

# DC 5.1 Metodický manuál pro odběr a analýzu suspendovaných částic pomocí CCSEM/EDX

Kvalita ovzduší je důležitým faktorem ovlivňujícím lidské zdraví. Monitoring a z něj vyplývající případná regulace významných zdrojů znečišťování ovzduší je tak prevencí i bezpečnostním opatřením pro ochranu obyvatelstva a zajištění jejího zdraví. Cílem této práce je právě rozvoj možností analýzy kvality ovzduší CCSEM/EDX metodou, která by mohla přinést hodnotné informace o charakteru jednotlivých částic z rozmanitých zdrojů znečišťování ovzduší a v budoucnu by tak mohla být jedním z vhodných nástrojů k identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší a dalším rozborům v této oblasti.

Metodika popsaná v této zprávě může sloužit jako návod a inspirace pro budoucí práce využívající CCSEM/EDX metodu k analýze vzorků částic z ovzduší a kromě obecných a teoretických poznatků obsahuje i shrnutí praktických zkušeností získaných analýzou stovek vzorků.

Projekt: SS02030031-V87: Integrovaný systém výzkumu, hodnocení a kontroly kvality ovzduší

Autoři: Mgr. Alžběta Oujezdská, Ing. Martina Brenčíč, Mgr. Jáchym Brzezina, Ph.D.

Datum: 13. 12. 2024

Hlavním uživatelem výstupů tohoto projektu je  
Ministerstvo životního prostředí

Ministerstvo životního prostředí

## Obsah

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Úvod.....</b>                                                                             | <b>2</b>  |
| 1.1. Metoda CCSEM/EDX.....                                                                      | 2         |
| 1.2. Analýza suspendovaných částic z ovzduší pomocí CCSEM/EDX.....                              | 2         |
| 1.3. Přechod z imisí na emise.....                                                              | 3         |
| <b>2. Použitý materiál a vybavení laboratoře .....</b>                                          | <b>4</b>  |
| 2.1. Přístrojové vybavení .....                                                                 | 4         |
| 2.2. Použité nástroje, spotřební materiál a chemikálie .....                                    | 4         |
| <b>3. Praktická část.....</b>                                                                   | <b>5</b>  |
| 3.1. Přehled lokalit a zdrojů.....                                                              | 5         |
| 3.2. Získávání vzorků.....                                                                      | 5         |
| 3.2.1. Délka vzorkování .....                                                                   | 5         |
| 3.2.2. Způsob vzorkování .....                                                                  | 6         |
| 3.3. Práce v laboratoři.....                                                                    | 7         |
| 3.3.1. Rutinní zpracování vzorků .....                                                          | 7         |
| 3.3.2. Pozorování vzorků a jejich analýza pomocí CCSEM/EDX .....                                | 7         |
| 3.3.3. Nastavení parametrů pro tvorbu snímků .....                                              | 9         |
| 3.3.4. Nastavení parametrů pro analýzu chemického složení částic a kalibrace jasu a kontrastu10 |           |
| 3.3.5. Nedostatky a možné komplikace .....                                                      | 13        |
| 3.3.5.1. Kontaminace .....                                                                      | 13        |
| 3.3.5.2. Identifikace uhlíkatých částic.....                                                    | 17        |
| 3.3.5.3. Faktory ovlivňující kvalitu výsledků automatické analýzy.....                          | 17        |
| 3.4. Experimentální rozvoj pracoviště .....                                                     | 20        |
| 3.4.1. Přenos částic z filtru sklovláknitého na polykarbonátový.....                            | 20        |
| 3.4.2. Srovnání a vyhodnocení použitých metod .....                                             | 25        |
| 3.4.3. Přenos částic ze sypkého vzorku na polykarbonátový filtr.....                            | 29        |
| 3.4.4. Testování různých typů povrchů/substrátů a jejich využitelnost v CCSEM/EDX 30            |           |
| 3.4.5. Problematika identifikace uhlíkatých částic .....                                        | 36        |
| 3.4.6. Nastavení parametrů softwaru MiraTC .....                                                | 39        |
| 3.4.7. Testování alternativ nastavení softwaru AZtec.....                                       | 40        |
| 3.4.8. Problematika zkrácení výsledků.....                                                      | 42        |
| <b>4. Vyhodnocení výsledků .....</b>                                                            | <b>43</b> |
| 4.1. Databáze emisí.....                                                                        | 43        |
| <b>5. Diskuze .....</b>                                                                         | <b>45</b> |
| 5.1. Přínos .....                                                                               | 45        |
| 5.2. Možnosti dalšího rozvoje .....                                                             | 45        |
| 5.2.1. Implementace do provozního měření.....                                                   | 45        |
| 5.2.2. Využití umělé inteligence (AI) k identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší.....           | 45        |
| <b>6. Závěr .....</b>                                                                           | <b>46</b> |
| <b>7. Poděkování.....</b>                                                                       | <b>47</b> |
| <b>8. Literatura.....</b>                                                                       | <b>48</b> |
| <b>9. Příloha .....</b>                                                                         | <b>49</b> |

## 1. Úvod

Předkládaný metodický manuál částečně vychází z metodiky vzniklé v rámci předchozího projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem). Tato metodika popisovala práci s elektronovým mikroskopem a zabývala se analýzou imisních vzorků v laboratoři elektronové mikroskopie brněnské pobočky Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ). Předkládaný metodický manuál však oproti předchozí metodice zahrnuje mnoho změn a rozšíření, například nový přístup k získávání vzorků a práci s nimi, výsledky testování mnoha různých variant analýzy částic pocházejících z ovzduší či návrhy řešení problémů či nedostatků zjištěných při tvorbě metodiky minulé. Předkládaná metodika tak obsahuje mnohé nové a cenné poznatky, které jsou hodnotným přínosem pro další práce, které využívají CCSEM/EDX metodu pro analýzu částic z ovzduší a představuje aktualizaci a rozšíření metodiky předchozí.

### 1.1. Metoda CCSEM/EDX

CCSEM/EDX (Computer-controlled Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) je zkratka pro počítačem řízenou skenovací elektronovou mikroskopii s energiově disperzní rentgenovou spektroskopií. CCSEM-EDX využívá počítač k automatizaci procesu analýzy částic, což umožňuje rychlejší a přesnější analýzu v případě velkého počtu částic. Skenovací elektronová mikroskopie funguje na principu interakce primárních elektronů s atomy vzorku, důsledkem čehož se uvolňují a následně detekují sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, rentgenové záření a jiné. Pro analýzu částic skenovacím elektronovým mikroskopem byly v rámci této metodiky použity konkrétně tyto detektory:

- Detektor sekundárních elektronů (SE detektor), který umožňuje získat informaci o topografii vzorku.
- Detektor zpětně odražených elektronů (BSE detektor), který poskytuje primárně informaci o materiálovém kontrastu.
- EDX detektor (detektor charakteristického rentgenového záření), který poskytuje informaci o prvkovém složení vzorku.

Pro účely analýzy částic z ovzduší je tato metoda jedinečná zejména tím, že umožňuje zkoumat vzorek až na úroveň jednotlivých částic. U každé částice je možné zjistit jak její morfologii (velikost, tvar, povrch), tak prvkové složení. Využití kombinace těchto vlastností je přínosné například pro identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší. Oproti konvenčním měřením absolutních koncentrací je například možné zkoumat kombinace prvků v rámci jednotlivých částic. Tyto výstupy jsou však i hodnotnou informací pro případné další studium částic, například studium mechanismu jejich vzniku a možnosti šíření do okolního prostředí.

### 1.2. Analýza suspendovaných částic z ovzduší pomocí CCSEM/EDX

Vzhledem ke stále se zvyšujícímu zájmu a významu problematiky kvality ovzduší se na toto téma celosvětově zaměřuje čím dál více výzkumných skupin. Nicméně analýza suspendovaných částic pomocí CCSEM/EDX se zároveň potýká s mnoha výzvami, ať už se jedná o metody vzorkování, použití

vhodných filtrů pro analýzu či optimalizaci metodických nástrojů elementární analýzy pro získání přesnějších výsledků.

Existuje celá řada studií, které se zaměřují na konkrétní emisní zdroje, jako např. Jasinski a kol. (2021). V popředí jejich zájmu byly emise pevných částic z dieselového a benzínového motoru, kde bylo zjištěno, že se tyto částice liší jak svými rozměry, tak i chemickým složením.

Dalším příkladem může být studie Křůmala a kol. (2023). Ti porovnávali emise u novějších typů kotlů na pevná paliva (automatický, zplyňovací) se staršími typy kotlů (prohořivací, odhořivací). Bylo zjištěno, že množství znečišťujících látek emitovaných z kotlů je úzce spjaté s kvalitou spalovacího procesu, dále záleží na typu kotle a také druhu a kvalitě použitého paliva. Nejlepšího spalovacího procesu (nejnižší koncentrace produktů nedokonalého spalování – CO, pevné částice, organické plynné látky) bylo dosaženo u kotle automatického, naopak nejhorších výsledků dosáhly kotel nejstarších typů.

Výstupem zkoumání Shao a kol. (2022) byl přehled měření a analýz atmosférických částic a zkoumání přímých i nepřímých účinků na klima a lidské zdraví. Byla vytvořena klasifikace zkoumaných atmosférických částic a jednotlivé jejich skupiny (organické, minerální, kovové a další) byly popsány jak z hlediska morfologie, tak chemického složení. Jedním z výstupů studie byl požadavek na vytvoření mohutné emisní databáze částic.

Co se použití vhodného substrátu pro analýzu CCSEM/EDX týče, Casuccio a kol. (2002) řešili, jak zamezit snímání a analýze signálu pozadí v podobě polykarbonátového filtru, když jsou středem zájmu pouze částice na něm ulpělé. Prováděli pokusy s nánosem paladia, které pokrývalo povrch polykarbonátového filtru. Bylo zjištěno, že to přineslo přesnější výsledky, co se chemického složení týče, jelikož zde nedocházelo k zanášení chyby do výsledků skrze snímání a analýzu polykarbonátového filtru. Problémem zde ovšem zůstává mimo jiné finanční náročnost této metody.

Další variantu, tentokrát použití substrátu z boru, zkoumal kolektiv Choěl a kol. (2005). Bylo zjištěno, že tento typ substrátu minimálně přispívá rentgenovým zářením a tudíž nedochází v takové míře k interferenci s charakteristickým rentgenovým zářením pocházejícím z částic. Navíc bylo zjištěno, že poskytuje dostatečný kontrast k částicím.

### 1.3. Přechod z imisí na emise

Identifikace zdrojů znečišťování ovzduší pomocí skenovacího elektronového mikroskopu je zajímavou a poměrně málo probádanou oblastí a vyvstává tedy nutnost rozvoje této metodiky. V předchozím projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem) byly analyzovány a testovány vzorky imisí (tedy částic zachycených na filtru získaných z konkrétních lokalit a pocházejících ze spousty zdrojů, které v tu chvíli na daném místě měly vliv). Aby však bylo možné v imisních vzorcích identifikovat konkrétní zdroje znečišťování ovzduší pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, ukázalo se, že je nutné nejprve co nejlépe popsat konkrétní emisní zdroj (vytvořit určitý charakteristický fingerprint), aby bylo umožněno srovnání jednotlivých zdrojů mezi sebou a do budoucna tak byla identifikace konkrétních zdrojů znečišťování ovzduší ve vzorcích imisních. Primárním cílem této metodiky bylo tedy rozvinout známé informace o zdrojích znečišťování ovzduší pomocí metody CCSEM/EDX a vytvořit obecný přehled zdrojů, který bude možné používat při identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší v imisních vzorcích. Z tohoto důvodu bylo oproti předchozí metodice upozaděno vzorkování imisních vzorků a bylo přistoupeno k získávání a zpracovávání vzorků emisních (z konkrétního, známého zdroje).

## 2. Použitý materiál a vybavení laboratoře

Při tvorbě této metodiky a práci se vzorky emisí byly použity především následující přístroje a materiály.

### 2.1. Přístrojové vybavení

- Skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 (Tescan a.s.) včetně příslušenství mikroskopu (součástí mikroskopu je SE a BSE detektor, příslušenství mikroskopu - šroubováky k upevnění vzorků, nástavce a držáky vzorků, kalibrační vzorek pro kalibraci jasu a kontrastu a další)
- EDX detektor Ultim Max 100 (Oxford Instruments PLC)
- naprašovačka kovů Quorum Q150R ES plus (Quorum Technologies Ltd)
- UPS pro případ výpadku proudu
- Nízkoobjemový vzorkovač SAM 5 (Baghirra s.r.o.), Leckel (Envitech Bohemia s.r.o.)

### 2.2. Použité nástroje, spotřební materiál a chemikálie

- pinzeta
- malé nerezové nůžky
- skalpel lékařský
- rukavice bezpudrové (Sempercare)
- držáky preparátu PetriSlides (Merck s.r.o.)
- samolepící uhlíkové terčíky – vodivé, o průměru 12mm (Tescan Group a.s.)
- polykarbonátové filtry: Isopore™ o průměru 47 mm s velikostí pórů 0,8 µm (Merck s.r.o.)
- bezvláknové ubrousky (VWR International s.r.o.)
- isopropanol A.G. (Penta s.r.o.)
- dusík 5.0 (99,999 %) v tlakové láhvi o objemu 50 l (Messer Technogas s.r.o.)
- syntetický vzduch bez uhlovodíků v tlakové láhvi o objemu 50 l (Messer Technogas s.r.o.)
- argon 5.0 (99,999 %) v tlakové láhvi o objemu 50 l (Messer Technogas s.r.o.)

## 3. Praktická část

Následující kapitola bude věnována problematice získávání vzorků, jejich zpracování, dále pak nastavením jednotlivých parametrů pro analýzu, pozornost bude věnována i problematice identifikace uhlíkatých částic a kontaminacím.

### 3.1. Přehled lokalit a zdrojů

Z důvodu přechodu vzorkování a analýz z imisních vzorků na emisní nejsou lokality odběru pro tuto metodiku podstatnou informací. Pro účely této metodiky je podstatnější popis konkrétního zdroje znečišťování ovzduší než jeho přesná lokalizace. V rámci některých provozoven dokonce přesná specifikace místa odběru a tím i možné spojení s konkrétním provozem nebylo analyzovaným subjektem povoleno. U některých malých zdrojů (například typu cigareta) je označení lokality zcela nepodstatné z důvodu hojného rozšíření zdroje a jeho téměř shodných vlastností bez ohledu na okolní prostředí. Přesto každý vzorek dostal přidělenou lokalitu minimálně s obecnou lokalizací České republiky (ČR). Tabulka A.1 v příloze této zprávy **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** shrnuje podstatné informace týkající se získaných vzorků vč. jejich názvu, způsobu získání či kategorii zdroje.

### 3.2. Získávání vzorků

#### 3.2.1. Délka vzorkování

U imisních vzorků, které byly analyzovány v předcházejícím projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem), bylo roční období, respektive sezóna, kdy byl vzorek získán, velmi zásadní pro následnou interpretaci výsledků. Např. v topné sezóně bývají hlavními zdroji znečišťování ovzduší domácnosti, kdežto například v letních měsících může hrát významnější roli resuspenze a eroze půdy. Naopak, u získaných emisních vzorků období, kdy byl vzorek získán, nehraje roli. Jelikož vzorky byly získány přímo u zdroje, nedocházelo k ovlivňování částicemi z okolního prostředí, a tudíž lze očekávat, že složení částic u emisních zdrojů se v průběhu roku nebude významně lišit.

Metoda CCSEM/EDX neumožňuje ze svého principu přesné určení množství částic či objemu konkrétních látek (koncentrace) přítomných ve vzorku a z tohoto důvodu délka vzorkování nemusí být pro srovnatelnost vzorků jednotná. Důležitější je zachycení ideálního množství částic ve vzorku tak, aby mohla proběhnout jejich analýza bez komplikací. Částic by mělo ve vzorku být dostatek pro zajištění významnosti následné statistické analýzy vzorku, ale zároveň ne taková koncentrace, aby docházelo ke shlukování částic do větších celků, které následná automatická analýza obrazu nedokáže identifikovat a hodnotit jednotlivě. Délku vzorkování je proto vždy vhodné nastavit spíše na základě charakteru samotného zdroje, např. emisní zdroje bohaté na částice (např. emise z kotlů na pevná paliva) je vhodné vzorkovat kratší dobu než vzorky, ve kterých je očekáváno pouze menší množství částic (např. některé vzorky emisí z průmyslu, které podléhají mnoha emisním regulacím). V případě příliš nízké či naopak vysoké koncentrace částic ve vzorku je vhodné proces vzorkování zopakovat s již upravenou délkou vzorkování na základě předchozí zkušenosti.

### 3.2.2. Způsob vzorkování

Na rozdíl od imisních vzorků bylo získávání vzorků pro tuto metodiku, která se zabývala především vzorky emisními, o něco složitější a vzorky byly získávány různými způsoby či metodami. Způsoby vzorkování jsou popsány ve sloupci „získání vzorku pro analýzu“ v Tabulce A1. Tyto způsoby lze rozdělit do tří skupin – vzorky získané vzorkovači, vzorky získané bez využití vzorkovačů a vzorky získané od jiných organizací. Tyto skupiny jsou níže podrobněji popsány:

1. Vzorkování pomocí automatických vzorkovačů vlastněných Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ) – pro tento postup byly využity metody a prostředky běžně používané v rámci Českého hydrometeorologického ústavu. Získávání vzorků pro elektronový mikroskop probíhalo nejčastěji za pomoci vzorkovače SAM 5 od společnosti Baghirra s.r.o. (nesequenční, nízkoobjemový vzorkovač, pořízený speciálně pro vzorkování na polykarbonátové filtry vhodné k použití pro elektronový mikroskop). Bylo však možné použít i vzorkovač Leckel (Envitech Bohemia s.r.o.), který je na ČHMÚ nejčastěji používaným vzorkovačem při výjezdních měřeních imisí, přičemž se používají i jiné typy filtrů, než polykarbonátový. Aby bylo možné vzorkovat na polykarbonátový filtr, který je při následné SEM analýze využíván nejčastěji, bylo nutné zajistit vhodný průtok vzorkovače. Používaný průtok byl nastaven na 3 l.min<sup>-1</sup> u vzorkovače SAM 5 a 16 l.min<sup>-1</sup> v případě použití vzorkovače Leckel. Vyšší průtoky mohou způsobit ucpání vzorkovače a tím znehodnocení vzorku. Délka vzorkování byla obecně stanovena na 24 hodin, tento parametr však bylo nutné v případě vzorkování zdrojů s vysokými emisemi regulovat tak, aby ve vzorku nebylo příliš mnoho částic, které by vytvářely shluky. Shluky jsou nežádoucí především pro následnou analýzu v laboratoři, kdy takovéto částice není možné od sebe oddělit a v programu jsou vyhodnoceny jako jedna částice, což zkresluje jak morfologické parametry částic, tak jejich prvkové složení (viz kapitola 3.3.5. Nedostatky a možné komplikace). Vzorkovače byly umístěny na zvolenou lokalitu a vzorkování probíhalo za předem nastavených parametrů. Po ukončení vzorkování byl vzorek vyjmut a transportován do laboratoře elektronové mikroskopie, kde probíhala jeho další analýza. Uvedené vzorkovače však nebyly využívány příliš často, a to zejména protože tento postup bývá běžně používán při získávání vzorků imisí a vliv okolního prostředí na výsledky vzorkování nelze zcela vyloučit.
2. Vzorkování emisí bez využití vzorkovačů – mnoho zdrojů znečišťování ovzduší nebylo možné zachytit běžnými vzorkovači, a tak bylo nutné přistoupit k jiným metodám získávání vzorků. Bylo testováno a použito několik variant:
  - Přenos částic ze sypkého vzorku: stavba, resuspenze, pole.
  - Foukání dýmu na polykarbonátový filtr: cigareta.
  - Samovolná sedimentace na polyimidovou pásku: emise z výfuku.
  - Sedimentace částic v prašném prostředí: dřevní prach.
  - Kontrolní odebrání známých částic pinzetou, otěrem nebo naprášením: sůl, skelná vata, vlákna oděvu, kožní buňky → metoda sloužící k získání srovnávacího vzorku.

3. Vzorky darované od jiných organizací – další variantou bylo získávání vzorků od jiných organizací. Výhodou tohoto postupu oproti jiným byla možnost získat netypické vzorky, jejichž vzorkování by bylo poměrně obtížné. Tímto způsobem byly získány například vzorky emisí z kotlů na pevná paliva, jejichž vzorkování předcházela dlouhá rozvoj metodiky ve výzkumném energetickém centru Vysoké školy báňské v Ostravě (VŠB). Nevýhodou této varianty bylo, že některé takto získané vzorky byly naneseny na sklovláknitý filtr, který není vhodný k analýze pomocí CCSEM/EDX z důvodu nerovného povrchu filtru a zastoupení mnoha chemických prvků ve skelných vláknech samotného filtru. Proto bylo nutné vyvinout metodu, za pomoci které byly částice úspěšně přeneseny ze sklovláknitého filtru na filtr polykarbonátový (viz 3.4.1. Transport částic z filtru sklovláknitého na polykarbonátový). Mezi další vzorky získané od jiných organizací patří vzorky z průmyslu dodané společností TOP-ENVI Tech na polykarbonátovém filtru (byl použit vzorkovač dané organizace) a vzorky z interiéru budov dodané Vysokým učením technickým v Brně (VUT).

### 3.3. Práce v laboratoři

#### 3.3.1. Rutinní zpracování vzorků

Vzorky byly uchovávány v čistém prostředí a veškerá manipulace s nimi probíhala pomocí očištěných pinzet a bezpudrových rukavic. K očištění pinzet a ostatních používaných nástrojů byl používán izopropylalkohol.

