VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ NOVÉHO TYPU KONTINUÁLNÍHO VZORKOVAČE PRO STANOVENÍ SLOUČENIN V ULTRAJEMNÉM AEROSOLU

APPLICATION OF A NOVEL CONTINUOUS SAMPLER FOR THE DETERMINATION OF COMPOUNDS IN ULTRAFINE AEROSOL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Hana Hlaváčková**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. Lukáš Alexa, Ph.D.**

SUPERVISOR

BRNO 2022

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1678/2021	Akademický rok: 2021/22
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Studentka:	**Bc. Hana Hlaváčková**	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Vedoucí práce:	**Ing. Lukáš Alexa, Ph.D.**	

Název diplomové práce:

Využití nového typu kontinuálního vzorkovače pro stanovení sloučenin v ultrajemném aerosolu

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše
2. Optimalizace parametrů vzorkovače
3. Vzorkování aerosolu
4. Zpracování výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Hana Hlaváčková studentka	Ing. Lukáš Alexa, Ph.D. vedoucí práce	prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D. vedoucí ústavu

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

V Brně dne 1.2.2022

ABSTRAKT
Diplomová práce se zabývá využitím nového typu kontinuálního vzorkovače pro stanovení sloučenin v ultra-jemném aerosolu. Cílem práce byla optimalizace parametrů aerosolového vzorkovače CGU-ACTJU (Condensation-Growth Unit – Aerosol Counterflow Two-Jets Unit) a jeho aplikace na reálné vzorky aerosolu. Vzorkovač ACTJU, spojený s předřazenou jednotkou CGU, je schopen vzorkovat i ultra-jemnou frakci aerosolových částic do průměru několika nanometrů. Naměřené hodnoty koncentrací ze vzorkovače CGU-ACTJU byly porovnány s komerčním vzorkovačem (kaskádový impaktor) s následnou offline analýzou. Atmosférický aerosol byl vzorkován ve dvou kampaních (červenec–srpen 2021 a únor 2022) na terase Ústavu analytické chemie AV ČR v Brně. Teoretická část práce obsahuje informace o analytických metodách pro charakterizaci aerosolu, v experimentální části jsou detailně popsány použité metody a diskutovány výsledky měření.

KLÍČOVÁ SLOVA

atmosférický aerosol, ultra-jemný aerosol, vzorkování ovzduší, kontinuální vzorkovač, online analýza, amonné ionty, kaskádový impaktor, iontová chromatografie

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the use of new type of continuous sampler for the determination of compounds in ultra-fine aerosol. The aim of the study was to optimize parameters of the aerosol sampler CGU-ACTJU (Condensation-Growth Unit – Aerosol Counterflow Two-Jets Unit) and its application for the real aerosol samples. The ACTJU sampler connected to upstreamed CGU enables sampling of ultra-fine fraction of particulate matter to the diameter about few nanometers. The measured results from CGU-ACTJU were compared with commercial sampler (cascade impactor) with subsequent offline analysis. The atmospheric aerosol was sampled in two campaigns (July–August 2021 and February 2022) on the terrace of Institute of Analytical Chemistry of CAS in Brno. Theoretical part of the study contains information about analytical methods for the characterization of aerosol, the experimental part describes used methods in detail and the results of experiments are discussed.

KEYWORDS

particulate matter, ultra-fine aerosol, air sampling, continuous sampler, online analysis, cascade impactor, ammonium, ion chromatography

HLAVÁČKOVÁ, Hana. *Využití nového typu kontinuálního vzorkovače pro stanovení sloučenin v ultra-jemném aerosolu.* Brno, 2022. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139090. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Lukáš Alexa.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

Bc. Hana Hlaváčková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Lukáši Alexovi, Ph.D. za jeho cenné rady, připomínky a velmi vstřícné vedení. Dále děkuji Ing. Haně Cigánkové, Ph.D. za možnost konzultací a praktické rady při experimentálním měření.

