

Aerosolihiukkasten synty-, kasvu- ja poistumaprosessien nopeuksien estimointi hiukkaslaskurimittausten perusteella

Pietari Mönkkönen
Luonnontieteiden pro gradu -tutkielma
Sovelletun fysiikan koulutusohjelma
Itä-Suomen yliopisto, Sovelletun fysiikan laitos
27. kesäkuuta 2022

ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta
Sovelletun fysiikan koulutusohjelma, laskennallinen fysiikka
Pietari Mönkkönen: Aerosolihiukkasten synty-, kasvu- ja poistumaprosessien nopeuksien estimointi hiukkaskaskurimittausten perusteella
Luonnontieteiden pro gradu -tutkielma, 57 sivua
Tutkielman ohjaajat: Professori Aku Seppänen FT, Professori Kari Lehtinen TKT, Tutkijatohtori Iida Pullinen FT
Kesäkuu 2021

Avainsanat: aerosoli, hiukkaskokojakauma, kondensaationopeus, seinämähäviönopeus, muodostumisnopeus, aerosolien yleinen dynamiikkayhtälö (*general dynamic equation*), inversio-ongelma, Kalman-suodin (*Kalman filter*), Kalman-silotin (*Kalman smoother*), skannaava liikkuvuus-hiukkaskokoluokittelija (*scanning mobility particle sizer*)

Tiivistelmä

Aerosolit ovat kaasumaisessa väliaineessa leijuvia kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia. Aerosolit ovat osana useissa ilmakehän prosesseissa ja tästä syystä hyvin merkittävä tekijä ilmakehätutkimuksessa. Aerosolien kokonaissäteilypakote on negatiivinen, eli niillä on ilmakehässä pääosin viilentävä vaikutus. Aerosolien säteilypakotteisiin liittyvät epävarmuudet ovat kuitenkin hyvin suuret, ja tällä on merkittäviä vaikutuksia esimerkiksi ilmastomallien ennusteiden epävarmuuteen. Tästä syystä on tarpeellista kehittää laskennallisia menetelmiä, joiden avulla ilmastomallien ennusteita voidaan tarkentaa aerosolien osalta. Tämän lisäksi on tärkeää pystyä arvioimaan aerosoleihin liittyvien epävarmuuksien suuruutta.

Aerosolihiukkaskokojakauman koko vaikuttaa merkittävästi sen fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Tästä syystä aerosolitieteissä on keskeistä määrittää hiukkaskokojakauma, joka kuvaa miten esimerkiksi aerosolien määrä, massa tai tilavuus on jakautunut hiukkaskokojakauman suhteen. Nykyiset aerosolien havainnointiin kehitetyt laitteet eivät kykene mittaamaan hiukkaskokojakaumaa suoraan mutta useat laitteet pystyvät tuottamaan havaintoja, jotka riippuvat epäsuorasti hiukkaskokojakaumasta. Hiukkaskokojakauman määrittäminen epäsuorista ja kohinaisista mittauksista on inversio-ongelma, jonka ratkaisuun voidaan hyödyntää esimerkiksi tilaestimointimenetelmiä.

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin laajennettua Kalman-suotimen ja -silottimen soveltuvuutta aerosolipopulaation hiukkaskokojakauman ja prosessinopeuksien estimointiin skannaavalla liikkuvuus-hiukkaskokoluokittelijalla kammio-kokeessa tehtyihin mittauksiin perustuen. Estimointeihin prosessinopeuksiin luokituu kondensaationopeus, seinämähäviönopeus ja hiukkaskokojakauman muodostumisnopeus pienimpään tarkasteltavaan kokoluokkaan. Hiukkaskokojakauman evoluutiota kuvaavana mallina käytettiin aerosolien yleistä dynamiikkayhtälöä, joka diskretoitiin käyttäen differenssiapproksimaatiota ja Crank-Nicolsonin menetelmää. Estimoinnin toimivuutta testattiin sekä simuloidulla mittausdatalla että kammio-kokeesta skannaavalla liikkuvuus-hiukkaskokoluokittelijalla mitatulla datalla.

Tulosten perusteella laajennettu Kalman-suodin ja -silotin soveltuvat hyvin hiukkaskokojakauman estimointiin yli 50 nm hiukkaskokoluokissa, mutta tätä

pienemmissä kokoluokissa estimaatit eivät ole kovin uskottavia. Kondensaatio-
nopeuden estimointi onnistuu varsin tarkasti erityisesti hiukkaskokojakauman
huipun kohdalla, missä hiukkasia esiintyy eniten. Seinämähäviönopeuden esti-
mointi vaatii melko tarkan ennakkotiedon seinämähäviöfunktion muodosta toi-
miakseen uskottavasti. Muodostumisnopeuden estimaatit ovat suuntaa antavia
mutta aliarvioivat systemaattisesti todellista muodostumisnopeutta.

Sisällys

1	Johdanto	5
2	Hiukkaskokojakaumat ja aerosolien dynamiikka	7
2.1	Hiukkaskokojakauma	7
2.2	Aerosolisysteemin vuorovaikutusmekanismit	7
2.2.1	Kondensaatio	8
2.2.2	Nukleaatio	8
2.2.3	Depositio	9
2.2.4	Koagulaatio	10
2.3	Aerosolien yleinen dynamiikkayhtälö	10
2.4	Differenssiapproksimaatio yleiselle dynamiikkayhtälölle	11
2.5	Yleisen dynamiikkayhtälön numeerinen ratkaiseminen	12
3	SMPS-mittalaite	14
3.1	Näytteen esikäsittely	14
3.2	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite	14
3.3	Kondensaatiohiukkaslaskuri	15
3.4	Siirrosfunktio	15
4	Bayesilainen tilanestimointi	17
4.1	Tila-avaruusmalli	17
4.2	Bayesilainen suodin	18
4.2.1	Kalman-suodin	18
4.2.2	Laajennettu Kalman-suodin	19
4.3	Bayesilainen silotin	20
4.3.1	Kalman-silotin	21
4.3.2	Laajennettu Kalman-silotin	21
5	Tila-avaruusmalli ja vertailumenetelmä	22
5.1	Evoluutio- ja havaintomallit	22
5.1.1	Prosessinopeuksien evoluutio	22
5.1.2	Positiivisuusrajoite	22
5.1.3	Evoluutio- ja havaintomallien matriisimuodot	23
5.2	Ilmenemisaikamenetelmä kondensaationopeudelle	24
6	Hiukkaskokojakauman ja prosessinopeuksien tilaestimointi	26
6.1	Laskennan testaus simuloituja mittauksia käyttäen	27
6.1.1	Simulaatio 1: Estimointi hiukkaskokoista riippuvalla seinämähäviöpriorilla	27
6.1.2	Simulaatio 1: Estimointi vakioarvoisella seinämähäviöpriorilla	34
6.1.3	Simulaatio 2	38
6.2	Testaus kammiokokeiden avulla	42
6.2.1	Kammiokoe 1	42
6.2.2	Kammiokoe 2	48
7	Yhteenveto	53

1 Johdanto

Aerosolit ovat kaasumaisessa väliaineessa leijuvia kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia, joiden halkaisija voi vaihdella muutamasta nanometristä useisiin kymmeneen mikrometreihin. Ilmakehään aerosolihiukkasia syntyy esimerkiksi tuulen nostattamana pölynä, tulivuorten purkautuessa, metsäpaloissa tai liikenteen ja teollisuuden päästöistä. Aerosolit ovat mukana useissa ilmakehän kemiallisissa ja fysikaalisissa prosesseissa, mistä syystä niiden merkitys ilmakehätieteissä on suuri [1]. Aerosoleilla voi olla ilmakehää lämmittävä tai viilentävä vaikutus. Tästä ominaisuudesta käytetään nimitystä säteilypakote (*radiative forcing*) [2]. Aerosolihiukkaset voivat absorboida suoraan auringosta tulevaa säteilyä, siirtäen sen energiaa ilmakehään. Aerosolit voivat myös viilentää ilmakehää sirottamalla auringonvaloa takaisin avaruuteen. Lisäksi hiukkaset toimivat tiivistymisytiminä kosteudelle, muodostaen pilviä, jotka heijastavat auringon valoa aiheuttaen ilmakehää viilentävän vaikutuksen. Useimmilla aerosoleilla säteilypakote on negatiivinen, eli pääasiassa aerosolit viilentävät ilmakehää. Näiden vaikutusten voimakkuutta ei kuitenkaan toistaiseksi tunneta tarkasti — aerosolien vaikutus maapallon lämpötaseeseen onkin tällä hetkellä suurin fysikaalinen epävarmuustekijä ilmastomuutoksen ennustuksessa [2]. Aerosolien säteilypakotteen suuret virherajat aiheuttavat paljon epävarmuutta myös laskennallisiin ilmastomalleihin, joilla ennustetaan ilmaston kehittymistä. Tästä syystä on tärkeää kehittää laskennallisia menetelmiä, joiden avulla ilmastomallien ennusteita voidaan tarkentaa aerosolien osalta. Lisäksi on tärkeä tietää kuinka suuret epävarmuudet laskennallisissa menetelmissä on, sillä tällöin voidaan tehdä selkeämpiä johtopäätöksiä mallien luotettavuudesta.

Aerosolihiukkasen koolla on merkittävä vaikutus sen fysikaalisiin ominaisuuksiin ja sen rooliin kemiallisissa prosesseissa [1]. Tästä syystä on olennaista tietää kuinka aerosolihiukkaset ovat jakautuneet koon suhteen. Yksi mielekäs tapa tarkastella aerosolipopulaatiota on määrittää sen hiukkaskokojakauma, joka kertoo kuinka esimerkiksi hiukkasten määrä, massa tai tilavuus on jakautunut jonkin hiukkaskoosta riippuvan suureen, kuten hiukkasten halkaisijan suhteen [1]. Aerosolipopulaation hiukkaskokojakauman kehittymistä mitataan usein aikasarjana, eli saman populaation hiukkaskokojakaumaa mitataan useina eri ajanhetkinä. Esimerkiksi sääasemalla tehtävät mittaukset tai kammiokokeet ovat tapauksia, joissa tavoite on selvittää aerosolipopulaation kehittyminen ajan suhteen.

Hiukkaskokojakaumaa ei kuitenkaan voida mitata suoraan. Nykyisin käytössä olevilla mittalaitteilla saatava data riippuu hiukkaskokojakaumasta epäsuorasti [3]. Tämän vuoksi epäsuoran mittauksen riippuvuus hiukkaskokojakaumasta mallinnetaan matemaattisesti, ja hiukkaskokojakauma määritetään datan perustella ns. käänteisongelman (*inverse problem*) ratkaisuna [4]. Hiukkaskokojakauman määrittäminen on huonokuntoinen (*ill-posed*) käänteisongelma, eli sille ei saada yksikäsitteistä ratkaisua äärellisellä määrällä mittauspisteitä [4]. Tavoiteltua ratkaisua voidaan kuitenkin approksimoida hyödyntämällä sopivasti etukäteistietoa hiukkaskokojakaumasta.

Käänteisongelmien ratkaisuun on olemassa useita eri menetelmiä. Hiukkaskokojakaumien määrittämisessä on yleisesti käytetty deterministisiä käänteisongelmien ratkaisumenetelmiä [5, 6, 7, 8]. Determinististen menetelmien lisäksi käänteisongelmia voidaan ratkoa tilastollisesta näkökulmasta Bayesilaisilla menetelmillä [9]. Bayesilaisessa

lähestymistavassa estimoitavat muuttujat mallinnetaan satunnaismuuttujina ja ratkaisut ovat yksittäisten piste-estimaattien sijaan todennäköisyysjakaumia, joista voidaan odotusarvon lisäksi selvittää estimaatin uskottavuusvälit. Näin ollen saadaan tietoa estimaatin luotettavuudesta ja epävarmuudet voidaan ottaa huomioon estimaatin jatkokäsittelyssä. Myös Bayesilaisia menetelmiä on käytetty hiukkaskokojakaumaestimaattien laskemiseen [10, 11, 12, 13].

Hiukkaskokojakauman määrittämisen lisäksi käänteisongelmaa voidaan laajentaa siten, että mitatusta aikasarjasta lasketaan aerosolipopulaation aikaevoluutioon liittyviä prosessinopeuksia. Näihin lukeutuvat esimerkiksi hiukkasten kasvunopeus kondensoituvan kaasun vaikutuksesta, uusien hiukkasten muodostumisnopeus ja hiukkasten poistuma systeemistä laskeumana maahan tai muille pinnoille. Näiden prosessinopeuksien selvittäminen laskennallisesti on hyvin oleellinen tieto pyrittäessä esimerkiksi mallintamaan aerosolien käyttäytymistä ilmakehässä. Prosessinopeuksia on estimoitu sekä useilla erilaisilla deterministisillä ratkaisumenetelmillä [14, 15, 16, 17, 18], että Bayesilaisilla menetelmillä [19, 20, 21, 22, 23].

Tässä tutkielmassa hiukkaskokojakaumaa epäsuorasti mittaavana laitteena toimii skannaava liikkuvuus-hiukkaskokoluokittelija (*scanning mobility particle sizer*, SMPS) [24, 3], jonka muodostamasta datasta hiukkaskokojakauman ja prosessinopeuksien estimointiin käytetään laajennettua Kalman-suodinta ja laajennettua Kalman-silotinta. Laajennettu Kalman-suodin ja -silotin ovat erikoistapaukset Bayesilaisista suodin- ja silotinmenetelmistä (*Bayesian filtering and smoothing*), jotka yhdistävät systeemin evoluutiota kuvaavan, usein fysiikan teoriaan pohjautuvan evoluutiomallin estimoitavasta suureesta tehtyihin epäsuoriin mittauksiin [9, 25]. Hiukkaskokojakauman evoluutiomallina käytetään tähän työhön sopivaksi muokattua aerosolien yleistä dynamiikkayhtälöä (*general dynamic equation*, GDE), joka ottaa huomioon tarkasteltavan hiukkaskokojakauman aikaevoluutioon vaikuttavat prosessit [1]. SMPS-mittalaite on varattujen aerosolihiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen perustuva mittalaite, joka kykenee mittaamaan hiukkaskokojakaumia kymmenistä nanometreistä useisiin satoihin nanometreihin. Tutkielman lähestymistapa on hyvin lähellä vastaavaa kuin lähteissä [19] ja [20], joissa laajennettua Kalman-suodinta ja -silotintaa käytettiin hiukkaskokojakaumien ja prosessinopeuksien estimointiin hyödyntäen sekä simuloitua DMPS-mittalaitteen dataa että kammiokokeesta mitattua DMA-train mittalaitteen dataa.

Kappaleessa 2 esitellään teoriaa hiukkaskokojakaumista ja niihin vaikuttavista dynaamisista prosesseista, kondensaatiosta, nukleaatiosta, depositiosta ja koagulaatiosta. Lisäksi kappaleessa johdetaan yleisestä dynamiikkayhtälöstä evoluutiomalli differenssiapproksimaatioon ja Crank-Nicolson-menetelmään perustuen. Kappaleessa 3 käsitellään SMPS-mittalaitteen rakennetta ja toimintaa, sekä esitellään laitteen fysiikaalisiin ominaisuuksiin perustuva matemaattinen malli, jota hyödynnetään estimoinnissa. Kappaleessa 4 käydään läpi Bayesilainen suodin ja silotin, ja niiden erikoistapaukset, laajennettu Kalman-suodin ja laajennettu Kalman-silotin. Kappaleessa 5 esitellään tässä työssä käytetyt evoluutio- ja havaintomallit sekä esitellään lyhyesti ns. ilmenemisaikamenetelmä (*appearance time method*), joka toimii hiukkasten kasvunopeusestimaatin vertailukohtana. Kappaleessa 6 käydään läpi kolme tapausta, joissa estimaatit lasketaan simuloituun hiukkaslaskuridataan, ja kaksi tapausta, joissa estimaatit lasketaan SMPS-laitella mitattuun todelliseen hiukkaslaskuridataan. Kappaleessa 7 kootaan yhteen tutkielman tuloksista saadut johtopäätökset.

2 Hiukkaskokojakaumat ja aerosolien dynamiikka

Aerosolisysteemin koostumusta on usein mielekästä karakterisoida hiukkaskokojakaumalla. Hiukkaskokojakauma kuvaa, kuinka systeemin aerosolit ovat jakautuneet jonkin kokosuureen, kuten halkaisijan, tilavuuden tai massan suhteen. Aerosolisysteemin kokojaukama on useimmiten riippuvainen ajasta, sillä aerosolit vuorovaikuttavat toistensa sekä ympäristön kanssa jatkuvasti. Näihin vuorovaikutusprosesseihin lukeutuvat esimerkiksi kaasumolekyylien tiivistyminen aerosolien pinnalle, uusien aerosolihiukkasten tiivistyminen kaasufaasista, aerosolihiukkasten laskeuma pinnoille sekä aerosolihiukkasten yhteenliittyminen törmäyksessä.

2.1 Hiukkaskokojakauma

Hiukkaskokojakaumaa voidaan matemaattisesti kuvata tiheysfunktiolla, joka kertoo aerosolien lukumäärän yksikkötilavuudessa [1]. Käyttäen tarkasteltavana kokosuurena esimerkiksi aerosolihiukkasen halkaisijaa D_p , voidaan määritellä lukumäärätiheysfunktio $n(D_p, t)$. Tällöin $n(D_p, t)dD_p$ kuvaa halkaisijavälillä $[D_p, D_p + dD_p]$ olevien aerosolien lukumäärää yksikkötilavuudessa ajanhetkellä t . Tiheysfunktiolle $n(D_p, t)$ voidaan määritellä kumulatiivinen lukumääräfunktio

$$N(D_p, t) = \int_0^{D_p} n(s, t)ds, \quad (1)$$

missä $N(D_p, t)$ on halkaisijaltaan enintään D_p suuruisten hiukkasten lukumäärä yksikkötilavuudessa ajanhetkellä t ja s on integroinnin apumuuttuja. Aerosolisysteemin hiukkasten kokonaislukumäärä ajanhetkellä t saadaan tällöin integraalista

$$N(t) = \int_0^{\infty} n(D_p, t)dD_p.$$

Funktio $N(D_p, t)$ on eräs lukumäärätiheysfunktion $n(D_p, t)$ integraalifunktioista halkaisijan D_p suhteen, joten lukumäärätiheysfunktiolle voidaan kirjoittaa määritelmä

$$n(D_p, t) = \frac{dN(D_p, t)}{dD_p}, \quad (2)$$

eli lukumäärätiheysfunktio on kumulatiivisen lukumääräfunktion derivaatta halkaisijan D_p suhteen. Lukumäärätiheyttä ilmaistaessa usein käytetään merkinnän $n(D_p, t)$ sijasta yhtälön (2) mukaista derivaattamuotoa [1].

Hiukkaskokojakaumia on usein mielekästä tarkastella logaritmisella asteikolla, jolloin pienten kokoluokkien kokojakauman muoto on helpommin havaittavissa. Tässä tutkielmassa merkinnällä $\log(D_p)$ tarkoitetaan logaritmia $\log(D_p/1 \text{ nm})$, missä 1 nm on vertailuhalkaisija. Mikäli tiheysfunktiota tarkastellaan logaritmisella asteikolla, ilmastaan se muodossa $dN(\log(D_p), t)/d\log(D_p)$ ja ja sen arvoille yksittäisellä ajanhetkellä voidaan käyttää lyhyempää kirjoitusmuotoa $dN/d\log D_p$.

2.2 Aerosolisysteemin vuorovaikutusmekanismit

Aerosolit vuorovaikuttavat keskenään ja ympäristön kanssa useilla mekanismeilla, jotka muuttavat aerosolisysteemin hiukkaskokojakaumaa ajan suhteen [1]. Näistä

merkittävimmät mekanismit ovat nukleatio, kondensaatio, depositio ja koagulaatio. Nukleaatiossa kaasufaasin molekyylit yhdistyvät molekyylilusteriksi, ja klusterin kasvaessa systeemin olosuhteista riippuvan kriittisen rajan yli, siitä tulee stabiili klusteri, joka voidaan luokitella aerosoliksi. Kondensaatiossa aerosolihiukkasen pinnalle tiivistyy kaasufaasista kaasumolekyylejä ja tämän johdosta aerosolihiukkasen koko kasvaa. Depositio viittaa aerosolihiukkasten poistumiseen systeemistä esimerkiksi hiukkasten tarttuessa pinnoille. Koagulaatiossa kaksi aerosolihiukkasta liittyy toisiinsa törmäyksessä, muodostaen uuden, kooltaan suuremman aerosolihiukkasen. Näitä aerosolipopulaation ilmiöiden vaikutuksia hiukkaskokojakaumaan voidaan matemaattisesti kuvata osittaisdifferentiaaliyhtälöillä. Seuraavaksi käsitellään lyhyesti aerosolipopulaation vuorovaikutusmekanismit.

2.2.1 Kondensaatio

Aerosolihiukkasen koko voi muuttua ympäröivän kaasun tiivistyessä sen pinnalle tai pinnalla olevien kaasumolekyyliden haihtuessa kaasufaasiin. Kaasun tiivistymistä aerosolin pinnalle kutsutaan kondensaatioksi ja kaasun haihtumista aerosolin pinnalta evaporaatioksi. Näiden ilmiöiden johdosta aerosolipopulaation hiukkaskokojakauman muoto muuttuu. Ilmiöt jatkuvat niin kauan kuin aerosolin pinnalla olevien molekyyliden höyrynpaine poikkeaa ympäröivän kaasufaasin osahöyrynpaineesta [1]. Mikäli ympäröivän kaasun osahöyrynpaine on näistä suurempi, aerosolihiukkasten koko kasvaa kondensaation vaikutuksesta, ja jos kaasun osahöyrynpaine on näistä pienempi, tapahtuu evaporaatiota.

Kondensaation vaikutusta aerosolipopulaation hiukkaskokojakaumaan voidaan kuvata kondensaatioyhtälöllä

$$\frac{\partial n(D_p, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial D_p}[I(D_p, t)n(D_p, t)], \quad (3)$$

missä $I(D_p, t)$ on kondensaatiosta johtuva kasvunopeus halkaisijaltaan D_p olevalle hiukkaselle ajanhetkellä t [1]. Termi $I(D_p, t)$ on verrannollinen kaasumolekyyliden tiivistymisvuohon aerosolihiukkasten pinnalle, tai evaporaation tapauksessa kaasumolekyyliden haihtumisvuohon aerosolihiukkasten pinnalta. Hiukkasten kasvunopeus on evaporaation tapauksessa negatiivinen.

2.2.2 Nukleatio

Nukleatio kuvaa uusien hiukkasten syntyä aerosolisysteemiin ympäröivän kaasun faasimuutoksen seurauksena [1]. Uusia aerosolihiukkasia voi nukleoitua kaasumolekyyliden yhdistyessä keskenään riittävän suureksi nestemäiseksi tai kiinteäksi klusteriksi, jolloin kyse on homogeenisestä nukleatiosta. Toinen mekanismi uusien hiukkasten nukleoitumiselle on kaasumolekyyliden kiinnittyminen jonkin ulkoisen partikkelin, kuten ionin tai kiinteän hiukkasen pinnalle, jolloin kyse on heterogeenisestä nukleatiosta. Näiden lisäksi nukleatio voidaan jakaa vielä homomolekulaariseen nukleatioon, joka tarkoittaa nukleation aiheutuvan vain yhden kaasun faasimuutoksen johdosta, ja heteromolekulaariseen nukleatioon, jossa useampi kaasu nukleoituu yhdessä. Nukleationopeudella kuvataan tahtia, jolla uusia aerosolihiukkasia syntyy pienimpään stabiiliin hiukkaskokoluokkaan.

Kaasumolekyylien yhteenlittymää kutsutaan klusteriksi. Kaasumolekyylien muodostamat klusterit voivat kasvattaa kokoaan uusien kaasumolekyylien liittyessä klusteriin tai hajota kaasumolekyylien irtaantuessa toisistaan. Klusterille voidaan määrittää kaasun ominaisuuksista riippuva kriittinen halkaisija, joka kuvaa pienintä stabiilia klusterikokoa, joka ei enää hajoa kaasuksi [1]. Kriittinen halkaisija riippuu nukleoituvan kaasun ominaisuuksista ja klusterien pinnan höyrynpaineen ja ympäröivän kaasun osahöyrynpaineen suhteesta, jota kutsutaan saturaatiosuhteeksi.

Kriittinen halkaisija voidaan homogeenisen nukleaation tapauksessa ratkaista Kelvinin yhtälöstä [3]

$$S_R = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho RT d_p^*}\right),$$

missä S_R on saturaatiosuhde, γ on nesteen pintajännitys, M on kaasun moolimassa, ρ on nesteen tiheys, R on moolinen kaasuvakio, T on lämpötila ja d_p^* on kriittinen halkaisija. Heterogeenisessä tapauksessa kriittisen halkaisijan suuruuteen voi vaikuttaa myös muut tekijät, kuten tiivistymisytimenä toimivan hiukkasen tiivistymispinta-ala tai hiukkasen varaus [3]. Kriittisen halkaisijan voidaan katsoa olevan aerosolipopulaation hiukkaskokojakauman alaraja. Nukleaationopeus $J_1(t)$ kuvaa kriittisen halkaisijan kokoluokkaan syntyvien hiukkasten määrää aikayksikössä ajan hetkellä t . Supersaturoituneessa kaasussa kriittisen halkaisijan kokoisia klustereita syntyy jatkuvasti, jolloin nukleaationopeus on positiivinen [1].

Kriittinen halkaisija on usein 1-2 nanometrin hiukkaskokoluokassa, jolloin myös nukleatio tapahtuu tässä kokoluokassa. Suurin osa mittalaitteista ei kykene havaitsemaan näin pieniä hiukkasia ja todellisen nukleaation sijaan havaitaan nukleation vaikutus massavuona mittalaitteen pienimpään mitattavaan kokoluokkaan. Tätä nukleation ja aerosolien kasvumekanismien aiheuttamaa massavuota pienimpään mitattavaan kokoluokkaan kutsutaan näennäisnukleatioksi (*apparent nucleation*) ja sen suuruus voidaan analyttisesti yhdistää todelliseen nukleatioon [26, 27]. Näennäisnukleation mittaaminen mahdollistaa todellisen nukleation estimoinnin mittauksista ilman, että todellista nukleatiota tarvitsee suoraan mitata. Näennäisnukleatiota nimitetään usein myös muodostumisnopeudeksi (*formation rate*).