V případě vzorkování na jiný typ filtru než polykarbonátový nejprve proběhl přenos částic na polykarbonátový filtr. Z polykarbonátového filtru pak bylo za pomoci očištěného skalpelu či nůžek vyříznuto/vystřižnuto kolečko o průměru přibližně 12 mm, což je průměr odpovídající hliníkovému držáčku (stubu). V případě potřeby (například z důvodu malé plochy filtru, či potřeby analýzu několikrát opakovat) bylo však možné vyříznout i menší část filtru. Vystřižený filtr byl uchycen na hliníkový držáček za pomoci uhlíkového vodivého terčíku. Nejlépe se osvědčil postup, kdy byl celý filtr nejprve pomocí uhlíkového terčíku nalepen a uchycen na hliníkový stub, a až poté vystřižnuto. Při jiné manipulaci s filtrem totiž může dojít k jeho poškození, či k poškození a deformaci částic, které se na něm nacházejí.

Takto připravený vzorek byl vložen do naprašovačky kovů, kde byl pokoven nanovrstvou zlata (které se v praxi osvědčilo více než grafit, kterým lze rovněž vzorky naprašovat, ale byla pozorována snížená ostrost snímků), aby se zabezpečila elektrická vodivost vzorku a aby při kontaktu s elektrony v mikroskopu nedocházelo k jeho nabíjení. Naprašovačka byla nastavena na režim „Timed gold“, kdy k depozici vzorků nanočástičkami zlata dochází po dobu 1 minuty. Dále byl vzorek vložen do komory skenovacího elektronového mikroskopu, kde probíhala jeho následná analýza. Z důvodu úspory času i zdrojů bylo v naprosté většině případů připraveno a analyzováno 6 vzorků zároveň, tak, aby byl stolek mikroskopu zcela zaplněn.

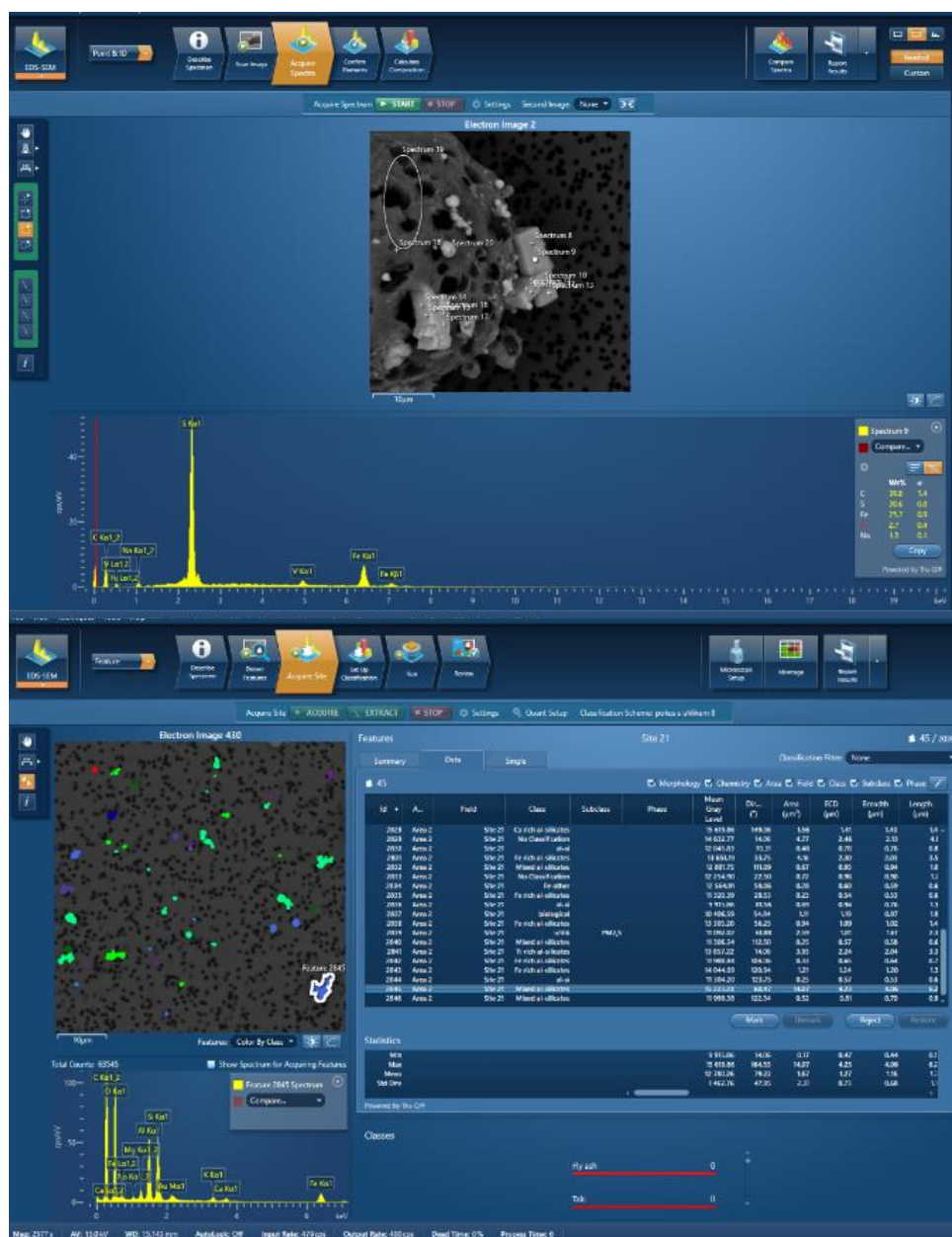
#### 3.3.2. Pozorování vzorků a jejich analýza pomocí CCSEM/EDX

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu MIRA3 a zabudovaného programu MiraTC byly jednotlivé vzorky umístěny do komory mikroskopu, kde byly připevněny ke stolku (stage). Po vytvoření vakua mohlo dojít k zapnutí elektronového svazku a vzorky byly připraveny pro pozorování. Byly

zvětšeny, zaostřeny a také byly upraveny všechny potřebné parametry potřebné pro jejich pozorování, jako je např. urychlovací napětí (HV), intenzita elektronového svazku (BI) a další (Tabulka 1).

Primárně byl celý vzorek pod mikroskopem vždy vizuálně zkontrolován a v případě evidentně špatného navzorkování, deformace filtru či částic nebo jiných nedostatků, byl vzorek z následných analýz vyřazen. Poté bylo vytvořeno několik snímků konkrétních částic zachycených na filtru. Po získání dostačujícího množství fotografií byl do komory zasunut detektor BSE a EDX a byly upraveny parametry mikroskopu tak, aby bylo možné provést chemickou analýzu prvků obsažených v částicích. Ta probíhala v programu AZtec (Oxford Instruments). Zde byly nejprve analyzovány částice, které byly fotografovány v rámci tvorby orientačních snímků pomocí SE detektoru. Tyto částice byly analyzovány tzv. bodovou analýzou (Point and ID), tak, aby u vytvořených fotografií bylo zřejmé, jaké prvky fotografovaná částice obsahuje. Bodová analýza spočívá v analýze konkrétních bodů či zvolených oblastí a na rozdíl od Feature analýzy ji nelze automatizovat pro větší oblasti (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**).

Feature analýza (dále nazývaná také jako automatická analýza), byla provedena jako další krok po proběhnutí analýzy bodové. Výhodou této analýzy je výrazná úspora času, jelikož po nastavení podmínek ji lze nechat proběhnout automaticky bez nutnosti obsluhy. V rámci automatické analýzy bylo v každém vzorku analyzováno minimálně 2000 částic, toto číslo bylo experimentálně prokázáno jako dostačující pro reprezentativní vzorek (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem). Reprezentativnost vzorku byla zajištěna také náhodným výběrem ploch, které program analyzoval. Z každé plochy bylo analyzováno maximálně 100 částic. Po dosažení této hodnoty se program přesunul na další plochu a tak pokračoval až do doby, než zanalyzoval všechny potřebné částice.



Obrázek 1: Srovnání bodové (nahore) a automatické analýzy (dole). Bodová analýza umožňuje zaměřit se na detaily v rámci jedné částice, zatímco automatická umožňuje efektivní analýzu většího množství částic.

### 3.3.3. Nastavení parametrů pro tvorbu snímků

Aby vzniklé fotografie měly dostačující kvalitu, je nutné nastavení celé škály parametrů. Pro účely tvorby fotografií částic z ovzduší zachycených na polykarbonátovém filtru lze nastavení zobecnit na několik podmínek a vypočítaných skutečností. Nicméně konkrétní kombinace parametrů závisí i na preferencích a zvyklostech uživatele mikroskopu a mohou se tak u různých vzorků mírně lišit.

Pro vyfocení kvalitního snímku je důležité nejprve se zaměřit na to, aby byl vzorek dostatečně přiblížen objektivu mikroskopu, což udává hodnota WD & Z. Ta by se tedy měla po zaostření

obrazu pohybovat kolem max. 10 mm, přičemž v případě pozorování velmi malých částic i blíže (např. 5 mm). Je však nutné před následnou chemickou analýzou nezapomenout na navrácení stolku mikroskopu do bezpečné vzdálenosti (nejlépe alespoň 10 mm), aby mohl být zasunut BSE detektor bez rizika poškození mikroskopu.

Vliv na kvalitu snímků mají také urychlovací napětí (HV) a intenzita svazku (BI). Urychlovací napětí (elektrické napětí, které urychluje elektrony, aby získaly dostatečnou energii pro interakci s povrchem vzorku, má velký vliv na rozlišení obrazu) by nemělo být příliš vysoké, aby nedocházelo k nabíjení vzorku, které by vedlo ke snížení kvality fotografie. Vhodnou hodnotu urychlovacího napětí je nutné otestovat na konkrétním vzorku, ideální je však používat HV 5kV či menší, aby byly na snímcích patrné i povrchové struktury částic. Intenzitu svazku (udává počet elektronů ve svazku) je vhodné nastavit a otestovat dle preferencí uživatele a charakteru částic. Při tvorbě této metodiky byla nejčastěji používána hodnota BI = 8 (vždy se jedná o kompromis, jelikož čím vyšší je hodnota BI, tím horšího rozlišení je dosaženo, nicméně vyšší hodnota BI je zároveň klíčová pro tvorbu dostatečně silného signálu pro EDX analýzu).

Po nastavení výše zmíněných parametrů je nutné seřadit elektronový svazek za použití manuálního centrování tubusu. Jedná se o proces používaný k přesnému zarovnání elektronového svazku s optickou osou mikroskopu. To zajistí, že elektronový svazek je správně zaostřen a nasměrován na vzorek pro optimální zobrazování a analýzu. V další fázi je pak vhodné doostřit obraz pomocí WD (working distance) a případný astigmatismus opravit pomocí stigmátorů. Astigmatismus nastává, když se elektronový svazek stane eliptickým místo kruhového, což vede k deformovaným nebo rozmazaným snímkům.

Ve chvíli, kdy je obraz ostrý, je zapotřebí upravit také kontrast a jas. Nejlepší variantou je upravit manuálně každou z hodnot zvlášť, tak, aby částice na vzniklém snímku dostatečně vynikla.

V programu MiraTC je také možné nastavit parametry obrazu jako například velikost okna (pro dostačující kvalitu je vhodné použít na akvizici okno minimálně 1024x1024 px, lépe i více), akumulaci snímků a texty v InfoBaru.

Kvalitního snímku docílíme za použití dostatečně nízké skenovací rychlosti (5-10), je však nutné vyvážit tuto rychlost s časovou náročností tvorby snímku. Při velmi nízkých rychlostech (8-10) může totiž tvorba jednoho snímku zabrat i desítky minut. Nejčastěji proto byla používána rychlost 5-6. Snímek lze vytvořit pomocí ikony „Akvizice“. Shrnutí základních parametrů znázorňuje Tabulka 1

Vytvářet kvalitní snímky je důležité jak z hlediska získávání přesných informací o částici (velikost, tvar, povrchová struktura apod.) včetně veškerých detailů.

### 3.3.4. Nastavení parametrů pro analýzu chemického složení částic a kalibrace jasu a kontrastu

Parametry a nastavení mikroskopu je nutné před analýzou chemického složení částic programem AZtec upravit. Je nutné např. zvýšit hodnotu urychlovacího napětí (HV) a hodnotu intenzity elektronového svazku (BI). Taktéž je nutné nastavit hodnotu pracovní vzdálenosti na 15 mm, a to kvůli detekci charakteristického rentgenového záření, která je za těchto podmínek nejideálnější díky poloze stolku vůči detektoru EDX. Pro srovnatelnost výsledných dat je nutné mít základní parametry jednotné a neměnné, jinak by mohlo dojít ke zkreslení výsledků.

Tabulka 1 zobrazuje přehled nastavení parametrů jak pro snímkování, tak pro automatickou analýzu.

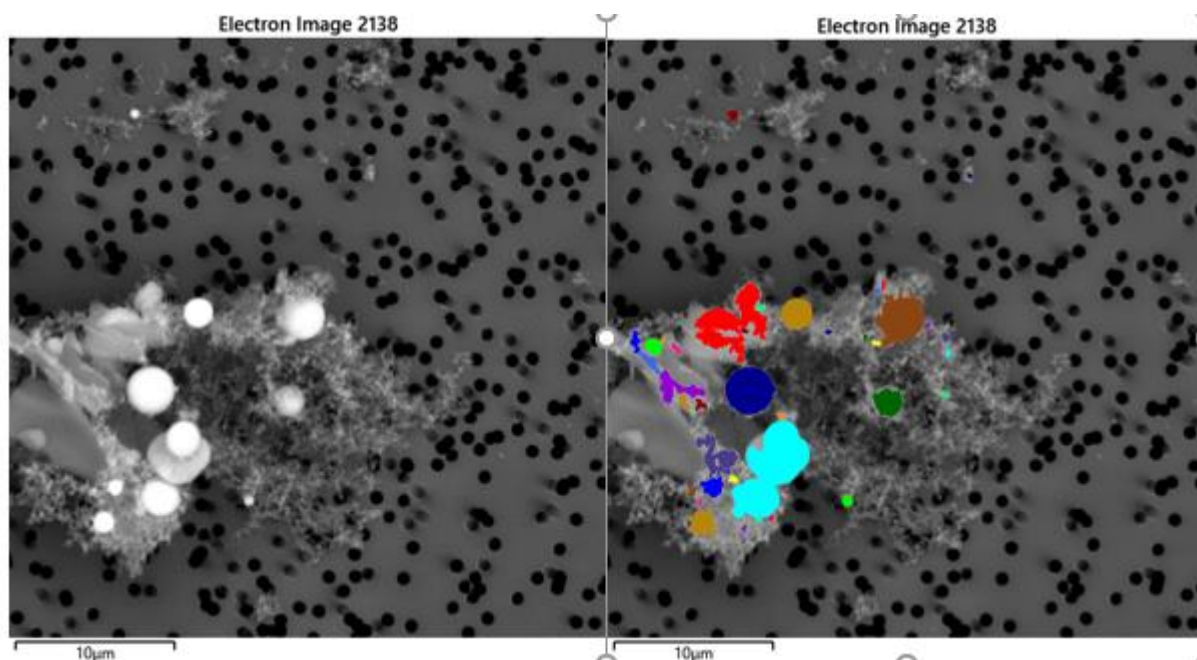
Tabulka 1: Srovnání základních parametrů u tvorby snímků/vizuální kontroly vzorku a u automatické analýzy

|                    | tvorba snímků                      | automatická analýza                | poznámka k automatické analýze                            |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| detektor           | SE                                 | BSE                                | BSE detektor zajistí vhodný materiálový kontrast          |
| HV                 | ≤ 5                                | 15                                 |                                                           |
| BI                 | 8 nebo dle preferencí uživatele    | 15                                 | zajistí vhodný dead time (který by neměl přesáhnout 50 %) |
| WD                 | ≤ 10                               | 15                                 |                                                           |
| zvětšení           | dle potřeby                        | nejčastěji 3.5 kx                  | jednotně napříč analýzami, aby bylo srovnatelné           |
| rychlost skenování | ≥ 5                                | ≤ 4                                |                                                           |
| scan mode          | resolution                         | resolution                         |                                                           |
| jas a kontrast     | dle preferencí                     | dle kalibračního vzorku            |                                                           |
| stigmátory         | nastavené tak, aby obraz byl ostrý | nastavené tak, aby obraz byl ostrý |                                                           |

Před samotným počátkem automatické analýzy je nutné zajistit jednotné podmínky. Feature analýza totiž spočívá v tom, že si program na základě jasu a kontrastu (respektive úrovně šedi) automaticky ze vzorku vybere částice, které bude analyzovat. Pro porovnatelnost vzorků a výsledných dat je proto nutné zajistit během analýzy stabilní a jednotné podmínky pro všechny vzorky. Například, aby byly zachyceny i saze a další částice, které jsou svým kontrastem podobné samotnému filtru, je nutné zkalibrovat jas a kontrast a také prahovou hodnotu šedi analyzovaných částic nastavit v programu AZtec těsně za hodnotu šedi polykarbonátového filtru. V případě, že by tyto hodnoty byly nevhodně nastaveny, dojde ke zkreslení výsledků tím, že nebudou vyhodnoceny všechny částice, které se ve vzorku nacházejí.

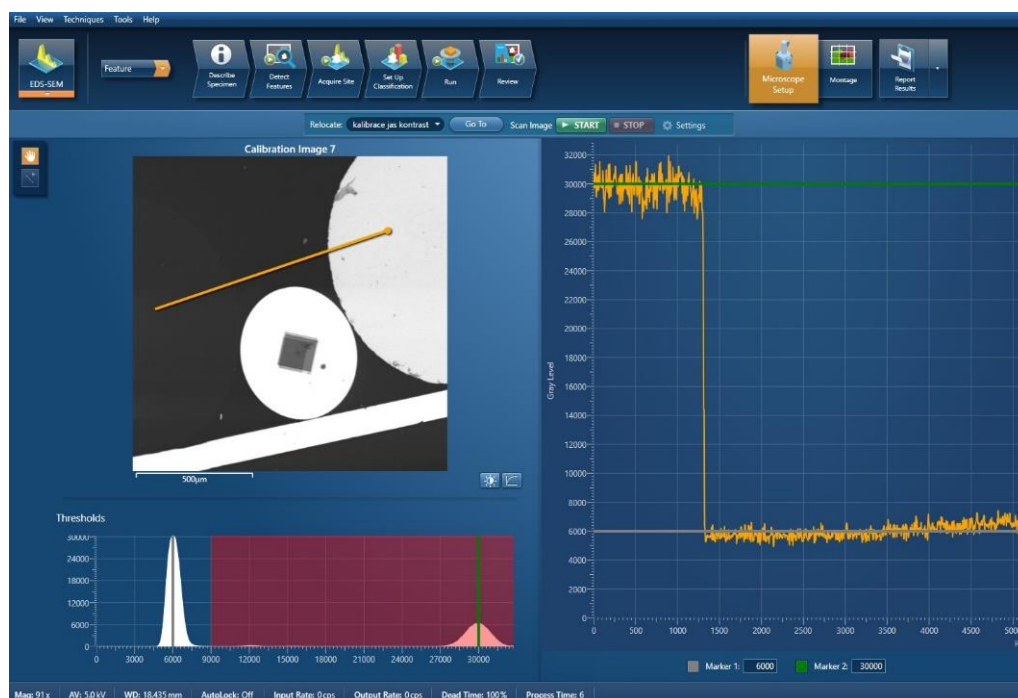
Příklad takové situace ilustruje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, na kterém je patrné, že došlo k vyhodnocení pouze výrazně světlejších částic. Vzorek, který obsahoval velké množství sazí a pocházel z prohořivacího kotle spalujícího černé uhlí, tak v získaných výsledných datech neobsahoval žádné malé uhlíkaté částice (saze) a složením i velikostí částic tedy odpovídal spíše kvalitněji spalujícím teplárnám. Interpretace tohoto výstupu by tedy byla zcela chybná.

V opačném případě může nastat také situace, kdy jsou mezi analyzované částice zařazeny i plochy polykarbonátového filtru, které jsou programem vyhodnoceny a klasifikovány jako částice obsahující pouze prvky C a O. I takový výsledek může zajistit chybné vyhodnocení vzorku, jelikož vysoké množství částic, které spadají do kategorie částic obsahujících pouze C + O naznačuje výskyt sazí ve vzorku, což ale nemusí být pravdou. Je proto nutné před analýzou zkalibrovat jas a kontrast, nastavit vhodnou prahovou hodnotu šedi (která se v níže popsanych podmínkách pohybuje mezi 8000 a 9000 pro polykarbonátový filtr) a po proběhnutí analýzy vzorek řádně vizuálně zkontrolovat a v případě nesrovnalostí analýzu zopakovat.



Obrázek 2: Vliv nezkalibrovaného jasu a kontrastu s nevhodně nastavenými prahovými hodnotami šedi. Obrázek vpravo vyobrazuje místa, která budou hodnocena a analyzována jako částice. Je patrné, že většina sazí analyzována nebude.

Kalibrace jasu a kontrastu byla prováděna za využití kalibračního vzorku. Kalibrační vzorek obsahuje několik oblastí s různým prvkovým složením, což zajistí rozmanitost jasu a kontrastu napříč tímto vzorkem. Pro kalibraci byly vybrány hodnoty šedi dvou prvků – konkrétně uhlíku a kobaltu. Tyto prvky byly zvoleny tak, aby byl zastoupen ve vzorku jak prvek s nízkým kontrastem vůči substrátu (uhlík), tak prvek s vysokým kontrastem vůči substrátu (kobalt). Srovnávací značky byly u prahových hodnot nastaveny na 6 000 pro uhlík a 30 000 pro kobalt. V průběhu kalibrace byla na kalibračním vzorku zvolena linie, která zahrnovala oba prvky a postupně byl upravován jas i kontrast v programu MiraTC tak, aby středové hodnoty píků co nejpřesněji korespondovaly se srovnávacími značkami (Obrázek 3). Tímto postupem byl u každého vzorku zajištěn shodný jas i kontrast srovnatelný s dalšími analyzovanými vzorky.