OBSAH

1 ÚVOD 8
2 CÍLE PRÁCE 9
3 TEORETICKÁ ČÁST 10
3.1 Složení atmosféry Země 10
3.2 Atmosférický aerosol 11
3.2.1 Dělení aerosolů dle skupenství 12
3.2.2 Dělení aerosolů dle velikosti 13
3.3 Vzorkování aerosolu 14
3.3.1 Kaskádový impaktor 15
3.3.2 Kontinuální vzorkovač CGU-ACTJU 16
3.3.3 Spektrometry SMPS 19
3.4 Extrakční techniky 20
3.5 Analytické metody pro charakterizaci aerosolu 20
3.5.1 Atomová absorpční spektroskopie (AAS) 20
3.5.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) 21
3.5.3 Chromatografie 21
3.5.4 Průtokové analyzátory 22
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 23
4.1 Přístroje a zařízení 23
4.2 Použité chemikálie 23
4.3 Pracovní postupy 24
4.3.1 Vzorkování aerosolů 24
4.3.2 Hmotnostní koncentrace 25
4.3.3 Extrakce exponovaných fólií a filtrů 26
4.3.4 Stanovení koncentrací aniontů pomocí IC 26
4.3.5 Online stanovení koncentrace NH_4^+ v aerosolu 27
4.3.6 Fluorescenční detektor (FLD) 28
4.3.7 Optimalizace parametrů CGU 29
4.3.8 Příprava reakčních roztoků pro FLD 34
4.3.9 Příprava standardních roztoků 34
5 VÝSLEDKY A DISKUZE 38
5.1 Hmotnostní koncentrace částic 38
5.2 Kontinuální stanovení koncentrace NH_4^+ v aerosolu 39

5.3 Stanovení koncentrací iontů v aerosolu pomocí kaskádového impaktoru. 42
6 ZÁVĚR 48
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ 49
8 SEZNAM ZKRATEK 55
9 SEZNAM PŘÍLOH 57
10 PŘÍLOHY 58

1 ÚVOD

Znečištění ovzduší má významný dopad na zdraví populace, zejména v městských oblastech. Aerosoly jsou v současné době, společně s ozonem a oxidem dusičitým, považovány za látky nejvíce znečišťující ovzduší, které představují velké množství negativních účinků na životní prostředí a zdravotní rizika pro člověka. Důležitou roli v případě aerosolů hraje průměr částic, který má významný vliv na jejich environmentální expozici. Zejména ultra-jemné částice mohou mít velmi nepříznivý dopad na lidské zdraví [1] [2] [3].

Přesná charakterizace chemického složení aerosolů je nezbytná pro lepší pochopení zdrojů těchto látek a jejich negativních dopadů. Složení aerosolů se často mění v krátkých časových obdobích v závislosti na místních zdrojích znečištění a meteorologických podmínkách. Měření chemického složení a koncentrace částic ve vysokém časovém rozlišení je proto nutné k identifikaci těchto zdrojů.

Atmosférické aerosoly jsou velmi složité heterogenní směsi, tvořené organickými sloučeninami, sazemi, anorganickými solemi a minerálním prachem, včetně stopových prvků a kovů. Významnou část aerosolů tvoří sloučeniny, které jsou rozpustné ve vodě. Pro tyto sloučeniny existují vzorkovací metody, při nichž jsou částice odebírány na filtry s následnou offline analýzou. Tento postup je poměrně časově náročný a podléhá různým negativním vlivům vzorkování. Kromě toho není při těchto metodách možné zaznamenat rychlé změny koncentrací sledovaných látek. Tyto problémy je možné eliminovat pomocí online systémů, umožňujících rychlou online analýzu aerosolů, jako jsou aerosolové hmotnostní spektrometry. Ty poskytují výsledky v reálném čase s vysokým časovým rozlišením, avšak vysoké náklady omezují jejich široké použití. Další možností je využití kondenzačních systémů na bázi vody ve spojení se zařízeními pro kontinuální chemickou analýzu. Tyto systémy však vykazují nižší účinnost vzorkování ultra-jemných částic [4] [5] [6] [7] [8] [9].