2.2.3 Depositio

Depositioilla tarkoitetaan aerosolihiukkasten poistumista systeemistä ja se voidaan jakaa kahteen pääluokkaan: kuivadepositioon (*dry deposition*) ja märkädepositioon (*wet deposition*) [1]. Kuivadepositio käsittää kaasu- ja aerosolihiukkasten laskeutumisen ja tarttumisen kiinteille pinnoille ilman sateen vaikutusta. Märkädepositio puolestaan viittaa hiukkasten poistumaan ilmakehästä pilvi- ja sumupisaroiden, sateen tai lumisateen vaikutuksesta. Tässä tutkielmassa tarkastellaan kammiokoemittauksia ja -simulaatioita, joissa märkädepositiota ei esiinny, joten kaikki tapahtuva depositio on kuivadepositiota.

Kuivadeposition suuruuten vaikuttaa koekammiossa esiintyvän turbulenssin voimakkuus, kaasu- ja aerosolihiukkasten kemialliset ominaisuudet ja kammion pintojen ominaisuudet [1]. Erityisesti pintojen lähellä turbulenssi määrittää sen, kuinka todennäköisesti hiukkaset törmäävät kammion pinnoille. Kaasumolekyyleille suurimmat pinnoille tarttumista aiheuttavat tekijät ovat niiden liukenevuus ja kemiallinen reaktiivi-

suus, mutta aerosolihiukkasten depositioon vaikuttaa erityisesti niiden koko, tiheys ja muoto. Epäreaktiiviset pinnat voivat vähentää kaasuhiukkasten laskeumaa ja sileillä pinnoilla aerosolihiukkasten kiinnittymistodennäköisyys on pienempi.

2.2.4 Koagulaatio

Useat eri mekanismit pitävät aerosolipopulaation hiukkaset jatkuvassa liikkeessä toisiinsa nähden. Tätä liikehdintää voivat aiheuttaa Brownin liike, painovoima, sähköiset ja hydrodynaamiset voimat tai muut ulkoiset voimat [1]. Jatkuvan liikkeen johdosta aerosolihiukkaset törmäilevät toisiinsa ja törmäyksen tapahtuessa kaksi erillistä aerosolihiukkasta voi kiinnittyä toisiinsa, jolloin ne muodostavat yhden isomman hiukkasen. Tätä aerosolien yhdistymistä kutsutaan koagulaatioksi.

Koagulaation vaikutusta aerosolipopulaation aikaevoluutioon voidaan kuvata koagulaatioyhtälöllä [1]

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(D_p, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_{D_0}^{D_p - D_0} K(\sqrt[3]{D_p^3 - q^3}, q) n(\sqrt[3]{D_p^3 - q^3}, t) n(q, t) dq \\ & - n(D_p, t) \int_{D_0}^{\infty} K(q, D_p) n(q, t) dq, \end{aligned} \quad (4)$$

missä D_0 on pienin stabiili hiukkaskoko ja funktio $K(a, b)$ on koagulaatiokerroinfunktio hiukkaskokojen a ja b välillä. Yhtälön oikealla puolella ensimmäinen integraali on koagulaation lähde-termi, joka kuvaa kuinka paljon hiukkasia syntyy kokoluokkaan D_p koagulaation vaikutuksesta, ja jälkimmäinen on koagulaation poistumatermi, joka kuvaa koagulaation aiheuttamaa hiukkasten poistumaa kokoluokasta D_p . Käyttämällä merkintöjä $C_s(D_p, t)$ lähde-termille ja $C_r(D_p, t)$ poistumatermin integraaliosalle koagulaatioyhtälö (4) voidaan kirjoittaa tiiviimmässä muodossa

$$\frac{\partial n(D_p, t)}{\partial t} = C_s(D_p, t) - n(D_p, t) C_r(D_p, t).$$

2.3 Aerosolien yleinen dynamiikkayhtälö

Aerosolipopulaation hiukkaskokojakauman aikaevoluutiota voidaan kuvata populaation tasapainoyhtälöllä, jota kutsutaan aerosolien yleiseksi dynamiikkayhtälöksi (*general dynamic equation*, GDE). Yhtälössä huomioidaan kaikki aerosolipopulaation aikaevoluutioon vaikuttavat tekijät, eli kondensaatio, nukleatio, depositio ja koagulaatio, sekä muut lähde- ja poistumaprosessit. Homogeeniselle aerosolipopulaatiolle GDE on muotoa [1]

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(D_p, t)}{\partial t} = & C_s(D_p, t) - C_r(D_p, t) n(D_p, t) - \frac{\partial}{\partial D_p} [I(D_p, t) n(D_p, t)] \\ & + S(D_p, t) - R(D_p, t) n(D_p, t), \end{aligned}$$

missä $C_s(D_p, t)$ on koagulaation lähde-termi, $C_r(D_p, t)$ on koagulaation poistumatermi, $I(D_p, t)$ on kondensaationopeus, $S(D_p, t)$ on uusien aerosolihiukkasten lähde-termi ja $R(D_p, t)$ aerosolihiukkasten poistumatermi.

Tässä tutkimuksessa approksimoidaan, ettei aerosolipopulaatiossa esiinny ollenkaan koagulaatiota. Tämä approksimaatio voidaan tehdä tapauksissa, joissa hiukkaskon-

sentraatiot ovat niin pieniä, että aerosolihiukkasten yhteentörmäykset ovat hyvin harvinaisia ja koagulaation vaikutus hiukkaskokojakaumaan on merkityksetön [1]. Ap-proksimaatio on sopiva myös tilanteissa, joissa systeemin aerosolit eivät helposti tartu toisiinsa, eikä koagulaatiota täten esiinny merkittävässä määrin. Tässä tutkielmas-sa systeemin ainoaksi aerosolilähteeksi oletettiin pienimpään kokoluokkaan hiukkasia synnyttävä nukleaatio ja ainoaksi aerosolien poistumaprosessiksi hiukkasten depositio mittauskammion seinämiin. Näin olettaen hiukkaskokojakauman aikaevoluutioon vaikuttaviin prosesseihin lukeutuvat kondensaatio, nukleaatio ja depositio. Nämä ole-tukset huomioiden GDE voidaan kirjoittaa muodossa

$$\frac{\partial n(D_p, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial D_p}[I(D_p, t)n(D_p, t)] + S(D_p, t) - R(D_p, t)n(D_p, t), \quad (5)$$

jossa yhtälön oikealla puolella ensimmäinen termi kuvaa kondensaation, toinen termi nukleaation ja kolmas termi deposition vaikutusta.

2.4 Differenssiapproksimaatio yleiselle dynamiikkayhtälölle

Differentiaaliyhtälön (5) laskennallista käsittelyä voidaan yksinkertaistaa jakamal-la hiukkaskoko erillisiin hiukkasten halkaisijoiden määrittämiin kokoluokkiin $i = 1, \dots, M$ ja muodostamalla yhtälölle differenssiapproksimaatio halkaisijan suhteen. Tällöin systeemin aerosolihiukkasten hetkellinen kokonaismäärä $N(t)$ voidaan laskea yhtälöllä

$$N(t) = \sum_{j=1}^M n^j(t)\Delta^j,$$

missä $n^j(t)$ on hiukkasten lukumäärätiheys kokoluokassa j ja Δ^j on kokoluokan j leveys D_p -akselilla. Jatkovaa lukumäärätiheyttä $n(D_p, t)$ approksimoidaan siis paloittain vakiolla funktiolla. Tällöin yksittäisen kokoluokan hiukkasten lukumäärä saadaan yhtälöllä

$$N^i(t) = n^i(t)\Delta^i. \quad (6)$$

Merkitään kokoluokkien $i = 1, \dots, M$ keskipisteitä D_p -akselilla d^i , kondensaationopeuksia I^i , lähdetermejä S^i ja poistumatermejä R^i . Muodostetaan yhtälölle (5) diffe-renssiapproksimaatio siten, että

$$\frac{dn^i(t)}{dt} = \frac{I^i(t)n^i(t) - I^{i-1}(t)n^{i-1}(t)}{d^i - d^{i-1}} - R^i(t)n^i(t) + S^i(t).$$

Kertomalla tämä puolittain leveydellä Δ_i ja hyödyntämällä yhtälöä (6) voidaan diffe-renssiapproksimaation yhtälö kirjoittaa muodossa

$$\frac{dN^i(t)}{dt} = \underbrace{\frac{\Delta^i}{\Delta^{i-1}}}_{a^{i-1}} \underbrace{\frac{1}{d^i - d^{i-1}}}_{g^{i-1}} I^{i-1}(t) N^{i-1}(t) - \underbrace{\frac{1}{d^i - d^{i-1}}}_{b^i} \underbrace{I^i(t)}_{g^i} N^i(t) - \underbrace{R^i(t)}_{c^i} N^i(t) + \underbrace{S^i(t)\Delta^i}_{s^i}$$

ja tiivistämällä merkintöjä muodossa

$$\frac{dN^i(t)}{dt} = a^{i-1}g^{i-1}N^{i-1} + b^i g^i N^i + c^i N^i + s^i. \quad (7)$$

Yhtälön oikealla puolella ensimmäinen termi kuvaa hiukkasten lisääntymistä kokoluokassa i kondensaation vaikutuksesta, toinen termi kuvaa hiukkasten poistumaa kokoluokassa i kondensaation vaikutuksesta, kolmas termi kuvaa hiukkasten poistumaa kokoluokasta i deposition vaikutuksesta ja neljäs termi kuvaa hiukkasten lisääntymistä kokoluokassa i näennäisnukleaation vaikutuksesta. Koska näennäisnukleaatiota tapahtuu vain tarkasteltavan hilan pienimmässä kokoluokassa, on termi $s^1 = J_1$ ja kaikille muille kokoluokille $s^i = 0$, $i = 2, \dots, M$.

2.5 Yleisen dynamiikkayhtälön numeerinen ratkaiseminen

Differenssiapproksimoitu dynamiikkayhtälö (7) voidaan ilmaista kaikki kokoluokat $i = 1, \dots, M$ sisältävänä matriisiyhtälönä

$$\begin{bmatrix} \frac{dN^1}{dt} \\ \frac{dN^2}{dt} \\ \frac{dN^3}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dN^M}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b^1 g^1 + c^1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a^1 g^1 & b^2 g^2 + c^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a^2 g^2 & b^3 g^3 + c^3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & b^M g^M + c^M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N^1 \\ N^2 \\ N^3 \\ \vdots \\ N^M \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} J_1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Tiivistämällä merkintöjä saadaan yhtälö ilmastua muodossa

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = A(\bar{g}, \bar{c})\bar{N} + \bar{r}(J_1),$$

missä $A(\bar{g}, \bar{c})$ on kerroinmatriisi, $\bar{g} = \bar{g}(t) = [g^1(t) \dots g^M(t)]^T$ on kondensaationopeusvektori, $\bar{c} = \bar{c}(t) = [c^1(t) \dots c^M(t)]^T$ on laskeumanopeusvektori ja $\bar{r}(J_1) = \bar{r}(J_1(t)) = [J_1(t), 0 \dots 0]^T$ on lähdetermi, joka tässä tapauksessa sisältää vain nukleaationopeuden J_1 . Yhdistämällä kaikki parametrit \bar{g} , \bar{c} ja J_1 yhdeksi parametrivektoriksi $\theta = [\bar{g}^T \bar{c}^T J_1^T]^T$ saadaan yhtälö lopulta muotoon

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = A(\theta)\bar{N} + \bar{r}(\theta). \quad (8)$$

Kysessä on ajan t suhteen ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöryhmä. Tämä voidaan ratkaista numeerisesti hyödyntäen Crank-Nicolson aikaintegrointimenetelmää. Menetelmää varten aika t tulee diskretoida erillisiin ajanhetkiin t_k , $k = 1, \dots, T$. Tässä työssä aika jaettiin tasavälisesti, eli $t_{k+1} - t_k = \Delta t$ kaikilla $k = 1, \dots, T - 1$.

Käsitellään Crank-Nicolsonin menetelmää aluksi yleisessä muodossa aikariippuvalle suurelle $y = y(t)$. Merkitään $y(t_k) = y_k$ ja $\frac{dy}{dt}(t_k) = y'_k$ kaikilla $k = 1, \dots, T$. Differentiaaliyhtälöryhmän ollessa muotoa

$$y'_k = f(t_k, y_k)$$

Crank-Nicolsonin menetelmän rekursio on muotoa

$$y_{k+1} = y_k + \frac{\Delta t}{2}(f(t_k, y_k) + f(t_{k+1}, y_{k+1})).$$

Dynamiikkayhtälölle (8) rekursio on täten

$$\bar{N}_{k+1} = \bar{N}_k + \frac{\Delta t}{2} \left(A(\theta) \bar{N}_k + \bar{r}(\theta) + A(\theta) \bar{N}_{k+1} + \bar{r}(\theta) \right).$$

Yksinkertaistetaan rekursion laskennallista käsittelyä olettamalla, että kaikki parametrivektorit θ vastaavat ajanhetken t_k parametrivektoria $\theta(t_k) = \theta_k$. Ratkaisemalla yhtälö \bar{N}_{k+1} suhteen saadaan siten rekursioksi

$$\bar{N}_{k+1} = \left(I - \frac{\Delta t}{2} A(\theta_k) \right)^{-1} \left(\left(I + \frac{\Delta t}{2} A(\theta_k) \right) \bar{N}_k + \Delta t \bar{r}(\theta_k) \right). \quad (9)$$

3 SMPS-mittalaite

Skannaava liikkuvuus-hiukkasluokittelija (*Scanning mobility particle sizer*, SMPS) on aerosolihiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen perustuva mittalaite, jolla mitataan aerosolipopulaation muodostamaa hiukkaskokojakaumaa [3]. SMPS-mittalaite koostuu neljästä pääkomponentista: törmäyttimestä (*impactor*), varauksentasoittajasta (*neutralizer*), differentiaalisesta liikkuvuusanalysointilaitteesta (*differential mobility analyzer*, DMA) ja kondensaatiohiukkaslaskurista (*condensation particle counter*, CPC). Tässä tutkimuksessa käytettiin TSI:n valmistamaa laitetta *Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer Model 3938* [24].

3.1 Näytteen esikäsittely

Törmäyttimen ja varauksentasoittajan tehtävä on esikäsitellä näytevirtauksessa oleva aerosolipopulaatio sopivaksi liikkuvuusanalysointilaitteelle [24]. Törmäytin poistaa sisääntulovirtauksesta liian suuret hiukkaset, jotka voivat tukkia laitteen muita komponentteja ja luoda haasteita inversiolaskennalle esimerkiksi varautumalla liian usealla alkeisvarauksella. Lisäksi törmäytin mittaa laitteen sisääntulevan virtauksen nopeutta.

Varauksentasoittajana toimii radioaktiiviseen säteilyyn perustuva kaksinapainen diffuusiovaraaja (*bipolar diffusion charger*), joka luo törmäyttimeltä tulevan virtauksen aerosolipopulaatiolle tunnetun tasapainovarausjakauman [24]. Aerosolihiukkaset saavat diffuusiovaraajassa joko positiivisen, negatiivisen tai neutraalin varauksen [28]. Tämä mahdollistaa sähköiseen liikkuvuuteen perustuvan johdonmukaisen hiukkasten jaottelun, jota kuvataan tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

3.2 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitte (DMA) luokittelee varatut aerosolihiukkaset niiden sähköiseen liikkuvuuteen perustuen. Tämän tutkimuksen mittausastelmas-
sa käytettiin sylinterin muotoista DMA-laitetta [24, 3]. Laite koostuu kahdesta erikokoisesta metallisylinteristä, jotka ovat sisäkkäin yhteisellä akselilla siten, että niiden väliin jää poikkileikkaukseltaan rengasmaisen alue. Ulompi sylinteri on maadoitettu ja sisemmän sylinterin sähköistä potentiaalia muutetaan asteittain mittauksen aikana, jolloin sylintereiden väliin muodostuu niiden yhteisen akselin suhteen kohtisuora sähkökenttä. Sylintereiden välisellä alueella virtaa vakionopeudella hiukkasvapaa, laminaarinen ja sylinterien akselin suuntainen, ilmasuojusvirtaus (*sheath air flow*), jonka ylävirtaan syötetään varauksentasoittajalta tulevaa aerosolivirtausta. Sylinterisysteemin toisessa päädyssä sisemmässä sylinterissä on pieni rako, johon vain tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset ohjautuvat vastaten kutakin potentiaalia. Näihin hiukkasiin lukeutuu yksinkertaisesti varautuneita kevyempiä hiukkasia sekä useammalla varauksella varautuneita raskaampia hiukkasia, joilla kaikilla on sama sähköinen liikkuvuus. Raosta kulkeutuvat hiukkaset siirtyvät näytevirtauksen (*sample flow*) mukana eteenpäin kondensaatiohiukkaslaskurille, ja muut hiukkaset törmäävät joko sylinterien seiniin tai kulkeutuvat sylinterien päädyistä pois ylijäämävirtauksen (*excess flow*) mukana. Mittauksen aikana sylintereiden potentiaalieroa muutetaan systemaattisesti siten, että haluttu sähköisen liikkuvuuden alue

käydään läpi, jolloin näytevirtauksesta valikoidaan mitattavaksi vuorotellen kaikkia mitattavia kokoluokkia vastaavia hiukkasia.

3.3 Kondensatiohiukkaslaskuri

Kondensatiohiukkaslaskuri (CPC) laskee näytevirtauksessa liikkuvien aerosolien lukumäärää. CPC-laitteessa hiukkaset altistetaan ensin ylikylläiselle käyttönestehöyrylle (esim. butanoli tai vesi), jolloin höyryä tiivistyy hiukkasiin ja niiden koko kasvaa. Höyryllä kasvatettujen hiukkasten lukumäärä lasketaan optisella laskurilla.

3.4 Siirrosfunktio

Todennäköisyyteen sille, että SMPS-mittalaitteeseen sisään tuleva aerosolihiukkanen havaitaan lopulta kondensatiohiukkaslaskurilla, vaikuttavat useat laitteen sisäiset fysikaaliset ilmiöt. Jotta laitteen mittauksista voidaan saada luotettavat estimaatit hiukkaskokojakaumalle, on otettava huomioon hiukkasille muodostuva varausjakauma, hiukkahäviöt laitteen seinämille ja kondensatiohiukkaslaskurin havainnoinnin hyötysuhde [4]. Esimerkiksi varauksentasoittajassa suurikokoiset hiukkaset voivat saada useamman kuin yhden alkeisvarauksen, jolloin niiden sähköinen liikkuvuus poikkeaa yhden varauksen hiukkasista ja kyseisen kokoluokan hiukkasia ajautuu näytevirtaukseen useammalla eri jännitteellä. Kondensatiohiukkaslaskurin havainnoinnin hyötysuhde laskee tarkasteltaessa hyvin pieniä kokoluokkia, jolloin jokaista havaittua hiukkasta vastaa todellisuudessa useampi hiukkanen, joita ei ole havaittu. Lisäksi tulokseen voi vaikuttaa esimerkiksi aerosolihiukkasten diffuusio ja tilavarausilmiö [29].

Hiukkasten läpimenon ja havaitsemisen todennäköisyyttä kuvaavaa funktiota kutsutaan siirrosfunktioiksi (*transfer function*) [4, 30, 31], jota diskreetissä tapauksessa nimitetään siirtomatriisiksi. SMPS-laite jakaa tarkasteltavan kokoalueen diskreetteihin kanaviin, jotka ovat tasalevyisiä logaritmisella asteikolla [24]. Laite tuottaa jokaiselta skannaukselta mittaustulokseksi vektorin $\bar{y} = [y^1, y^2, \dots, y^L]^T$, jonka alkiot kuvaavat havaittujen hiukkasten määrää kyseistä kanavaa vastaavalla jännitteellä. Jokaiselle kanavalle j voidaan määrittää oma keräysfunktio (*kernel function*) $k_j(D_p)$, joka kuvaa todennäköisyyttä, jolla SMPS-systeemiin saapuva kokoluokan D_p hiukkanen havaitaan kondensatiohiukkaslaskurilla systeemin syötejännitteen ollessa kanavan j alueella. Kanavalla j tehdyn havainnon y^j ja todellisen hiukkaskokojakauman lukumäärätiheysfunktion n välinen yhteys saadaan yhtälöstä [4]

$$y^j = \int_{D_{min}}^{D_{max}} k_j(x)n(x, t)dx + e^j,$$

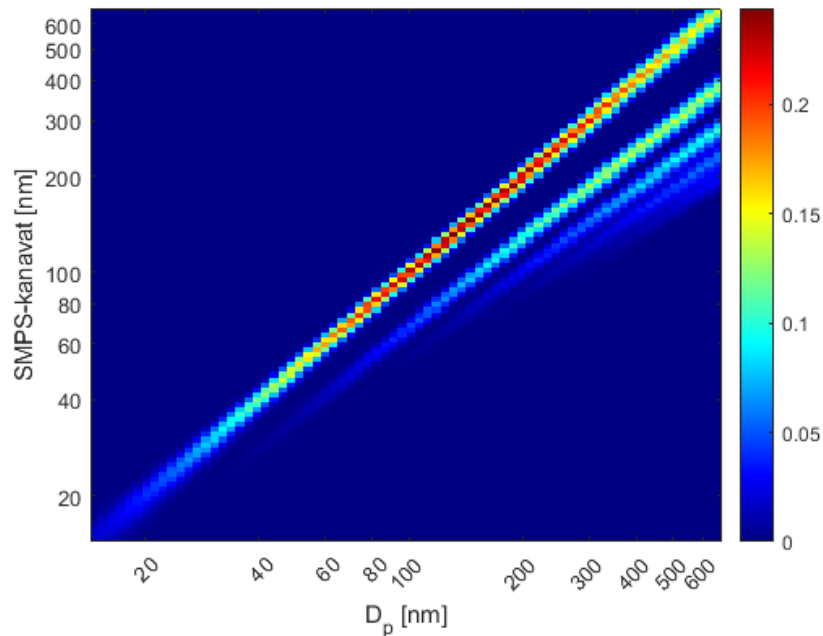
missä D_{min} ja D_{max} ovat tarkasteltavan hiukkaskokoalueen pienin ja suurin hiukkaskoko, x on integroinnin apumuuttuja (hiukkaskoko) ja e^j on mittauskohina kanavalla j . Kun hiukkaskokojakaumaa tarkastellaan diskreetissä pisteistössä d_i , $i = 1, \dots, M$, integraaliyhtälöä voidaan approksimoida summamuodossa

$$y^j = \sum_{i=1}^M w_i k_j(d_i)n(d_i, t) + \tilde{e}^j,$$

missä tekijät w_i ovat numeerisen kvadratuurin painoja [32]. Lisäksi kohinatermi \tilde{e}^j sisältää mittauskohinan lisäksi myös kvadratuuriin liittyvän virheen. Mikäli laskentahila valitaan tarpeeksi tiheäksi, kvadratuurin virhe on mitättömän pieni verrattuna mittauskohinaan ja tällöin virhetermiä voidaan käsitellä vain kohinaterminä. Yhdistämällä kaikkien kanavien $j = 1, \dots, L$ summamuotoiset lausekkeet yhtälöryhmäksi, saadaan havaintomalliksi matriisimuotoinen yhtälö

$$\bar{y} = H\bar{f}_n + \bar{e},$$

missä matriisia $H \in \mathbb{R}^{L \times M}$ kutsutaan havaintomatriisiksi ja sen alkiot ovat muotoa $H_{ij} = w_i k_j(D_i)$, vektori $\bar{f}_n = [n(d_1, t), \dots, n(d_M, t)]^T$ on diskreetti hiukkaskokojakautuma ja \bar{e} on mittauskohina. Esimerkki havaintomatriisista H on esitetty kuvassa 1 [29].



Kuva 1: Tässä tutkielmassa käytetty havaintomatriisi. Vaaka-akselilla todellinen hiukkasen halkaisija ja pystyakselilla SMPS-laitteen kanavat. Väriskaala kuvaa havaitsemistodennäköisyyttä.

4 Bayesilainen tilanestimointi

Tässä tutkielmassa hiukkaskokojakauman ja prosessinopeuksien — kondensaation, deposition ja muodostumisnopeuden — estimointiin käytetään laajennettua Kalman-suodinta (*Extended Kalman Filter*) ja kiinteän välin laajennettua Kalman-silotinta (*Fixed Interval Extended Kalman Smoother*). Nämä menetelmät ovat erikoistapauksia Bayesilaisista suodin- ja silotinmenetelmistä (*Bayesian filtering and smoothing*) [25]. Bayesilaisia suodin- ja silotinmenetelmiä hyödynnetään tilastollisten inversio-ongelmien ratkaisemisessa, joissa tuntematon muuttuja on tarkasteltavaa systeemiä kuvaava stokastinen aikasarja $\mathbf{x}_{0:k} = \{\bar{x}_0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k\}$, jota havainnoidaan systeemistä tehtävien kohinaisten mittausten $\mathbf{y}_{1:k} = \{\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3, \dots, \bar{y}_k\}$ välityksellä [25, 9]. Aikasarjan $\mathbf{x}_{0:k}$ muuttujaa \bar{x}_k kutsutaan tilamuuttujaksi (*state variable*).