Obrázek 3: Kalibrace jasu a kontrastu. Vlevo nahoře kalibrační snímek. Oblast vlevo kalibračního snímku (calibration image) na obrázku představuje uhlík, oblast napravo kobalt.

Po skončení analýzy byla získaná data exportována do CSV souboru, se kterým bylo možné nadále pracovat. Pro účely shromažďování dat a výstupů z analýz byla vytvořena databáze emisí jako doplněk k již existující imisní databázi vzniklé v předcházejícím projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem). Data v CSV formátu byla ukládána do této databáze a spolu s nimi byly zaznamenávány i informace o procesu vzorkování a parametrech analýzy. Tyto výstupy jsou dále použity a zahrnuty do statistického vyhodnocení obsaženého ve zprávě DC 5.1 Zpráva o CCSEM/EDX analýzách (morfologie a chemického složení) individuálních suspendovaných částic vybraných emisních zdrojů.

Vzhledem k vysokému počtu snímků z elektronového mikroskopu, které jsou také velmi užitečným materiálem při identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší, se přistoupilo k jejich shromažďování, přičemž cílem do budoucna je tvorba souhrnného přehledu, tzv. katalogu zdrojů, který bude umožňovat filtrovat informace o velikostech částic, typu zdroje, použitém substrátu či velikosti měřítka atp.

### 3.3.5. Nedostatky a možné komplikace

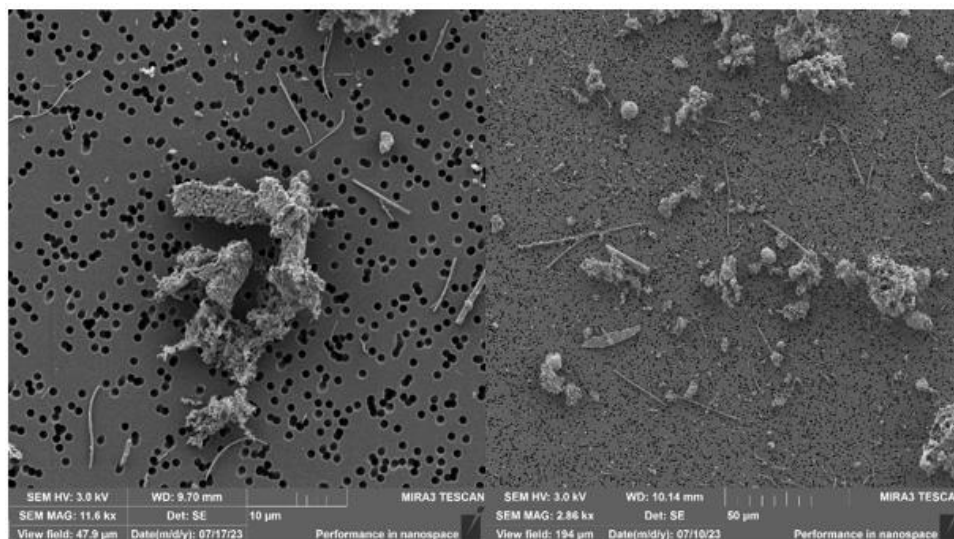
#### 3.3.5.1. Kontaminace

Kontaminacím nelze zcela zabránit, ale je dobré se jim alespoň v některých případech pokusit vyhnout. Při tvorbě této metodiky bylo odhaleno několik různých typů kontaminací

z rozmanitých zdrojů. Konkrétní případy jsou popsány níže, a to zejména proto, aby bylo možné v budoucnu podobným kontaminacím zabránit, či alespoň částice představující kontaminaci z výsledných dat vyřadit.

- Kontaminace skelnými vlákny

Tato kontaminace nastala typicky po přenesení částic ze sklovláknitého filtru na filtr polykarbonátový, kdy v naprosté většině případů došlo kromě přenesení požadovaných částic i k přenesení menšího počtu vláken či jejich úlomků. Vlákna však bylo možné ve vzorku snadno rozeznat a po proběhnutí analýzy byla z výsledných dat ručně vyřazena, aby nedocházelo k ovlivnění výsledků. Byla zjištěna také možnost nastavit v programu AZtec filtrovací kritérium, které vlákna vyřadí na základě poměru jejich šířky, délky a případně i prvkového složení, výsledek však nebyl stoprocentně spolehlivý (zejména v případě velmi malých úlomků vláken) a vizuální kontrolu a vyřazení vláken bylo stále nutno provést. Kontaminace skelnými vlákny byla zaznamenána u vzorků, u kterých nebyly očekávané jiné typy vláken, a tudíž jejich identifikace byla vcelku snadná. V případě jiného typu vzorku, kde by se vlákna vyskytovat mohla, by tato kontaminace byla větším problémem a bylo by zapotřebí důkladně rozlišit složení a vlastnosti konkrétních typů vláken tak, aby nedošlo k vyřazení vláken, která by byla plnohodnotnou původní součástí analyzovaného vzorku.

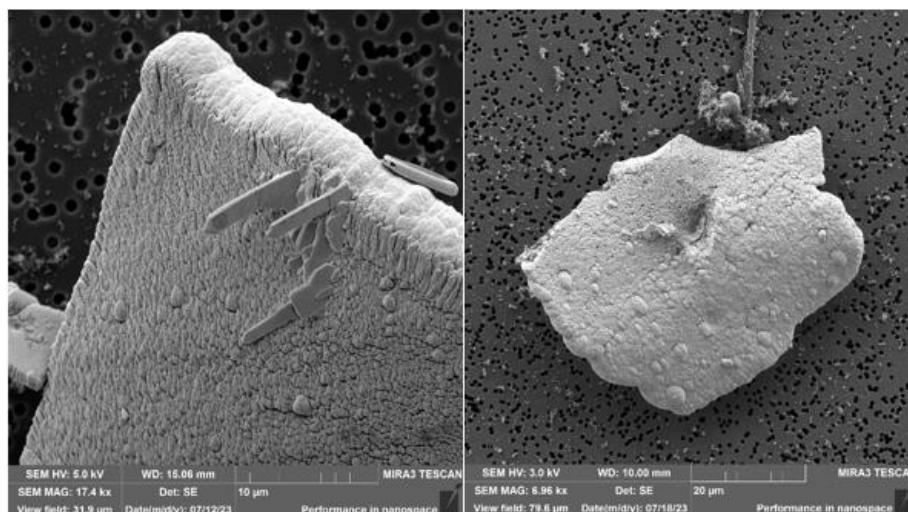


*Obrázek 4: Kontaminace skelnými vlákny. Protáhlé vláknité částice mají různé rozměry a pocházejí se sklovláknitého filtru.*

- Kontaminace částicemi zlata

V případě nalezení netypických částic v analyzovaném vzorku je vždy vhodné zamyslet se nad postupem přípravy vzorku a nad tím, zda zdrojem částice nemůže být právě kontaminace. Během analýzy kotlů na pevná paliva byly v některých vzorcích nalezeny poměrně velké částice zlata, které v tomto typu vzorků nejsou očekávané. Po přezkoumání se ukázalo,

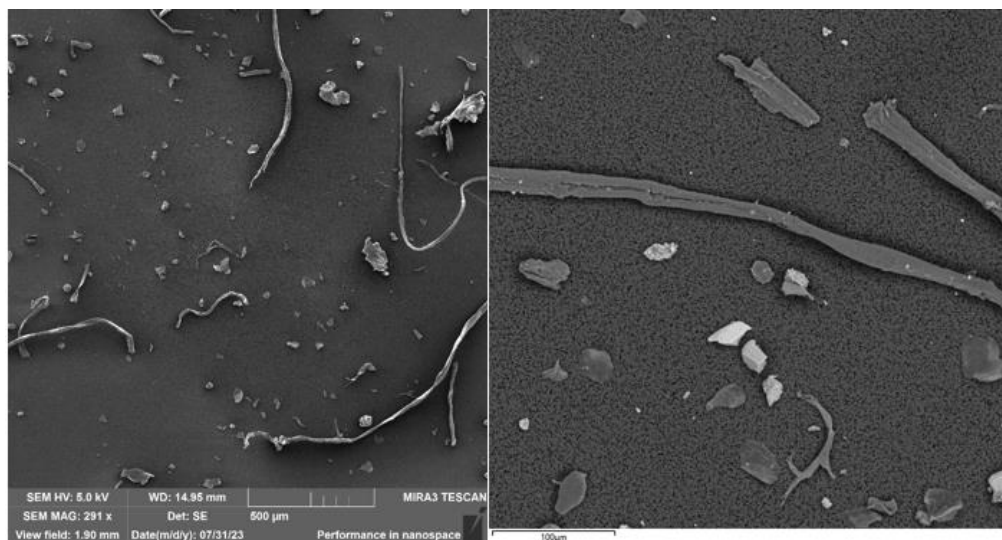
že vzorky, ve kterých byly tyto částice nalezeny, pocházely z naprašovacího cyklu. V průběhu pokovení se na vzorky pravděpodobně uvolnily větší kusy zlata, které je kontaminovaly. Tato závada byla odstraněna důkladným vyčištěním naprašovačky.



*Obrázek 5: Kontaminace zlatem z naprašovačky kovů zjištěna při analýze emisí z kotlů na tuhá paliva.*

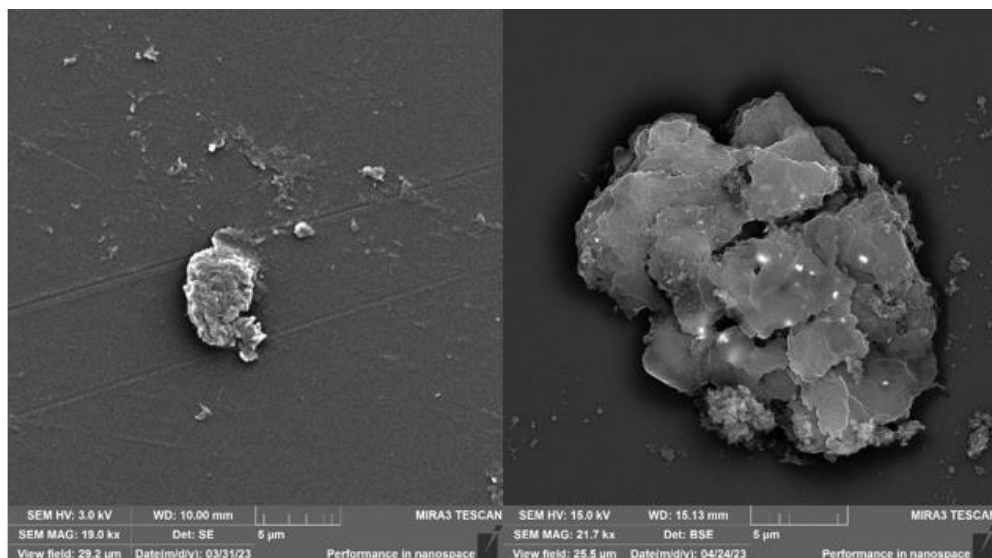
- Kontaminace vlákny z oděvu

Tato kontaminace je problematická zejména proto, že není nikdy zcela jisté, odkud vlákna pocházejí. Mohou být totiž původní součástí vzorku a do vyhodnocení by měly být zahrnuty, zároveň se však může jednat o kontaminaci z oděvu pracovníka laboratoře či technika, který prováděl odběr či jinou manipulaci s filtrem před vstupem do laboratoře. Při vyřazování těchto částic z výsledných dat je tedy nutno postupovat obezřetně a s řádným zamyšlením. Vlákna z oděvu jsou např. typickou složkou prachu z vnitřního prostředí (Obrázek 6), a proto ke kontaminacím vlákny může docházet také v prašném prostředí nebo po nedostatečném chránění vzorku před usazováním prachu. Je proto vhodné vždy zajistit rychlou manipulaci se vzorky a nikdy nenechávat nezakrytý vzorek ležet volně.



Obrázek 6: Prach z interiéru, který obsahuje vláknité částice z oděvu, ploché částice, jejichž zdrojem je suchá pokožka člověka a hliníkokřemičité částice, které pocházejí pravděpodobně z venkovního prostředí, konkrétně z půdy.

- Kontaminace pocházející z rukavic  
V rámci práce v laboratoři elektronové mikroskopie byly používány bezpudrové rukavice, které by měly zajistit bezpečnou manipulaci se vzorky a nástroji a absenci kontaminací například z pokožky pracovníků. V některých vzorcích však byly při testování otisku vzorků (metoda transportu částic na polykarbonátový filtr) nalezeny zvláštní, často ploché částice obsahující zinek a případně i vápník. Po několika experimentech na více typech rukavic a porovnání s literaturou (Pirrie et al., 2017) vyšlo najevo, že tyto částice pocházejí z bezpudrových rukavic a pravděpodobně se jedná o součásti fungicidních a dalších látek, které se do rukavic přidávají. Při běžné manipulaci se vzorkem se tyto částice neuvolňují, k uvolnění dochází pouze v případě, kdy dojde k přímému kontaktu rukavice se vzorkem, proto je vhodné tomuto kontaktu zamezit a i v rukavicích se vzorky manipulovat s maximální obezřetností.



Obrázek 7: Částice pocházející z bezpudrových rukavic.

- Kontaminace z jiných vzorků  
Během přípravy vzorku může také dojít ke kontaminaci jiným vzorkem. Tato situace může nastat z důvodu nedostatečně očištěných pracovních nástrojů, u větších částic nebo shluků, které na filtr nejsou zachyceny dostatečně, také vlivem otáčení nástavce se vzorky v naprašovače kovů nebo v mikroskopu. Detekce těchto kontaminací je často obtížná, při podezření na kontaminaci je vhodné přípravu vzorku zopakovat.

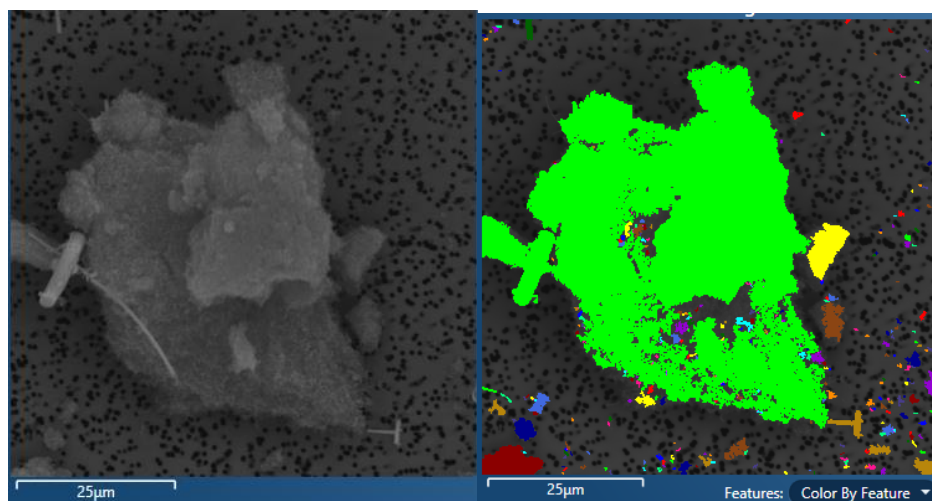
### 3.3.5.2. Identifikace uhlíkatých částic

Jedním z výstupů analýzy pomocí CCSEM/EDX je prvkové složení částic a vyjádření váhového podílu jednotlivých prvků vyjádřeného v hmotnostních procentech (wt%). Tento výstup je však poněkud zkreslený, a to zejména proto, že metoda není schopna od sebe zcela rozlišit signál pocházející z polykarbonátového filtru od signálu z analyzované částice. Důvodem je tzv. interakční objem – trojrozměrná oblast, kde primární elektrony interagují se vzorkem. Velikost této oblasti závisí na materiálovém složení a struktuře vzorku, ale také energii a úhlu dopadu primárních elektronů. Hloubka penetrace roste se zvyšujícím se urychlovacím napětím a s klesajícím atomovým číslem prvku. Toto zkreslení vede k tomu, že nelze jednoznačně definovat organické (uhlíkaté) částice, které navíc často bývají relativně nestabilní pod elektronovým svazkem a často mají malé rozměry (jednotky  $\mu\text{m}$ ). V rámci experimentálního rozvoje byl vytvořen návrh na částečné řešení této problematiky v rovině analýzy našich vzorků (viz. 3.4.4. Problematika identifikace uhlíkatých částic).

### 3.3.5.3. Faktory ovlivňující kvalitu výsledků automatické analýzy

Automatická analýza a její výsledky mohou být zkresleny z důvodu níže popsanych. V některých případech tyto vlivy nejsme schopni zcela ovlivnit, je však vhodné mít je na paměti, což může být nápomocné i při interpretaci výsledků.

- Analýza nezachytí některé prvky – i EDX detektor má svá omezení. Jedním z nich je, že není schopen zachytit z principu některé lehké prvky jako například vodík, lithium či bór. Vzhledem k tomu, že se tyto prvky v částicích z ovzduší vyskytují relativně často, je toto omezení komplikací při identifikaci některých látek. Detekční limit (nejnižší koncentrace látky, kterou lze detektorem odlišit od šumu pozadí) se pohybuje kolem 0.1 % (u částic menších než 1  $\mu\text{m}$  je detekční limit ještě nižší) a přesnost tohoto typu detektoru se pohybuje kolem 1 rel. %.
- Shluky částic  
Program Aztec analyzuje částice na základě kontrastu vůči pozadí/filtru. Pokud je však větší množství částic shluknuto, je tento aglomerát programem vyhodnocen často jako jedna částice (Obrázek 8). Tím dochází ke zkreslení jak morfologických vlastností částic (vyhodnocená částice bude větší a jiného tvaru než jak by to bylo v případě individuálních částic), tak případně i prvkového složení (výsledkem bude kombinace všech nalezených prvků, což je problémem zejména při shlucích částic pocházejících z různých zdrojů znečišťování ovzduší). Pro co nejpresnější výsledky je proto vhodné, aby bylo ve vzorku shluků co nejméně. To je možné ovlivnit například dobou vzorkování, která by proto neměla být příliš dlouhá. Jsou však situace, kdy shluky ve vzorku nemusí být nutně problémem, popřípadě kdy je nemožné se jim vyhnout. Taková situace nastává například u částic sazí, které jsou velmi malé a tvorba shluků je pro ně typická i za běžných podmínek, nikoli pouze po vzorkování.



Obrázek 8: Uprostřed filtru shluk velkého množství drobných uhlíkatých částic vyhodnocených programem AZtec jako jedna větší částice

- Velikost částic  
Provedením několika experimentů bylo prokázáno, že velikost částic je jedním z významných faktorů ovlivňující výsledek analýzy. U malých částic lze totiž předpokládat, že během jejich analýzy je zpracováván i

signál pocházející z plochy vlastního substrátu/filtru. U větších částic k tomuto jevu dochází v menší míře. Zároveň platí, že používané detektory mají své limity a své maximální rozlišení a může se tedy stát, že velmi malé částice (v řádu nm) budou již mimo jejich detekční limit. Ve výsledku analýzy částic pocházejících ze stejného zdroje s prokazatelně stejným chemickým složením, ale s rozdílnou velikostí, se dají očekávat rozdíly ve vyjádření váhových podílů jednotlivých prvků (wt%). Některé prvky dokonce nemusí být u malých částic detekovány. Tento problém se nejvíce projevuje u velmi malých částic menších než 1  $\mu\text{m}$ . Takto malé částice jsou však zároveň v analýzách velmi hodnotné, protože čím menší částice je, tím hlouběji může penetrovat do lidského těla a tím představuje vyšší potenciální riziko z pohledu zdraví.

V případě vysoké variability velikosti částic ve vzorku také může dojít k vynechání nejmenších částic, a to vlivem nízkého počtu pixelů na částici (minimální počet pixelů je nastaven na 10).

- Drift

Pomalý posun částic (tzv. drift) v průběhu času, případně akvizice snímku, je běžným problémem analýzy částic (Marturi et al., 2013). Akvizice často probíhá při velkém zvětšení, a tedy i minimální pohyb se stává patrným. Tento velmi malý posun může být způsoben např. teplotní fluktuací a rozpínáním či naopak stahováním jednotlivých komponentů mikroskopu, nahromaděním náboje v tubusu, mechanickým rušením z vnějšího prostředí (vibrace) či dalšími vlivy. Hlavní komplikací při vzniku driftu je skutečnost, že z důvodu časové prodlevy pak nastává analýza jiné oblasti, než kde se reálně částice vyskytuje. V prvotní fázi automatické analýzy totiž probíhá výběr částic na základě načteného okna a takto vybrané plochy jsou posléze analyzovány EDX detektorem již bez přihlédnutí na aktuální posun částic. U velkých částic většinou dochází k analýze částice v dostatečném rozsahu (jen malá část plochy částice může být analyzována chybně), problémem jsou však malé částice, které se z analyzované plochy mohou odsunout zcela, a výsledkem tedy může být analýza filtru, na kterém se částice nacházela. Tímto způsobem může docházet k nadbytku částic spadajících do klasifikační třídy „only C+O“ a nesprávnému vyhodnocení prvků, které se v částici vyskytovaly. V rámci programu AZtec existuje funkce, která by měla drift mitigovat, nicméně tato funkce si žádá další zkoumání ve smyslu toho, jak účinná v případě analyzovaných vzorků je.

## 3.4. Experimentální rozvoj pracoviště

V následujícím textu budou popsány metody přenosu částic na polykarbonátový filtr, dále budou popsány možnosti použití alternativ k tomuto filtru a v neposlední řadě bude uvedena problematika uhlíkatých částic a jejich analýza pomocí CCSEM/EDX.