Na Ústavu analytické chemie AV ČR (ÚIACH) byl pro účely vzorkování aerosolů vyvinut kontinuální vzorkovač CGU-ACTJU (Condensation-Growth Unit – Aerosol Counterflow Two-Jets Unit), kterým je možné ze vzduchu zachytit i ultra-jemnou frakci aerosolu o velikosti několika nanometrů. Principem zařízení je absorpce aerosolu do kapaliny pomocí dvou protilehlých Venturiho trysek s předchozím nakondenzováním vodní páry na částice [10] [11] [12] [13].

Cílem předložené diplomové práce byla optimalizace parametrů a aplikace nejnovějšího typu kontinuálního vzorkovače CGU-ACTJU na reálné vzorky aerosolů. Pro porovnání naměřených výsledků byl použit komerční vzorkovač s následnou offline detekcí.

2 CÍLE PRÁCE

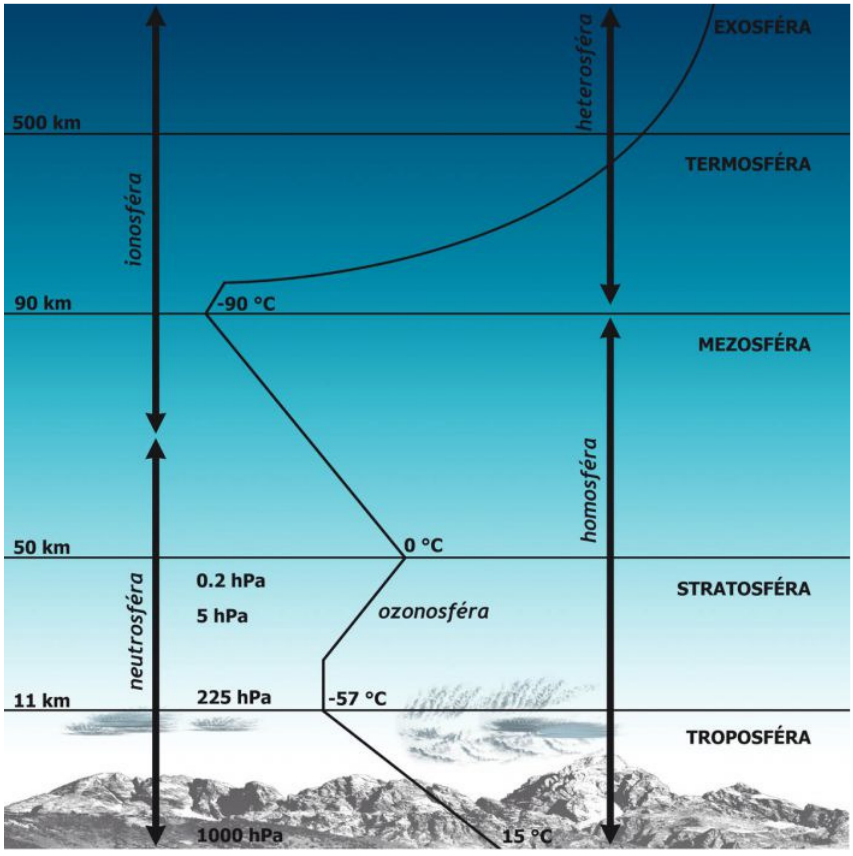
Cíle diplomové práce lze shrnout do následujících bodů:

- Literární rešerše zaměřená na dostupné vzorkovací a analytické metody vhodné pro charakterizaci aerosolů
- Optimalizace parametrů kontinuálního vzorkovače CGU-ACTJU
- Vzorkování aerosolu pomocí online a offline vzorkovačů
- Extrakce a analýza vzorků
- Zpracování výsledků