4.1 Tila-avaruusmalli

Aikasarjoille $\mathbf{x}_{0:k}$ ja $\mathbf{y}_{1:k}$ määritellään tila-avaruusmalli (*state-space model*) muodostamalla ehdollisia todennäköisyysjakaumia aikasarjojen alkioden yhteisjakaumasta $p(\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_k, \bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_k)$. Mallin muodostamiseksi tehdään usein kolme oletusta:

1. Aikasarja $\mathbf{x}_{0:k}$ on Markov-prosessi, eli muuttujan seuraava tila on riippuvainen vain sen edellisestä tilasta

$$p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_k) = p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k).$$

2. Aikasarja $\mathbf{y}_{1:k}$ on Markov-prosessi aikasarjan $\mathbf{x}_{0:k}$ suhteen

$$p(\bar{y}_k | \bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_k) = p(\bar{y}_k | \bar{x}_k).$$

3. Aikasarja $\mathbf{x}_{0:k}$ riippuu aikaseimmista havainnoista $\mathbf{y}_{1:k}$ vain sen oman historian kautta

$$p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k, \bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_k) = p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k)$$

Mikäli kaikki kolme oletusta on voimassa aikasarjoille $\mathbf{x}_{0:k}$ ja $\mathbf{y}_{1:k}$, voidaan nille muodostaa tila-avaruusmalli [9]. Tämänkaltaisia prosesseja voidaan havainnollistaa alla olevalla prosessikaaviolla:

$$\begin{array}{ccccccc} \bar{x}_0 & \rightarrow & \bar{x}_1 & \rightarrow & \bar{x}_2 & \rightarrow & \bar{x}_3 & \rightarrow & \dots \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\ & & \bar{y}_1 & & \bar{y}_2 & & \bar{y}_3 & & \end{array}$$

Jotta tämänkaltaista evoluutio-havaintomallia voidaan hyödyntää käytännössä, on määritettävä systeemin alkutilan todennäköisyystiheysjakauma $p(\bar{x}_0)$, Markovin transitiokernelit $p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k)$ kaikille $k = 0, 1, 2, \dots$ ja uskottavuusfunktiot $p(\bar{y}_k | \bar{x}_k)$ kaikille $k = 1, 2, \dots$ [9]. Huomioitavaa on, että transitiokernelien ja uskottavuusfunktioiden ei tarvitse olla muodoiltaan samanlaisia kaikilla ajanhetkillä.

Bayesilaisissa suodinongelmissa (*filtering problem*) tavoitteena on selvittää jokaista ajanhetkeä k vastaava posteriorijakauma

$$p(\bar{x}_k | \bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_k) = p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:k}), \quad (10)$$

joka on tilan \bar{x}_k ehdollinen jakauma, jossa ehtona on kaikki mittaukset nykyiseen ajanhetkeen k asti. Suodin toimii erityisesti ongelmissa, joissa estimaatti on tarpeen saada välittömästi jokaisen mittauksen jälkeen. Mikäli estimaatteja ei ole tarpeen saada reaaliajassa mittausten edetessä ja mittauksia on jokin äärellinen määrä $\mathbf{y}_{1:N}$, voidaan estimaatit ratkaista kiinteän välin silotinongelmana (*fixed-interval smoothing problem*), jossa ajanhetken k , $1 \leq k \leq N$, posteriorijakauma on muotoa

$$p(\bar{x}_k | \bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_N) = p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:N}).$$

Silotinongelmissa voidaan siis hyödyntää edeltävien ajanhetkien ja nykyisen ajanhetken mittauksien lisäksi tulevien ajanhetkien mittauksia. Tästä syystä tasoittimella saadaan usein luotettavampia estimaatteja kuin suotimella, mutta estimaatteja ei voida laskea reaaliajassa sitä mukaa kuin mittauksia \bar{y}_k saadaan [9].

4.2 Bayesilainen suodin

Bayesilaisissa suodinongelmissa estimaatti tilalle \bar{x}_{k+1} , eli jakauma $p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k+1})$, voidaan laskea jokaiselle ajanhetkelle $k = 0, \dots, N$ rekursiivisesti hyödyntäen edellisen ajanhetken estimaattia \bar{x}_k ja mittauksia $\bar{y}_1, \dots, \bar{y}_{k+1}$. Tämä tapahtuu kahdessa vaiheessa, jotka ovat evoluutiopäivitys (*evolution update*) ja havaintopäivitys (*measurement update*): [9]

1. Evoluutiopäivitys: Jakauman $p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:k})$ ollessa tiedossa, laske jakauma $p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k})$ hyödyntäen transitiokerneliä $p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k)$.
2. Havaintopäivitys: Jakauman $p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k})$ ollessa tiedossa, laske jakauma $p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k+1})$ hyödyntäen uutta havaintoa \bar{y}_{k+1} ja uskottavuusfunktiota $p(\bar{y}_{k+1} | \bar{x}_{k+1})$.

Voidaan osoittaa, että evoluutiopäivitys saadaan lausekkeesta

$$p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k}) = \int p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k) p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:k}) d\bar{x}_k$$

ja havaintopäivitys saadaan lausekkeesta

$$p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k+1}) = \frac{p(\bar{y}_{k+1} | \bar{x}_{k+1}) p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k})}{p(\bar{y}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k})},$$

missä nimittäjä

$$p(\bar{y}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k}) = \int p(\bar{y}_{k+1} | \bar{x}_{k+1}) p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k}) d\bar{x}_{k+1}$$

on tilamuuttujasta riippumaton normalisointivakio [9].

4.2.1 Kalman-suodin

Bayesilaisista suotimista eniten käytetty ja tunnetuin on Kalman-suodin (*Kalman filter*) [33, 9, 25]. Kyseinen suodin saadaan olettaen evoluutio- ja havaintomallin olevan lineaarisia, niiden kohinan olevan normaalijakautunutta ja additiivista, sekä olettaen

alkujakauman $p(\bar{x}_0)$ olevan normaalijakautunut. Tällöin evoluutio- ja havaintomallit ovat muotoa

$$\bar{x}_{k+1} = F_{k+1}\bar{x}_k + \bar{w}_{k+1} \quad (11)$$

$$\bar{y}_k = H_k\bar{x}_k + \bar{v}_k \quad (12)$$

missä yhtälö (11) on evoluutiomalli systeemin tilalle \bar{x}_k ja yhtälö (12) on havaintomalli mittauksille \bar{y}_k . Matriisien F_{k+1} ja H_k oletetaan olevan tunnetut ja tila- ja havaintokohinavektoreiden \bar{w}_{k+1} ja \bar{v}_k oletetaan olevan nollakeskiarvoisia sekä itsestään riippumattomia eri ajanhetkillä ja toisistaan riippumattomia kaikilla ajanhetkillä, eli $\bar{w}_k \perp \bar{w}_l$ ja $\bar{v}_k \perp \bar{v}_l$ kaikilla $k \neq l$ ja $\bar{w}_k \perp \bar{v}_l$ kaikilla k, l .

Näillä oletuksilla kaikki käsiteltävät jakaumat ovat normaalijakaumia [9], joiden määrittämiseen riittää vain jakauman odotusarvo ja kovarianssimatriisi. Merkitään estimoitavan tilan jakauman odotusarvoa $\bar{x}_{k|k}$ ja kovarianssimatriisia $\Gamma_{k|k}$, jolloin tilan posteriorijakauma on $p(\bar{x}_{k|k}, |\bar{y}_{1:k}) = \mathcal{N}(\bar{x}_{k|k}, \Gamma_{k|k})$. Merkitään lisäksi kohinavektorien ajanhetken k kovarianssimatriiseja $\Gamma_{\bar{w}_k}$ ja $\Gamma_{\bar{v}_k}$. Voidaan osoittaa [9], että Kalman-suodimestimaatti saadaan seuraavalla rekursiolla:

1. Evoluutiopäivitys:

$$\begin{aligned} \bar{x}_{k+1|k} &= F_{k+1}\bar{x}_{k|k} \\ \Gamma_{k+1|k} &= F_{k+1}\Gamma_{k|k}F_{k+1}^T + \Gamma_{\bar{w}_{k+1}} \end{aligned}$$

2. Havaintopäivitys:

$$\begin{aligned} K_{k+1} &= \Gamma_{k+1|k}H_{k+1}^T(H_{k+1}\Gamma_{k+1|k}H_{k+1}^T + \Gamma_{\bar{v}_{k+1}})^{-1} \\ \bar{x}_{k+1|k+1} &= \bar{x}_{k+1|k} + K_{k+1}(\bar{y}_{k+1} - H_{k+1}\bar{x}_{k+1|k}) \\ \Gamma_{k+1|k+1} &= (I - K_{k+1}H_{k+1})\Gamma_{k+1|k} \end{aligned}$$

Rekursiossa käytettävää matriisia K_{k+1} kutsutaan Kalman-hyötymatriisiksi (*Kalman gain matrix*). Rekursio alustetaan alkujakauman $p(\bar{x}_0) = \mathcal{N}(\bar{x}_{0|0}, \Gamma_{0|0})$ odotusarvolla $\bar{x}_{0|0}$ ja kovarianssilla $\Gamma_{0|0}$.

4.2.2 Laajennettu Kalman-suodin

Laajennettu Kalman-suodin (*extended Kalman filter*) laajentaa Kalman-suotimen koskemaan myös epälineaarisia tila-avaruusmalleja [34]. Lineaaristen havaintomallien etu on se, että normaalijakautuneet tilat pysyvät normaalijakautuneina lineaarisissa muunnoksissa [9]. Tämä ei kuitenkaan päde yleisesti epälineaarisille malleille. Laajennetun Kalman-suotimen tapauksessa epälineaarisia malleja approksimoidaan lokaalisti lineaarisina ja ei-Gaussisia jakaumia approksimoidaan normaalijakautuneina, jolloin estimaateille saadaan lineaarisen Kalman-suotimen tapainen rekursio. Laajennetussa Kalman-suotimessa kyseinen approksimaatio perustuu Taylorin sarjaan [25, 9].

Tarkastellaan epälineaarista tila-avaruusmallia additiivisen kohinan tapauksessa

$$\bar{x}_{k+1} = f_{k+1}(\bar{x}_k) + \bar{w}_{k+1} \quad (13)$$

$$\bar{y}_k = h_k(\bar{x}_k) + \bar{v}_k, \quad (14)$$

jossa kuvaukset f_{k+1} ja h_k ovat differentioituvia ja kohinavektorit \bar{w}_k ja \bar{v}_k ovat määritelty kuten Kalman-suotimen tapauksessa. Oletetaan myös alkujakauma $p(\bar{x}_0)$ edelleen normaalijakautuneeksi. Kuvauksen f_k ensimmäisen kertaluvun Taylorin approksimaatio on muotoa

$$f_k(x) \approx f_k(x^*) + J_{f_k}(x^*)(x - x^*),$$

missä x^* on linearisointipiste ja J_{f_k} on kuvauksen f_k Jacobin matriisi. Vastaavasti kuvaukselle h_k saadaan approksimaatio

$$h_k(x) \approx h_k(x^*) + J_{h_k}(x^*)(x - x^*),$$

missä J_{h_k} on kuvauksen h_k Jacobin matriisi.

Valitsemalla evoluutiopäivityksen linearisointipisteeksi $\bar{x}_{k-1|k-1}$ ja havaintopäivityksen linearisointipisteeksi $\bar{x}_{k|k-1}$, voidaan laajennetulle Kalman-suotimelle johtaa seuraava rekursio [9]:

1. Evoluutiopäivitys:

$$\begin{aligned}\bar{x}_{k+1|k} &= f_{k+1}(\bar{x}_{k|k}) \\ \Gamma_{k+1|k} &= J_{f_{k+1}} \Gamma_{k|k} (J_{f_{k+1}})^\top + \Gamma_{\bar{w}_{k+1}}\end{aligned}$$

2. Havaintopäivitys:

$$\begin{aligned}K_{k+1} &= \Gamma_{k+1|k} (J_{h_{k+1}})^\top (J_{h_{k+1}} \Gamma_{k+1|k} (J_{h_{k+1}})^\top + \Gamma_{\bar{v}_{k+1}})^{-1} \\ \bar{x}_{k+1|k+1} &= \bar{x}_{k+1|k} + K_{k+1} (\bar{y}_{k+1} - h_{k+1}(\bar{x}_{k+1|k})) \\ \Gamma_{k+1|k+1} &= (I - K_{k+1} J_{h_{k+1}}) \Gamma_{k+1|k}\end{aligned}$$

Rekursio alustetaan tässäkin tapauksessa normaalijakautuneen alkujakauman $p(\bar{x}_0) = \mathcal{N}(\bar{x}_{0|0}, \Gamma_{0|0})$ odotusarvolla $\bar{x}_{0|0}$ ja kovarianssilla $\Gamma_{0|0}$.

4.3 Bayesilainen silotin

Bayesilaisissa kiinteän välin silotinongelmissa tavoite on ratkaista posteriorijakaumat $p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:N})$ hyödyntäen jokaisen estimaatin laskemisessa kaikkia mittauksia $\mathbf{y}_{1:N}$, missä N on viimeistä mittausta y_N vastaava aikaindeksi. Tilojen \bar{x}_k , $k = 1, \dots, N$ estimaateissa hyödynnetään siis nykyisen ja menneiden ajanhetkien lisäksi kaikkia tulevien ajanhetkien mittauksia. Rekursioyhtälöt Bayesilaiselle silottimelle ovat [35]:

$$p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k}) = \int p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k) p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:k}) d\bar{x}_k \quad (15)$$

$$p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:N}) = p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:k}) \int \frac{p(\bar{x}_{k+1} | \bar{x}_k) p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:N})}{p(\bar{x}_{k+1} | \mathbf{y}_{1:k})} d\bar{x}_{k+1} \quad (16)$$

joissa $p(\bar{x}_k | \mathbf{y}_{1:k})$ on Bayesilaisen suotimen estimaatti ajanhetkellä k . Rekursiossa yhtälö (15) on sama kuin Bayesilaisen suotimen evoluutiopäivitys. Lisäksi on syytä huomata, että yhtälö (16) on ajassa taaksepäin etenevä rekursio, eli sen suoritusjärjestys on viimeisestä ajanhetkestä ensimmäiseen. Käytännössä silotimestimaattien laskeminen vaatii ensin suodimestimaattien laskemisen kaikille ajanhetkille $k = 1, 2, \dots, N$, minkä jälkeen lasketaan ajanhetkissä taaksepäin edeten silotimestimaatit ajanhetkille $k = N - 1, N - 2, \dots, 1$.

4.3.1 Kalman-silotin

Systemin evoluutio- ja havaintomallien ollessa samat kuin Kalman-suotimen tapauksessa (yhtälöt (11) ja (12)), ja alkujakauman $p(\bar{x}_0)$ ollessa normaalijakautunut, voidaan Bayesilaiselle silottimelle johtaa seuraavat rekursioyhtälöt [25, 9]:

$$\begin{aligned} G_k &= \Gamma_{k|k} F_{k+1}^T \Gamma_{k+1|k}^{-1} \\ \bar{x}_{k|N} &= \bar{x}_{k|k} + G_k (\bar{x}_{k+1|N} - \bar{x}_{k+1|k}) \\ \Gamma_{k|N} &= \Gamma_{k|k} + G_k (\Gamma_{k+1|N} - \Gamma_{k+1|k}) G_k^T \end{aligned}$$

Rekursio suoritetaan takaperin ajanhetkestä $N - 1$ järjestyksessä ajanhetkeen 1. Odotusarvot $\bar{x}_{k|k}$ ja $\bar{x}_{k+1|k}$ sekä kovarianssimatriisit $\Gamma_{k|k}$ ja $\Gamma_{k+1|k}$ saadaan Kalman-suotimen rekursioyhtälöistä.

4.3.2 Laajennettu Kalman-silotin

Vastaavasti kuin laajennetun Kalman-suotimen tapauksessa, evoluutio- ja havaintomallien ollessa epälineaarisia yhtälöiden (13) ja (14) mukaisesti, voidaan Taylorin approksimaatiota hyödyntäen johtaa rekursioyhtälöt laajennetulle Kalman-silottimelle. Nämä ajassa taaksepäin kulkevan rekursion yhtälöt ovat muotoa [25]:

$$\begin{aligned} G_k &= \Gamma_{k|k} (J_{f_{k+1}})^T \Gamma_{k+1|k}^{-1} \\ \bar{x}_{k|N} &= \bar{x}_{k|k} + G_k (\bar{x}_{k+1|N} - \bar{x}_{k+1|k}) \\ \Gamma_{k|N} &= \Gamma_{k|k} + G_k (\Gamma_{k+1|N} - \Gamma_{k+1|k}) G_k^T \end{aligned}$$

missä $J_{f_{k+1}}$ on kuvauksen f_{k+1} Jacobin matriisi ja odotusarvot $\bar{x}_{k|k}$ ja $\bar{x}_{k+1|k}$ sekä kovarianssimatriisit $\Gamma_{k|k}$ ja $\Gamma_{k+1|k}$ saadaan laajennetun Kalman-suotimen rekursioyhtälöistä.

5 Tila-avaruusmalli ja vertailumenetelmä

Tässä luvussa muodostetaan tilaestimoinnissa käytetty evoluutio- ja havintomalli, sekä esitellään kondensaationopeudelle vertailuestimaattina käytetty ilmenemisaikamenetelmä.

5.1 Evoluutio- ja havintomallit

Yleinen dynamiikkayhtälö toimii fysikaalisena mallina hiukkaskokojakauman aikaevoluutiolle. Näin ollen differenssiapproksimaatiolla ja Crank-Nicolson aikaintegrointimenetelmällä muodostettua dynamiikkayhtälöä (9) voidaan käyttää hiukkaskokojakauman evoluutiomallina. Tässä tutkielmassa estimoidaan hiukkaskokojakaumien lisäksi aerosolievoluution prosessinopeuksia — kondensaatiota, depositiota ja nukleatiota. Prosessinopeuksille ei yleisen dynamiikkayhtälön tapaan ole tiedossa fysikaalista evoluutiomallia, joten niiden evoluutiota on arvioitava tilanteeseen soveltuvalla matemaattisella mallilla.

5.1.1 Prosessinopeuksien evoluutio

Prosessinopeuksien evoluutiomallina käytetään tässä tutkielmassa toisen kertaluvun autoregressiivista mallia vektoreille (*second order vector auto-regression model*), jota kutsutaan VAR(2)-malliksi [36]. VAR(2)-malli muuttujalle \bar{z}_k on muotoa

$$\bar{z}_{k+1} = \bar{\alpha} + B_0 \bar{z}_k + B_1 \bar{z}_{k-1} + \bar{\nu}_{k+1}, \quad (17)$$

missä $\bar{\alpha}$ on vakio-termi, B_0 ja B_1 ovat mallin kerroinmatriisit ja $\bar{\nu}_{k+1}$ on normaalijakautunut nollakeskiarvoinen kohinatermi.

Kondensaation, deposition ja nukleation VAR(2)-mallit rakennetaan siten, että niihin sisältyy voimakas korrelaatio ajan suhteen ja lisäksi kondensaatiolle ja depositiolle hiukkaskoon suhteen. Tässä työssä nämä mallit valittiin, koska kammiokokeissa prosessinopeudet usein kehittyvät ajan suhteen sileästi ja ovat sileitä hiukkaskoon funktioita. Evoluution aikakorrelaatio voidaan sisällyttää VAR(2)-mallin (17) kerroinmatriiseihin B_0 ja B_1 ja korrelaatio hiukkaskoon suhteen voidaan sisällyttää kohinatermin $\bar{\nu}_{k+1}$ kovarianssimatriisiin $\Gamma_{\bar{\nu}}$. Käytetyn VAR(2)-mallin muodostaminen on kuvattu yksityiskohtaisemmin lähteessä [37].

5.1.2 Positiivisuusrajoite

Prosessinopeuksille voidaan lisäksi asettaa positiivisuusrajoite. Tällä tavoin voidaan hyödyntää ennakkotietoa prosessinopeuksien positiivisuudesta (tai negatiivisuudesta) ja lisäksi estimaattien uskottavuus paranee, sillä negatiivisten arvojen mahdollisuus on rajattu pois. Käytetty positiivisuuskuvaus ϕ on muotoa [29]

$$z = \phi(x) = b \left(1 + \tanh \frac{x}{a} \right), \quad (18)$$

missä z on positiiviseksi rajoitettu muuttuja, x rajoittamaton apumuuttuja ja a ja b ovat kuvauksen parametrit. Parametrien valintaa varten määritellään positiiviselle muuttujalle z maksimiarvo z_{max} , jota muuttujan arvo ei voi ylittää. Lisäksi

määritellään rajoittamattoman muuttujan x keskihajonta σ_x . Parametri b määritellään $b = 0.5z_{max}$, jolloin positiivisuuskuvauksen arvojoukko on $z \in [0, z_{max}]$. Parametri a määritetään siten, että arvo $x = 3\sigma_x$ kuvautuu arvoksi $\phi(3\sigma_x) = 0,997z_{max}$, sillä normaalijakaumassa $3\sigma_x$ kattaa noin 99,7 % todennäköisyysmassasta. Tällöin siis saadaan

$$a = \frac{3\sigma_x}{\operatorname{atanh}(0,997z_{max}/b - 1)}.$$

Positiivisuuskuvausta hyödynnetään tilaestimoinnissa siten, että alkujakauma $p(\bar{x}_0)$ kuvataan ensin käänteiskuvausta ϕ^{-1} käyttäen positiivirajoitetulta muuttujalta z apumuuttujalle x , estimointi suoritetaan apumuuttujalle ja lopuksi apumuuttujan estimaatit \hat{x} kuvataan positiiviseksi muuttujaksi $\hat{z} = \phi(\hat{x})$.

Yhtälö (17) voidaan esittää vektorimuotoiselle apumuuttujalle \bar{x}_k matriisimuodossa asettamalla peräkkäisten ajanhetkien muuttujat \bar{x}_k ja \bar{x}_{k-1} pinottuun muotoon, jolloin saadaan yhtälö

$$\begin{bmatrix} \bar{x}_{k+1} \\ \bar{x}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{B}_0 & \tilde{B}_1 \\ I & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{x}_k \\ \bar{x}_{k-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tilde{\nu}_{k+1} \\ 0 \end{bmatrix},$$

joka on ensimmäisen kertaluvun lineaarinen malli. Matriisit \tilde{B}_0 ja \tilde{B}_1 ovat apumuuttujan VAR(2)-mallin kerroinmatriisit ja $\tilde{\nu}_{k+1}$ apumuuttujan kohinatermi.

5.1.3 Evoluutio- ja havaintomallien matriisimuodot

Tässä tutkielmassa positiivisuusrajoitetta käytettiin kasvunopeudelle g ja seinämähäviölle c . Muodostumisnopeuden J_1 positiivisuusrajoitteen havaittiin aiheuttavan ongelmia estimaattien uskottavuuteen, mistä syystä muodostumisnopeutta ei rajoitettu positiiviseksi. Merkitään kasvunopeuden g apumuuttujaa \bar{x}_k^g ja seinämähäviön nopeuden apumuuttujaa \bar{x}_k^c . Kaikki evoluutiomallissa tarvittavat muuttujat, eli kokojakaumamuuttuja \bar{N}_k , apumuuttujat \bar{x}_k^g , \bar{x}_{k-1}^g , \bar{x}_k^c ja \bar{x}_{k-1}^c ja muodostumisnopeusmuuttujat $J_{1,k}$ ja $J_{1,k-1}$ voidaan pinota päällekkäin tilavektoriksi $\theta_k = [\bar{N}_k^T, (\bar{x}_k^g)^T, (\bar{x}_{k-1}^g)^T, (\bar{x}_k^c)^T, (\bar{x}_{k-1}^c)^T, J_{1,k}, J_{1,k-1}]^T$. Hyödyntäen pinottua tilavektoria θ_k saadaan evoluutiomalliksi

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \bar{N}_{k+1} \\ \bar{x}_{k+1}^g \\ \bar{x}_k^g \\ \bar{x}_{k+1}^c \\ \bar{x}_k^c \\ \bar{J}_{1,k+1} \\ \bar{J}_{1,k} \end{bmatrix}}_{=\theta_{k+1}} = \underbrace{\begin{bmatrix} \left(I - \frac{\Delta t}{2} A(\theta_k) \right)^{-1} \left(\left(I + \frac{\Delta t}{2} A(\theta_k) \right) \bar{N}_k + \Delta t \bar{r}(\theta_k) \right) \\ \alpha^g + \tilde{B}_0^g \bar{x}_k^g + \tilde{B}_1^g \bar{x}_{k-1}^g \\ \bar{x}_k^g \\ \alpha^c + \tilde{B}_0^c \bar{x}_k^c + \tilde{B}_1^c \bar{x}_{k-1}^c \\ \bar{x}_k^c \\ \alpha^{J_1} + B_0^{J_1} J_{1,k} + B_1^{J_1} J_{1,k-1} \\ J_{1,k} \end{bmatrix}}_{=:f_{k+1}(\theta_k)} + \underbrace{\begin{bmatrix} \bar{w}_{k+1}^N \\ \tilde{\nu}_{k+1}^g \\ 0 \\ \tilde{\nu}_{k+1}^c \\ 0 \\ \nu_{k+1}^{J_1} \\ 0 \end{bmatrix}}_{=:w_{k+1}}$$

Laajennettua Kalman-suodinta ja -silotinta varten tarvittava evoluutiomallin Jacobin matriisi on siten

$$J_{f_{k+1}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \bar{N}_{k+1}}{\partial N_k} & \frac{\partial \bar{N}_{k+1}}{\partial \bar{g}_k} \frac{\partial \bar{g}_k}{\partial \bar{x}_k^g} & 0 & \frac{\partial \bar{N}_{k+1}}{\partial \bar{c}_k} \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial \bar{x}_k^c} & 0 & \frac{\partial \bar{N}_{k+1}}{\partial J_{1,k}} & 0 \\ 0 & \tilde{B}_0^g & \tilde{B}_1^g & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{B}_0^c & \tilde{B}_1^c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_0^{J_1} & B_1^{J_1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & I & 0 \end{bmatrix}$$

missä $\frac{\partial \bar{g}_k}{\partial \bar{x}_k^g}$ ja $\frac{\partial \bar{c}_k}{\partial \bar{x}_k^c}$ ovat Jacobin matriisit kasvunopeuden ja seinämähäviön nopeuden positiivisuusrajoitteille.