### 3.4.1. Přenos částic z filtru sklovláknitého na polykarbonátový

Při analýzách kvality ovzduší, resp. gravimetrii, se nejčastěji používají sklovláknité filtry. Ty však bohužel nejsou pro analýzu skenovacím elektronovým mikroskopem příliš vhodné, jelikož částice se zachytávají v samotném filtru a vmezeřují mezi vlákna, kde je nemusí být možné rozpoznat a je kvůli tomu složité je analyzovat. Vlastní vzorkování na polykarbonátové filtry je ovšem finančně náročné a možnosti tohoto vzorkování jsou poněkud omezené. Vzhledem k tomu, že se naskytla příležitost získat vzorky emisí z průmyslu a z kotlů na pevná paliva, které by byly hodnotným přínosem, co se rozvoje identifikace zdrojů znečišťování ovzduší týče, bylo rozhodnuto o testování metody přenosu částic ze sklovláknitého filtru na filtr polykarbonátový.

V počátcích experimentů bylo testováno několik metod přenosu částic, přičemž každá s několika opakováními za využití různých vzorků. V této počáteční fázi byly některé metody z dalších pokusů rovnou vyřazeny, a to zejména v případě jednoznačného neúspěchu při přenosu částic. V první fázi byla hodnocena úspěšnost přenosu částic, pro srovnání byl do analýz zahrnut i původní sklovláknitý filtr, který sloužil především pro vizuální srovnání velikosti a tvarů částic. Zároveň však byla v této fázi hodnocena i míra přenosu vláken z původního sklovláknitého filtru, jelikož nadměrné množství vláken ve vzorku by analýzy znemožnilo.

V další fázi bylo zvoleno několik metod, u kterých byl zjištěn dostatečný přenos částic bez přílišné kontaminace skelnými vlákny. Tyto metody byly dále testovány a srovnávány, tentokrát však za shodných podmínek a za využití identických vzorků. Proběhlo testování na několika vzorcích z tepláren a dalších zdrojů z průmyslu, kdy došlo ke srovnání různých metod jak mezi sebou (kdy byla očekávána vysoká podobnost vzhledem ke shodnému původu vzorků), tak s původním sklovláknitým vzorkem (zde byly z hlediska EDX analýzy zjištěny rozdíly kvůli rozdílnému signálu ze sklovláknitého a polykarbonátového filtru, i přesto však bylo v některých ohledech srovnání možné).

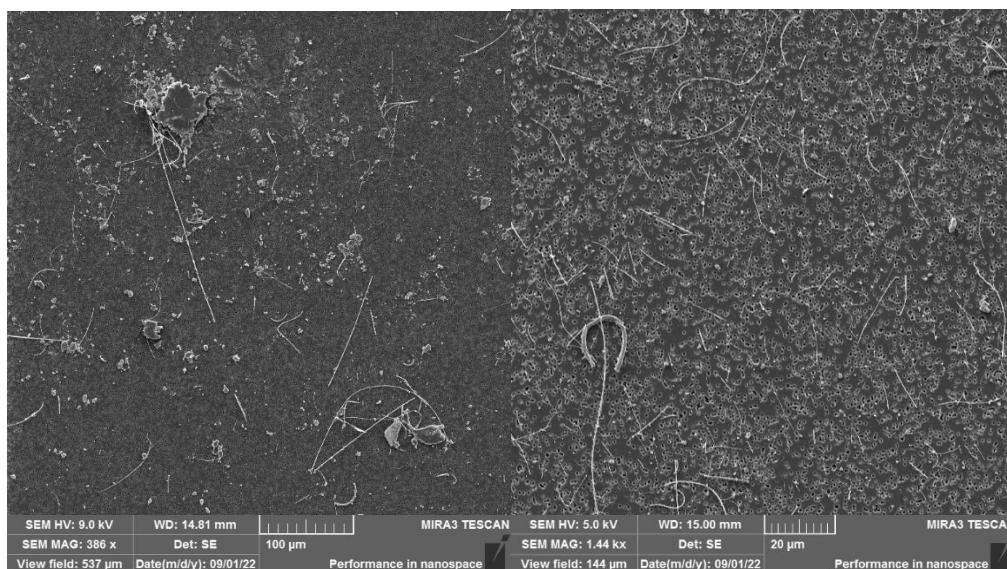
Pro účely přesného srovnání byly také pořízeny 2 vzorky ze shodného období i podmínek ze stanice Kroftova, Brno. V jednom případě byly částice ovzduší zachycené na filtru polykarbonátovém a ve druhém byly částice zachycené na filtru sklovláknitém, tak, aby bylo možné jejich srovnání – tedy srovnání vzorku částic z polykarbonátového filtru se vzorkem částic, který byl na polykarbonátový filtr přenesen ze sklovláknitého. Tento pokus proběhl za účelem vyřazení rozdílu šumu z polykarbonátového a sklovláknitého filtru. Několika rozbory a analýzami pak proběhlo testování nejvhodnější metody a zároveň se uskutečnilo vyhodnocení a srovnání s dalšími typy vzorků.

Uskutečněné experimenty a jejich výsledky lze rozdělit do 6 variant přenosu částic. Konkrétně se jedná o následující:

- Otření filtrů o sebe

Filtry byly přiloženy k sobě a tahem byly setřeny částice z původního filtru na filtr polykarbonátový. Výsledkem tohoto postupu byly částice značně deformované a zároveň také docházelo k nadměrnému

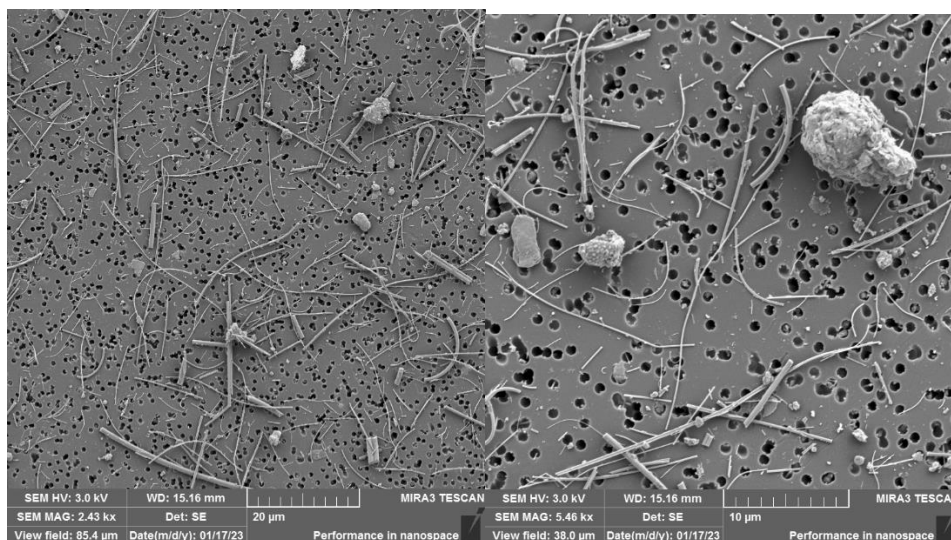
přenesení vláken ze sklovláknitého filtru (Obrázek 9). Tato metoda tedy byla vyhodnocena jako nevhodná a nebyla dále testována.



*Obrázek 9: Polykarbonátový filtr po transportu částic metodou otěru filtrů o sebe. Na obrázcích je patrné husté zastoupení vláken a deformované částice.*

- Přenos částic pomocí štětce

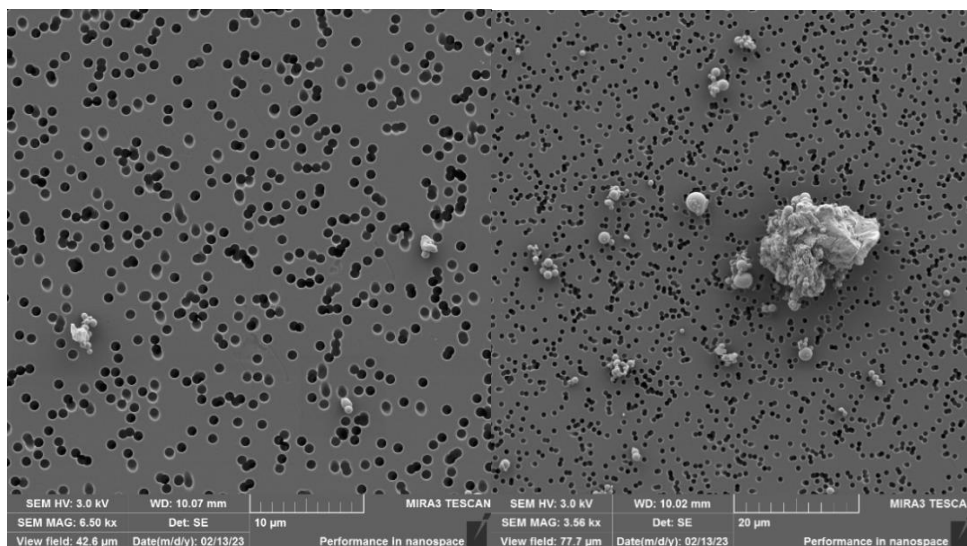
Částice byly přeneseny za pomoci štětce s jemným vlasem. Výsledný filtr byl opět hustě zanesen skelnými vlákny pocházejícími z původního filtru. Zároveň také došlo k zanesení pórů filtru drobnými částicemi, což by mohlo způsobovat zkreslení analýz (Obrázek 10). Ačkoliv některé částice byly přeneseny v nepoškozeném stavu, metoda byla vyhodnocena jako nevhodná a nepoužitelná, a to z důvodu nadmíry vláken, které by komplikovaly analýzu. Zároveň bylo vyhodnoceno, že metody zahrnující tření o sklovláknitý filtr budou vždy přenášet velké množství vláken, a z toho důvodu nebudou vhodné pro analýzu pomocí CCSEM/EDX metody.



Obrázek 10: Polykarbonátový filtr po transportu částic za pomoci štětečku. Na obrázku je patrné vysoké zastoupení vláken a také zanesené póry filtru.

- Klepání, třesení či sklepávání = bezkontaktní přenos

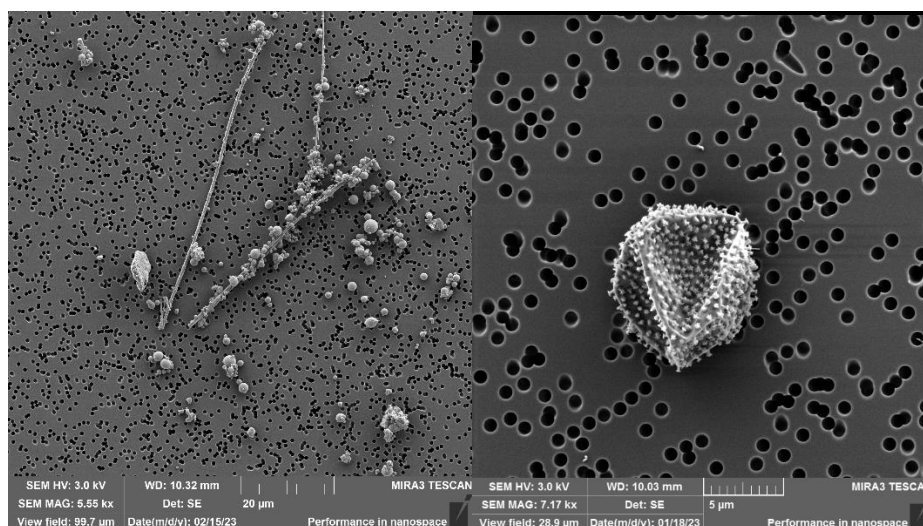
Tento typ přenosu částic probíhal bez doteku používaných filtrů. Snahou bylo určitým způsobem „vyklepat částice“ tak, aby nedošlo k přenosu skelných vláken. Tato snaha byla úspěšná a skelná vlákna přenesena nebyla, ale ve většině případů bylo takto získaných částic ve vzorku příliš málo na to, aby mohla proběhnout feature analýza. Zároveň také bylo v další fázi experimentů zjištěno, že tento typ přenosu se vyznačuje preferencí určitého typu částic, konkrétně částic, které jsou dostatečně hladké, velké nebo těžké na to, aby z původního vzorku spadly (Obrázek 11).



Obrázek 11: Výsledek po transportu částic za pomoci bezkontaktního přenosu. Původní vzorek byl hustě zanesen částicemi, na prvním obrázku je však patrný nedostatek částic. Druhý obrázek znázorňuje preferenci určitých typů částic – původní vzorek totiž obsahoval zejména malé hladké a kulaté částice.

- Přenos částic pomocí statické elektřiny

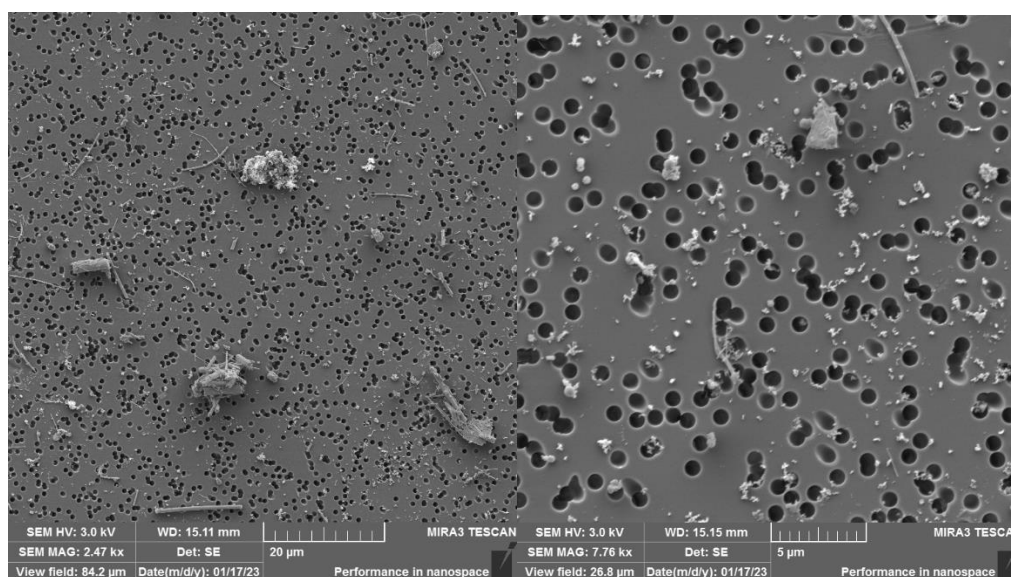
S využitím statické elektřiny k zachycení pevných částic se můžeme setkat například v elektrostatických odlučovačích sloužících k redukci popílku ve spalovacích zařízeních. Při testování této metody byl vznik statické elektřiny zajištěn jemným třením dvou polykarbonátových filtrů o sebe (jednoho cílového a jednoho doplňkového, který sloužil pouze k nabití elektřinou). Nabitý filtr byl poté přiložen ke sklovláknitému filtru, čímž proběhl přenos částic. Přenos byl úspěšný, částic bylo přeneseno dostatečné množství a vlákna z původního filtru nebylo příliš, z toho důvodu analýza prvkového složení mohla proběhnout bez problému. Nicméně vzhledem k počátečnímu úspěchu proběhlo u této metody další testování, při kterém bylo zjištěno, že využití statické elektřiny má několik nevýhod. V první řadě začaly nabití částice tvořit nerozdělitelné shluky, dále došlo k nežádoucímu nabití skelných vláken, která se v některých případech z filtru vylomila a byla přenesena na polykarbonátový filtr, a v neposlední řadě došlo také k preferenci přenosu určitého typu částic. Například bylo ověřeno, že oproti srovnávacímu vzorku obsahuje takto získaný vzorek méně částic obsahujících kovy (Fe, Ti) a naopak více částic obsahujících například Ca či částice biologického původu. Obrázek 12 znázorňuje výsledek transportu částic pomocí statické elektřiny.



*Obrázek 12: Polykarbonátový filtr po transportu částic pomocí statické elektřiny. Na prvním obrázku je patrný jak přenos vláken, tak tvorba neoddělitelných shluků částic. Druhý obrázek znázorňuje částici biologického původu pozorovanou po přenosu částic pomocí této metody.*

- Aktivní nasávání

Využití proudícího vzduchu k zachycení částic na filtr je metoda, která je používána i v běžných vzorkovačích. V laboratorních podmínkách může být tato metoda testována například pomocí trubičky či vysavače. Důležité je zajistit podmínky, při kterých nedojde k deformaci a poškození filtru. Při počátečním testování se zdál výsledek tohoto přenosu částic jako úspěšný – částic bylo dostatek, vláken naopak málo a ve vzorku byla patrná relativně vysoká variabilita částic. Při dalším testování se však ukázalo, že tato metoda se vyznačuje preferencí přenosu drobných, lehkých částic, které se od původního filtru jednodušeji odlepí. Nejběžněji zastoupeným typem částic tedy byly drobné shluky sazí (Obrázek 13). Kvůli možnému zkreslení proto ani tato metoda nebyla vyhodnocena jako vhodná.

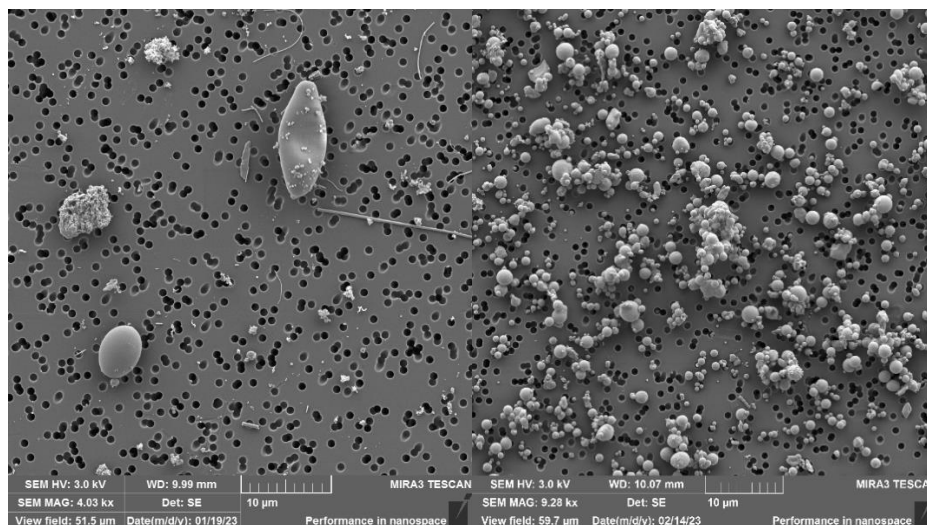


Obrázek 13: Částice přenesené metodou nasátí. Na obrázcích je patrné, že při využití této metody dochází primárně k transportu malých a lehkých spalinových částic.

- Stisk – smáčknutí prstem

U této metody přenosu částic je zapotřebí opatrnosti i přesnosti pracovníka, aby byly zajištěny shodné podmínky. Metoda spočívá v jemném přiložení filtrů k sobě (důležité je dbát na to, aby nedošlo ke tření mezi nimi) a následném jemném stisku prsty. To, že byl stisk příliš silný, bylo patrné z hojného zastoupení vláken ve vzorku, případně i z deformace větších částic. V takovém případě bylo nutné proces zopakovat. Přípravu vzorku bylo nutné opakovat i v případě, že se ve vzorku vyskytovalo natolik vysoké množství částic, že po přenesení vznikly jejich velké shluky. Po použití ideální intenzity stisku se však metoda ukázala jako vhodná, částice byly přeneseny v dostatečné rozmanitosti (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) a při dalším srovnání vzorků nebyla zjištěna preference žádného konkrétního typu částic, jako tomu bylo u jiných metod. Po srovnání vzorku získaného otiskem se vzorkem získaným ve shodné lokalitě na polykarbonátový filtr byla zjištěna nejvyšší shoda z testovaných metod, v případě kombinované shody prvků a tříd se jednalo o 97 % (Obrázek 15).

Ačkoliv nebylo možné prokázat 100% shodu, u testovaných vzorků byl prokázán úspěšný přenos běžně zastoupených typů částic. Metoda tedy byla vyhodnocena jako nejvhodnější a byla použita v dalších analýzách a rozbořech emisních vzorků. Po proběhnutí analýzy však musel být vzorek důkladně překontrolován a případná skelná vlákna pocházející ze sklovláknitého filtru musela být ze vzorku vyřazena.



*Obrázek 14: Vzorek po transportu částic metodou stisku. Na prvním obrázku je patrná přítomnost skelných vláken, na druhém je patrná přítomnost shluků částic, v tomto případě způsobená přítomností vysokého počtu částic na původním filtru. V případě vysokého zastoupení shluků bylo nutné přenos částic opakovat.*

### 3.4.2. Srovnání a vyhodnocení použitých metod

Po prvotním testování proběhlo srovnání vhodnosti metod, které byly vyhodnoceny jako potenciálně použitelné (tedy nedošlo k nadměrnému přenosu vláken ani k deformacím částic patrných na první pohled).

Testovanými metodami použitými ke srovnání byly: skleпávání, statická elektřina, aktivní nasávání a stisk.