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Složení atmosféry Země

Atmosféra je označována jako plynný obal Země, ale obsahuje i pevné částice a velké množství kapalné složky. Složení zemské atmosféry se mění s nadmořskou výškou a na tomto základě lze dělit jednotlivé atmosférické vrstvy (Obr. 1). Nejnižší vrstva zemské atmosféry se nazývá troposféra a v našich zeměpisných šířkách sahá do výšky přibližně 11 km nad mořem. Tato atmosférická vrstva je charakteristická klesající teplotou s rostoucí výškou. Teplota u horní hranice troposféry klesá až na −55 °C, nad rovníkem teplota u horní hranice dosahuje až −80 °C. Navazující vrstvou je stratosféra, která dosahuje do výšky zhruba 50 km nad mořem. Ve spodní části stratosféry se teplota vzduchu v závislosti na výšce nijak výrazně nemění, v horní polovině teplota vzduchu v závislosti na rostoucí výšce stoupá až do kladných hodnot u horní hranice stratosféry. Důležitou součástí stratosféry je ozonosféra, nacházející se v nadmořské výšce 22−25 km, která obsahuje vysokou koncentraci ozonu absorbující ultrafialové sluneční záření. Díky této vrstvě je možný život na Zemi. Od horní hranice stratosféry do výšky přibližně 90 km nad úrovní moře se nachází mezosféra, kterou charakterizuje prudký pokles teploty s narůstající výškou. Na mezosféru navazuje termosféra, dosahující do výšky 500 km, kde teplota nejprve se stoupající výškou roste, až se postupně ustálí na konstantní hodnotu. Nejvyšší vrstvou zemské atmosféry je exosféra, která ve vyšších úrovních přechází plynule do meziplanetárního prostoru. Přechody mezi těmito sférami se nazývají jako pauzy (např. tropopauza) [14] [15].



Obr. 1: *Dělení vrstev zemské atmosféry podle nadmořské výšky [16]*

Atmosféra umožnila díky svému složení a fyzikálním vlastnostem vznik a vývoj života na Zemi. Lidskou populaci nejvíce ovlivňuje svým složením troposféra. Zde se nachází v různém zastoupení několik plynů (Tab. 1), z nichž většinu objemové hmotnosti zaujímají dusík a kyslík. Zbylé plyny jsou obsaženy v atmosféře v mnohem menším množství činící necelé 1 %. Pro člověka i životní prostředí mají však důležitý význam všechny plyny obsažené v atmosféře [17].

Tabulka 1: Procentuální zastoupení plynů v atmosféře [17]

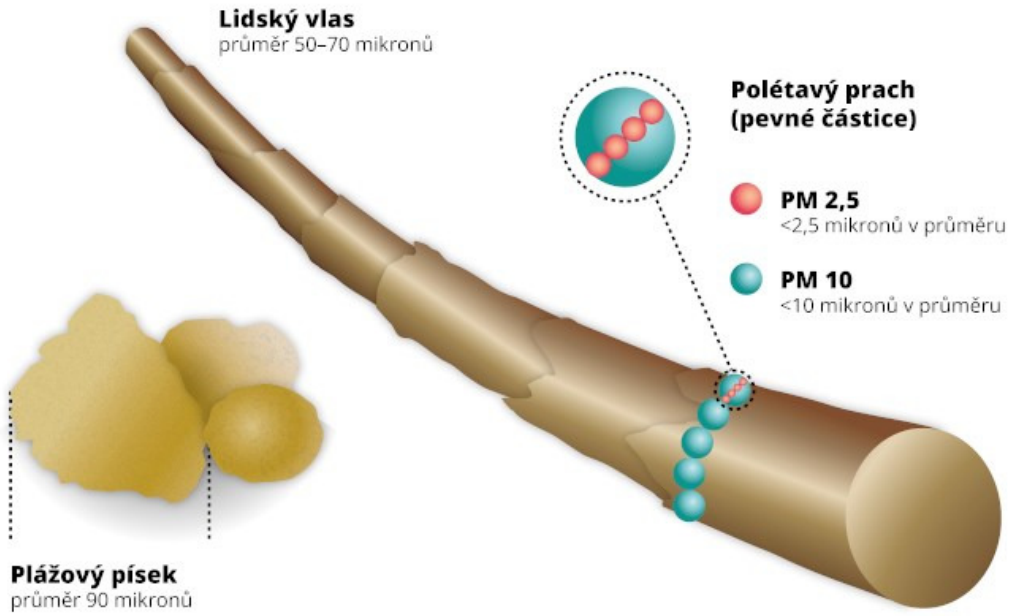
Plyn	Obsah [%]	Plyn	Obsah [%]
N_2	78,08	Kr	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$
O_2	20,95	N_2O	$0{,}50 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,93	H_2	$0{,}50 \cdot 10^{-4}$
CO_2	0,03	Xe	$0{,}09 \cdot 10^{-4}$
Ne	$18{,}18 \cdot 10^{-4}$	O_3	$0{,}07 \cdot 10^{-4}$
He	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$	SO_2	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
CH_4	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	NO_2	$0{,}02 \cdot 10^{-4}$