SMPS-laitten tuottamien havaintojen \bar{y}_k yhteys hiukkaskokojakaumaan \bar{N}_k saadaan suoraan SMPS-laitteen siirtomatriisia H_k hyödyntäen yhtälöllä

$$y_k = H_k \bar{N}_k + \bar{v}_k.$$

Pinottua tilavektoria θ_k käyttäen havaintomalli on muotoa

$$y_k = \underbrace{\begin{bmatrix} H_k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}}_{h_k(\theta_k)} \begin{bmatrix} \bar{N}_k \\ \bar{x}_k^g \\ \bar{x}_{k-1}^g \\ \bar{x}_k^c \\ \bar{x}_{k-1}^c \\ J_{1,k} \\ J_{1,k-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{v}_k \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

eli havaintomalli on lineaarinen ja sen Jacobin matriisi on

$$J_{h_k} = \begin{bmatrix} H_k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

5.2 Ilmenemisaikamenetelmä kondensaationopeudelle

Ilmenemisaikamenetelmällä (*appearance time method*) on mahdollista laskea arvio kutakin hiukkaskokoa vastaavalle kondensaationopeudelle, kun kyseessä on ajan mukaan kehittyvä hiukkaskokojakauma [38, 39, 40]. Menetelmässä jokaiselle kokojakauman hiukkaskoolle määritetään ilmenemisaika (*appearance time*) t_i , joka on aika, jolloin hiukkasten konsentraatio kyseisessä hiukkaskoossa saavuttaa 50 % sen maksimiarvosta koko aikaevoluution aikana. Nämä konsentraatiot ja ilmenemisaika määritetään siloitettua hiukkaskokojakaumasta, jotta kohinan vaikutus kondensaationopeuden estimaattiin on vähäisempi. Kondensaationopeuden estimaatti saadaan laskemalla kulmakerroin k suoralle $d_p = kt + b$, joka on sovitettu pisteisiin $(t_i, d_{p,i})$, $i = 1, \dots, M$, missä M on kokoluokkien kokonaislukumäärä ja b on suoran vakiotermin. Sovitettu suora kuvaa siis hiukkasten kokoa ilmenemisaajan funktiona. Voidaan kirjoittaa

$$\text{GR}_{\text{AT}} = \frac{\Delta d_p}{\Delta t}. \quad (19)$$

Tällä tavoin määritetty kasvunopeus on sama kaikille hiukkaskokoluokille ja ajanhetkille. Mikäli esimaatissa halutaan ottaa hiukkaskoot huomioon, voidaan d_p -akseli jakaa useampaan osaväliin ja sovittaa erillinen suora kullekin osavälille. Tällöin jokaiselle osavälille saadaan oma kulmakerroin, joka estimoi kasvunopeutta kyseisissä kokoluokissa. Ilmenemisaikamenetelmän merkittävä rajoite on se, että menetelmällä saatava estimaatti on aikariippumaton, eli estimaatti ei kykene huomioimaan kondensaationopeudessa mahdollisesti tapahtuvia ajallisia muutoksia.

Menetelmässä voidaan 50% kynnsarvon sijaan käyttää muitakin konsentraation kynnsarvoja, mutta kyseisen arvon on todettu antavan parhaiten todellista kondensaationopeutta vastaavia estimaatteja [38, 40]. Mikäli koagulaation tiedetään vaikuttavan hiukkaskokojakauman aikaevoluutioon, on se huomioitava ilmenemisaikaestimaatissa lisäämällä koagulaatiotermi [40], mutta tässä tutkielmassa koagulaation oletetaan olevan mitättömän pieni muihin prosesseihin verrattuna, joten tämä voidaan jättää huomiotta.

6 Hiukkaskokojakauman ja prosessinopeuksien tilaestimointi

Laajennetun Kalman-suotimen ja -silottimen soveltuvuutta hiukkaskokojakaumien ja prosessinopeuksien estimointiin testattiin laskemalla estimaatit käyttäen sekä simuloitua mittausdataa että kammiokokeista SMPS-laitteella kerättyä mittausdataa. Sekä simuloituja että todellisia kammiokoe mittauksia oli molempia kaksi kappaletta, eli tarkastelussa oli yhteensä neljä kappaletta erilaisia dataa.

Simulaatioissa data muodostettiin valitsemalla alkujakauma ja todelliset prosessinopeuksien arvot ja laskemalla hiukkaskokojakauman aikaevoluutio perustuen yleisen dynamiikkayhtälön differenssiapproksimaatioon ja Crank-Nicolson menetelmään (yhtälö (9)), minkä jälkeen siitä luotiin siirrosatriisia hyödyntäen ja Poisson-kohinaa lisäten simuloitua mittausdataa. Tälle kohinaiselle simuloitulle datalle laskettiin suodin- ja silotinestimaatit, ja niitä verrattiin todelliseen simuloituun hiukkaskokojakaumaan ja prosessinopeuksiin. Simulaatioissa 1 laskettiin kaksi eri estimointitapausta – ensimmäisessä sekä seinämähäviön nopeuden alkujakauman että VAR(2)-mallin odotusarvot olivat hiukkaskoosta riippuvia, todelliseen seinämähäviöfunktioon pohjautuvia, ja toisessa seinämähäviön nopeuden alkujakauman ja VAR(2)-mallin odotusarvot olivat hiukkaskoon suhteen vakioita. Tällä tavoin saatiin arvioitua seinämähäviön ennakkotiedon merkitystä estimaattien toimivuuteen. Simulaatioissa 2 laskettiin yksittäinen estimointitapausta. Todellisille kammiokoe mittauksille estimaatit laskettiin suoraan SMPS-laitteen mittaamasta datasta. Simulaatiot ja estimaattien laskeminen suoritettiin kaikissa tapauksissa MATLAB-ohjelmistolla.

Sekä hiukkaskokojakauman että prosessinopeuksien estimoinnissa alkutiloille \bar{x}_0 asetettiin Gaussiset jakaumat $\mathcal{N}(\bar{x}_{0|0}, \Gamma_{0|0})$. Pääasiassa nämä muodostettiin valitsemalla hiukkaskoon suhteen vakio alkuodotusarvo \bar{x}_0 ja oletettu maksimiarvo \bar{x}_{max} , joista laskettiin alkujakaumalle varianssi kaavalla $\sigma^2 = (\frac{\bar{x}_{max} - \bar{x}_0}{3})^2$. Alkujakauman lisäksi valittua odotusarvoa ja varianssia käytettiin prosessinopeuksilla evoluutiomallina toimivan VAR(2)-mallin odotusarvon ja kohinan määrittämiseen. Tätä alkujakaumaa ja VAR(2)-mallia määrittävää odotusarvosta ja varianssista koostuvaa mallia kutsutaan priorimalliksi. Poikkeuksena vakio-odotusarvoiseen priorimalliin on seinämähäviön alkujakauma ja VAR(2)-malli, joille muodostettiin useimmissa estimaateissa hiukkaskoosta D_p riippuva Gaussinen jakauma, jossa alkuodotusarvo $x_0(D_p)$ on hiukkaskoosta riippuva ja varianssi asetettiin samaksi jokaiselle hiukkaskoolle. Tämän hiukkaskoosta riippuvan priorimallin odotusarvo asetettiin mukailemaan simuloinnissa käytetyn todellisen seinämähäviöfunktion muotoa. Tällä pyritään jäljittelemään tapauksia, jossa kammion seinämähäviöstä on melko hyvä ennakkotieto.

Kaikissa simulaatioissa ja kokeissa hiukkaskokojakauman, seinämähäviöiden ja muodostumisnopeuden korrelaatiopituudeksi hiukkaskoon suhteen valittiin tarkasteltavan hiukkasvälin leveys ja kasvunopeuden korrelaatiopituudeksi puolet kyseisestä leveydestä. Nämä korrelaatiopituudet siis määrittivät tilakohinan kovarianssimatriisin rakenteen. Ajan suhteen korrelaatiopituudeksi kasvunopeudelle ja seinämähäviölle valittiin 200 aika-askelta, joka vastaa noin 7,7 tuntia, ja muodostumisnopeudelle 150 aika-askelta, joka vastaa noin 5,8 tuntia. Aikakorrelaatiopituudet määrittivät VAR(2)-mallien rakenteen [37].

6.1 Laskennan testaus simuloituja mittauksia käyttäen

6.1.1 Simulaatio 1: Estimointi hiukkaskoosta riippuvalla seinämähäviöpriorilla

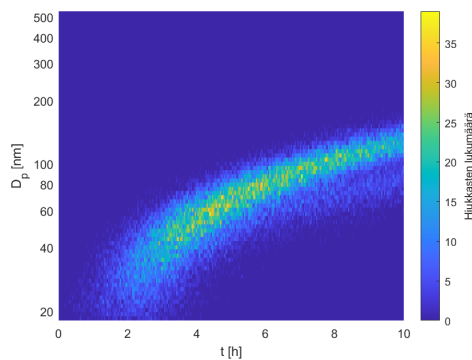
Simulaatiossa 1 tarkastellaan kammiokoetta, jossa ajanhetkellä 0 kammiossa ei ole yhtään aerosoleja ja kammioon alkaa muodostua aerosoleja pienimmästä kokoluokasta. Simulaatiossa tarkasteltiin hiukkaskokoja välillä [18nm, 500nm], joka jaettiin 199 logaritmisesti tasaväliseen pisteeseen. Aikadiskreetointi tehtiin välille [0h, 10h], joka jaettiin 260 aikapisteseen. Simuloitu mittausdata on esitetty kuvassa 2.

Ensimmäisessä estimointitapauksessa seinämähäviönopeudelle käytettiin hiukkaskoosta riippuvaa alkujakaumaa ja evoluutiomallia, joiden odotusarvo mukailee todellista aerosolikammion seinämähäviönopeutta [41]. Lisäksi kyseisen hiukkaskoosta riippuvan priorimallin varianssi asetettiin huomattavasti pienemmäksi kuin hiukkaskoon suhteen vakiossa priorimallissa. Tämä tarkoittaa sitä, että hiukkaskoosta riippuvassa jakaumassa ja evoluutiomallissa seinämähäviönopeuden epävarmuus oli merkittävästi pienempi kuin vakioarvoisella alkujakaumalla ja evoluutiomallilla. Hiukkaskoosta riippuva ja hiukkaskoon suhteen vakio alkujakauma on esitetty kuvassa 3.

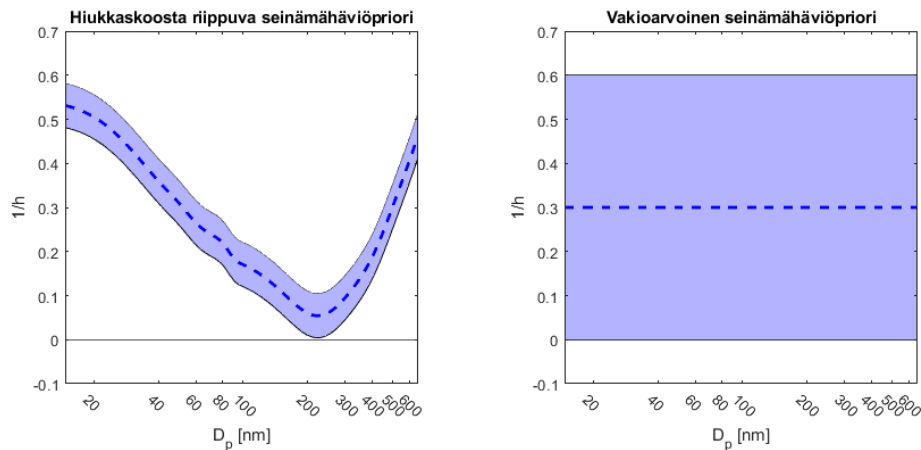
Hiukkaskokojakauman alkujakaumalle asetettiin odotusarvoksi $N_0 = 0$ ja maksimiarvoksi $N_{max} = 500$, kasvunopeuden priorimallin odotusarvoksi $g_0 = 14$ nm/h ja maksimiarvoksi $g_{max} = 30$ nm/h ja muodostumisnopeuden priorimallin odotusarvoksi $J_{1,0} = 100$ cm⁻³h⁻¹ ja maksimiarvoksi $J_{1,max} = 20000$ cm⁻³h⁻¹. Seinämähäviölle asetettiin hiukkaskoosta riippuva priorimallin odotusarvo ja varianssiksi valittiin $\sigma_c^2 = 0.1^2$.

Simulaatiossa 1 suotimella ja silottimella laskettuja estimaatteja on verrattu vastaviin todellisten suureiden arvoihin hiukkaskokojakauman osalta kuvissa 4 - 6, kasvunopeuden osalta kuvissa 7 - 9, seinämähäviön osalta kuvissa 10 - 12 ja muodostumisnopeuden osalta kuvassa 13.

Hiukkaskokojakauma estimoituu erittäin hyvin pienimpiä kokoluokkia lukuun ottamatta (kuvat 4, 5 ja 6). Yli 50 nm hiukkaskokoluokille sekä suotimen että silottimen kokojakaumaestimaattien odotusarvot ovat kaikilla ajanhetkillä hyvin lähellä todellista jakaumaa ja kapeat uskottavuusvälit viittaavat hyvään tarkkuuteen estimaatissa.



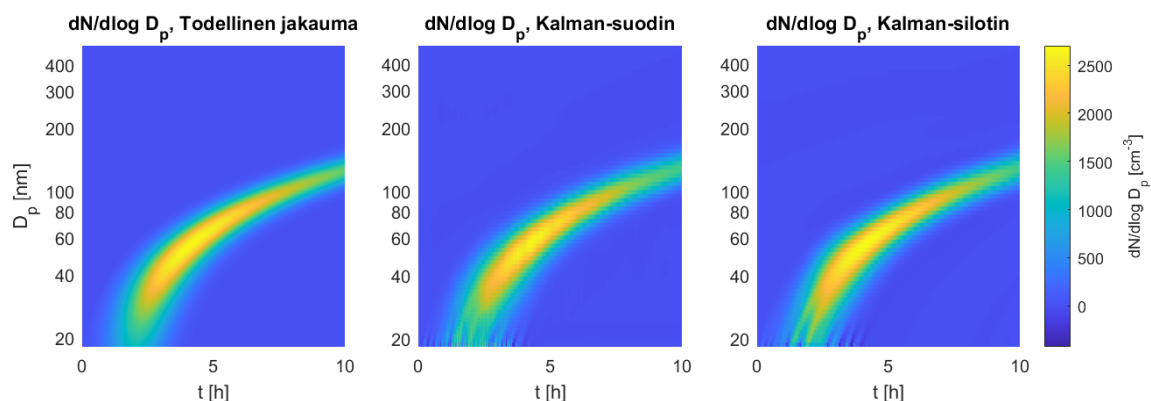
Kuva 2: Simulaation 1 mittausdata. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat hiukkaslaskurin havaitsemien hiukkasten lukumäärää.



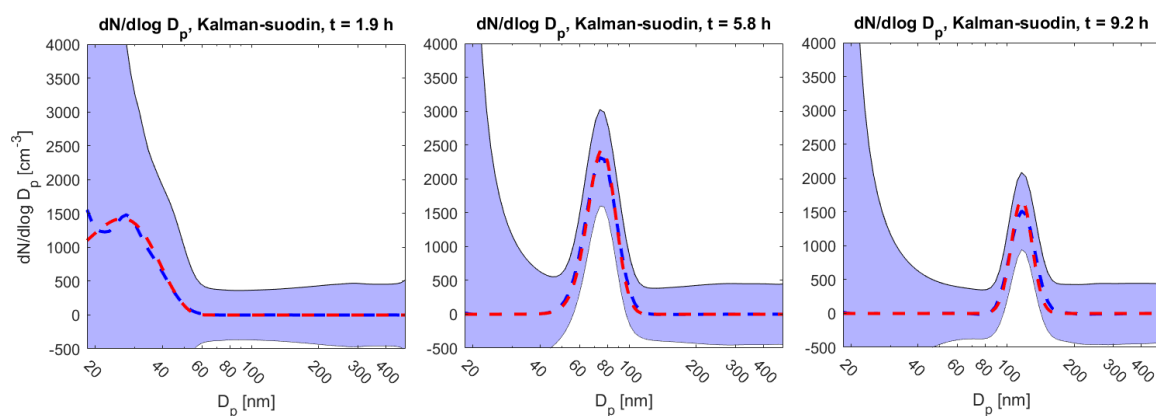
Kuva 3: Esimerkitapaukset hiukkaskoosta riippuvasta ja hiukkaskoon suhteen vakioarvoisesta seinämähäviön alkujakaumasta. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviön nopeuden suuruus. Sininen katkoviiva kuvaa priorijakaman odotusarvoa ja sininen alue kolmen keskihajonnan kattamaa väliä.

Alle 50 nm kokoluokissa sen sijaan odotusarvoissa on paljon värähtelyä, erityisesti mittauksen ensimmäisten neljän tunnin aikana kokojakauman huipun ollessa alle 50 nm kokoluokkien kohdalla. Estimaattien uskottavuusvälit levenevät merkittävästi 50 nm kokoluokasta alkaen pienempien kokoluokkien suuntaan. Pienimmissä kokoluokissa 18 nm - 25 nm kohdilla sekä silotin- että suodimestimaatti aaltoilevat siten, että odotusarvo käy ajoittain jopa negatiivisella puolella, mikä ei ole fysikaalisesti mielekäästä käytöstä hiukkaskokojakaumalle. Alle 50 nm kokoluokkien estimaattien odotusarvojen aaltoilu ja uskottavuusvälien leveys johtuu pienistä kokoluokista saatavan informaation vähäisyydestä, jonka syynä on mittausten heikko sensitiivisyys hiukkasmäärille näissä kokoluokissa. Tämä liittyy havaintomatriisiin rakenteeseen (kuva 1), jossa erityisesti alle 30 nm kokoluokkien havainnointitodennäköisyys on selkeästi matalampi kuin tätä suuremmissa kokoluokissa.

Kasvunopeusestimaateissa (kuvat 7, 8 ja 9) sekä suotimella että silottimella kuluu noin neljä tuntia aikaa mittausjakson alusta ennen estimaattien suppenemista lähelle todellista kasvunopeutta. Molempien estimaattien tapauksissa kasvunopeuden todellinen arvo on uskottavuusvälien sisällä lähes kaikilla ajanhetkillä, poikkeuksena kaikkein pienimmät kokoluokat 18 nm - 20 nm. Estimaattien odotusarvot seuraavat todellista kasvunopeuden arvoa melko tarkasti hiukkaskokojakauman huipun kohdalla, mutta kokojakauman huipun ulkopuolella estimaattien odotusarvot vastaavat pääosin priorimallille annettua odotusarvoa 14 nm/h. Tähän vaikuttaa se, että hiukkaskokojakauman huipun kohdalla saadaan enemmän mittausdataa hiukkaskokojakauman arvon vaihtelusta hiukkaskoon suhteen ja täten muodostuu enemmän tietoa myös prosessinopeuksista. Huipun ulkopuolella, jossa saadaan hyvin vähän tietoa hiukkaskokojakauman aikakehityksestä hiukkaskokojen suhteen, ei prosessinopeuksien suuruudesta ei ole ajantasaista tietoa. Mittausjakson ensimmäisen neljän tunnin aikana silotimestimaatin odotusarvo käy hyvin matalalla, minkä jälkeen se lähestyy todellista kasvunopeuden arvoa. Tämä aiheutuu hiukkaskokojakauman estimaatin huonosta uskottavuudesta ensimmäisen neljän tunnin aikana sillä kasvunopeuden estimaattien uskottavuus on riippuvainen hiukkaskokojakauman estimoinnin onnistumisesta.



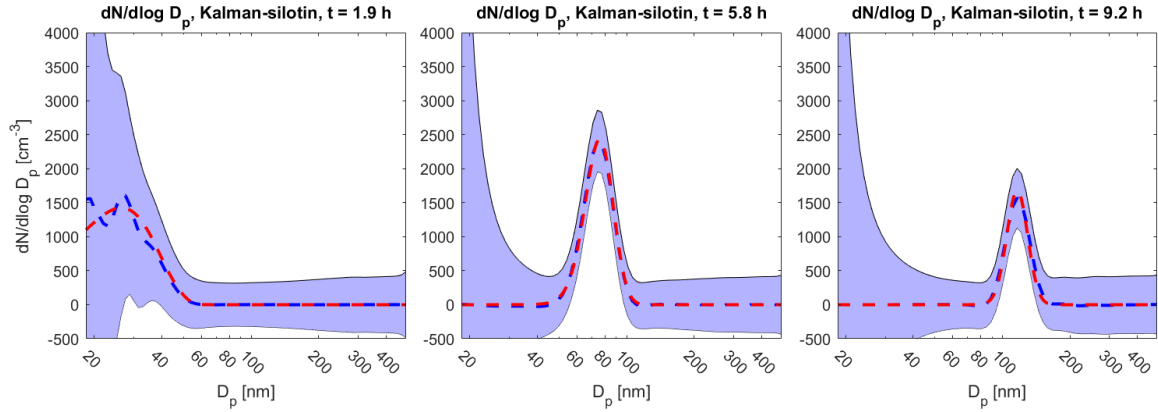
Kuva 4: Simulaation 1 todellinen hiukkaskokojakauma ja kokoriippuvaa seinämähäviön priorimallia vastaavat lasketut hiukkaskokojakauman suodin- ja silotimestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat aerosolien konsentraatiota.



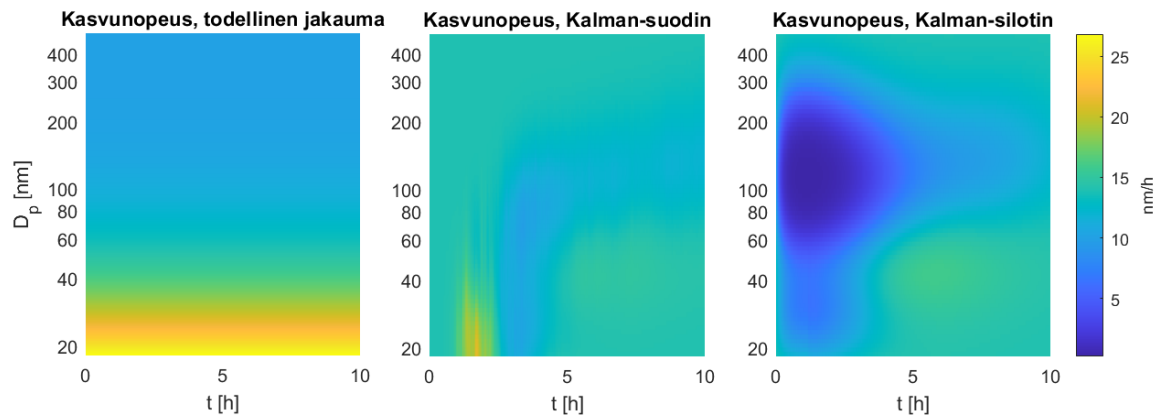
Kuva 5: Simulaatio 1; Kalman suotimella saatu hiukkaskokojakauman estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on kokoriippuva priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla aerosolien konsentraatio. Punainen katkoviiva kuvaa todellista hiukkaskokojakaumaa, sininen katkoviiva suodimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

Tarkaksi asetetulla kokoriippuvalla priorimallilla on selkeä vaikutus seinämähäviönopeuden estimaattien uskottavuuteen (kuvat 10, 11 ja 12). Ensimmäisten neljän tunnin aikana estimaattien uskottavuusvälit ovat hyvin leveät mutta tämän jälkeen sekä suotimen että silottimen odotusarvo hakeutuu lähelle todellista seinämähäviöfunktioita ja uskottavuusvälit kapenevat hyvin lähelle odotusarvoa. Silotimestimaatin odotusarvolle tapahtuu vastaava ilmiö kuin kasvunopeudella – odotusarvo on aluksi usealle kokoluokalle selvästi liian pieni, mutta ajan edetessä ja hiukkaskokojakaumaestimaatin uskottavuuden parantuessa estimaatti lähestyy seinämähäviönopeuden todellista arvoa.