#### SROVNÁNÍ 3 METOD U VZORKŮ ZE STANICE KROFTOVA

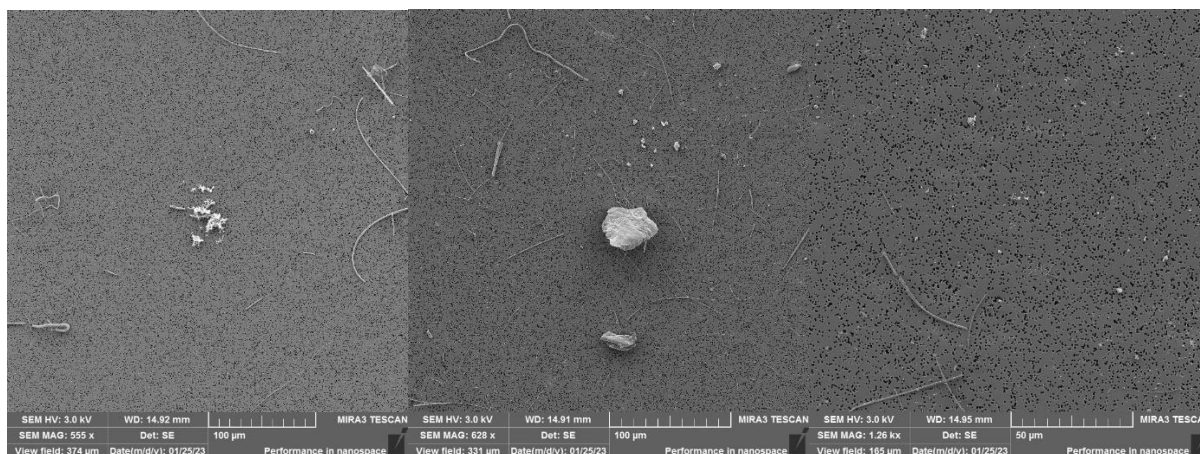
Pro toto srovnání byly za shodných podmínek získány 2 vzorky, jeden se zachycenými částicemi na filtr polykarbonátový, který sloužil jako srovnávací vzorek, a druhý s částicemi zachycenými na filtr sklovláknitý, na kterém byly testovány metody přenosu částic. V rámci tohoto experimentu byly testovány metody: aktivní nasávání, statická elektřina a stisk. Tyto metody byly zvoleny na základě předchozího relativně úspěšného přenosu částic s malým zastoupením vláken.

U hodnocených vzorků byla z hlediska zastoupení prvků i klasifikačních tříd zaznamenána relativně vysoká shoda se srovnávacím vzorkem (Obrázek 15). U metody aktivní nasávání však byla zaznamenána preference drobných, lehkých částic, které se od původního filtru jednodušeji odlepují, u metody statické elektřiny došlo k častějšímu přenosu částic obsahujících například Ca či částic biologického původu. U metody stisku však žádná konkrétní preference zaznamenána nebyla a navíc byla zjištěna nejvyšší shoda se srovnávacím vzorkem. Z tohoto důvodu byla vybrána jako nejvhodnější metoda přenosu částic na polykarbonátový filtr.

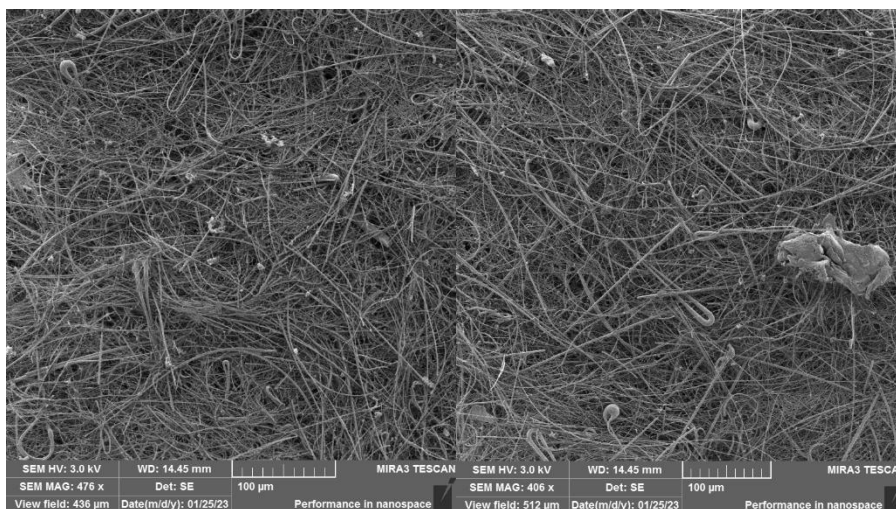


Obrázek 15: srovnání 3 metod přenosu částic. Je patrné, že nejvyšší shody s původním vzorkem dosahuje metoda stisku.

Toto testování však mělo svá omezení a přenos částic byl poněkud náročný, ve vzorcích se často vyskytovala skelná vlákna a počet přenesených částic byl nízký (Obrázek 16). Tyto komplikace byly způsobeny nedostatečným množstvím částic v původním vzorku (Obrázek 17). Bylo tedy prokázáno, že pro vhodný průběh přenosu částic musí být ve vzorku dostatečné množství částic, a to zejména na povrchu filtru, jelikož částice vnořené mezi vlákna filtru není možné z filtru transportovat.



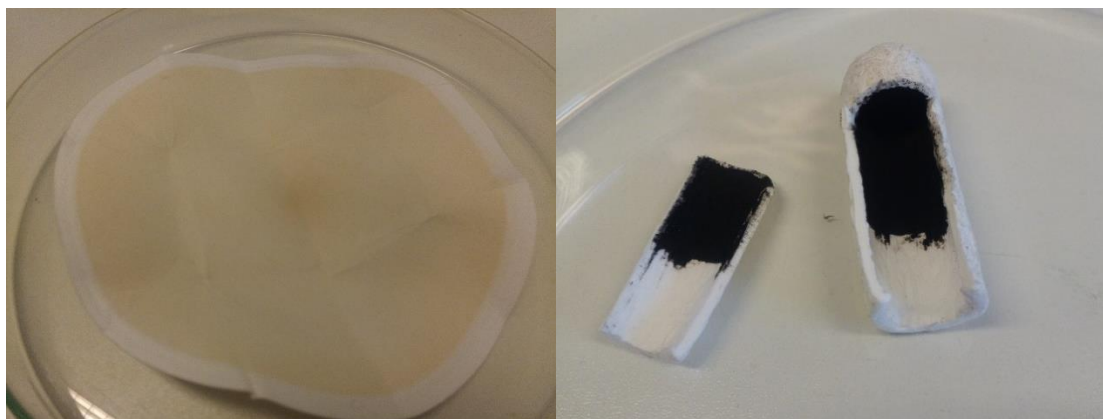
Obrázek 16: Vzorky po přenosu částic. Zleva: metoda aktivního nasávání, statické elektřiny a stisku. Na obrázcích je patrné malé množství částic a zastoupení skelných vláken.



Obrázek 17: Původní vzorek, ze kterého byly částice přeneseny různými metodami. Je patrné malé množství částic, z nichž většina je vnořena mezi vlákny filtru.

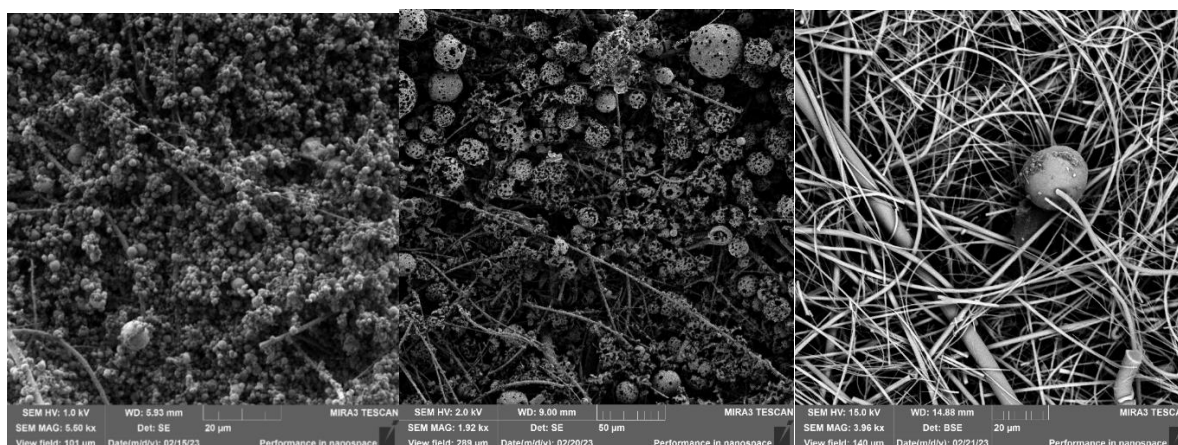
## DALŠÍ TESTOVÁNÍ

Vzhledem k naskytnuté možnosti získat vzorky z průmyslu a z kotlů na pevná paliva proběhlo testování dalších typů vzorků, které by mohly obohatit databázi emisí i množství vzorků analyzovaných v rámci tohoto projektu. Nejprve proběhlo testování vzorků z tepláren a dalších průmyslových zdrojů, posléze proběhlo i testování vzorků pocházejících z kotlů na pevná paliva, které byly vzorkovány na netypické filtry (Obrázek 18).



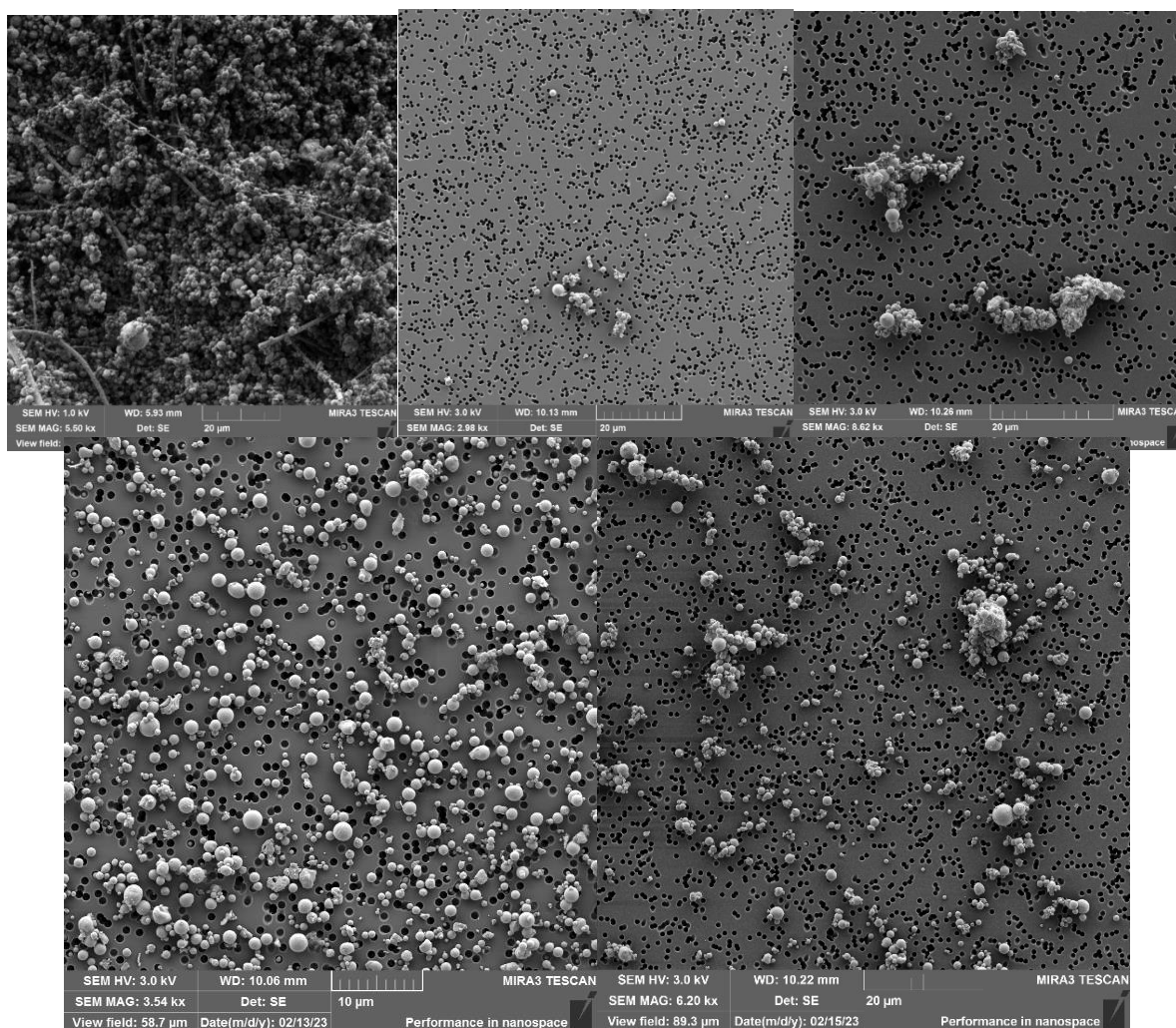
Obrázek 18: Srovnání filtrů: zleva vzorek z průmyslu a vzorek z kotle na tuhá paliva. Vzorek z kotle na tuhá paliva je již vyříznut tak, aby na něm mohla být testována metoda stisku.

U výše jmenovaných analyzovaných vzorků byl na první pohled patrný dostatek či až nadmíra částic přítomných ve vzorku, přičemž částice se vyskytovaly nejen mezi vlákny filtru, ale i na jeho povrchu (Obrázek 19). Dostatek částic ve vzorku, a zejména jejich přítomnost na povrchu filtru, umožňuje přesnější a spolehlivější výsledky přenosu částic.



*Obrázek 19: Původní vzorky z průmyslu. První dva snímky znázorňují vzorky s dostatkem či až nadmírou částic ve vzorku, částice se nacházejí i na povrchu vláken a transport částic byl proto možný. Třetí snímek znázorňuje případ, kdy transport částic skončil neúspěchem, a to z důvodu nedostatku částic na filtru.*

Při srovnání metod byla jako nejvhodnější opět vyhodnocena metoda stisku, a to z důvodu snadného přenosu částic, dostatečného množství přenesených částic i menší míry shlukování částic ve srovnání s dalšími testovanými metodami (Obrázek 20). Po proběhnutí několika srovnávacích testování na různých vzorcích byla metoda stisku vyhodnocena jako nejvhodnější metoda s nejnižší mírou možného zkreslení, a následně byla používána v dalších analýzách částic z emisních zdrojů.



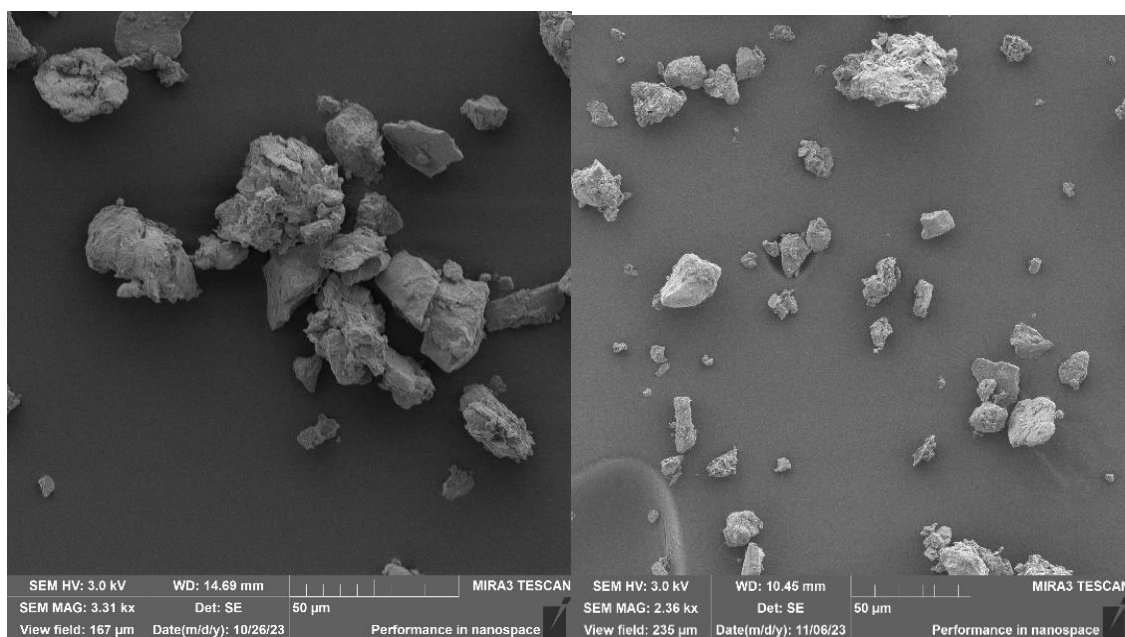
Obrázek 20: Vzorek pocházející z teplárny. Zleva původní vzorek částic zachycených na sklovláknitém filtru, dále vzorek po transportu částic metodou skleпávání a statické elektřiny. Spodní snímky vyobrazují dva pokusy metodou stisku.

### 3.4.3. Přenos částic ze syпkého vzorku na polykarbonátový filtr

V některých případech byl vzorek získán v syпké podobě. Jednalo se například o vzorkování zemědělských lokalit, kdy byl odebrán vzorek z půdy, ale jednalo se také o další prašné vzorky, například usazený prach ze stavební činnosti. Odběr a příprava těchto vzorků se tedy poněkud lišily od odběrů běžnými vzorkovači, a proto bylo nejprve nutné zajistit, aby vzorek bylo možné použít k analýze skenovacím elektronovým mikroskopem. K tomu bylo zapotřebí, aby částice ve vzorku nevytvářely shluky, a také to, aby částice nebyly příliš velké a v ideálním případě co nejlépe reprezentovaly částice vzniklé resuspenzí (vířením) usazeného prachu.

Během testování vyšlo najevo, že odebrání části vzorku pinzetou a nanesení na filtr není vhodná varianta, jelikož částice takto získané vytvářejí velké shluky a na filtr se nedostanou menší částice, které by ale při rozvíření prachu pravděpodobně převažovaly. Jako vhodný se naopak ukázal experiment s rozvířením prachu na malé ploše a zachycením těchto poletujících částic filtrem dříve, než došlo k jejich sedimentaci. Rozvíření bylo nasimulováno v nafouknutém igelitovém pytli, se kterým bylo

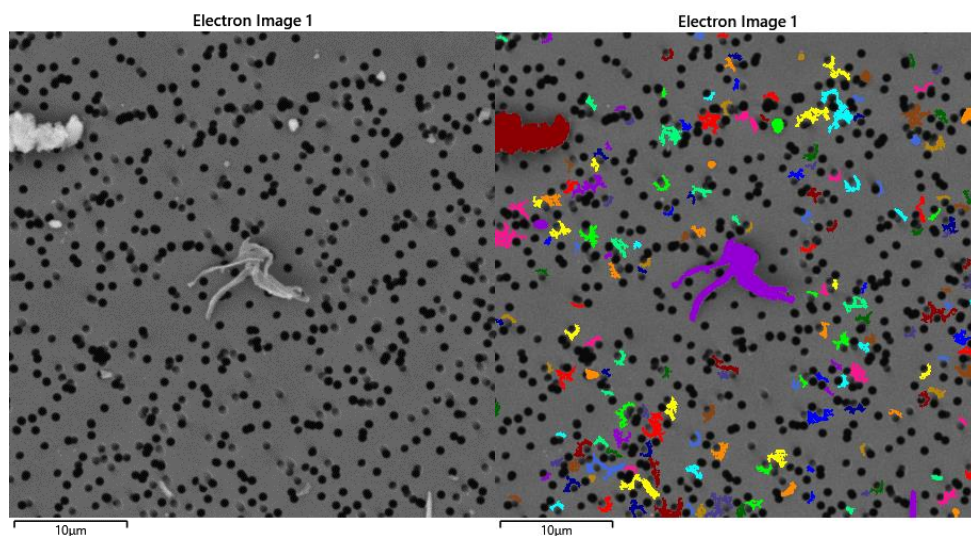
třepáno tak, aby se částice v něm obsažené viditelně rozvířily. Poté byl pytel opatrně otevřen a pinzetou byl do volného prostoru vložen hliníkový držáček s nalepeným uhlíkovým terčíkem a nejlépe i polykarbonátovým filtrem. Důležité bylo, aby se filtr nedotýkal stěn pytle a byl vložen do volného prostoru s vířícími částicemi. Po pár sekundách byl filtr vyjmut, vzorek byl vložen do naprašovačky a kvalita vzorkování byla zkontrolována pod elektronovým mikroskopem. Obrázek 21 znázorňuje srovnání dvou testovaných pokusů.



Obrázek 21: Srovnání přenosu pinzetou (vlevo) a metodou rozvíření prachu (vpravo) u vzorku ze zemědělství. Je patrné, že metoda rozvíření prachu zajistí rovnoměrnější rozmístění částic a tím i vhodnější podmínky pro následnou analýzu.

### 3.4.4. Testování různých typů povrchů/substrátů a jejich využitelnost v CCSEM/EDX

Jednou z výzev týkající se analýzy suspendovaných částic pomocí CCSEM/EDX je nalézt takový typ filtru, který bude mít nejvhodnější vlastnosti v ideálním případě jak pro samotné vzorkování, tak i pro analýzu částic na něm zachycených. Touto problematikou se zabývá celá řada studií (Yin et al., 2020). Na našem pracovišti byly kromě běžně používaného polykarbonátového filtru testovány i další varianty povrchů, na které je možné nanést částice a následně je analyzovat. Motivací k tomuto testování byla nejen relativně vysoká cena polykarbonátových filtrů, ale také jejich chemické složení, které komplikuje identifikaci uhlíkatých částic. Další komplikací je pórovitost filtru, která často způsobuje chyby v analýzách (Obrázek 22). Aby tedy nebyly části filtru programem vyhodnoceny jako částice, je vhodné, aby byl povrch filtru (substrátu) hladký a od částic jasně rozeznatelný.