3.2 Atmosférický aerosol

Aerosol (PM, particulate matter) je všudypřítomnou součástí atmosféry Země. Je charakterizován jako heterogenní směs pevných a kapalných částic rozptýlených v plynu. Tyto částice jsou velikostně definované v rozsahu 1 nm až 100 μm. Podle této velikosti se aerosoly dělí do kategorií, které jsou značeny PMx, kde x definuje daný průměr částice. Aerosoly mohou poskytnout substrát pro chemické reakce, a proto hrají důležitou roli v celkové chemii atmosféry, přičemž některé reakční cykly zahrnují jak reakce v plynné fázi, tak reakce katalyzované na povrchu. Kromě toho je mnoho produktů oxidace v plynné fázi vytvořených v troposféře odstraňováno z atmosféry absorpcí do aerosolů a mraků, a jsou tedy fyzicky odstraňovány suchou nebo mokrou depozicí. Částice mohou být do atmosféry emitovány jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů. V případě, že tyto částice vznikají přímou emisí, nazývají se primární aerosoly. Pokud dochází k jejich vzniku až v atmosféře, důsledkem chemických přeměn plynných prekurzorů, jedná se o sekundární aerosoly. Aerosol hraje významnou roli při důležitých atmosférických procesech, jako je teplotní bilance Země nebo vznik srážek. Existence atmosférických aerosolů může mít dopad na klima, a to jak přímo prostřednictvím absorpce a rozptylu slunečního a pozemského záření, tak nepřímo jejich schopností vytvářet zárodky kapiček mraků, nebo ledových částic nebo měnit vlastnosti mraků v závislosti na chemickém složení. Kromě toho mají aerosoly škodlivý vliv na kvalitu ovzduší, ať už snižováním viditelnosti, nebo přímým dopadem na zdraví populace. Výsledkem je, že emise pevných částic s poloměrem menším než 2,5 μm jsou právně regulovány [14] [18] [19].

Parametry a vlastnosti aerosolu mohou být posuzovány podle tvaru částic, jejich velikosti a podle chemického složení. Pro jejich přesnou charakteristiku se počítá s aerodynamickým průměrem, který se označuje jako dp. Tento průměr definuje pohyb částic ve vzduchu a zároveň

i dopad na lidské zdraví. Aerodynamický průměr je zároveň brán jako hodnota velikosti aerosolu, psaná za zkratkou PM [18].



Obr. 2: *Porovnání velikosti částic [20]*

Důležitou hodnotou pro měření aerosolů je hmotnostní koncentrace. Tato koncentrace je významná k posouzení vlivu na životní prostředí a lidské zdraví. Hmotnostní koncentrace je uváděna jako hmotnost částic na jednotku objemu ($g \cdot m^{-3}$, $mg \cdot m^{-3}$, $\mu g \cdot m^{-3}$).