Muodostumisnopeuden estimointi (kuva 13) onnistuu hiukkaskokojakauman estimaatissa havaitusta pienten kokoluokkien aaltoilusta ja leveistä uskottavuusväleistä huolimatta kohtuullisen hyvin. Suodin- ja silotimestimaattien odotusarvot seuraavat todel-

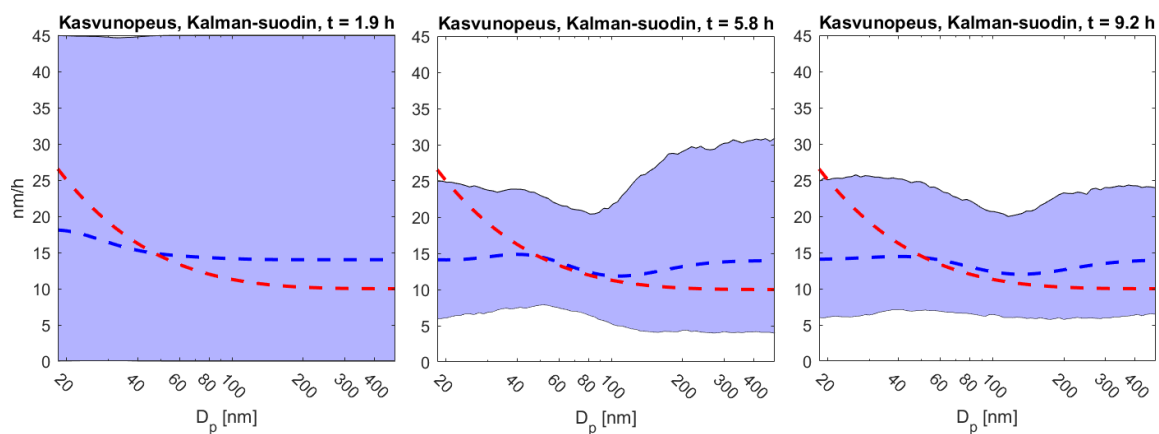


Kuva 6: Simulaatio 1; Kalman silottimella saatu hiukkaskokojakauman estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on kokoriippuva priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla aerosolien konsentraatio. Punainen katkoviiva kuvaa todellista hiukkaskokojakaumaa, sininen katkoviiva silotinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

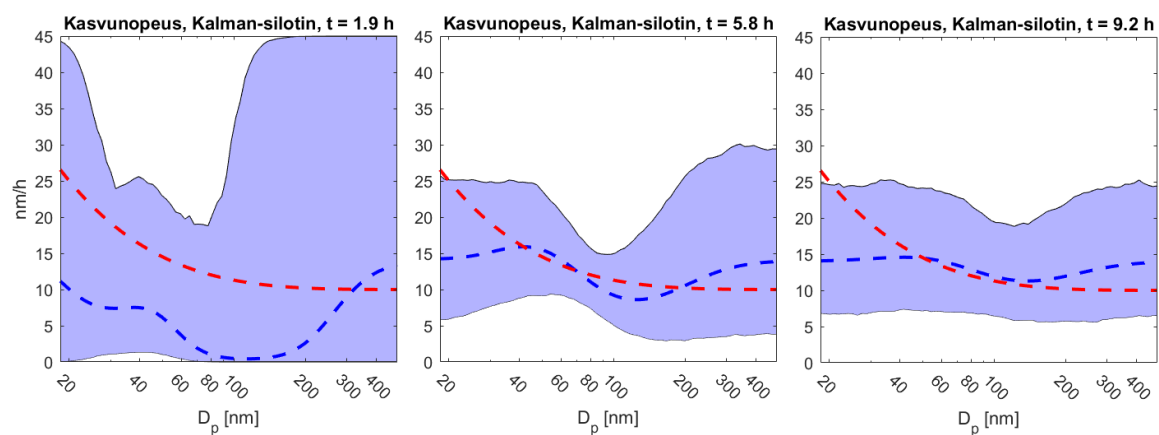


Kuva 7: Simulaation 1 todellinen kasvunopeus ja sen suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot tapauksessa, jossa käytettiin kokoriippuvaa seinämähäviön priorimallia. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat kasvunopeuden suuruutta.

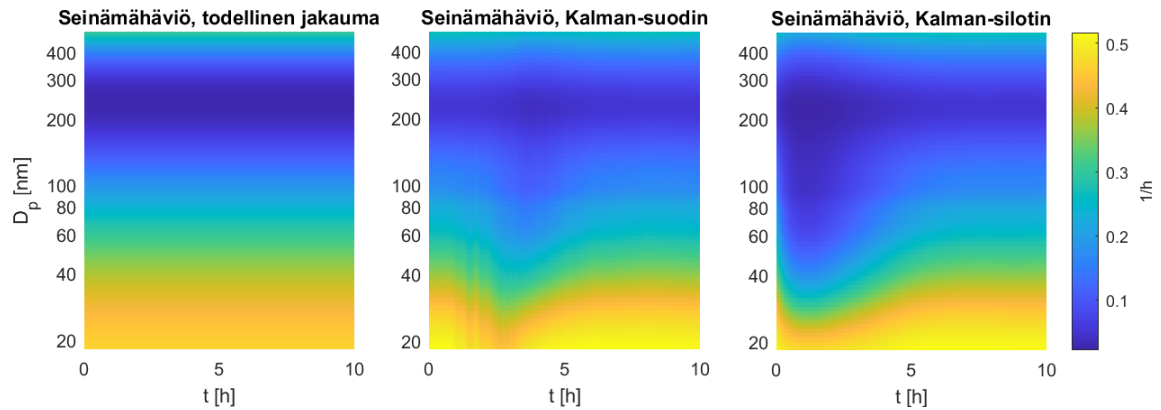
lista muodostumisnopeutta alussa hieman jäljessä ja niiden huippuarvo jää matalammaksi kuin todellisessa muodostumisnopeudessa, mutta odotusarvot laskevat nollaan samaa tahtia todellisen arvon kanssa. Suodinestimaatin uskottavuusvälit ovat hyvin leveät, mutta silotinestimaatilla uskottavuusvälit ovat selkeästi kapeammat ja todellinen muodostumisnopeus jää alussa uskottavuusvälien ulkopuolelle. Tätä osin selittää myös muiden prosessinopeuksien estimaateille tyypillinen poikkeaminen todellisista prosessinopeuksien arvoista ensimmäisten neljän tunnin aikana.



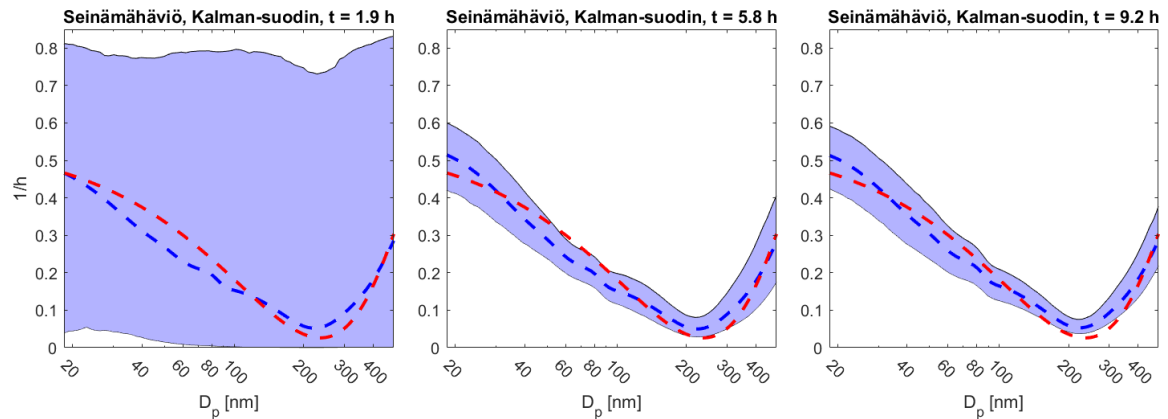
Kuva 8: Simulaatio 1; Kalman suotimella saatu kasvunopeuden estimaatti ajanhetkellä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on kokoriippuva priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista kasvunopeutta, sininen katkoviiva suodimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



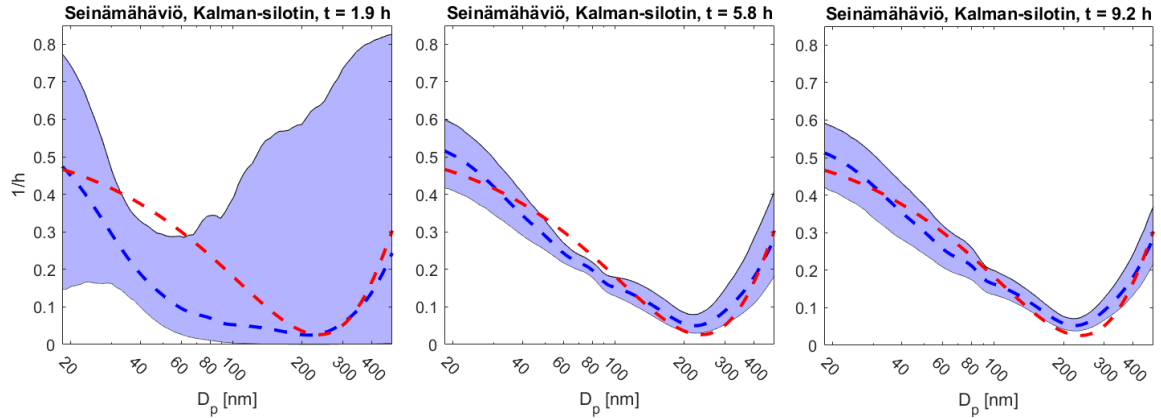
Kuva 9: Simulaatio 1; Kalman silottimella saatu kasvunopeuden estimaatti ajanhetkellä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on kokoriippuva priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista kasvunopeutta, sininen katkoviiva silotimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



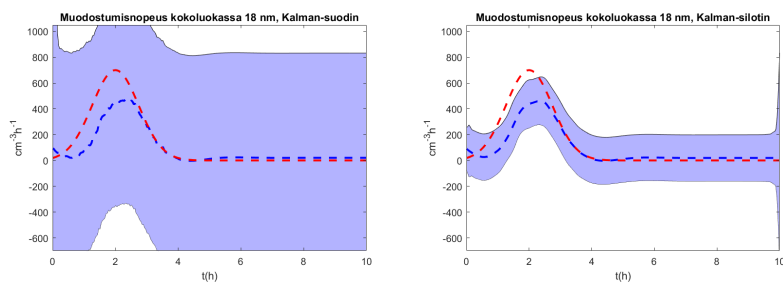
Kuva 10: Simulaation 1 todellinen seinämähäviönopeus ja sen suodin- ja silotintimaattien odotusarvot tapauksessa, jossa käytettiin kokoriippuvaa seinämähäviön priorimallia. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat seinämähäviönopeuden suuruutta.



Kuva 11: Simulaatio 1; Kalman suotimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on kokoriippuva priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista seinämähäviönopeutta, sininen katkoviiva suodimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



Kuva 12: Simulaatio 1; Kalman silottimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on kokoriippuva priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista seinämähäviönopeutta, sininen katkoviiva silotimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



Kuva 13: Simulaation 1 todellinen muodostumisnopeus ja sen suodin- ja silotimestimaattien odotusarvot tapauksessa, jossa käytettiin kokoriippuvaa seinämähäviön priorimallia. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla muodostumisnopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista muodostumisnopeutta, sininen katkoviiva estimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Suodinestimaatin kuvaa on rajattu siten, että uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

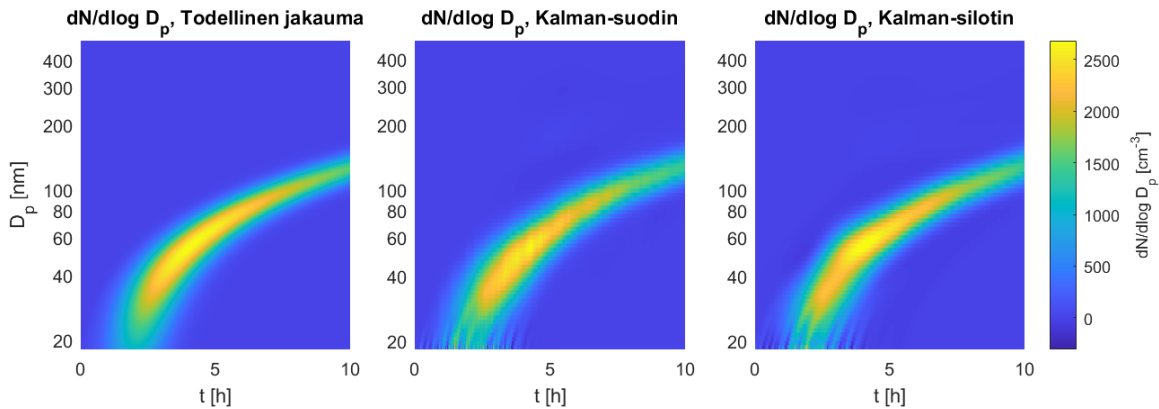
6.1.2 Simulaatio 1: Estimointi vakioarvoisella seinämähäviöpriorilla

Simulaation 1 toisessa estimointitapauksessa seinämähäviölle asetettiin kokoriippuvan priorimallin sijasta hiukkaskoon suhteen vakioarvoinen priorimalli (kuva 3), jonka odotusarvoksi valittiin $c_0 = 0,3$ 1/h ja maksimiarvoksi $c_{max} = 0,6$ 1/h.

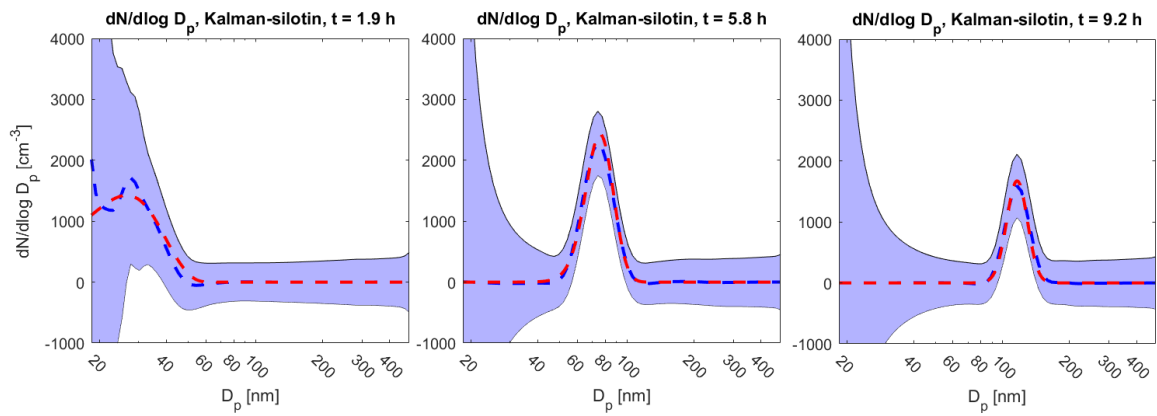
Simulaatiossa 1 suotimella ja silottimella laskettuja estimaatteja on verrattu vastaaviin todellisten suureiden arvoihin hiukkaskokojakauman osalta kuvissa 14 - 15, kasvunopeuden osalta kuvissa 16 - 17, seinämähäviön osalta kuvissa 18 - 19 ja muodostumisnopeuden osalta kuvassa 20.

Kokojakaumaestimaattien (kuvat 14 ja 15) odotusarvot poikkeavat vakioarvoisen seinämähäviöpriorin tapauksessa hieman enemmän todellisesta hiukkaskokojakaumasta kuin aikaisemmassa kokoriippuvan seinämähäviöpriorin tapauksessa. Kokojakaumaestimaatit ovat muutoin käyttäytymiseltään hyvin samansuuntaiset kuin aikaisemmassa tapauksessa. Myös kasvunopeusestimaattien (kuvat 16 ja 17) ja muodostumisnopeusestimaattien (kuva 20) odotusarvot poikkeavat hieman enemmän todellisista arvoista kuin kokoriippuvan seinämähäviöpriorin tapauksessa, mutta estimaatit käyttäytyvät samaan tapaan ja uskottavuusvälien suuruus on samaa luokkaa kuin kokoriippuvan seinämähäviöpriorin tapauksessa.

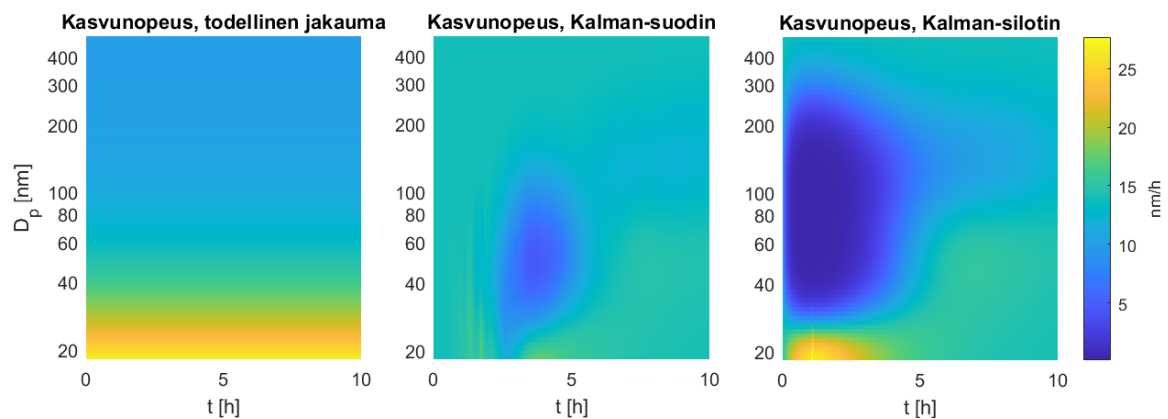
Suurin vaikutus vakioarvoisella seinämähäviöpriorilla on itse seinämähäviönopeuden estimointiin (kuvat 18 ja 19), joka on selvästi heikompaa kuin kokoriippuvalla seinämähäviöpriorilla. Sekä suodin- että silotintestimaattien odotusarvot liikehtivät merkittävästi mittausjakson aikana. Odotusarvojen aaltoilusta huolimatta uskottavuusvälit ovat molemmissa estimaateissa ajoittain estimaatin luotettavuuteen nähden liian kapeat ja todellinen seinämähäviönopeus jää useissa kohdissa uskottavuusvälien ulkopuolelle. Hyvästä seinämähäviönopeuden etukäteistiedosta on täten merkittävä hyöty seinämähäviönopeuden estimoinnissa ja seinämähäviönopeuden tarkka estimointi käyttäen vakioarvoista priorimallia on hyvin haastavaa sekä suotimelle että silottimelle.



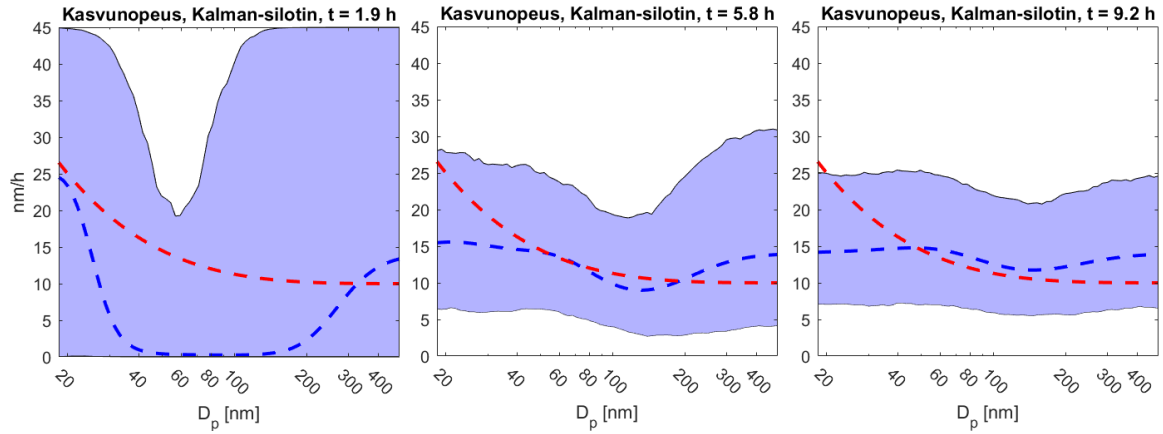
Kuva 14: Simulaation 1 todellinen hiukkaskokojakauma ja hiukkaskoon suhteen vakioarvoista seinämähäviön priorimallilla vastaavat lasketut hiukkaskokojakauman suodin- ja silotintestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat aerosolien konsentraatiota.



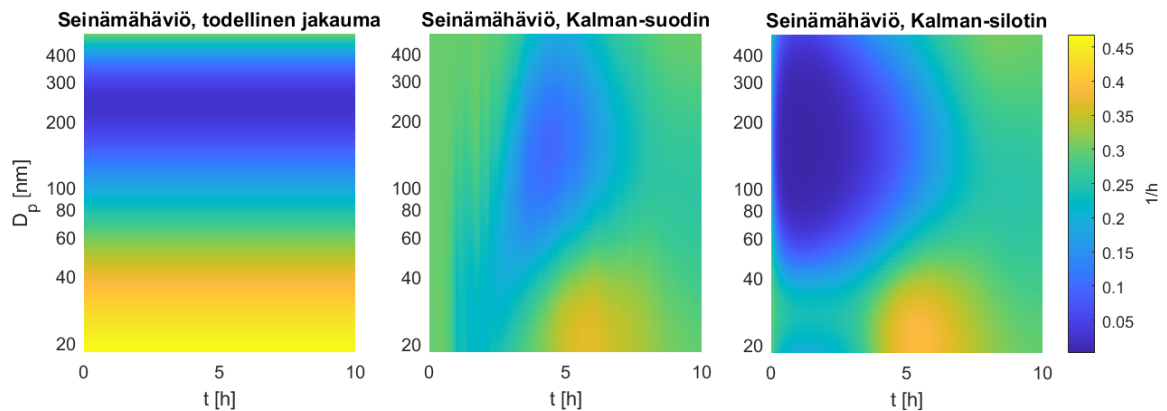
Kuva 15: Simulaatio 1; Kalman silottimella saatu hiukkaskokojakauman estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on vakioarvoinen priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla aerosolien konsentraatio. Punainen katkoviiva kuvaa todellista hiukkaskokojakaumaa, sininen katkoviiva silotimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.



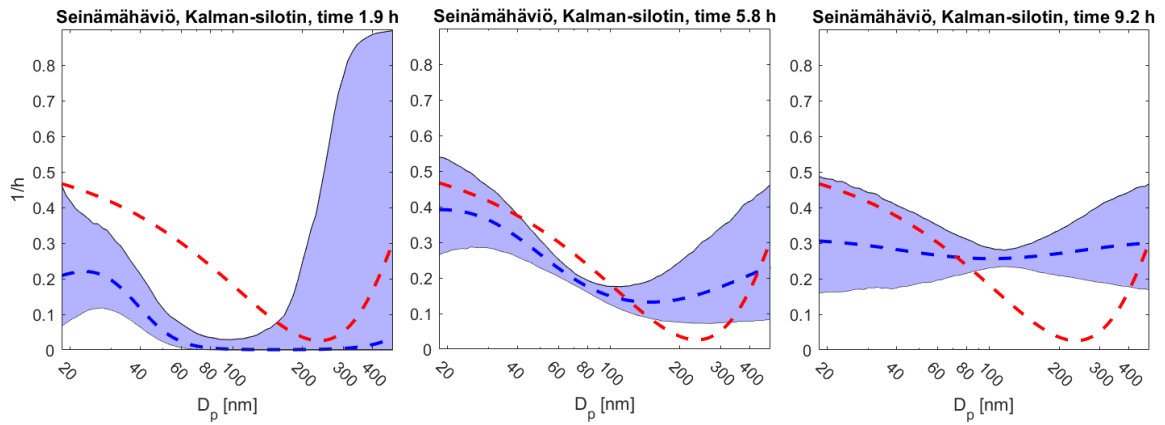
Kuva 16: Simulaation 1 todellinen kasvunopeus ja sen suodin- ja silotimestimaattien odotusarvot tapauksessa, jossa käytettiin vakioarvoista seinämähäviön priorimallia. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat kasvunopeuden suuruutta.



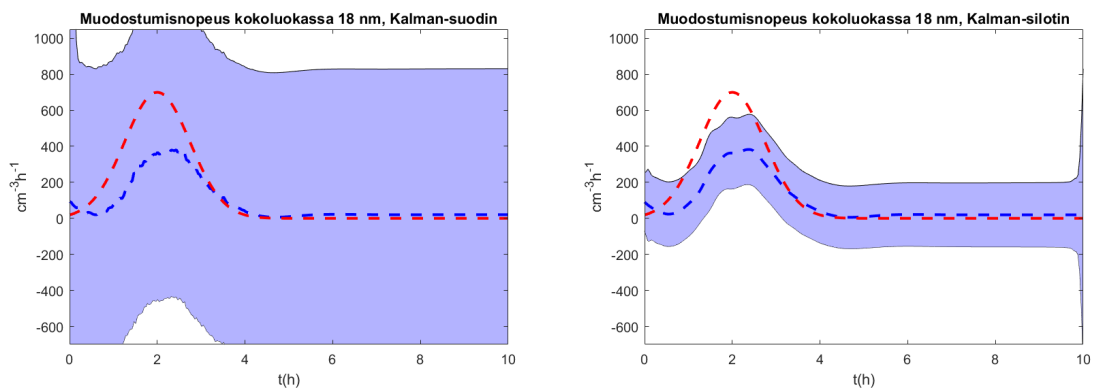
Kuva 17: Simulaatio 1; Kalman silottimella saatu kasvunopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on vakioarvoinen priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista kasvunopeutta, sininen katkoviiva silotimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



Kuva 18: Simulaation 1 todellinen seinämähäviönopeus ja sen suodin- ja silotimestimaattien odotusarvot tapauksessa, jossa käytettiin vakioarvoista seinämähäviön priorimallia. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat seinämähäviönopeuden suuruutta.



Kuva 19: Simulaatio 1; Kalman silottimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h tapauksessa, jossa seinämähäviöllä on vakioarvoinen priorimalli. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista seinämähäviönopeutta, sininen katkoviiva silotimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



Kuva 20: Simulaation 1 todellinen muodostumisnopeus ja sen suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot tapauksessa, jossa käytettiin vakioarvoista seinämähäviön priorimallia. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla muodostumisnopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista muodostumisnopeutta, sininen katkoviiva estimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Suodinestimaatin kuvaa on rajattu siten, että uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

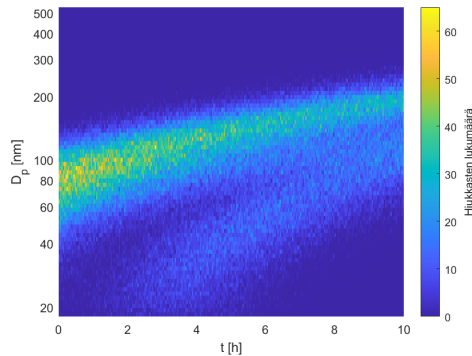
6.1.3 Simulaatio 2

Simulaatiossa 2 tarkasteltiin kammiokoetta, jossa ensimmäisellä ajanhetkellä kammiossa olevat aerosolit muodostavat yksittäisen huipun hiukkaskokojakaumaan ja ajan edetessä pienimpään kokoluokkaan alkaa muodostua uusia hiukkasia. Myös tässä simulaatiossa tarkasteltiin hiukkaskokoja välillä [18nm, 500nm], joka jaettiin 199 logaritmisesti tasaväliseen pisteeseen ja aikadiskretointi tehtiin välille [0h, 10h], joka jaettiin 260 aikapisteeseen. Simuloitu mittausdata on esitetty kuvassa 21.