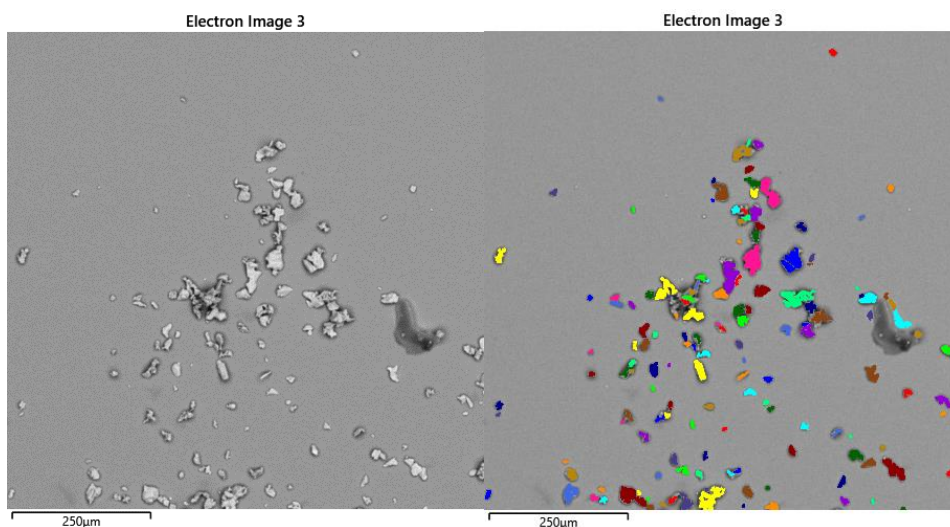


Obrázek 22: Problematika pórovitosti polykarbonátového filtru. Vlevo původní snímek, vpravo jsou barevně vyznačeny oblasti, které program AZtec vyhodnotil jako částice. Je patrné, že některé světlejší oblasti v okolí pórů filtru byly vyhodnoceny jako částice. Při analýze částic na polykarbonátovém filtru je proto důležité nastavit v programu AZtec prahovou hodnotu šedi tak, aby filtr nebyl analyzován.

Byly testovány tyto povrchy (substráty):

- Sklo

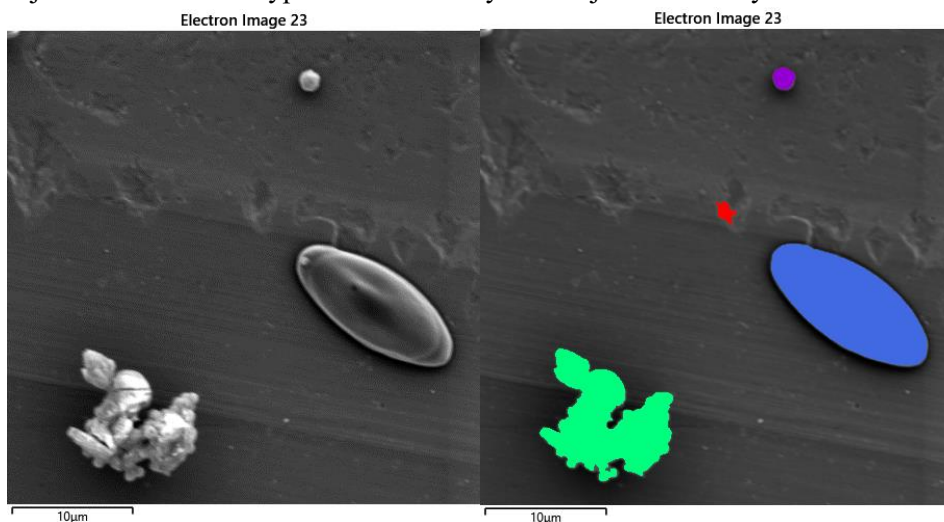
Sklo splňuje požadavek rovného/planárního povrchu a program tak úspěšně rozeznal částice od podkladu. Pro analýzy však není sklo zcela vhodné, a to zejména z důvodu vysokého počtu prvků, které jsou v něm obsaženy. Testovaná skla obsahovala především uhlík a dále také křemík, sodík, draslík, kyslík, hliník a další prvky v malém zastoupení. Kromě problému s identifikací uhlíkatých částic by tak přibyl i problém s identifikací křemičitých a dalších částic. Pro tvorbu fotografií a analýzu morfologie částic se však sklo ukázalo jako dostačující, ačkoliv kontrast pod BSE detektorem byl vlivem odlišného prvkového složení nižší a detekce některých typů částic tím komplikovanější.



Obrázek 23: Částice na skleněném substrátu. Vlevo původní snímek, vpravo jsou barevně vyznačeny oblasti, které byly programem AZtec hodnoceny jako částice. Je patrné, že povrch je rovný a většina částic je vyhodnocena správně.

- Hliník (alobal)

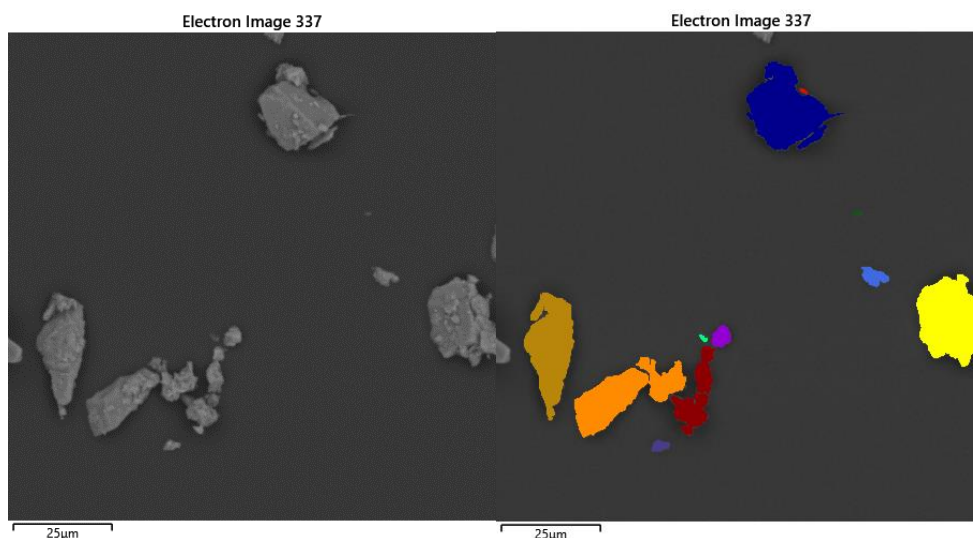
Hliník byl testován zejména proto, že se jedná o povrch, který neobsahuje uhlík, a tudíž by na něm bylo možné identifikovat uhlíkaté částice. Zároveň byl testován také hliníkový substrát používaný v kaskádových impaktorech, toto testování proběhlo s cílem umožnit kombinování CCSEM/EDX metody s dalšími postupy používanými v oblasti kvality ovzduší. Po vložení do komory mikroskopu se ukázalo, že běžně dostupný alobal nemá dostatečně rovný povrch. Povrch je zbrzděn rýhami, což komplikuje analýzu částic, jelikož některé rýhy vyhodnocuje program jako částice. Tento typ substrátu se tedy ukázal jako nevhodný.



Obrázek 24: Částice na hliníkovém povrchu. Je patrné, že povrch není hladký a program AZtec proto chybně vyhodnotil červenou oblast jako částici.

- Uhlíkový terčík

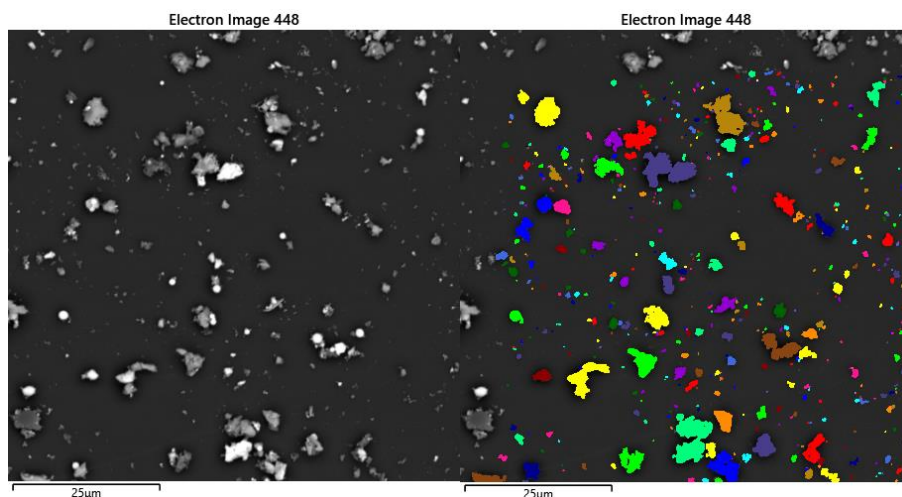
Uhlíkový terčík je oboustranně lepicí vodivá páska, která se běžně používá k nalepení filtru na hliníkový držáček. V některých případech je možné použít uhlíkový terčík i samostatně, manipulace s ním však může být obtížná z důvodu jeho lepivosti. Povrch je relativně rovný, ačkoliv vlivem vakua v komoře mikroskopu na něm mohou vznikat nerovnosti, nicméně většinou jsou od analyzovaných částic dobře rozeznatelné. Analýza částic na tomto povrchu však může bez problémů proběhnout a vzhledem k vysokému zastoupení uhlíku je kontrast velmi dobrý. Problematika identifikace uhlíkatých částic však ani tímto povrchem z principu řešitelná není.



Obrázek 25: Částice na uhlíkovém terčíku. Povrch je hladký a vyhodnocení částic zde proběhlo bez obtíží.

- Polyimidová páska

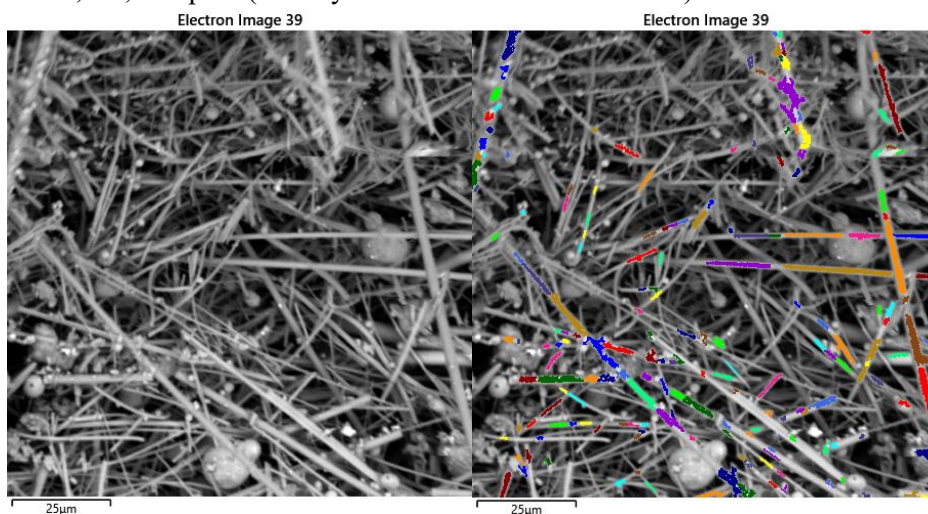
Polyimidová páska je svým složením podobná polykarbonátovému filtru, výsledkem CCSEM/EDX analýzy jsou tedy prvky C a O. Její výhodou je však zcela rovný povrch bez pórů i lepší cenová dostupnost. Analýza na tomto povrchu proběhla bez problému a povrch byl tedy vyhodnocen jako vhodný. Tato varianta byla také testována pro použití v kaskádovém impaktoru, kde by použití polyimidové pásky mohlo pro účely další analýzy částic nahradit hliníkový substrát. Toto testování je však stále v rozvoji. Vzhledem ke shodnému prvkovému složení s polykarbonátovým filtrem sice využití tohoto povrchu neřeší problém s identifikací uhlíku, i přesto však polyimidová páska byla vyhodnocena jako velmi vhodná. Zejména díky cenové dostupnosti a vyšší tepelné odolnosti je možné ji používat k zachycení některých specifických typů vzorků. Byla proto využita například při snaze o zachycení částic z výfuku automobilu, kde by vlivem vysoké teploty byl polykarbonátový filtr poškozen.



Obrázek 26: Částice na polyimidové pásce. Povrch byl rovný a částice byly díky dostatečnému kontrastu povrchu vhodně vyhodnoceny.

- Sklovláknitý filtr

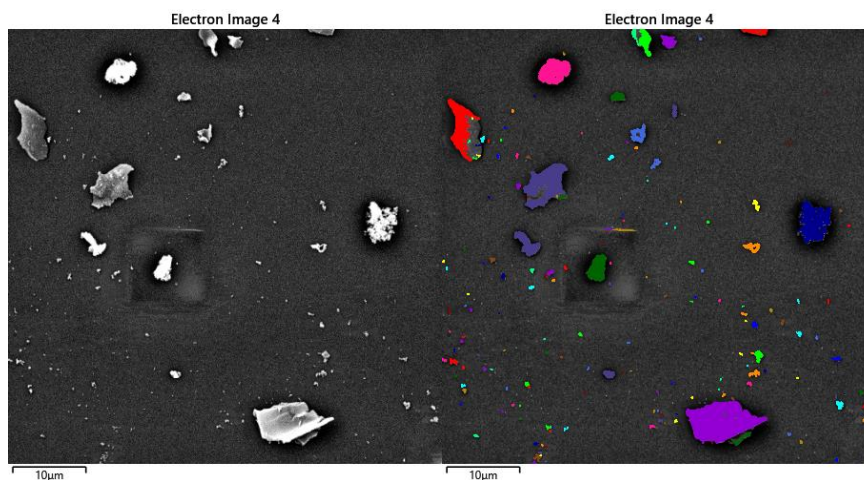
Filtr ze skelných vláken byl testován především proto, že se jedná o nejběžněji používané filtry pro odběr částic z ovzduší. Dle předpokladů se však ukázal jako nevhodný, a to zejména z důvodu nerovného vláknitého povrchu, ale i z důvodu prvkového složení, které zahrnuje prvky jako Si, Na, Al apod. (u různých filtrů se složení může lišit).



Obrázek 27: Částice na sklovláknitém filtru. Je patrné, že namísto částic byla programem AZtec zachycena skelná vlákna. Tento povrch je proto pro analýzy nevhodný.

- Plastová fólie či lepicí páska

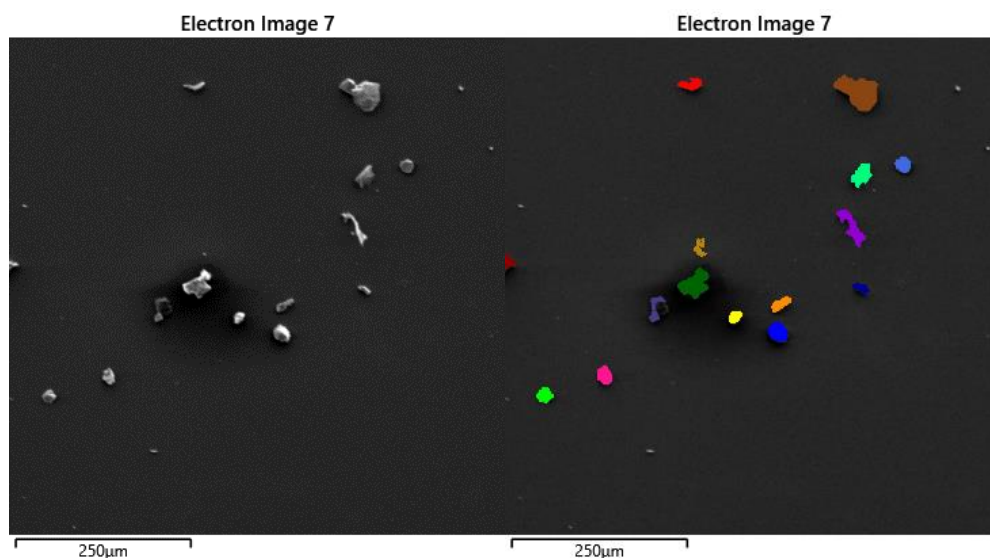
Plastová fólie, páska, či plasty v různé formě mají rovný povrch, základní předpoklad pro analýzu zde tedy splněn je. Z hlediska složení však často kromě uhlíku a kyslíku obsahují různé další prvky a proto její využití opět není řešením problematiky identifikace uhlíkatých částic. Při testování v programu AZtec byly částice zachyceny dostatečně, a byl zaznamenán vhodný kontrast, u některých typů plastových povrchů však docházelo k deformaci vzorku vlivem elektronového svazku (Obrázek 28). V kombinaci s problematickým složením byl proto tento povrch vyhodnocen jako nevhodný, ačkoliv některé plastové povrchy (ty, u kterých k deformaci elektronovým svazkem nedochází) by mohly sloužit alespoň při analýzách morfologie a velikostí částic.



Obrázek 28: Částice na plastovém povrchu, v tomto případě se jedná o plastovou lepicí pásku. Na obrázku jsou patrné deformace obrazu způsobené elektronovým svazkem.

- Křemíkový (Si) wafer

Křemíkový wafer je používán při vytváření mikroobvodů. Vyrábí se z monokrystalu křemíku a jeho výhodou je vysoká ryzost – lze tedy předpokládat, že zjištěné složení bude zahrnovat pouze křemík. Pro účely případného použití k identifikaci uhlíkatých částic je jeho výhodou také hladký a rovný povrch. Ačkoliv by měl obsahovat pouze Si, při testování byl zjištěn také uhlík, který však měl vysokou hodnotu sigma a pravděpodobně byl tedy zatížen chybou. Jaký je původ této chybné detekce a jak jí nejlépe zabránit bohužel v rámci tohoto testování zjištěno nebylo. Vzhledem k tomu, že i křemík je prvkem, který je v částicích z ovzduší hojně zastoupen a není proto vhodné ho z analýz vyřadit zcela, a také vzhledem k horší dostupnosti tohoto materiálu, bylo od dalšího testování ustoupeno s tím, že ani tento povrch není řešením problematiky identifikace uhlíkatých částic.



Obrázek 29: Částice na křemíkovém waferu. Je patrný rovný povrch i dostatečný kontrast, vyhodnocení částic tedy proběhlo bez obtíží.

Z dostupné literatury je známo, že povrchy, na kterých lze identifikovat uhlíkaté částice pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, existují (Casuccio et al., 2002, Choěl et al., 2005). Alternativou mohou být substráty z bóru či polykarbonátové filtry s nánosem paladia. Problémem však zůstává jejich dostupnost a možnosti vzorkování přímo na ně. Polykarbonátové filtry tak nadále poskytují výraznou výhodu v tom, že je možné částice z ovzduší vzorkovat přímo pomocí běžných vzorkovačů (většina testovaných povrchů neměla póry a tudíž by nebylo možné je do vzorkovače použít), a zároveň mají vhodný kontrast a další podmínky pro tvorbu kvalitních snímků, které k identifikaci zdrojů znečišťování mohou sloužit také samostatně bez automatické analýzy. V rámci tohoto testování nebyl zjištěn vhodný povrch, který by identifikaci uhlíkatých částic umožnil a zároveň nebyl problematický z jiného hlediska. V případě použití jiného postupu než vlastního vzorkování ovzduší pomocí vzorkovačů je vhodné zvážit a otestovat i jiné varianty povrchu, vhodný postup však závisí především na konkrétní informaci, kterou chceme zjistit. Při analýzách morfologie či velikosti částic tak například zvolíme zcela jiný postup než při analýzách prvkového složení, v potaz je nutné brát také podmínky a možnosti samotného vzorkování.

### 3.4.5. Problematika identifikace uhlíkatých částic

Vlivem signálu, resp. šumu pocházejícího z polykarbonátového filtru během feature analýzy, dochází k problémům s identifikací uhlíkatých částic. Může se stát, že analyzovaná částice ve výsledných datech obsahuje uhlík v poměrně vysokém zastoupení a to i v případě, že ve skutečnosti v ní žádný uhlík být obsažen nemusí. Jednou z variant řešení této situace je kompletní vyřazení problematických prvků – tedy uhlíku a kyslíku – z veškerých dat. Tento postup byl využit při práci na předchozím projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika

odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem). Po dalších testováních se však ukázalo, že toto řešení není ideální. Důvod ilustruje následující příklad:

Částice A dle výstupu feature analýzy obsahovala 60 wt% C, 10 wt% O, 15 wt% Si, 10 wt% Al, 5 wt% Fe, (jednalo se pravděpodobně o Fe bohatý hlinito-křemičitan). Částice B obsahovala 85 wt% C, 14 wt% O a 1 wt% Si (jednalo se pravděpodobně o uhlíkatou částici s malou příměsí Si).

- Částice A po vyřazení C a O (po jejich zařazení mezi tzv. dekonvulční prvky) obsahovala: cca 50 wt% Si, 33 wt% Al a 17 wt% Fe.
- Částice B po vyřazení C a O obsahovala 100 wt% Si, přestože takové zastoupení bylo vzhledem k vysokému obsahu uhlíku v této částici velmi nepravděpodobné.
- Křemíku v částici A bylo pravděpodobně více než u částice B, vyřazení C a O však způsobilo špatné vyhodnocení hodnot a srovnání těchto částic bylo zatíženo výraznou chybou.

Po několika experimentech se zahrnutím částic se známým prvkovým složením (sůl, soda, kovy apod.) vyšlo najevo, že lepší variantou je ponechání prvků C a O v nastavení analýzy a následné přehodnocení klasifikačních kritérií do míry, která počítá s ponecháním a vysokou relativní hmotností těchto prvků. Toto řešení sice pravděpodobně není kompletním řešením a návodem na identifikaci uhlíkatých částic, ale zato může napomoci porovnatelnosti a reprezentativnosti částic a vzorků mezi sebou.