Většinu hmotnostní koncentrace atmosférického aerosolu tvoří anorganické ionty (např. sírany, dusičnany, chloridy). Z menší části se na složení atmosférických aerosolů mimo jiné podílejí i minerální prach společně s mořskou solí. Aerosoly vyskytující se v atmosféře z velké části obsahují aerosoly uhlíkaté. Uhlík je v nich obsažen ve dvou formách, v organické formě (OC, organic carbon) a ve formě elementární (EC, elemental carbon). Elementární uhlík se běžně vyskytuje v atmosférickém aerosolu o velikosti dp menší než 2,5 μm. Do atmosféry se dostává díky nedokonalému spalování. Uhlík se většinou vykytuje ve sloučeninách organických látek (OM, organic matter), které obsahují různé funkční skupiny (alkoholy, fenoly atd.). Takto vzniklý OC se do atmosféry dostává v důsledku antropogenní činnosti (např. spalování) nebo činnosti přírodní (sopečná činnost, lesní požáry) [21] [22].

3.2.1 Dělení aerosolů dle skupenství

Dým

Dvousložková směs, kdy se jedná a hrubou disperzi tuhých látek v plynné složce. Jedná se o produkt, vznikající při spalování, kdy velikost částic je menší než 0,05 μm [23] [24].

Kouř

Vícesložková směs, kdy se jedná o kapalné a pevné látky rozptýlené v plynné složce. Rozměr těchto částic je v průměru menší než 1 μm. Kouř je produktem nedokonalého spalování [25].

Smog

Stav, kdy je atmosféra obohacena o chemické složky v důsledku lidské činnosti a tyto složky jsou pro zdraví škodlivé. Je rozlišován smog redukční a oxidační. Velikost částic se pohybuje v intervalu od 1 až do 2 μm [23].

Prach

Jedná se o pevné částice rozptýlené v plynné složce o velikosti částice menší než 500 μm. Hustota prachu v ovzduší může ovlivnit vyzařování atmosféry a může mít negativní vliv na podnebí [24].

Mlha

Mlha je směs kapiček vody nebo krystalků ledu rozptýlených ve vzduchu. Tento jev vzniká kondenzací přesycené vodní páry ve spodní vrstvě vzduchu (dotýká se zemského povrchu) nebo atomizací kapaliny [26].

Bioaerosoly

Jedná se o aerosoly, které mají biologický původ. Mohou obsahovat zbytky organismů, pyly, plísně, bakterie, viry. Velikostně se částice těchto aerosolů pohybují v rozmezí 0,5–2,5 μm [25].

3.2.2 Dělení aerosolů dle velikosti

PM10

Aerodynamický průměr částice o hodnotě 10 μm je pro lidskou populaci brán jako mezní hodnota. S částicemi s větším průměrem než 10 μm si lidské tělo zvládne poradit mechanickými bariérami (chloupky v nose, vykašlání). Pokud se jedná o částice s velikostí menší než 10 μm dochází již k jejich průniku přes bariéry a zachycování převážně v horních cestách dýchacích, kde mohou mít nepříznivý vliv na sliznici [27].

PM2,5

Jedná se o částice menší než 2,5 μm. Tyto částice jsou menší a lehčí než PM10, tím pádem jejich setrvání v ovzduší je mnohem delší. V důsledku gravitace se dostávají pomaleji k zemi, a proto se zvyšuje pravděpodobnost jejich vdechnutí. Zároveň jsou tyto částice schopny projít skrz nosní dutiny a dolních cest dýchacích až do plic. Všeobecně známým faktem je, že částice o této velikosti mohou zhoršovat nebo podněcovat chronická respirační onemocnění [28] [29].

PM1

Částice menší než 1 μm jsou již pro lidské zdraví velkým rizikem z důvodu jejich průniku až do plicních sklípků. Pro PM1 je důležitým měřítkem jejich počet a povrch [30] [31].