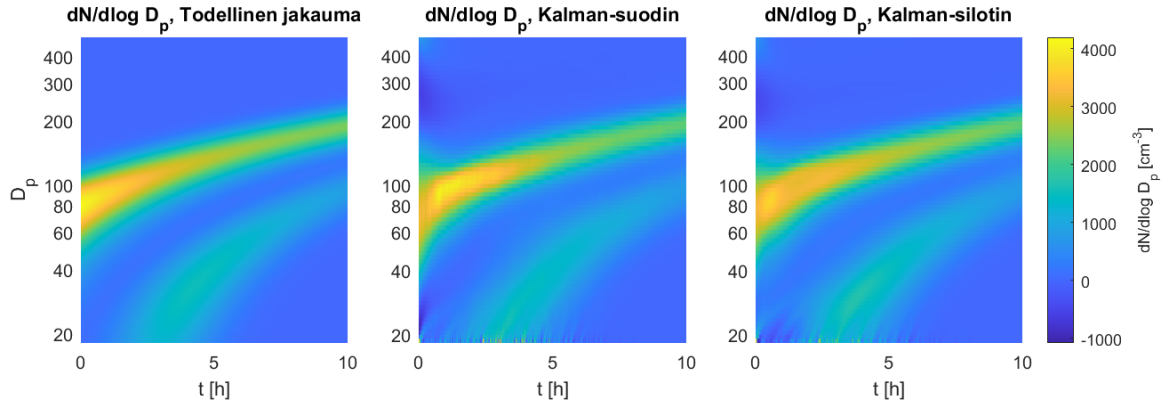
Priorimalleihin kokojakaumalle asetettiin odotusarvoksi $N_0 = 0$ ja maksimiarvoksi $N_{max} = 500$, kasvunopeudelle odotusarvoksi $g_0 = 11$ nm/h ja maksimiarvoksi $g_{max} = 15$ nm/h ja muodostumisnopeudelle odotusarvoksi $J_{1,0} = 0$ cm⁻³h⁻¹ ja maksimiarvoksi $J_{1,max} = 20000$ cm⁻³h⁻¹. Seinämähäviönopeudelle asetettiin hiukkaskoosta riippuva prior, joka mukailee simuloinnissa käytetyn seinämähäviöfunktion muotoa. Seinämähäviönopeuden priorimallin varianssiksi valittiin $\sigma_c^2 = 0.01^2$.

Simulaatiossa 2 suotimella ja silottimella laskettuja estimaatteja on verrattu vastaaviin todellisten suureiden arvoihin hiukkaskokojakauman osalta kuvissa 22 ja 23, kasvunopeuden osalta kuvissa 24 ja 25, seinämähäviön osalta kuvissa 26 ja 27 ja muodostumisnopeuden osalta kuvassa 28.

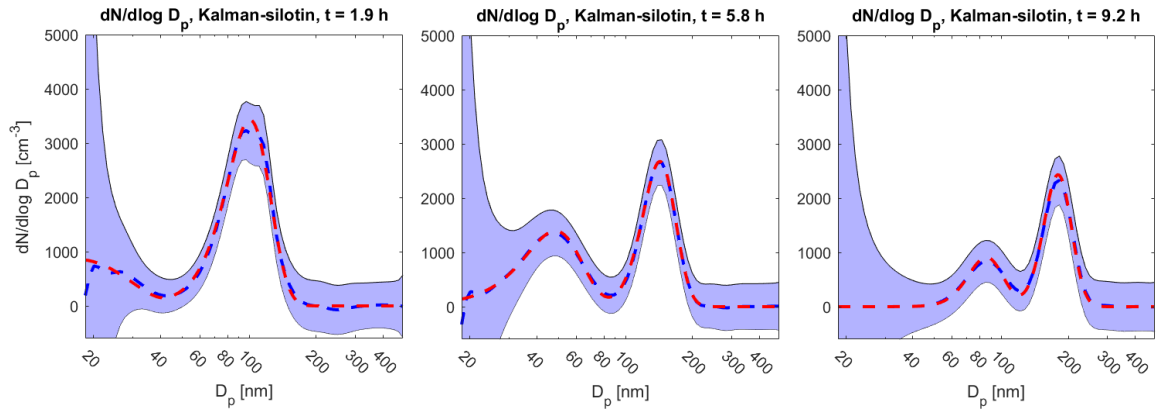
Hiukkaskokojakauman osalta ekä suodin- että silotinestimaatit (kuvat 22 ja 23) toimivat samaan tapaan kuin simulaation 1 tapauksessa. Pienissä, alle 50 nm kokoluokissa, estimaattien odotusarvoissa on aaltoilua hiukkaskoon ja ajan suhteen ja uskottavuusvälit ovat hyvin leveät, mutta yli 50 nm kokoluokkiin siirryessä odotusarvo mukautuu todelliseen hiukkaskokojakaumaan ja uskottavuusvälit kapenevat merkittävästi. Kokojakauman odotusarvoksi alkuaanhetkellä asetettiin nolla. Suurin vaikutus tällä on suodin- ja silotinestimaateissa ensimmäisen 1,5 tunnin aikana, jolloin odotusarvoissa on muuta mittausjaksoa merkittävämpiä poikkeamia todellisesta hiukkaskokojakauman arvosta. Ensimmäisen 1,5 tunnin jälkeen estimaattien odotusarvot muotoutuvat vastaamaan todellista hiukkaskokojakauman arvoa ja uskottavuusvälit kaventuvat lähelle odotusarvoa. Tämän tuloksen perusteella hiukkaskokojakauman alkutilanteesta ei välttämättä tarvitse syöttää ennakkotietoa alkujakaumaan, sillä alkujakauman odotusarvon ollessa nolla kokojakauman estimaatit muotoutuvat varsin lyhyessä ajassa vastaamaan todellista hiukkaskokojakaumaa.



Kuva 21: Simulaation 2 mittausdata. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat hiukkaslaskurin havaitsemien hiukkasten lukumäärää.

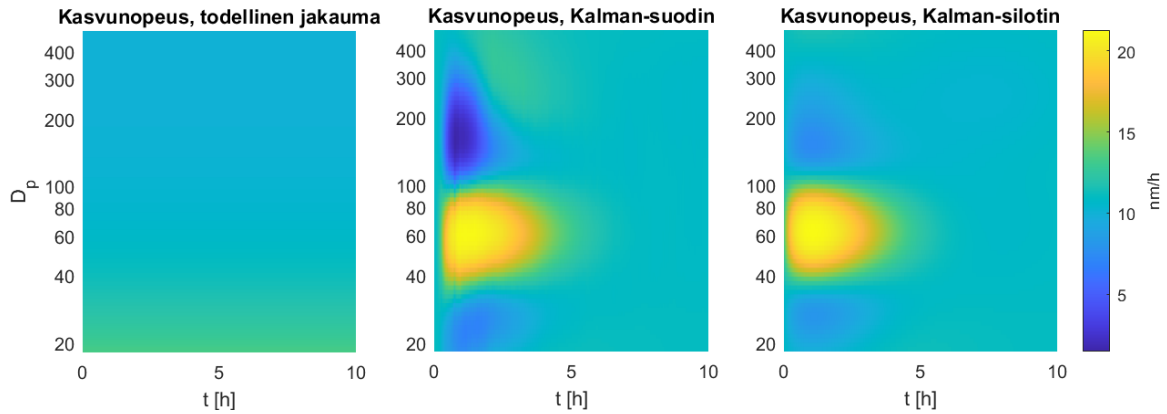


Kuva 22: Simulaation 2 todellinen hiukkaskokojakauma ja lasketut hiukkaskokojakauman suodin- ja silotintestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pysty-akselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat aerosolien konsentraatiota.

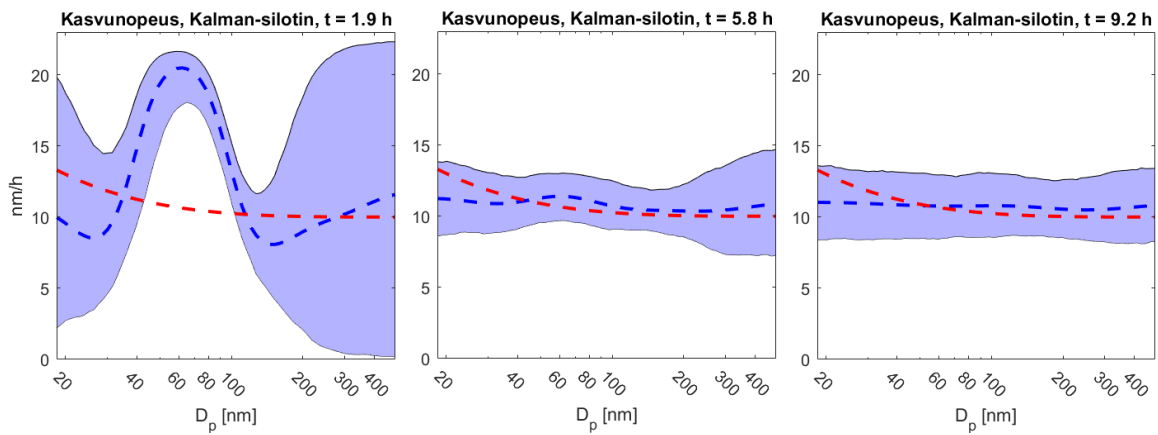


Kuva 23: Simulaatio 2; Kalman silottimella saatu hiukkaskokojakauman estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pysty-akselilla aerosolien konsentraatio. Punainen katkoviiva kuvaa todellista hiukkaskokojakaumaa, sininen katkoviiva silotintestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

Kokojakauman alkuodotusarvon vaikutus ensimmäisten ajanhetkien estimointiin on prosessinopeuksien estimaateista selkeintä kasvunopeuden estimaateissa (kuvat 24 ja 25) ensimmäisen neljän tunnin aikana. Sekä suodin- että silotintestimaattien odotusarvot hakeutuvat ensimmäisen neljän tunnin aikana hyvin erikoiseen muotoon, joka poikkeaa selvästi todellisesta kasvunopeudesta. Koska seinämähäviönopeudelle on asetettu hyvin tarkka priorimalli, on hiukkaskokojakaumaestimaattien hakeutuminen kohti todellista hiukkaskokojakaumaa selitettävä muiden prosessinopeuksien, eli kasvunopeusestimaattien ja muodostumisnopeusestimaattien avulla. Tästä johtuu kasvunopeusestimaatin erikoinen muoto mittauksen alkupuolella, mutta hiukkaskokojakaumaestimaattien odotusarvon lähestyessä todellista hiukkaskokojakaumaa, kasvunopeusestimaattien odotusarvot hakeutuvat lähelle todellista kasvunopeutta. Neljän ensimmäisen tunnin poikkeavuuksien jälkeen sekä suodin- että silotintestimaatin odotusarvo on lähellä todellista kasvunopeutta ja jälleen erityisesti hiukkaskokojakauman huipun kohdilla odotusarvo on lähes yhtäsuuri todellisen kasvunopeuden kanssa.



Kuva 24: Simulaation 2 todellinen kasvunopeus ja lasketut kasvunopeuden suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat kasvunopeuden suuruutta.

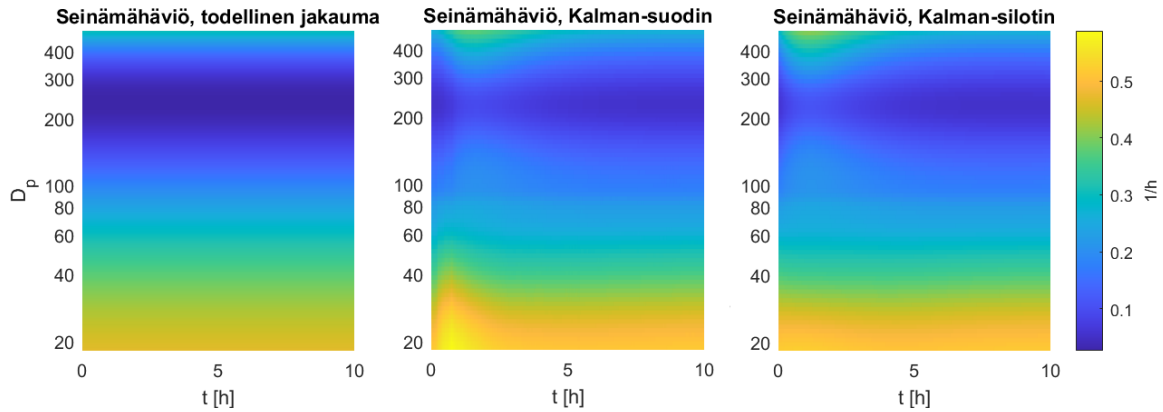


Kuva 25: Simulaatio 2; Kalman silottimella saatu kasvunopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista kasvunopeutta, sininen katkoviiva silotinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.

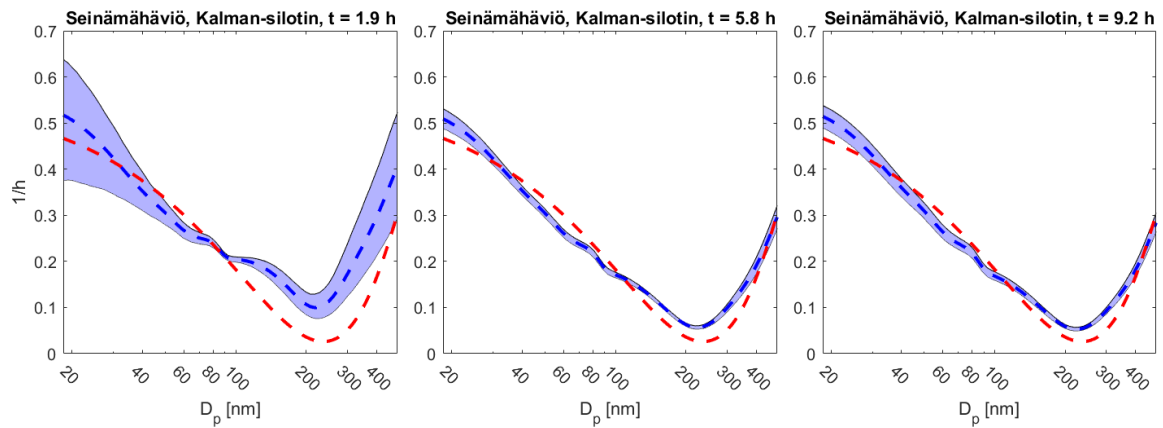
Myös uskottavuusvälit kattavat ensimmäisen neljän tunnin jälkeen todellisen kasvunopeuden jokaisella ajanhetkellä.

Tiukka ja kokoriippuva priorimalli vaikuttaa selvästi seinämähäviönopeuden estimaattien odotusarvoon ja uskottavuusväleihin (kuvat 26 ja 27). Ensimmäisen neljän tunnin aikana seinämähäviönopeuden suodin- ja silotinestimaattien odotusarvoissa on liikehdintää, joka on kuitenkin merkittävästi pienempää kuin simulaation 1 estimaateissa. Neljän tunnin jälkeen seinämähäviönopeuden estimaattien odotusarvot pysyvät priorimallin odotusarvoa vastaten lähes muuttumattomina kaikilla ajanhetkillä ja uskottavuusvälit kapenevat hyvin pieniksi. Mikäli koekammion seinämähäviö tunnetaan tarkasti, voidaan tiukalla priorimallilla seinämähäviöestimaatit asettaa mukaillemaan kammion todellista seinämähäviötä ja tällä tavoin saada tarkempia estimaatteja myös hiukkaskokojakaumalle ja muille prosessinopeuksille.

Muodostumisnopeusestimaatteihin (kuva 28) hiukkaskokojakauman nolla-arvoinen

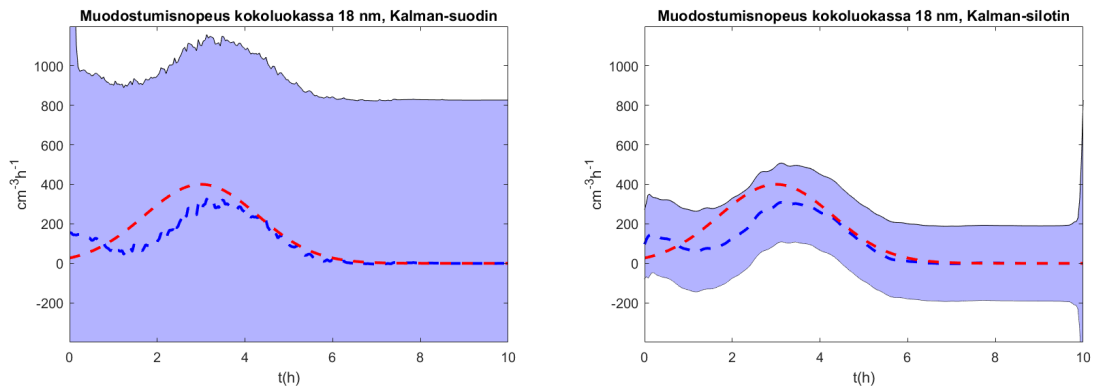


Kuva 26: Simulaation 2 todellinen seinämähäviönopeus ja sen suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat seinämähäviönopeuden suuruutta.



Kuva 27: Simulaatio 2; Kalman silottimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,9 h, 5,8 h ja 9,2 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista seinämähäviönopeutta, sininen katkoviiva silotinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.

alkuodotusarvo vaikuttaa selvästi vähemmän kuin kasvunopeuden estimaatteihin. Muodostumisnopeuden suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot ovat mittausjakson ensimmäisen puolen tunnin aikana suurempia kuin todellinen muodostumisnopeus, mutta tämän jälkeen odotusarvojen käyttäytyminen muuttuu vastaavaksi kuin simulaation 1 estimaateissa – odotusarvot seuraavat kasvuvaiheessa todellista muodostumisnopeutta hieman jäljessä, odotusarvojen huippu jää hieman matalammaksi kuin todellinen huippu ja huippuarvosta laskeuduttaessa odotusarvot vastaavat todellista muodostumisnopeutta. Suodinestimaatilla on jälleen hyvin leveät uskottavuusvälit ja silotinestimaatin uskottavuusvälit ovat melko kapeat sisältäen kuitenkin todellisen muodostumisnopeuden kaikilla ajanhetkillä.



Kuva 28: Simulaation 2 todellinen muodostumisnopeus ja sen suodin- ja silotinesti- maattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla muodostumisnopeus. Punainen katkoviiva kuvaa todellista muodostumisnopeutta, sininen katkoviiva esti- maatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Suodimestimaatin kuvaa on rajattu siten, että uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

6.2 Testaus kammiokokeiden avulla

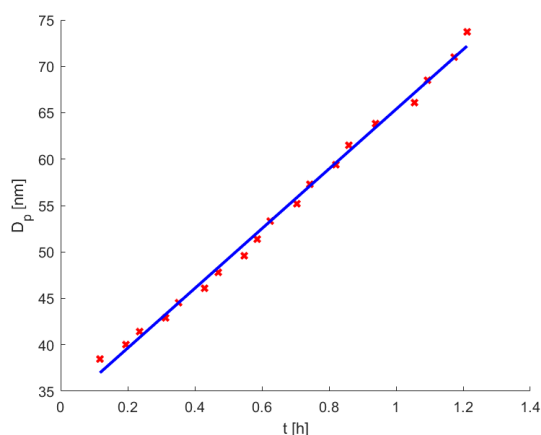
6.2.1 Kammiokoe 1

Ensimmäisessä kammiokokeessa mittauskammiossa on alkutilanteessa puhdistettua ilmaa, alfa-pineeniä ja ammoniumsulfaattihiukkasia, ja kammioon aletaan lisätä otsonia. Otsoni hajottaa alfa-pineeniä useiksi eri hapettuneiksi yhdisteiksi, joista osa tiivistyy ammoniumsulfaattihiukkasten pinnalle ja osa kammion seinille. Reaktiot jatkuvat niin kauan kuin kammiossa on reagoimatonta alfa-pineeniä ja otsonia. Hiukkaskokojakauman aikaevoluution näkökulmasta tämä tarkoittaa, että alkutilanteessa kammiot on lähes tyhjä ja pienimpään kokoluokkaan muodostuu hetken aikaa uusia hiukkasia, jotka kasvavat nopeasti. Kemiallisten reaktioiden loppuessa uusien hiukkasten syntyminen loppuu ja hiukkasten kasvu hidastuu merkittävästi.

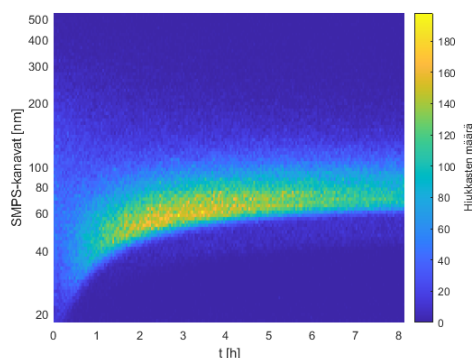
Kokojakaumalle asetettiin alkujakauman odotusarvoksi $N_0 = 0$ ja maksimiarvoksi $N_{max} = 500$, kasvunopeuden priorimallin odotusarvoksi $g_0 = 20$ nm/h ja maksimiarvoksi $g_{max} = 40$ nm/h ja muodostumisnopeudelle priorimallin odotusarvoksi $J_{1,0} = 0$ $\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ ja maksimiarvoksi $J_{1,max} = 20000$ $\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Seinämähäviölle asetettiin hiukkaskokoosta riippuva priorin, joka mukailee simuloinnissa käytetyn seinämähäviöfunktion muotoa. Seinämähäviön priorijakauman varianssiksi valittiin $\sigma_c^2 = 0.01^2$. Lisäksi tässä kokeessa kasvunopeudelle laskettiin vertailuestimaatti ilmenemisaikamenetelmällä (luku 5). Ilmenemisaikat pystyttiin laskemaan hiukkaskokovälille [38.5nm,73.7nm], jolle kasvunopeuden ilmenemisaikaestimaatiksi saatiin 32,17 nm/h. Ilmenemisaikat ja niihin sovitettu suora on esitetty kuvassa 29.

Tarkasteltava hiukkaskokoalue on [18.1nm, 532.8nm], joka jaettiin 75 logaritmisesti tasaväliseen pisteeseen. Mittausaika oli välillä [0h, 8.13h] ja mittauspisteitä oli 210. SMPS-laitteesta saatu mittausdata on esitetty kuvassa 30.

Suotimella ja silottimella lasketut estimaatit ovat esitetty hiukkaskokojakauman osalta kuvissa 31 - 33, kasvunopeuden osalta kuvissa 34 - 36, seinämähäviön osalta kuvissa 37 - 39 ja muodostumisnopeuden osalta kuvassa 40.



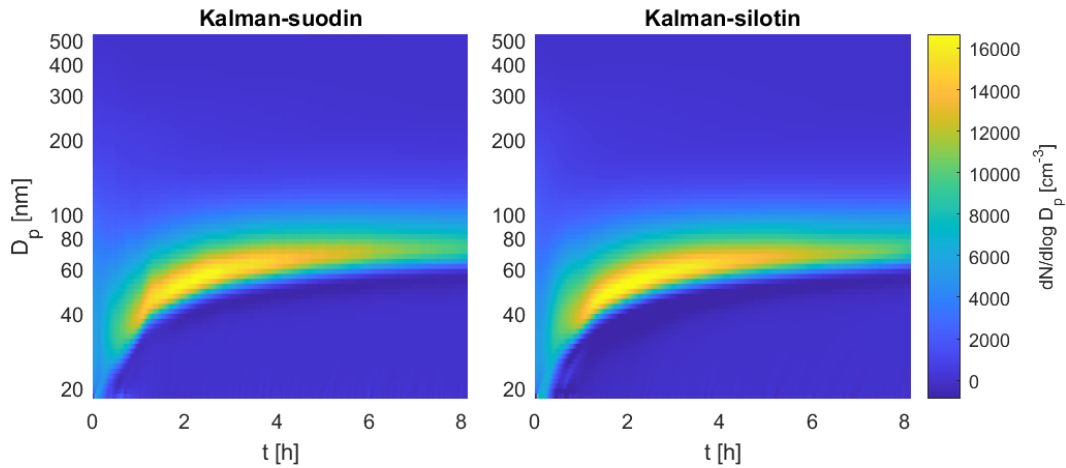
Kuva 29: Kammiokokeen 1 ilmenemisajat. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Punaiset pisteet kuvaavat ilmenemisaikoja eri hiukkaskokoluokille ja sininen suora ilmenemisaikoihin pienimmän neliösumman menetelmällä tehtyä lineaarista sovitusta. Suoran kulmakertoimesta saadaan hiukkaskokovälille [38.5nm, 73.7nm] kasvunopeusestimaatiksi 32,17 nm/h.



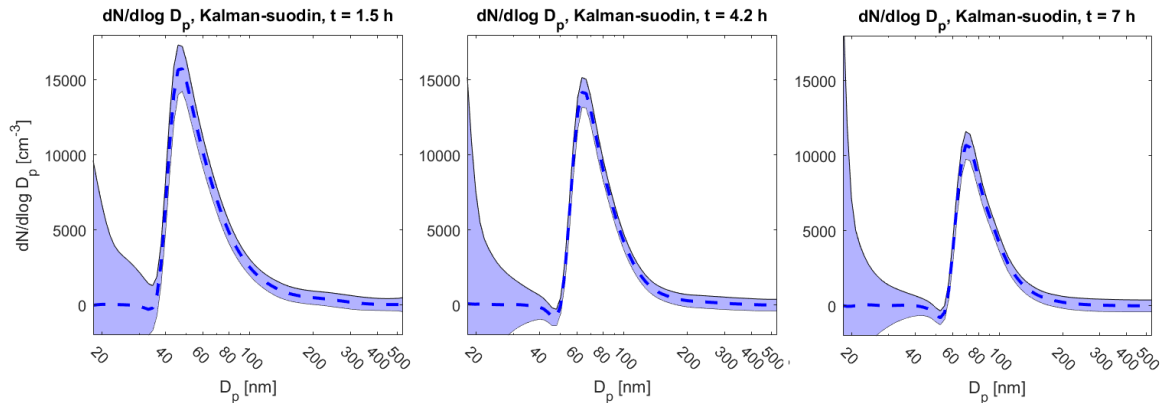
Kuva 30: Kammiokokeen 1 mittausdata. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat hiukkaslaskurin havaitsemien hiukkasten lukumäärää.