U každého prvku byla stanovena prahová hodnota detekce, která musí být dosažena, aby byla přítomnost prvku v částici potvrzena. U většiny prvků se (vzhledem k vysokému zastoupení C a O, které v tomto případě nebyly z dat vyřazeny) jednalo o minimálně 1 wt%. Pokud se tedy ve výsledných datech například nacházelo železo v zastoupení 0,25 wt%, nebylo možné spolehlivě potvrdit, že částice opravdu obsahuje železo a nejedná se o chybu. K identifikaci chyb také sloužila hodnota sigma, která je jedním z výstupů EDX analýzy a v případě, že je tato hodnota vyšší než 10 % hmotnostního zastoupení (wt%) prvku, dochází k vyhodnocení, že se jedná pravděpodobně o chybu. Chyby byly nejčastěji způsobeny nepřehledností signálu a překryvu píků EDX signálu u některých prvků. Například u zlata (které slouží pro pokovení částic, aby byl vzorek elektricky vodivý, a je z tohoto důvodu z výsledných dat vyřazeno) dochází k překryvu s molybdenem, který byl proto v některých částicích chybně identifikován. Jelikož však jeho zastoupení bylo velmi malé a hodnota sigma byla vysoká, došlo k vyhodnocení, že se jedná o chybu a částice tedy nebyla hodnocena jako „částice obsahující molybden“.

Pokud vyhodnocovaná částice splňovala více kritérií pro zařazení, mohla být zařazena do více kategorií.

Pro účely vyhodnocení feature analýzy byla tedy vytvořena nová klasifikační kritéria, která znázorňuje Tabulka 2. Tato kritéria však nejsou definitivní a je možné je na základě studia dalších vzorků upravovat (například v případě nutnosti identifikace kombinací některých prvků či v případě pátrání po konkrétní sloučenině z případného zdroje znečišťování). Při vyhodnocování dat je však nutné, aby kritéria byla pro srovnávané vzorky vždy jednotná.

*Tabulka 2: Vytvořená klasifikační kritéria.*

| Třída    | Podtřída | Kritéria                                                                                     |
|----------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fly ash  |          | Aspect ratio <1,1,5>, Al <2,10>, Si <4,12>, K (0,2>, Fe (0,100>, Mg (0,2>, Na (0,2>, Cl(0,2> |
| Talc     |          | Mg <2,100>, Al (0,20>, Si <4,100>, Ca (0,30>, Fe (0,30>                                      |
| Na-Al-Si |          | Al >=0.5, Si>=1, Na>=0.5, C+O+Na+Al+Si>98                                                    |
| C-O-Si   |          | Si>=0.5, C+O+Si>99                                                                           |

| Třída                       | Podtřída | Kritéria                                                        |
|-----------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Ti rich Al-silicates</b> |          | $Al >= 1, Si >= 2, Ti >= 1, Si > Ti, C+O+Ti+Al+Si > 95$         |
| <b>Fe rich Al-silicates</b> |          | $Fe >= 1, Al >= 1, Si >= 2, Si > Fe, Ca < 1, C+O+Fe+Al+Si > 95$ |
| <b>Ca rich Al-silicates</b> |          | $Ca >= 2, Al >= 1, Si >= 2, Si > Ca, C+O+Ca+Al+Si > 95$         |
| <b>Mixed Al-silicates</b>   |          | $Al >= 1, Si >= 2, Al+Si > 3, C+O+Al+Si > 95$                   |
| <b>Al-Zr-Cl</b>             |          | $Al >= 3, Zr >= 2, Cl >= 0.2$                                   |
| <b>Si-Ca-Fe</b>             |          | $Si >= 1, Ca >= 1, Fe >= 1, Si+Ca+Fe > 5, C+O+Si+Ca+Fe > 95$    |
| <b>K and S rich</b>         |          | $K >= 2, S >= 1, K+S >= 4, S > P, C+O+K+S > 95$                 |
| <b>K and P rich</b>         |          | $K >= 1, P >= 4, K+P >= 6, C+O+K+P > 95$                        |
| <b>Na-S</b>                 |          | $Na >= 1, S >= 1, C+O+Na+S > 98$                                |
| <b>Salt (NaCl)</b>          |          | $Na+Cl >= 5, C+O+Na+Cl > 95$                                    |
| <b>K-Cl</b>                 |          | $K >= 1, Cl >= 1, K+Cl > 5, C+O+K+Cl > 95$                      |
| <b>Ca-Cl</b>                |          | $Ca >= 1, Cl >= 1, Ca+Cl > 3, C+O+Ca+Cl > 97$                   |
| <b>Ca-F</b>                 |          | $Ca >= 1, F >= 1, Ca+F > 3, C+O+Ca+F > 95$                      |
| <b>F-Ti</b>                 |          | $F >= 2, Ti >= 2, C+O+F+Ti > 95$                                |
| <b>Ti-Fe</b>                |          | $Ti >= 1, Fe >= 1, Ti+Fe > 5, C+O+Ti+Fe > 95$                   |
| <b>Cr-Fe</b>                |          | $Cr > 0, Fe > 0, Cr+Fe > 3, C+O+Cr+Fe > 95$                     |
| <b>Mg-Si</b>                |          | $Mg >= 1, Si >= 1, Mg+Si > 3, C+O+Mg+Si > 95$                   |
| <b>Quartz</b>               |          | $Si >= 7, Al < 2, C+O+Si > 93$                                  |
| <b>Ca and Mg rich</b>       |          | $Ca >= 2.5, Mg >= 1, Mg > Si, Mg > S, Ca > Si, C+O+Ca+Mg > 95$  |
| <b>Ca and S rich</b>        |          | $Ca >= 2, S >= 2, Ca+S >= 5, C+O+Ca+S > 95$                     |
| <b>Ca-Si</b>                |          | $Ca >= 1, Si >= 1, Ca+Si > 3, C+O+Ca+Si > 95$                   |
| <b>Pb rich</b>              |          | $Pb >= 5, C+O+Pb > 95$                                          |
| <b>Cr rich</b>              |          | $Cr >= 5, C+O+Cr > 95$                                          |
| <b>Mn rich</b>              |          | $Mn >= 5, C+O+Mn > 95$                                          |
| <b>Ti rich</b>              |          | $Ti >= 5, C+O+Ti > 95$                                          |
| <b>Zn rich</b>              |          | $Zn >= 5, C+O+Zn > 95$                                          |
| <b>Cu rich</b>              |          | $Cu >= 5, C+O+Cu > 95$                                          |
| <b>S rich</b>               |          | $S >= 5, C+O+S > 95$                                            |
| <b>Fe rich</b>              |          | $Fe >= 5, C+O+Fe > 95$                                          |
| <b>Ca rich</b>              |          | $Ca >= 5, C+O+Ca > 95$                                          |
| <b>Al rich</b>              |          | $Al >= 5, C+O+Al > 95$                                          |
| <b>Tungsten</b>             |          | $W > 0, C+O+W > 95$                                             |
| <b>Sr</b>                   |          | $Sr >= 1, C+O+Sr > 97$                                          |
| <b>Sb</b>                   |          | $Sb >= 1, C+O+Sb > 97$                                          |
| <b>Bi</b>                   |          | $Bi >= 1, C+O+Bi > 97$                                          |

| Třída    | Podtřída | Kritéria                                     |
|----------|----------|----------------------------------------------|
| V        |          | $V \geq 1, C+O+V \geq 97$                    |
| Cd       |          | $Cd \geq 1, C+O+Cd \geq 97$                  |
| Ni       |          | $Ni \geq 1, C+O+Ni \geq 97$                  |
| Ba       |          | $Ba \geq 1, Ba > Fe, C+O+Ba \geq 97$         |
| Mg       |          | $Mg \geq 1, C+O+Mg \geq 97$                  |
| Zn       |          | $Zn \geq 1, C+O+Zn \geq 97$                  |
| K        |          | $K \geq 1, C+O+K \geq 97$                    |
| Cu       |          | $Cu \geq 1, C+O+Cu \geq 97$                  |
| Na       |          | $Na \geq 1, Cl < 1, C+O+Na \geq 97$          |
| Cr       |          | $Cr \geq 1, C+O+Cr \geq 97$                  |
| Mn       |          | $Mn \geq 1, C+O+Mn \geq 97$                  |
| Ag       |          | $Ag \geq 1, C+O+Ag \geq 97$                  |
| S        |          | $S \geq 1, C+O+S \geq 97$                    |
| F        |          | $F \geq 1, C+O+F \geq 97$                    |
| Sn       |          | $Sn \geq 1, C+O+Sn \geq 97$                  |
| Ti       |          | $Ti \geq 1, C+O+Ti \geq 97$                  |
| S        |          | $S \geq 1, C+O+S \geq 97$                    |
| Al       |          | $Al \geq 1, C+O+Al \geq 97$                  |
| Fe       |          | $Fe \geq 1, C+O+Fe \geq 97$                  |
| Ca       |          | $Ca \geq 1, C+O+Ca \geq 97$                  |
| Si       |          | $Si \geq 1, C+O+Si \geq 97$                  |
| C-O-Na   |          | $Na \geq 0.3, C+O+Na \geq 99$                |
| only C+O |          | $C \geq 50, O > 0$ , specified elements only |
| C        |          | $C > 75, C+O \geq 90$ ,                      |
|          | PM1      | $ECD < 0.1 >, C+O \geq 98$                   |
|          | PM2.5    | $ECD < 0.2, 5 >, C+O \geq 95$                |
|          | PM10     | $ECD < 0.10 >, C+O \geq 93$                  |

### 3.4.6. Nastavení parametrů softwaru MiraTC

V rámci rozvoje metodiky také probíhala testování nastavení parametrů v programech MiraTC a AZtec za účelem nalézt co nejvhodnější podmínky a alternativy nastavení pro naše účely, tedy pro účely analýz pevných částic z ovzduší. Při focení snímků a během chemické analýzy se nastavené parametry velmi výrazně liší a při rutinních analýzách je nutné znát jejich vlivy a vhodnost použití pro konkrétní situace. Doporučované parametry jsou popsány výše, viz. Tabulka 2.

### 3.4.7. Testování alternativ nastavení softwaru AZtec

Variant nastavení softwaru AZtec je mnoho a některé změny mohou ovlivnit srovnatelnost výsledků. Používané parametry softwaru AZtec bylo proto nutné před počátkem analýz sjednotit, aby v jejich průběhu byly podmínky jednotné a neměnné. Tabulka 3 shrnuje výpis testovaných parametrů a jejich vlivů s vyznačením těch, které byly vyhodnoceny jako nejvhodnější pro analýzu částic z ovzduší. Některé detaily bylo možné měnit i na základě vlastností jednotlivých vzorků, tyto skutečnosti jsou však u jednotlivých vzorků uvedeny a zahrnuty do databáze emisí, která paralelně vznikala při tvorbě této metodiky a která je podrobněji popsána ve zprávě TAČR: SS02030031-V62 Zpráva o CCSEM/EDX analýzách (morfologie a chemického složení) individuálních suspendovaných částic vybraných emisních zdrojů. Běžně používané parametry byly uloženy do uživatelského profilu tak, aby bylo možné je opětovně používat.

Při nastavování jednotlivých parametrů byla brána v potaz nejen kvalita získaných dat, ale také doba trvání analýzy. Ve většině případů byl tedy volen kompromis tak, aby analýza netrvala příliš dlouho (např. několik desítek hodin).

Tabulka 3: Použité parametry v programu AZtec.

|                           |                             | <b>zvolená hodnota</b>          | <b>poznámky</b>                                                            |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Feature image settings    |                             |                                 |                                                                            |
|                           | Image scan size             | 1024                            | Možno i vyšší, ale zabere více času                                        |
|                           | Dwell time                  | 5                               | Vyšší hodnoty zvyšují riziko driftu                                        |
|                           | Input signal                | BSE                             |                                                                            |
|                           | Number of frames            | 1/2                             | 2 jsou vhodnější, ale je zde riziko horšího obrazu vlivem driftu           |
|                           | Smallest feature size       | 10 pixels                       | U menšího počtu je vysoké riziko chyby způsobené přečtením části filtru    |
| Detection refinement      |                             |                                 |                                                                            |
|                           | Thresholds                  | Nejčastěji 8000-9000            | Nutno zajistit, aby byly zachyceny všechny typy částic                     |
|                           | Grey level filters          | Dle potřeby a charakteru vzorku |                                                                            |
|                           | Binary image filters        | Dle potřeby a charakteru vzorku |                                                                            |
| Feature analysis settings |                             |                                 |                                                                            |
|                           | First pass dwell time       | 10 $\mu$ s                      | Výrazně ovlivňuje rychlost analýzy                                         |
|                           | Second pass dwell time      | 35 $\mu$ s                      | Zajistí vyšší kvalitu výsledku a zároveň nezpůsobuje takové časové zdržení |
|                           | Leading and trailing pixels | 20                              |                                                                            |
|                           | Scan mode                   | Scan feature                    | Oproti variantě spot analyzuje částici celou                               |
|                           | Energy range                | 20                              |                                                                            |
|                           | Number of channels          | 1024                            | Dostačující hodnota                                                        |

|                       |                                     | <b>zvolená hodnota</b>                                                                                                            | <b>poznámky</b>                                                                |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                       | Process time                        | 6                                                                                                                                 | Zvolit tak, aby byla zajištěna dostatečná kvalita a dead time v normě (20-50%) |
|                       | Acquisition mode                    | Counts                                                                                                                            |                                                                                |
|                       | Count limit                         | 50 000                                                                                                                            | Rovnováha mezi dobou trvání analýzy a kvalitou                                 |
|                       | Further analysis and filter options | Dle potřeby a charakteru vzorku                                                                                                   | Možné filtrovat dle morfologie i prvkového složení                             |
| Quant setup           |                                     |                                                                                                                                   |                                                                                |
|                       | Processing options                  | All elements                                                                                                                      |                                                                                |
|                       | Normalise results                   | Yes                                                                                                                               |                                                                                |
|                       | Correct for window artifacts        | Yes                                                                                                                               |                                                                                |
|                       | Deconvolution elements              | Gold                                                                                                                              | Zlato je používáno při naprašování, je nutné ho proto vyřadit                  |
|                       | Quant standardizations              | Factory: Quant standardizations                                                                                                   |                                                                                |
|                       | Enable thresholding                 | Yes                                                                                                                               |                                                                                |
|                       | Sigma level                         | 3.0                                                                                                                               |                                                                                |
| Classification scheme |                                     | Zvolit aktuálně platné                                                                                                            |                                                                                |
| Run                   |                                     |                                                                                                                                   |                                                                                |
|                       | Automate                            | Nová plocha, čtverec o rozměru minimálně 20 mm <sup>2</sup> , overlap 5%, zvětšení nejčastěji 3500                                |                                                                                |
|                       | Feature automation run settings     | „Restore column conditions for every area, turn the beam off at the end of the run, reject features touching the edge of an area“ |                                                                                |
|                       | Run termination settings            | „Move to the next field after 100 features, stop analysis after 3000 features in the area and specimen“                           |                                                                                |

Většina hodnot zůstala po prvotním nastavení v programu AZtec trvale nastavena, některé parametry však byly měněny na základě aktuální potřeby a vlastností vloženého vzorku. Běžný postup analýzy a její přípravy byl tedy následující: nejprve proběhla kalibrace jasu a kontrastu, na základě které byly nastaveny prahové hodnoty šedi, tak aby byly programem vhodně zachyceny všechny částice nacházející se ve vzorku. V případě potřeby mohl být zvolen filtr, který by zachycení částic upravit tak, aby bylo co nejpresnější. Poté proběhla kontrola nastavených klasifikačních kritérií a byly nastaveny parametry průběhu analýzy. Byla zvolena oblast analýzy (čtverec) o rozměru přibližně 20 mm<sup>2</sup>, ze které byly programem dále vybírány analyzované plochy v náhodném pořadí. Rozměry analyzovaných ploch závisely na celkovém zvětšení, které bylo nejčastěji 3500×, ale tuto hodnotu bylo v některých případech nutné změnit tak, aby byla zachycena žádoucí velikost částic. K přechodu na další pole byla zvolena podmínka překročení 100 vyhodnocených částic a k ukončení celého běhu podmínka překročení počtu 3000 částic. Tím byla zajištěna dostatečná variabilita analyzovaných polí, a nestalo se tedy, že by výsledná data vycházela pouze z malé oblasti vzorku.

### 3.4.8. Problematika zkreslení výsledků

Přestože byla vyvinuta snaha o minimalizaci faktorů, které by mohly vést v konečném důsledku ke zkreslení výsledků, přeci jen v průběhu tvorby této metodiky vyšlo najevo, že k zanášení určitých nepřesností docházet může.

V první řadě je nutné si uvědomit, že se pracovalo s polykarbonátovými filtry o velikosti pórů 0,8  $\mu\text{m}$ . Z toho vyplývá, že pravděpodobně nedošlo k zachycení některých z velmi malých částic, které mohly póry filtru „propadnout“, a to ať už v průběhu samotného vzorkování či přenosem částic z jiného typu filtru. Nicméně stále u tohoto typu filtru převažovaly v rámci jeho používání jeho pozitiva nad negativy, a tak se od jeho používání v průběhu tvorby této metodiky neupustilo.

U metody přenosu částic z jiného typu filtru na filtr polykarbonátový lze u některých typů přenosu s určitou mírou předpokládat, že může dojít k nepatrné deformaci některých částic. Z tohoto důvodu byl tento vliv pečlivě zkoumán a v převážné většině případů byly zvoleny takové metody přenosu částic, aby k deformacím částic docházelo zcela minimálně.

Poměrně výrazný vliv na výsledky analýz měly i nastavené parametry programů MiraTC a AZtec. Zvláště u automatické analýzy bylo vždy potřeba zvýšit hodnotu urychlovacího napětí HV, zvýšit intenzitu elektronového svazku BI, nastavit pracovní vzdálenost na hodnotu 15 mm a signál snímat pomocí detektoru BSE. K detekci charakteristického rentgenového záření a tím k chemické analýze je totiž potřeba, aby elektrony dopadající na vzorek měli vyšší energii a stolek mikroskopu byl v ideální pozici vůči detektoru EDX. Dále bylo potřeba zvolit takové zvětšení, aby byly částice zachycené na filtru dobře rozeznatelné. Toto nastavení nicméně mohlo v některých případech a u některých typů částic náchylnějších k degradaci elektronovým svazkem vést ke zkreslení analýzy, jelikož mohlo docházet k „propálení“ těchto malých uhlíkatých částic skrz a tím ke snímání jejich pozadí, respektive filtru. V mnohých případech trvala programem AZtec chemická analýza vzorku řádově desítky hodin, což mohlo mít také vliv na případnou deformaci náchylných částic, a tím to mohlo vést k jejich lehce odchýlené morfologii od té původní.

Významným problémem, nutno dodat, že obecným a rozšířeným, je už výše zmíněná kontaminace, a to zvláště uhlíková – při ní dochází k rozkladu uhlovodíků (jejich zdrojem může být samotná příprava vzorku či vakuum) elektronovým svazkem a následnému vzniku amorfni vrstvy na uhlíkovém základě pokrývající vzorek. Obecně se dá tomuto typu kontaminace zabránit např. čištěním vzorku pomocí plasmy či vyhříváním, což se ale z principu nepoužívá u vzorků na bázi uhlíku či jiných např. termicky labilních vzorků.

Zanášení šumu do výsledků může způsobovat i již zmíněný drift částic. Je proto dobré omezit jakékoli vibrace a další vlivy mající negativní vliv na stabilitu analýz v místnosti, kde se mikroskop nachází. Samozřejmostí by mělo být i pravidelné provádění kalibrací mikroskopu (např. kalibrace angulární intenzity), aby bylo fungování mikroskopu a tím i výsledná data co nejspolehlivější.

## 4. Vyhodnocení výsledků

Po proběhnutí automatické analýzy v programu AZtec byla data i průběh analýzy zkontrolovány uživatelem mikroskopu. Částice, které byly evidentně analyzovány chybně (např. u nich byla vyhodnocena vysoká hodnota sigma), byly z výstupních dat manuálně vyřazeny. K chybám docházelo nejčastěji z důvodu nesprávně nastavených prahových hodnot úrovně šedi, což mělo za následek to, že došlo programem k přečtení a analýze i části filtru, na kterém se částice nacházely, přičemž program vyhodnotil část filtru jako částici. V případě přenosu částic ze sklovláknitého filtru běžně docházelo k přenosu skelných vláken, která pak musela být také z výstupních dat vyřazena. Dále bylo také nutno vyřadit artefakty vzniklé nabíjením částic či částicovým driftem. Po řádné kontrole byla data z automatické analýzy exportována do CSV formátu, který byl využíván k následnému vyhodnocení.

Výstupů z analýz bylo několik a sloužily k různým účelům. Jednalo se primárně o:

- Fotografie ze SEM ve vysoké kvalitě pořízené SE detektorem.
- Výsledky bodové analýzy částic z výše zmíněných fotografií či dalších oblastí zájmu (použit BSE detektor).
- Výsledky automatické analýzy – pro 2000 či více částic ve vzorku byly zaznamenány morfologické parametry (např. ECD – ekvivalentní průměr kruhu a další) a prvkové složení (wt%), byl použit obraz z BSE detektoru a EDX detektor.

Pořizování snímků a bodová analýza byly prováděny za účelem získání kvalitních a přehledných informací o emisních zdrojích a umožňují vizualizaci prvkového složení u konkrétní zájmové částice.

Výsledky automatické analýzy byly z důvodu velkého množství dat a metadat nejprve vloženy do databáze emisí, odkud byly dále použity pro tvorbu souhrnných grafů a tabulek, svou vizualizací nastiňující různé zdroje znečišťování ovzduší. Tyto výstupy jsou součástí souhrnné zprávy projektu TAČR: SS02030031-V62 Zpráva o CCSEM/EDX analýzách (morfologie a chemického složení) individuálních suspendovaných částic vybraných emisních zdrojů. Pro výstupy z částicové analýzy byl také rozvíjen software AiritySEM, který byl výstupem předchozího projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem). Hlavním posunem byl vznik nových klasifikačních kritérií, která byla experimentálně ověřena a částečně nastiňují řešení problematiky uhlíku. Klasifikační kritéria předkládá Tabulka viz. výše.

