 (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Concentration	Average of intensity	Stdev	Exposure time	Variation coefficient (stdev/average)
0.10	-0.66	0.09	0:10:36	-0.14
0.30	-1.00	0.07	0:20:30	-0.07
0.49	-1.54	0.06	0:16:17	-0.04
0.60	-1.94	0.07	0:21:13	-0.04
1.50	-4.75	0.08	0:12:44	-0.02
2.09	-6.80	0.09	0:09:12	-0.01
2.99	-10.21	0.12	0:09:12	-0.01
4.49	-15.84	0.18	0:31:50	-0.01
5.62	-21.23	0.25	0:21:14	-0.01
6.37	-23.37	0.27	0:21:56	-0.01
7.28	-26.80	0.21	0:17:41	-0.01
8.19	-29.96	0.33	0:13:26	-0.01
9.10	-32.60	0.29	0:12:43	-0.01
13.65	-43.87	0.36	0:14:52	-0.01
18.30	-52.59	0.57	0:14:52	-0.01
25.97	-65.56	0.47	0:09:11	-0.01
38.37	-69.51	0.52	0:09:12	-0.01
42.04	-70.90	0.53	0:07:04	-0.01

1, Script: Default\_del\_versio\_Cl2cal.lua

2, Vrf was 490 V fixed up with ambient pressure (equation:  $490+0.0029*(p_{\text{Amb}}-97500)$ )

3, Vc range was position of analyzed compound peak (varying in humidity) minus 1 V to position of analyzed compound peak plus 1V.

4, Aims was -17 V.

5, Intake flow of Analyzer was 3 lpm.

6, Absolute humidity was  $8 \text{ g/m}^3$ .