Kokojakaumaestimaateissa (kuvat 31, 32 ja 33) tapahtuu vastaavaa käytöstä kuin simuloidun datan tapauksessa – pienten alle 50 nm kokoluokkien uskottavuusvälit ovat hyvin laajat, mutta tätä suuremmissa kokoluokissa estimaattien uskottavuusvälit ovat hyvin kapeat. Tällä kertaa pienimmissä kokoluokissa ei kuitenkaan tapahdu vastaavaa aaltoilua kuin simuloitujen tapausten estimaateissa. Tämä johtuu siitä, että pienimpään kokoluokkaan muodostuvat hiukkaset kasvavat nopeasti yli 50 nm kokoisiksi eikä pienimmissä kokoluokissa ole millään ajanhetkellä merkittävää määrää hiukkasia. Hiukkaskokojakaumaestimaateissa erikoisena ilmiönä on sekä suodin- että silotintestimaateissa kokojakauman huipun perässä oleva pieni negatiivisten arvojen kuoppa, joka pysyy huipun vasemmalla puolen koko mittausjakson ajan. Tämä ei ole fyysikaalisesti mahdollista käytöstä hiukkaskokojakaumalta. Kuopan syvyys on kuitenkin pieni verrattuna hiukkaskokojakauman huipun korkeuteen, eikä se merkittävästi vaikuta muiden kokoluokkien estimaatteihin.

Kasvunopeuden suodin- ja silotintestimaattien (kuvat 34, 35 ja 36) odotusarvot ovat mittausjakson alussa pienissä, alle 40 nm kokoluokissa verrattain suurina niiden arvon

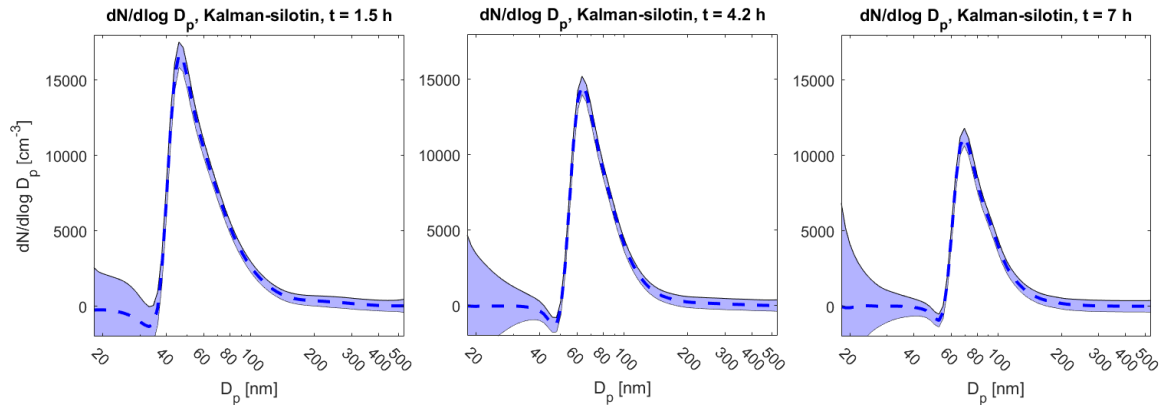


Kuva 31: Kammiokokeen 1 hiukkaskokojakauman suodin- ja silotimestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värät kuvaavat aerosolien konsentraatiota.

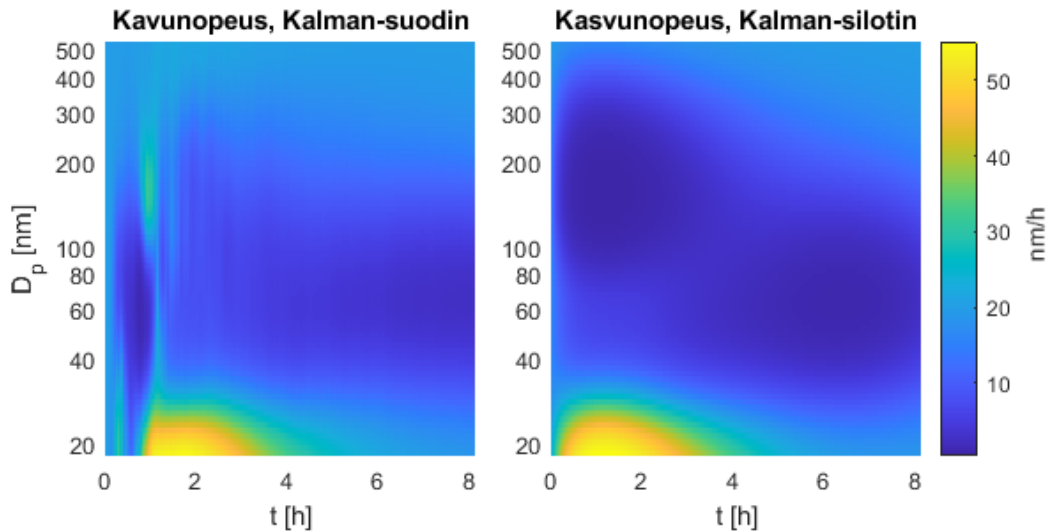


Kuva 32: Kammiokoe 1; Kalman suotimella saatu hiukkaskokojakauman estimaatti ajanhetkillä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla aerosolien konsentraatio. Sininen katkoviiva kuvaa suodinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

liikkuessa välillä 20 nm/h - 60 nm/h. Odotusarvot laskevat hiukkaskokojakauman huipun edessä 40 nm - 100 nm kokoluokkiin selvästi alle 10 nm/h arvoon. Tämä ilmenee myös hiukkaskokojakauman estimaattien odotusarvoista, joissa hiukkaskokojakauman huippu siirtyy nopeasti pienimmistä kokoluokista yli 40 nm kokoluokkaan ja jatkaa tämän jälkeen siirtymistä ylempiin kokoluokkiin hitaammalla vauhdilla. Ilmenemisaikamenetelmällä laskettu estimaatti kokoluokkien [38.5nm, 73.7nm] kasvunopeudelle on 32,17 nm/h. Estimaatin muodostuksessa käytetyt ilmenemisaikat on laskettu ennen ajanhetkeä 1,4 h, jolloin silotimestimaatti antaa vastaaville kokoluokille kasvunopeuden odotusarvot väliltä 20 nm/h - 35 nm/h. Välin alarajalla silottimen odotusarvo on hieman suurempi kuin ilmenemisaikamenetelmän kasvunopeusestimaatti ja siirryttäessä kohti välin ylärajaa silottimen odotusarvo laskee selvästi ilmenemisaikaestimaatin alapuolelle. Simuloidun datan estimaattien tapauksessa sekä suotimella että silottimella kului jopa neljä tuntia ennen kuin kasvunopeusestimaat-



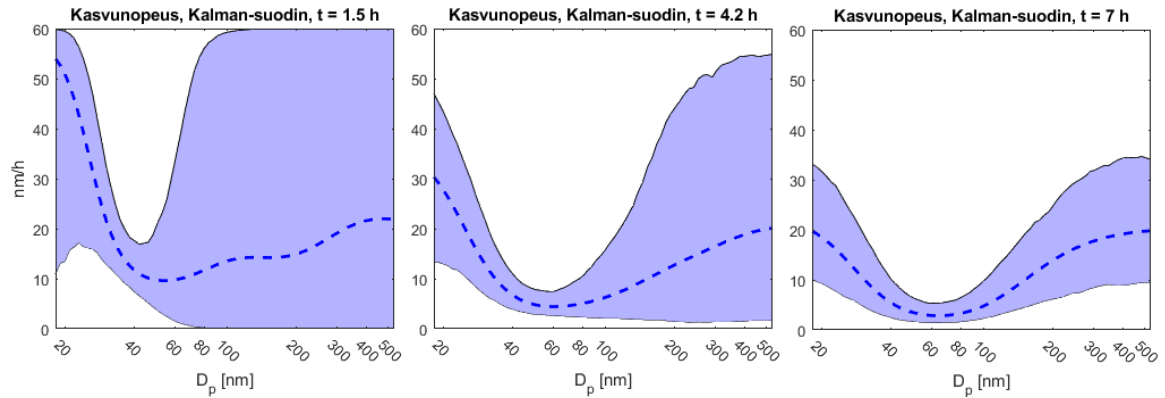
Kuva 33: Kammiokoe 1; Kalman silottimella saatu hiukkaskokojakuaman estimaatti ajanhetkillä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla aerosolien konsentraatio. Sininen katkoviiva kuvaa silotinnestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.



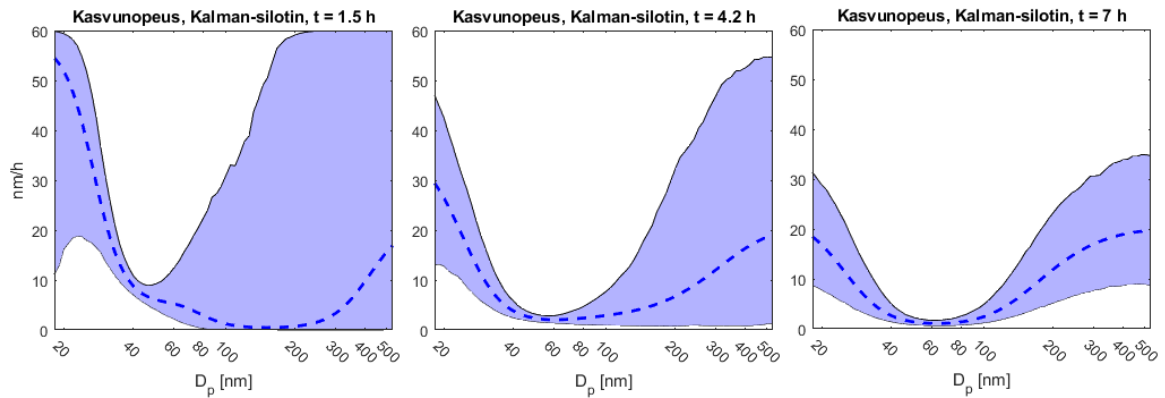
Kuva 34: Kammiokokeen 1 kasvunopeuden suodin- ja silotinnestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat kasvunopeuden suuruutta.

tien odotusarvot lähestyvät todellisia kasvunopeuden arvoja. Täten ennen ajanhetkeä 1.4 h estimaattien odotusarvot voivat selvästi poiketa todellisesta kasvunopeuden arvosta. Hiukkaskokojakauman huipun liikkuessa 80 nm kokoluokassa sekä suodintä silotinnestimaatin odotusarvot laskevat noin 5 nm/h arvoon ja sen alle. Uskottavuusvälit ovat näillä kohdin hyvin kapeat, mikä viittaa estimaatin olevan luotettava. Kokojakauman huipun ulkopuolella kasvunopeusestimaattien odotusarvot ovat priorimallille asetetun odotusarvon 20 nm/h paikkeilla ja uskottavuusvälit ovat selkeästi leveämmät samaan tapaan kuin simulaatioiden tapauksessa havaittiin.

Seinämähäviön nopeuden estimaattien (kuvat 37, 38 ja 39) käyttäytyminen on hyvin samantapaista kuin simulaatioiden tapauksissa. Ensimmäisen neljän tunnin aikana estimaattien odotusarvot liikehtivät selkeästi, mutta tämän jälkeen tiukka ja koko-



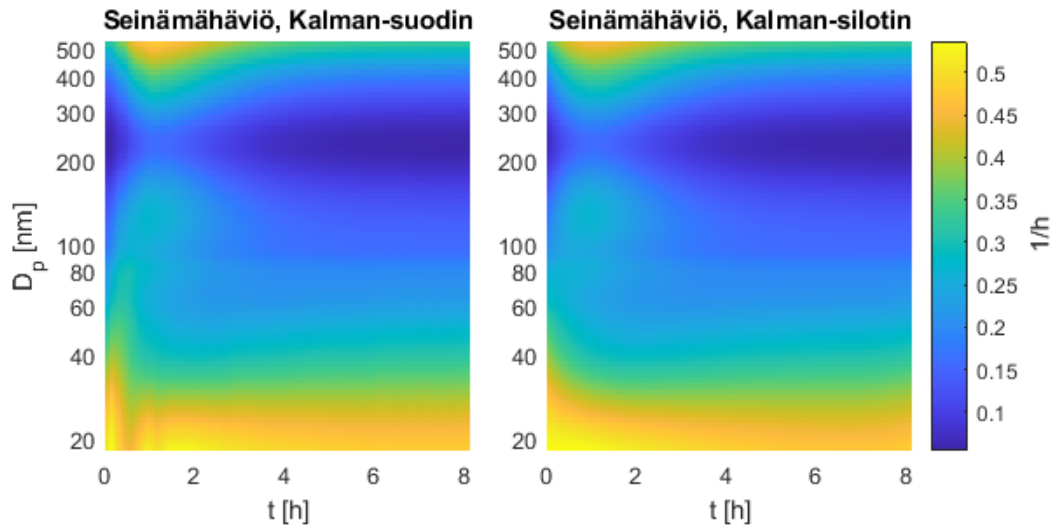
Kuva 35: Kammiokoe 1; Kalman suotimella saatu kasvunopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Sininen katkoviiva kuvaa suodimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä



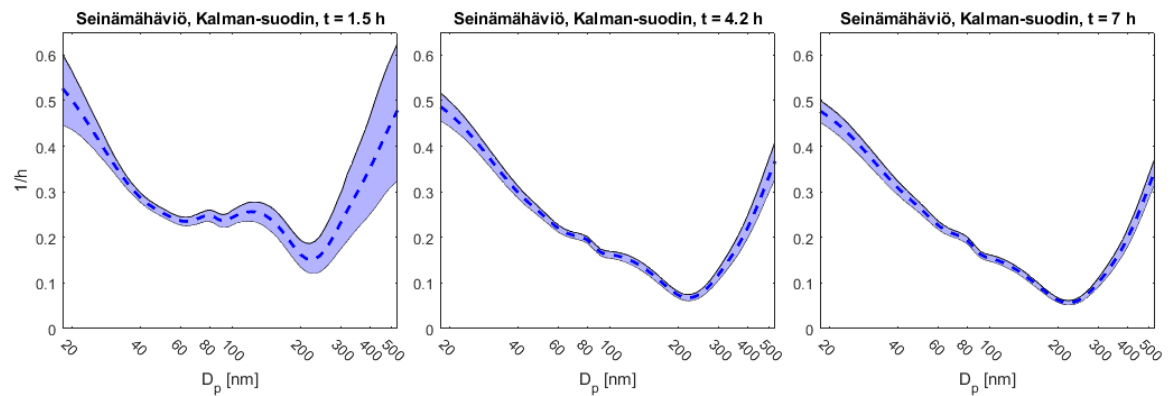
Kuva 36: Kammiokoe 1; Kalman silottimella saatu hiukkaskokojakuaman estimaatti ajanhetkillä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Sininen katkoviiva kuvaa silotimestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.

riippuva priorimalli ohjaa seinämähäviön nopeuden estimaattien odotusarvot priorin odotusarvossa määritettyyn muotoon ja estimaattien uskottavuusvälit kapenevat hyvin pieniksi.

Muodostumisnopeuden suodin- ja silotimestimaattien (kuva 40) perusteella uusia hiukkasia muodostuu pienimpään kokoluokkaan mittausjakson alussa, jossa ensimmäisen 1,5 tunnin aikana odotusarvoissa on pieni huippu. Ajanhetken 1,5 h jälkeen sekä suodin- että silotimestimaatin odotusarvot käyvät hetkellisesti negatiivisella puolella, kunnes siirtyvät arvoon nolla, missä ne pysyvät mittausjakson loppuun asti. Muodostumisnopeuden negatiiviset arvot viittaavat siihen, että pienimmästä tarkasteltavasta kokoluokasta häviää hiukkasia vielä pienempiin kokoluokkiin. Tämä ei kuitenkaan kasvunopeusestimaatin perusteella ole todennäköistä, sillä pienillä kokoluokilla on hyvin suuri kasvunopeus eli pienimmän kokoluokan hiukkasten tulisi kasvaa suurempiin kokoluokkiin. Näin ollen estimoidut negatiiviset odotusarvot ovat ei-toivottu poikkeavuus estimaateissa. Hiukkaskokojakauman aikaevoluution perusteella muodostumisnopeusestimaatit vaikuttavat pääasiassa kuitenkin järkeviltä, sillä mittauk-

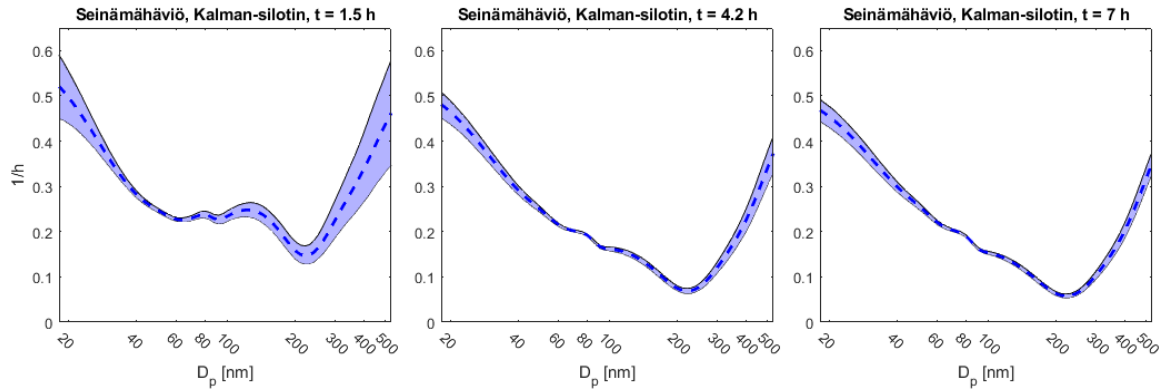


Kuva 37: Kammiokokeen 1 seinämähäviönopeuden suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat seinämähäviönopeuden suuruutta.

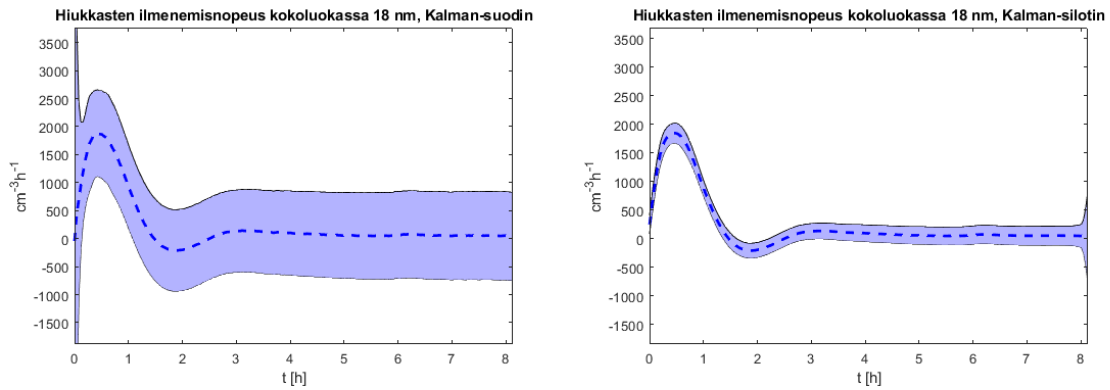


Kuva 38: Kammiokoe 1; Kalman suotimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkiltä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Sininen katkoviiva kuvaa suodinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.

sen alussa hiukkasia selvästi kasvaa pienistä kokoluokista nopeasti suurempiin, jonka jälkeen pienimmästä kokoluokasta ei vaikuta syntyvän uusia hiukkasia. Simulaatiotulosten perusteella muodostumisnopeusestimaattien huippu saattaa olla hieman todellista muodostumisnopeutta jäljessä ja huippuarvoltaan matalampi kuin todellinen muodostumisnopeus.



Kuva 39: Kammiokoe 1; Kalman silottimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkiltä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Sininen katkoviiva kuvaa silotintestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.

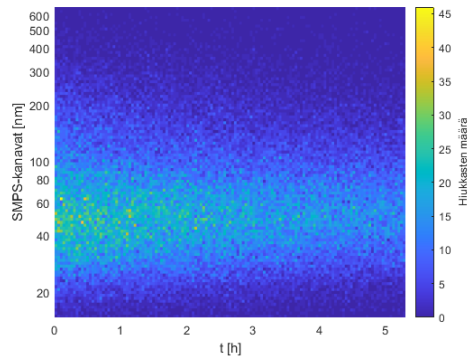


Kuva 40: Kammiokokeen 1 muodostumisnopeuden suodin- ja silotintestimaatit. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla muodostumisnopeus. Sininen katkoviiva kuvaa estimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Suodintestimaatin kuvaa on rajattu siten, että ensimmäisten ajanhetkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

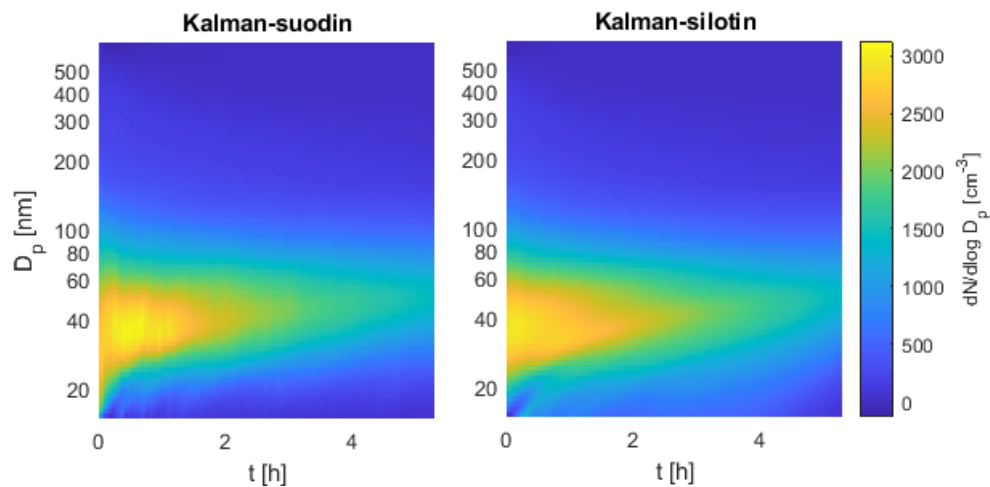
6.2.2 Kammiokoe 2

Toisessa kokeessa kammiassa on alkutilanteessa puhdistettua ilmaa, vetyperoksidia, deuteroitua butanolia ja ammoniumsulfaattihiukkasia. Kokeen alussa kammiota valaistaan ultraviolettivaloilla, jotka saavat vetyperoksidin hajoamaan ja tuottamaan oksoniumioneita. Oksoniumionit reagoivat butanolin kanssa muodostaen aerosolihiukkasia. Kokeessa seurataan kammiassa olevien hiukkasten aikaevoluutiota.

Hiukkaskokojakaumalle asetettiin alkujakauman odotusarvoksi $N_0 = 0$ ja maksimiarvoksi $N_{max} = 500$, kasvunopeuden priorimallille asetettiin odotusarvoksi $g_0 = 10$ nm/h ja maksimiarvoksi $g_{max} = 20$ nm/h ja muodostumisnopeuden priorimallille odotusarvoksi $J_{1,0} = 0$ cm⁻³h⁻¹ ja maksimiarvoksi $J_{1,max} = 50$ cm⁻³h⁻¹. Seinämähäviölle asetettiin aiemmin käytetty hiukkaskoosta riippuva priorimalli, jonka varianssiksi valittiin $\sigma_c^2 = 0.01^2$. Tämän kammiokokeen datasta ei pystytty laskemaan kasvunopeudelle vertailuestimaattia ilmenemisaikamenetelmällä.



Kuva 41: Kammiokokeen 2 mittausdata. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat hiukkaslaskurin havaitsemien hiukkasten lukumäärää.



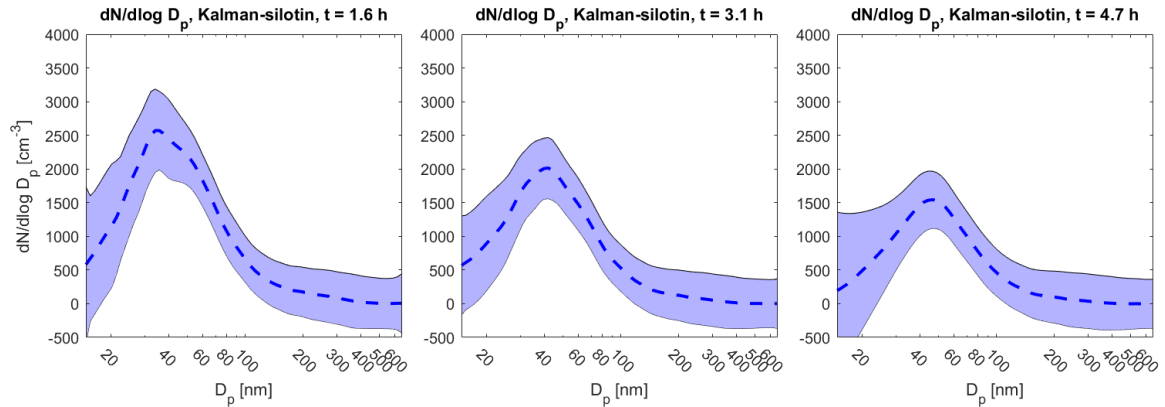
Kuva 42: Kammiokokeen 2 hiukkaskokojakauman suodin- ja silotintestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat aerosolien konsentraatiota

Tarkasteltava hiukkaskokoalue on $[14.6\text{nm}, 661.2\text{nm}]$, joka jaettiin 75 logaritmisesti tasaväliseen pisteeseen. Mittausaika oli välillä $[0\text{h}, 5.3\text{h}]$ ja mittauspisteitä oli 134. SMPS-laitteesta saatu mittausdata on esitetty kuvassa 41.