### 4.1. Databáze emisí

Za účelem shromažďování dat a výstupů z jednotlivých analýz vznikla nová databáze, konkrétně databáze emisí. Vzniklá databáze se strukturou podobá databázi imisí, jež byla jedním z výstupů minulého projektu (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem). Vzhledem k odlišnému typu ukládaných dat však například nebyl kladen takový důraz na lokality vzorkování a zároveň přibýly informace o parametrech analýz, které by výsledky mohly v některých případech ovlivňovat či zkreslovat. Výhodou databáze je především přehlednost získaných dat a také možnost filtrovat a stahovat data dle konkrétních požadavků. Podrobněji je tato databáze popsána v paralelně

vzniklé zprávě TAČR: SS02030031-V62 Zpráva o CCSEM/EDX analýzách (morfologie a chemického složení) individuálních suspendovaných částic vybraných emisních zdrojů.

## 5. Diskuze

### 5.1. Přínos

Předkládaná práce přináší nové pohledy na analýzu suspendovaných částic z ovzduší pomocí CCSEM/EDX a nastiňuje nové metody a možnosti v jejím využití. Kromě samotných metodických poznámek, které shrnují zkušenosti z praktického výzkumu, díky ní došlo k vytvoření databáze emisí a má potenciál se stát vhodným srovnávacím nástrojem pro budoucí identifikaci částic v ovzduší a v konečném důsledku tak může být cenným pomocníkem při identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší.

### 5.2. Možnosti dalšího rozvoje

#### 5.2.1. Implementace do provozního měření

Výhledově se zde nabízí možnost využít nově nabytých informací a zkušeností při identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší z imisních vzorků. Je zřejmé, že některé zdroje znečišťování nebude možné určit se stoprocentní spolehlivostí, nicméně některé ze zdrojů pomocí této metody identifikovat lze a to i v případě, že se jedná například o dálkový transport částic. Kromě použití informací z emisní databáze bude samozřejmě vhodné použít i další dodatečné informace jak o vzorku samotném, tak i např. o rozptylových podmínkách, ale také o zdrojích znečišťování ovzduší v blízkém okolí vzorkování apod. Je zřejmé, že tento postup bude provázen také dalšími analýzami s cílem identifikovat právě zdroje z blízkého okolí vzorkování, čímž bude zároveň docházet k postupnému rozšiřování databáze emisí.

#### 5.2.2. Využití umělé inteligence (AI) k identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší

V rámci rozvoje metodiky identifikace zdrojů znečištění ovzduší pomocí CCSEM/EDX je také vhodné prozkoumat možnosti, zda by nebylo možné do procesu identifikace zdrojů znečišťování ovzduší implementovat umělou inteligenci. V současnosti proto probíhá testování s cílem identifikovat zdroje znečištění ovzduší pomocí AI, respektive neuronové sítě. K tomuto testování jsou zatím používány početné snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu, a to konkrétně fotografie pevných částic z kotlů na pevná paliva. V budoucnu by bylo přínosné zaměřit se i na identifikaci dalších potenciálních zdrojů znečišťování ovzduší.

## 6. Závěr

Cílem tohoto metodického manuálu bylo vytvořit, otestovat a předložit postupy odběru suspendovaných částic z ovzduší a jejich analýz pomocí CCSEM/EDX. V první řadě se ve srovnání s minulým projektem (TAČR: TITSMZP704 Měření a analýza znečištění ovzduší s důrazem na vyhodnocení podílu jednotlivých skupin zdrojů, Screening území ČR z hlediska morfologie a složení částic: Metodika odběru a analýz částic z ovzduší skenovacím elektronovým mikroskopem) pozornost zaměřila na emise – byly zkoumány vzorky emisí vybraných zdrojů znečišťování ovzduší. Bylo zjištěno, že primárně by mělo dojít k co nejpresnějšímu popisu (morfologie i chemického složení) suspendovaných částic, které jsou emitovány z konkrétního zdroje. Teprve potom lze s větší jistotou analyzovat vzorky imisní, kde se běžně paralelně vyskytují směsi částic pocházejících z různých emisních zdrojů.

Byly zkoumány jak samotné způsoby vzorkování (pomocí automatických vzorkovačů či bez nich), tak i způsoby přenosu suspendovaných částic na polykarbonátový filtr, který se jeví pro tyto účely jako nejvhodnější. Nejlepších výsledků bylo dosaženo metodou stisku – smáčknutí prstem. Mezi další substráty, které byly zkoumány jako vhodná alternativa k polykarbonátovému filtru, patřil např. hliník, sklo, Si wafer atp. Pozornost byla dále věnována i problematice kontaminace, kdy bylo zjištěno, že poměrně výrazným kontaminantem vzorků mohou být i běžně používané bezpudrové rukavice. Další zkoumanou oblastí byla identifikace uhlíkatých částic, která je během analýzy suspendovaných částic zachycených na polykarbonátovém filtru problematická, jelikož lze těžko rozlišit signál pocházející z filtru od signálu pocházejícího z analyzované částice. Bylo předloženo částečné řešení tohoto problému, a to pomocí tvorby nových klasifikačních kritérií, na základě kterých je daná částice přiřazena do určité konkrétní třídy. V neposlední řadě byla věnována pozornost i nastavení parametrů softwaru MiraTC a AZtec a taktéž faktorům ovlivňujícím kvalitu výsledků, kam se řadí například velikost částic. Přestože během tvorby tohoto metodického manuálu byly zjištěny některé nedostatky, tato metodika disponuje potenciálem stát se v budoucnu jedním ze směrodatných podkladů pro identifikaci zdrojů znečišťování ovzduší.

## 7. Poděkování

Na tomto místě bychom jménem celého autorského týmu rádi poděkovali všem, kteří nám poskytli vzorky či se podíleli na jejich odběru, ale také těm, kteří svými radami a nápady přispěli k tvorbě této metodiky:

VŠB – Ing. F. Hopan, Ph.D., Ing. J. Horák, Ph.D., Ing. Vladimír Ulman, Ph.D., Ing. Tomáš Martinovič, Ph.D,

ČHMÚ Ostrava – Ing. R. Seibert

TOP-Envi Tech – Ing. B. Svozil

VUT – Ing. V. Adamec

ČHMÚ Brno – M. Komárek, T. Šťavík, I. Bajerková

## 8. Literatura

- Casuccio, G. S., Lersch, T. L., Schlaegle, S. F., & Martello, D. V. (2002). Characterization of ambient carbonaceous particles using electron microscopy techniques. *Fuel Chem Div Preprints*, 47(2), 624-626
- Choěl, M., Deboudt, K., Osán, J., Flament, P., & Van Grieken, R. (2005). Quantitative determination of low-Z elements in single atmospheric particles on boron substrates by automated scanning electron microscopy– energy-dispersive x-ray spectrometry. *Analytical Chemistry*, 77(17), 5686-5692.
- Jasiński, R., Strzemiecka, B., Koltsov, I., Mizeracki, J., & Kurzawska, P. (2021). Physicochemical analysis of the particulate matter emitted from road vehicle engines. *Energies*, 14(24), 8556.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Horák, J., Jaroš, M., Hopan, F., & Kuboňová, L. (2023). Gaseous and particulate emissions from the combustion of hard and soft wood for household heating: Influence of boiler type and heat output. *Atmospheric Pollution Research*, 14(7), 101801
- Marturi, N., Dembélé, S., & Piat, N. (2013, August). Fast image drift compensation in scanning electron microscope using image registration. In 2013 IEEE International Conference on Automation Science and Engineering (CASE) (pp. 807-812). IEEE.
- Pirrie, D., & Pirrie, A. R. (2017). Composition and abundance of particles present on “powder-free” examination gloves. *Forensic science international*, 279, 148-156.
- Shao, L., Liu, P., Jones, T., Yang, S., Wang, W., Zhang, D., ... & Bérubé, K. (2022). A review of atmospheric individual particle analyses: Methodologies and applications in environmental research. *Gondwana Research*, 110, 347-369.

## 9. Příloha

Tabulka A1: Přehled získaných vzorků

| název vzorku                      | vzorkoval          | název lokality | oblast               | získání vzorku pro analýzu                                | kategorie zdroje |
|-----------------------------------|--------------------|----------------|----------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| vápenka                           | TOP-ENVI Tech Brno | Vápenka 1      | Jihomoravský kraj    | vzorkovačem z TOP-ENVI Tech na polykarbonátový filtr      | průmysl          |
| slévárna                          | TOP-ENVI Tech Brno | Slévárna 1     | Jihomoravský kraj    | vzorkovačem z TOP-ENVI Tech na polykarbonátový filtr      | průmysl          |
| VZ 1541/17 teplárna               | VŠB Ostrava        | Teplárna 1     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1090/17 teplárna: mazut        | VŠB Ostrava        | Teplárna 1     | Olomoucký kraj       | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 432/17 elektrárna              | VŠB Ostrava        | Elektrárna 1   | Středočeský kraj     | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1066/17 spalování biomasy      | VŠB Ostrava        | Provozovna 1   | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1443/17 teplárna               | VŠB Ostrava        | Teplárna 2     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 370/17 teplárna                | VŠB Ostrava        | Teplárna 3     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 73/17 teplárna                 | VŠB Ostrava        | Teplárna 4     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 137/17 teplárna                | VŠB Ostrava        | Teplárna 5     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 2372/21 hnědé uhlí automatický | VŠB Ostrava        | Kotel 1        | Česká Republika      | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 389/21 černé uhlí prohořivací  | VŠB Ostrava        | Kotel 2        | Česká Republika      | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 345/21 černé uhlí automatický  | VŠB Ostrava        | Kotel 3        | Česká Republika      | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |

| název vzorku                              | vzorkoval   | název lokality | oblast          | získání vzorku pro analýzu                                | kategorie zdroje |
|-------------------------------------------|-------------|----------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| VZ 1936/21 smrk prohořivací               | VŠB Ostrava | Kotel 4        | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 1855/21 buk odhořivací                 | VŠB Ostrava | Kotel 5        | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 221/22 hnědé uhlí zplyňovací           | VŠB Ostrava | Kotel 6        | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 840/22 smrk odhořivací                 | VŠB Ostrava | Kotel 7        | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 129/23 slunečnicové pelety automatický | VŠB Ostrava | Kotel 8        | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2059/21 černé uhlí odhořivací          | VŠB Ostrava | Kotel 9        | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 271/21 buk prohořivací                 | VŠB Ostrava | Kotel 10       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 385/21 koks prohořivací                | VŠB Ostrava | Kotel 11       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 1629/21 buk zplyňovací                 | VŠB Ostrava | Kotel 12       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2015/22 jasan odhořivací               | VŠB Ostrava | Kotel 13       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2480/22 dub odhořivací                 | VŠB Ostrava | Kotel 14       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 826/22 hnědé uhlí odhořivací           | VŠB Ostrava | Kotel 15       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 580/21 dřevní pelety automatický       | VŠB Ostrava | Kotel 16       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 1930/21 dub zplyňovací                 | VŠB Ostrava | Kotel 17       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |

| název vzorku                           | vzorkoval      | název lokality | oblast          | získání vzorku pro analýzu                                   | kategorie zdroje |
|----------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------------------------------------------------|------------------|
| VZ 751/21 jasan<br>zplyňovací          | VŠB<br>Ostrava | Kotel 18       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 42/22 černé uhlí<br>odhořivací      | VŠB<br>Ostrava | Kotel 19       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 216/22 hnědé uhlí<br>automatický    | VŠB<br>Ostrava | Kotel 20       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 606/21 koks<br>prohořivací          | VŠB<br>Ostrava | Kotel 21       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2366/21 hnědé uhlí<br>odhořivací    | VŠB<br>Ostrava | Kotel 22       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 266/21 dřevní pelety<br>automatický | VŠB<br>Ostrava | Kotel 23       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2064/21 černé uhlí<br>prohořivací   | VŠB<br>Ostrava | Kotel 24       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2318/21 buk<br>zplyňovací           | VŠB<br>Ostrava | Kotel 25       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2282/21 buk<br>prohořivací          | VŠB<br>Ostrava | Kotel 26       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 717/22 jabloň,<br>hrušeň odhořivací | VŠB<br>Ostrava | Kotel 27       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 590/22 buk<br>odhořivací            | VŠB<br>Ostrava | Kotel 28       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 505/21 smrk<br>zplyňovací           | VŠB<br>Ostrava | Kotel 29       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 308/22 smrk<br>prohořivací          | VŠB<br>Ostrava | Kotel 30       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 98/23 dřevní pelety<br>automatický  | VŠB<br>Ostrava | Kotel 31       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | domácnosti       |

| název vzorku                         | vzorkoval   | název lokality | oblast          | získání vzorku pro analýzu                                | kategorie zdroje |
|--------------------------------------|-------------|----------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| VZ 56/23 dřevní pelety automatický   | VŠB Ostrava | Kotel 32       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 313/22 hnědé uhlí automatický     | VŠB Ostrava | Kotel 33       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 715/21 hnědé uhlí automatický     | VŠB Ostrava | Kotel 34       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 888/22 hnědé uhlí automatický     | VŠB Ostrava | Kotel 35       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2236/22 jasan zplyňovací          | VŠB Ostrava | Kotel 36       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2130/21 jasan zplyňovací          | VŠB Ostrava | Kotel 37       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 1960/21 dřevní pelety automatický | VŠB Ostrava | Kotel 38       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 1824/22 buk zplyňovací            | VŠB Ostrava | Kotel 39       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 276/21 buk zplyňovací             | VŠB Ostrava | Kotel 40       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 542/21 buk zplyňovací             | VŠB Ostrava | Kotel 41       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2448/22 buk odhořivací            | VŠB Ostrava | Kotel 42       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 2250/22 černé uhlí odhořivací     | VŠB Ostrava | Kotel 43       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 1980/22 černé uhlí odhořivací     | VŠB Ostrava | Kotel 44       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 774/22 buk odhořivací             | VŠB Ostrava | Kotel 45       | Česká Republika | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |

| název vzorku                         | vzorkoval   | název lokality | oblast            | získání vzorku pro analýzu                                | kategorie zdroje |
|--------------------------------------|-------------|----------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| VZ 238/22 buk odhořívací             | VŠB Ostrava | Kotel 46       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 52/23 černé uhlí odhořívací       | VŠB Ostrava | Kotel 47       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 677/21 směs dřeva zplyňovací      | VŠB Ostrava | Kotel 48       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 96/22 smrk (okory) zplyňovací     | VŠB Ostrava | Kotel 49       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 27/23 dřevo (hl. smrk) zplyňovací | VŠB Ostrava | Kotel 50       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 26/23 dřevo (hl. smrk) zplyňovací | VŠB Ostrava | Kotel 51       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 25/23 dřevo (hl. smrk) zplyňovací | VŠB Ostrava | Kotel 52       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 753/21 jasan zplyňovací           | VŠB Ostrava | Kotel 53       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 406/21 smrk zplyňovací            | VŠB Ostrava | Kotel 54       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 386/21 koks prohořívací           | VŠB Ostrava | Kotel 55       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 409/21 smrk zplyňovací            | VŠB Ostrava | Kotel 56       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 507/21 smrk zplyňovací            | VŠB Ostrava | Kotel 57       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| VZ 608/21 koks prohořívací           | VŠB Ostrava | Kotel 58       | Česká Republika   | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | domácnosti       |
| ohněstroj                            | ČHMÚ Brno   | Přístaviště    | Jihomoravský kraj | ČHMÚ vzorkovač                                            | lidské aktivity  |

| název vzorku               | vzorkoval      | název lokality                    | oblast               | získání vzorku pro analýzu                                | kategorie zdroje |
|----------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| cigareta                   | ČHMÚ<br>Brno   | Kroftova                          | Jihomoravský kraj    | foukání dým přímo na polykarbonátový filtr                | lidské aktivity  |
| cementárna                 | ČHMÚ<br>Brno   | Cementárna                        | Česká Republika      | ČHMÚ vzorkovač                                            | průmysl          |
| VZ 1853/17 provozovna 02   | VŠB<br>Ostrava | Provozovna 2                      | Česká Republika      | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1815/17 chemička        | VŠB<br>Ostrava | Chemička 1                        | Ústecký kraj         | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1820/17 chemička        | VŠB<br>Ostrava | Chemička 1                        | Ústecký kraj         | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1522/17 výroba celulózy | VŠB<br>Ostrava | Výrobní celulózy                  | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1838/17 papírna         | VŠB<br>Ostrava | Papírna 1                         | Česká Republika      | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 1671/17 provozovna 03   | VŠB<br>Ostrava | Provozovna 3                      | Středočeský kraj     | přenos částic ze sklovláknitého filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| prac1                      | ČHMÚ<br>Brno   | Pracovna - rekonstrukce bytu      | Jihomoravský kraj    | přenos částic ze sypkého vzorku                           | stavební činnost |
| prac2                      | ČHMÚ<br>Brno   | Pracovna - rekonstrukce bytu      | Jihomoravský kraj    | přenos částic ze sypkého vzorku                           | stavební činnost |
| chod1                      | ČHMÚ<br>Brno   | Chodba - rekonstrukce bytu        | Jihomoravský kraj    | přenos částic ze sypkého vzorku                           | stavební činnost |
| chod2                      | ČHMÚ<br>Brno   | Chodba - rekonstrukce bytu        | Jihomoravský kraj    | přenos částic ze sypkého vzorku                           | stavební činnost |
| oby1                       | ČHMÚ<br>Brno   | Obývací pokoj - rekonstrukce bytu | Jihomoravský kraj    | přenos částic ze sypkého vzorku                           | stavební činnost |
| oby2                       | ČHMÚ<br>Brno   | Obývací pokoj - rekonstrukce bytu | Jihomoravský kraj    | přenos částic ze sypkého vzorku                           | stavební činnost |

| název vzorku           | vzorkoval      | název lokality                     | oblast               | získání vzorku pro analýzu                                                      | kategorie zdroje                     |
|------------------------|----------------|------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| kuch1                  | ČHMÚ<br>Brno   | Kuchyň -<br>rekonstrukce<br>bytu   | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | stavební<br>činnost                  |
| kuch2                  | ČHMÚ<br>Brno   | Kuchyň -<br>rekonstrukce<br>bytu   | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | stavební<br>činnost                  |
| koup                   | ČHMÚ<br>Brno   | Koupelna -<br>rekonstrukce<br>bytu | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | stavební<br>činnost                  |
| skl                    | ČHMÚ<br>Brno   | Sklep -<br>rekonstrukce<br>bytu    | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | stavební<br>činnost                  |
| zach                   | ČHMÚ<br>Brno   | Záchod -<br>rekonstrukce<br>bytu   | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | stavební<br>činnost                  |
| loz                    | ČHMÚ<br>Brno   | Ložnice -<br>rekonstrukce<br>bytu  | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | stavební<br>činnost                  |
| 3D tisk netisklo se    | VUT<br>Ostrava | 3D Tiskárna                        | Jihomoravský<br>kraj | vzorkovačem z VUT na<br>polykarbonátový filtr                                   | interiér                             |
| 3D tisk ca 12 tiskáren | VUT<br>Ostrava | 3D Tiskárna                        | Jihomoravský<br>kraj | vzorkovačem z VUT na<br>polykarbonátový filtr                                   | interiér                             |
| dřevní prach           | ČHMÚ<br>Brno   | Domácnost 1                        | Jihomoravský<br>kraj | polykarbonátový filtr vložen do<br>blízkosti procesu řezání a pilování<br>dřeva | člověk a jeho<br>zájmové<br>činnosti |
| pole 1                 | ČHMÚ<br>Brno   | Pole 1                             | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | zemědělství                          |
| pole 2                 | ČHMÚ<br>Brno   | Pole 2                             | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | zemědělství                          |
| pole 3                 | ČHMÚ<br>Brno   | Pole 3                             | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | zemědělství                          |
| cesta pole 1-2         | ČHMÚ<br>Brno   | Polní cesta 1                      | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | zemědělství                          |
| cesta pole 3           | ČHMÚ<br>Brno   | Polní cesta 2                      | Jihomoravský<br>kraj | přenos částic ze sypkého vzorku                                                 | zemědělství                          |

| název vzorku           | vzorkoval      | název lokality | oblast               | získání vzorku pro analýzu                                   | kategorie zdroje |
|------------------------|----------------|----------------|----------------------|--------------------------------------------------------------|------------------|
| Automobilka vzorek 1   | ČHMÚ<br>Praha  | Automobilka 1  | Středočeský kraj     | vzorkovač Leckel                                             | průmysl          |
| Automobilka vzorek 2   | ČHMÚ<br>Praha  | Automobilka 1  | Středočeský kraj     | vzorkovač Leckel                                             | průmysl          |
| VZ 466-17 teplárna 06  | VŠB<br>Ostrava | Teplárna 6     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 241-17 teplárna 06  | VŠB<br>Ostrava | Teplárna 6     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 246-17 teplárna 06  | VŠB<br>Ostrava | Teplárna 6     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 455-17 teplárna 06  | VŠB<br>Ostrava | Teplárna 6     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 460-17 teplárna 06  | VŠB<br>Ostrava | Teplárna 6     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| VZ 461-17 teplárna 06  | VŠB<br>Ostrava | Teplárna 6     | Moravskoslezský kraj | přenos částic ze sklovláknitého<br>filtru na polykarbonátový | průmysl          |
| oktávka diesel - výfuk | ČHMÚ<br>Brno   | Škoda Octavia  | Jihomoravský kraj    | polyimidová páska nalepená ve<br>výfuku                      | doprava          |
| kodiaq benzín - výfuk  | ČHMÚ<br>Brno   | Škoda Kodiaq   | Jihomoravský kraj    | polyimidová páska nalepená ve<br>výfuku                      | doprava          |
| Laserová tiskárna      | ČHMÚ<br>Brno   | Domácnost 2    | Jihomoravský kraj    | přenos částic otiskem na<br>polykarbonátový filtr            | interiér         |