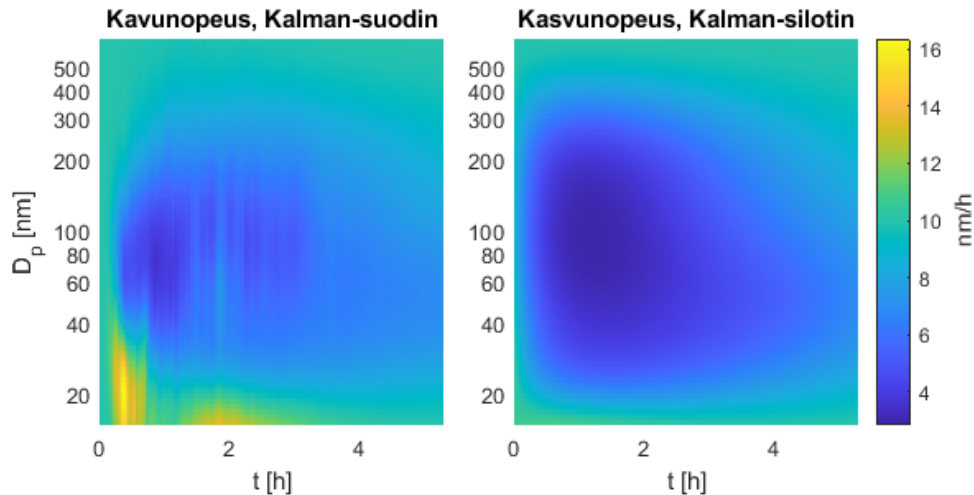
Suotimella ja silottimella lasketut estimaatit ovat esitetty hiukkaskokojakauman osalta kuvissa 42 ja 43, kasvunopeuden osalta kuvissa 44 ja 45, seinämähäviön osalta kuvissa 46 ja 47 ja muodostumisnopeuden osalta kuvassa 48.

Hiukkaskokojakauman suodintestimaatin (kuva 42) odotusarvossa on jonkin verran aaltoilua ajan suhteen ensimmäisen 2 tunnin aikana, jonka jälkeen liikehdintä vähenee ja odotusarvon käyttäytyminen muuttuu ajan suhteen sileäksi. Silotintestimaatti (kuvat 42 ja 43) puolestaan on heti alusta lähtien ajan suhteen sileä, pois lukien pienissä, alle 25 nm kokoluokissa tapahtuva pieni aaltoilu ensimmäisen 0,5 tunnin aikana.

Kasvunopeuden silotintestimaatin (kuvat 44 ja 45) odotusarvo suppenee alle 0,5 tunnin aikana hiukkaskokojakauman huipun kohdalla tasaiseen 5 nm/h arvoon ilman merkittävää aaltoilua. Suodintestimaatin (kuva 44) odotusarvo sen sijaan heilahtelee huomattavasti enemmän ja vasta 4 tunnin kohdalla heilahtelu alkaa tasoittua. Mo-



Kuva 43: Kammiokoe 2; Kalman silottimella saatu hiukkaskokojakauman estimaatti ajanhetkillä 1,6 h, 3,1 h ja 4,7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla aerosolien konsentraatio. Sininen katkoviiva kuvaa silotinnestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Kuvaa on rajattu siten, että pienten kokoluokkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

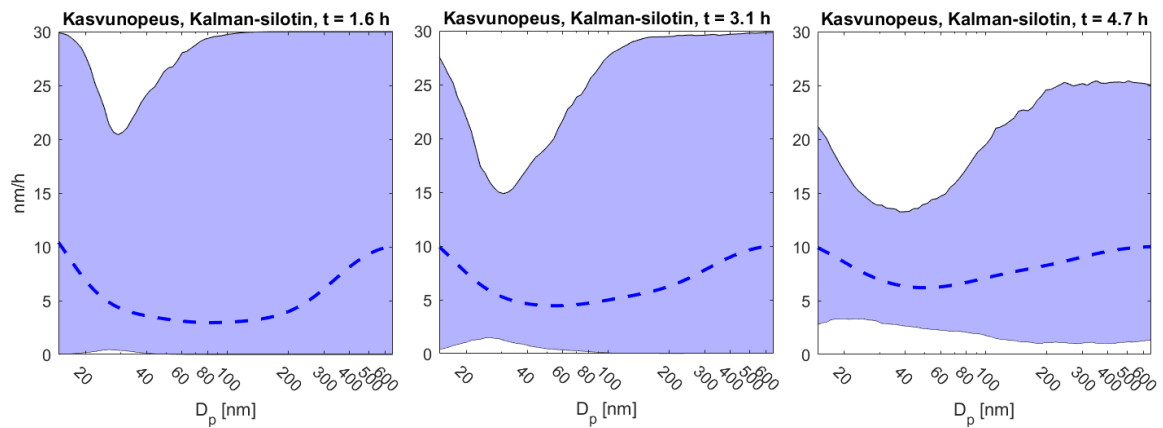


Kuva 44: Kammiokokeen 2 kasvunopeuden suodin- ja silotinnestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat kasvunopeuden suuruutta.

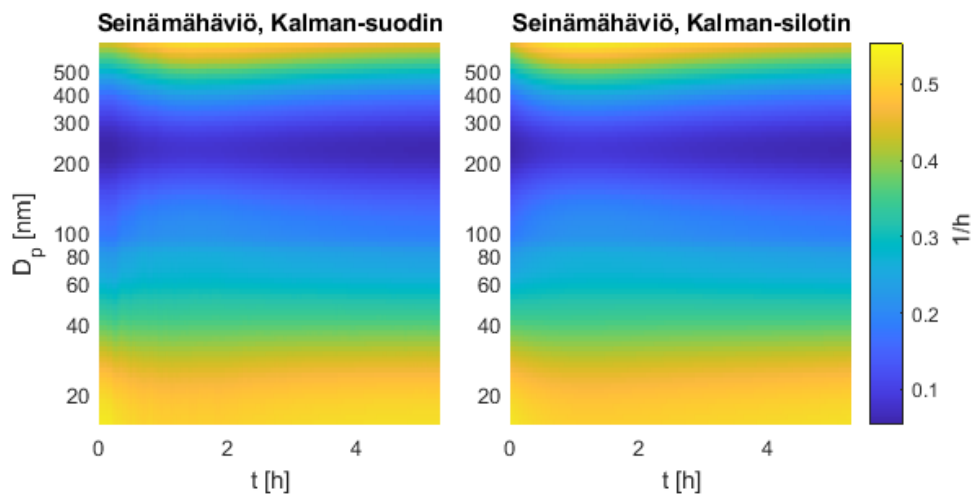
lempien estimaattien tapauksessa uskottavuusvälit ovat jälleen kokojakauman huipun kohdilla kapeammat ja huipun ulkopuolella selvästi leveämmät. Myös estimaattien odotusarvot ovat huipun ulkopuolella lähellä priorin odotusarvoa 10 nm/h.

Tässä tapauksessa seinämähäviön nopeuden estimaattien (kuvat 46 ja 47) odotusarvot noudattavat tarkemmin seinämähäviön priorimallin odotusarvoa kuin kammiokokeen 1 tapauksessa. Ensimmäisen 0,5 tunnin jälkeen estimaattien odotusarvoissa ei tapahdu merkittäviä muutoksia, mutta estimaattien uskottavuusvälit ovat mittausjakson alkupuolella leveämmät kuin mittausjakson lopulla.

Muodostumisnopeusestimaatille asetettiin aikaisempia priorimalleja huomattavasti tarkempi prior, jonka odotusarvo oli $0 \text{ cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ ja maksimiarvo $60 \text{ cm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Muodostumisnopeuden suodin- ja silotinnestimaatti (kuva 48) ovat odotusarvoltaan lähes toisiaan vastaavia, ja viittaavat siihen, että uusia hiukkasia muodostuu pienimpään

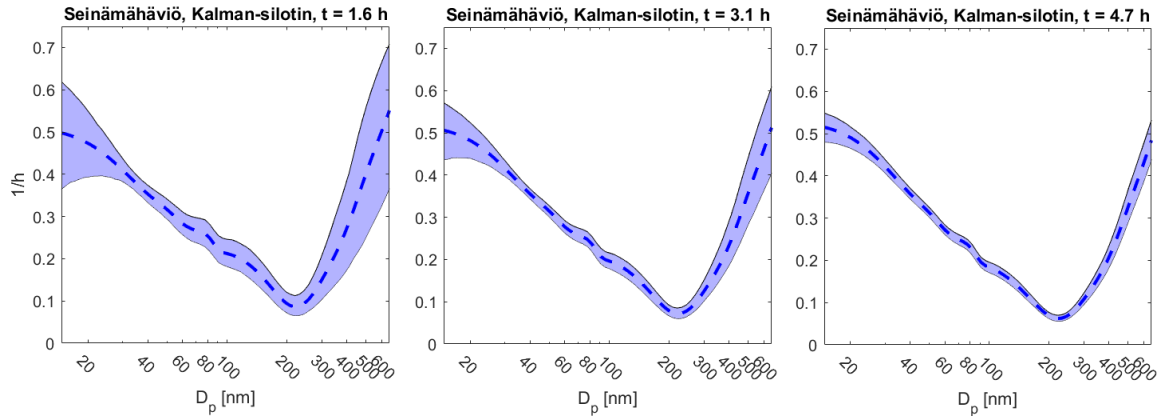


Kuva 45: Kammiokoe 2; Kalman suotimella saatu kasvunopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla kasvunopeus. Sininen katkoviiva kuvaa silotinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.

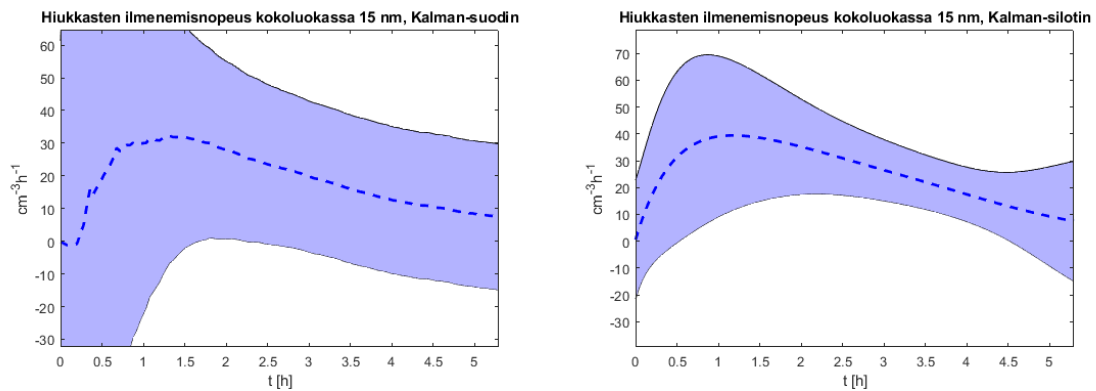


Kuva 46: Kammiokokeen 2 seinämähäviönopeuden suodin- ja silotinestimaattien odotusarvot. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla hiukkaskoko. Värit kuvaavat seinämähäviönopeuden suuruutta.

kokoluokkaan. Muodostumisnopeus on kuitenkin merkittävästi pienempi kuin aiemmissa tapauksissa.



Kuva 47: Kammiokoe 2; Kalman silottimella saatu seinämähäviönopeuden estimaatti ajanhetkillä 1,5 h, 4,2 h ja 7 h. Vaaka-akselilla on hiukkaskoko ja pystyakselilla seinämähäviönopeuden suuruus. Sininen katkoviiva kuvaa silotinestimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä.



Kuva 48: Kammiokokeen 2 muodostumisnopeuden suodin- ja silotinestimaatit. Vaaka-akselilla on aika ja pystyakselilla muodostumisnopeus. Sininen katkoviiva kuvaa estimaatin odotusarvoa ja sininen alue kahden keskihajonnan levyistä uskottavuusväliä. Suodinestimaatin kuva on rajattu siten, että ensimmäisten ajanhetkien uskottavuusvälit eivät näy kokonaan.

7 Yhteenveto

Tämän tutkielman tavoitteena oli tutkia laajennetun Kalman-suotimen ja -silottimen toimivuutta aerosolien hiukkaskokojakauman ja prosessinopeuksien estimointiin perustuen SMPS-mittalaitteesta saatuun dataan. Tutkielmassa estimoinnin toimivuutta testattiin sekä simuloidulla mittausdatalla että SMPS-laitteella mitatulla kammio-koedatalla. Simuloituja kammiokokeita oli kaksi kappaletta. Ensimmäisen simulaation tapauksessa laskettiin kahdet erilaiset suodin- ja silotimestimaatit, joiden avulla vertailtiin seinämähäviön priorimallin vaikutusta estimoinnin tarkkuuteen. Toisen simulaation tapauksessa laskettiin yhdet suodin- ja silotimestimaatit. SMPS-laitteella mitattuja kammiokoedatoja oli kaksi kappaletta, joihin molempiin laskettiin yhdet suodin- ja silotimestimaatit kumpaankin tapaukseen.

Simulaatiokokeissa havaittiin, että valitun mittausasetelman tapauksessa hiukkaskokojakauman estimointi onnistui hyvin kaikissa paitsi pienimmissä, alle 50 nm kokoluokissa. Yli 50 nm kokoluokissa estimaattien odotusarvot olivat hyvin lähellä todellista hiukkaskokojakauman arvoa ja uskottavuusvälit olivat selvästi pieniä kokoluokkia kapeammat. Tätä pienemmissä kokoluokissa kokojakauman estimaattien odotusarvoissa oli havaittavissa värähtelyä sekä ajan että hiukkaskoon suhteen ja uskottavuusvälit laajenivat merkittävästi kohti pienintä kokoluokkaa. Tähän vaikutti käytetyn havaintomatriisin rakenne, jossa pienten kokoluokkien havainnointitodennäköisyys on selkeästi matalampi kuin isommissa kokoluokissa. Tällöin SMPS-mittausten sensitiivisyys pienten kokoluokkien hiukkasmäärille on heikko, mikä aiheuttaa epävarmuutta estimaatteihin.

Simulaatioiden perusteella kasvunopeuden estimaatit vaikuttavat olevan varsin tarkkoja tarkastellessa hiukkaskokoluokkia, jotka ovat kokojakauman huipun kohdalla. Näillä alueilla estimaattien odotusarvot olivat hyvin lähellä todellista kasvunopeutta ja uskottavuusvälit olivat kapeammat kuin muissa kokoluokissa. Kokojakauman huipun ulkopuolella kasvunopeusestimaattien odotusarvo oli pääosin priorimallin odotusarvon paikoilla. Seinämähäviön nopeuden estimoinnin onnistumisen havaittiin puolestaan olevan hyvin riippuvainen hyvästä priorimallin muodostamisesta. Hiukkaskoon suhteen vakioarvoisella priorimallilla seinämähäviön nopeuden estimaatti vaihteli hyvin paljon mittauksen aikana ja uskottavuusvälit olivat ajoittain harhaanjohtavan pienet, mistä syystä todellinen seinämähäviö jäi useassa kohdin niiden ulkopuolelle. Hiukkaskoosta riippuvalla seinämähäviöpriorilla sen sijaan estimaattien odotusarvo pysyi hyvin lähellä todellista seinämähäviötä ja uskottavuusvälit olivat kapeat koko mittauksen läpi.

Uusien hiukkasten muodostumisnopeuden estimointi onnistuu simulaatioiden perusteella kohtuullisella tarkkuudella. Muodostumisnopeuden estimaattien aikakäyttäytyminen oli simulaatioissa samantapainen kuin todellisella muodostumisnopeudella, mutta estimaatit aliarvioivat hieman muodostumisnopeuden suuruutta. Lisäksi suodimestimaateissa uskottavuusvälit olivat hyvin leveät, kun silotimestimaateissa puolestaan ne olivat välillä liian kapeita. Haasteita muodostumisnopeuden estimointiin aiheuttaa pienimmän kokoluokan prosessien – kondensaatiopoistuman, deposition ja muodostumisnopeuden – hyvin vahva riippuvuus toisistaan. Lisäksi muodostumisnopeuden estimoinnin haasteellisuuteen vaikuttaa pienten kokoluokkien hiukkasten huono havainnointi, sekä toimivan positiivisuusrajoitteen puuttuminen.

Yleisesti simulaatioiden estimaateista havaittiin, että silotimestimaateissa on vähemmän värähtelyä kuin suodimestimaateissa. Lisäksi on oleellista huomioida, että mitausjakson alkupuolella jopa ensimmäisen 4 tunnin aikana estimaatit voivat poiketa todellisista arvoista suotimen ja silottimen lähestyessä todellista kokojakaumaa. Seinämähäviön priorimallin tarkkuudella oli pieni vaikutus kokojakauman ja muiden prosessiparametrien estimointiin, mutta merkittävä vaikutus seinämähäviönopeuden estimoinnin tarkkuuteen.

SMPS-laitteella tehtyihin kammiokoemittauksiin sovellettaessa laajennettu Kalman-suodin ja -silotin vaikuttavat onnistuvan estimoinnissa hyvin. Saadut estimaatit ovat muodoltaan hyvin samanlaisia kuin simuloitujen mittausten tapauksessa ja prosessiparametrien estimaatit vaikuttavat järkeviltä hiukkaskokojakauman aikaevoluutioon suhteutettuna. Estimaateissa havaittiin muutamissa kohdin erikoista käyttäytymistä hiukkaskokojakauman ja muodostumisnopeuden negatiivisten arvojen suhteen, mutta nämä ilmiöt vaikuttivat varsin pienillä alueilla eikä niillä näyttänyt olevan vaikutusta muun estimoinnin onnistumiseen.

Jatkossa estimaatteja voisi pyrkiä parantamaan muodostamalla toimivan positiivisuusrajoitteen myös muodostumisnopeudelle, jolloin sen estimointi voisi olla tarkempaa. Lisäksi sovellettaessa estimointia SMPS-laitteella tehtyjen kammiokoemittauksen tapauksessa, voisi estimaattien uskottavuus parantua, jos käytössä olisi kyseisen laitteen todellinen havaintomatriisi.

Kaiken kaikkiaan tulosten perusteella laajennettu Kalman-suodin ja -silotin vaikuttavat lupaavilta tavoilta estimoida sekä hiukkaskokojakaumien aikaevoluutiota että prosessinopeuksien arvoja. Tilaestimointi voisi olla tehokas työkalu, jolla parantaa tarkkuutta estimointia aerosolien vaikutusta ilmastomallien osalta ja auttaa mallien virherajojen arvioimisessa.

Viitteet

- [1] Seinfeld J, Pandis S. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley. Interscience New York; 2016.
- [2] Myhre G, Shindell D, Breon F, Collins W, Fuglestvedt J, Huang J, et al. Anthropogenic and natural climate forcing. *Climate Change*. 2013.
- [3] Kulkarni P, Baron PA, Willeke K. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. John Wiley & Sons; 2011.
- [4] Voutilainen A. *Statistical inversion methods for the reconstruction of aerosol size distributions*. Finnish Association for Aerosol Research; 2001.
- [5] Alofs DJ, Balakumar P. Inversion to obtain aerosol size distributions from measurements with a differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*. 1982;13(6):513–527.
- [6] Hagen DE, Alofs DJ. Linear inversion method to obtain aerosol size distributions from measurements with a differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology*. 1983;2(4):465–475.
- [7] Collins DR, Flagan RC, Seinfeld JH. Improved inversion of scanning DMA data. *Aerosol Science & Technology*. 2002;36(1):1–9.
- [8] Talukdar SS, Swihart MT. An improved data inversion program for obtaining aerosol size distributions from scanning differential mobility analyzer data. *Aerosol Science and Technology*. 2003;37(2):145–161.
- [9] Kaipio JP, Somersalo E. *Statistical and Computational Inverse Problems*. 1. Springer New York; 2005.
- [10] Voutilainen A, Kolehmainen V, Kaipio J. Statistical inversion of aerosol size measurement data. *Inverse Problems in Engineering*. 2001;9(1):67–94.
- [11] Voutilainen A, Kaipio J. Estimation of time-varying aerosol size distributions—exploitation of modal aerosol dynamical models. *Journal of aerosol science*. 2002;33(8):1181–1200.
- [12] Viskari T, Asmi E, Kolmonen P, Vuollekoski H, Petäjä T, Järvinen H. Estimation of aerosol particle number distributions with Kalman Filtering—Part 1: Theory, general aspects and statistical validity. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2012;12(24):11767–11779.
- [13] Dubey P, Dhaniyala S. Improved inversion of scanning electrical mobility spectrometer data using a new multiscale expectation maximization algorithm. *Aerosol Science and Technology*. 2013;47(1):69–80.
- [14] Lehtinen KE, Rannik Ü, Petäjä T, Kulmala M, Hari P. Nucleation rate and vapor concentration estimations using a least squares aerosol dynamics method. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2004;109(D21).
- [15] Kuang C, Chen M, Zhao J, Smith J, McMurry P, Wang J. Size and time-resolved growth rate measurements of 1 to 5 nm freshly formed atmospheric nuclei. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2012;12(7):3573–3589.

- [16] Pichelstorfer L, Stolzenburg D, Ortega J, Karl T, Kokkola H, Laakso A, et al. Resolving nanoparticle growth mechanisms from size- and time-dependent growth rate analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2018;18(2):1307–1323.
- [17] McGuffin DL, Huang Y, Flagan RC, Petäjä T, Ydstie BE, Adams PJ. Novel estimation of aerosol processes with particle size distribution measurements: a case study with the TOMAS algorithm v1. 0.0. *Geoscientific Model Development*. 2021;14(3):1821–1839.
- [18] Henze D, Seinfeld J, Liao W, Sandu A, Carmichael G. Inverse modeling of aerosol dynamics: Condensational growth. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2004;109(D14).
- [19] Ozon M, Seppänen A, Kaipio JP, Lehtinen KE. Retrieval of process rate parameters in the general dynamic equation for aerosols using Bayesian state estimation: BAYROSOL1. 0. *Geoscientific Model Development*. 2021;14(6):3715–3739.
- [20] Ozon M, Stolzenburg D, Dada L, Seppänen A, Lehtinen KE. Aerosol formation and growth rates from chamber experiments using Kalman smoothing. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2021;21(16):12595–12611.
- [21] Kupiainen-Määttä O. A Monte Carlo approach for determining cluster evaporation rates from concentration measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2016;16(22):14585–14598.
- [22] Shcherbacheva A, Balehowsky T, Kubečka J, Olenius T, Helin T, Haario H, et al. Identification of molecular cluster evaporation rates, cluster formation enthalpies and entropies by Monte Carlo method. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2020;20(24):15867–15906.
- [23] Bortz DM, Byrne EC, Mirzaev I. Inverse problems for a class of conditional probability measure-dependent evolution equations. *arXiv preprint arXiv:151001355*. 2015.
- [24] TSI Incorporated. *Electrostatic Classifier Model 3082 and Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™) Spectrometer Model 3938 Operation and Service Manual (P/N 6006760)*; 2016.
- [25] Särkkä S. *Bayesian filtering and smoothing*. 3. Cambridge university press; 2013.
- [26] Kerminen VM, Kulmala M. Analytical formulae connecting the “real” and the “apparent” nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events. *Journal of Aerosol Science*. 2002;33(4):609–622.
- [27] Lehtinen KE, Dal Maso M, Kulmala M, Kerminen VM. Estimating nucleation rates from apparent particle formation rates and vice versa: Revised formulation of the Kerminen–Kulmala equation. *Journal of Aerosol Science*. 2007;38(9):988–994.
- [28] Wiedensohler A. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of aerosol science*. 1988;19(3):387–389.

- [29] Hämäläinen V. Mittalaitteisiin liittyvien epävarmuuksien ja mallinnusvirheiden huomiointi aerosolihiukkasten kokojakaumien estimoinnissa [Pro Gradu]. Sovelletun fysiikan laitos, Itä-Suomen yliopisto; 2020.
- [30] Collins DR, Cocker DR, Flagan RC, Seinfeld JH. The scanning DMA transfer function. *Aerosol Science and Technology*. 2004;38(8):833–850.
- [31] Mamakos A, Ntziachristos L, Samaras Z. Differential mobility analyser transfer functions in scanning mode. *Journal of aerosol science*. 2008;39(3):227–243.
- [32] Chapra SC, Canale RP. *Numerical methods for engineers*. vol. 1221. Mcgraw-hill New York; 2011.
- [33] Kalman RE. A new approach to linear filtering and prediction problems. 1960.
- [34] Gelb A, et al. *Applied optimal estimation*. MIT press; 1974.
- [35] Kitagawa G. Non-gaussian state—space modeling of nonstationary time series. *Journal of the American statistical association*. 1987;82(400):1032–1041.
- [36] Box GE, Jenkins GM, Reinsel GC, Ljung GM. *Time series analysis: forecasting and control*. John Wiley & Sons; 2015.
- [37] Vänskä E. Proper orthogonal decomposition based model reduction in Bayesian estimation of gas emissions [Pro Gradu]. Department of Applied Physics, University of Eastern Finland; 2022.
- [38] Lehtipalo K, Leppä J, Kontkanen J, Kangasluoma J, Franchin A, Wimmer D, et al. Methods for determining particle size distribution and growth rates between 1 and 3 nm using the Particle Size Magnifier. *Boreal Environment Research*. 2014.
- [39] He XC, Iyer S, Sipilä M, Ylisirniö A, Peltola M, Kontkanen J, et al. Determination of the collision rate coefficient between charged iodine acid clusters and iodine acid using the appearance time method. *Aerosol Science and Technology*. 2021;55(2):231–242.
- [40] Cai R, Li C, He XC, Deng C, Lu Y, Yin R, et al. Impacts of coagulation on the appearance time method for new particle growth rate evaluation and their corrections. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2021;21(3):2287–2304.
- [41] Liikanen A. Aerosolikammion toteutus ja käyttöönotto [Pro Gradu]. Sovelletun fysiikan laitos, Itä-Suomen yliopisto; 2017.