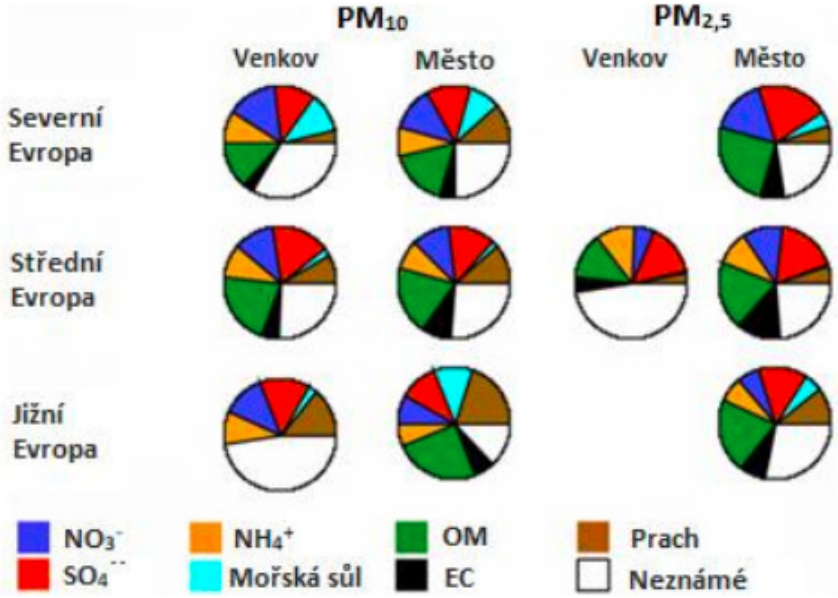
PM0,1

Jedná se o ultra-jemnou frakci částic (nanočástice), které jsou menší než 0,1 μm. Pro lidský organismus je velice důležité se před těmito částicemi chránit. PM0,1 mají schopnost transportu přes plicní sklípky do krevního řečiště, pomocí něhož se mohou dál v těle transportovat a ukládat v orgánech. Podstatným faktorem je tvar částic a zároveň i jejich složení [32].

Tabulka 2: Množství vdechnutých částic podle velikosti za 1 den [33]

Průměr částice [μm]	Počet částic
0,1	11 000 000 000
0,2	2 607 000 000
0,5	387 200 000

V závislosti na jejich velikosti jsou aerosoly jednou z hlavních příčin respiračních a kardiovaskulárních problémů. V závislosti na velikosti a složení částic mohou tyto částice cestovat hluboko do dýchacího systému a být toxičtější. Účinky zahrnují astma, rakovinu plic, vrozené vady a předčasnou smrt. Znečištění částicemi způsobuje v Evropě ročně kolem 200 000 úmrtí. Obr. 3 ukazuje průměrné složení částic PM10 a PM2,5 v evropských městech a na venkově [33].



Obr. 3: *Průměrné složení PM10 a PM2,5 v městských a venkovských lokalitách v Evropě [22]*

3.3 Vzorkování aerosolu

Cílem vzorkování může být jednak stanovení hmotnostní koncentrace dané frakce aerosolu, nebo určení jeho chemického složení. Hmotnostní koncentrace představuje jednu ze základních charakterizací aerosolu, která udává hmotnost částic v objemu vzduchu, převážně v $\mu g \cdot m^{-3}$. Hodnota hmotnostní koncentrace je závislá na meteorologických podmínkách, místě odběru a času odběru. Chemické složení aerosolu se nejčastěji určuje ve třech krocích. První krok

spočívá v navzorkování částic ze vzduchu na vhodné médium, ve druhém kroku dojde k vyextrahování cílových analytů do rozpouštědla a ve třetím jsou extrahované komponenty analyzovány [18] [34].

Podle procesu se vzorkování dělí na aktivní a pasivní. Pasivní vzorkování probíhá bez použití čerpadla. Jde o samovolně proudící vzorkované ovzduší kolem pasivně umístěného filtru, membrány nebo jiného použitého sorbentu, na který je sledovaný polutant zachytáván. Pasivní vzorkovače jsou vhodné na sledování dlouhodobé koncentrace polutantu, avšak na náhodné změny koncentrace polutantu v ovzduší jsou málo citlivé.

Při aktivním vzorkování je vzorkovaný vzduch nasáván pomocí čerpadla definovanou rychlostí přes filtr. Velikostní frakce vzorkovaného aerosolu se pak volí pomocí odběrových hlavic nebo cyklonů, které jsou umístěné na vstupu před filtrem. Dle odebíraného objemu lze vzorkovací zařízení dělit na: velko-objemové, středně-objemové a nízko-objemové [35] [36].

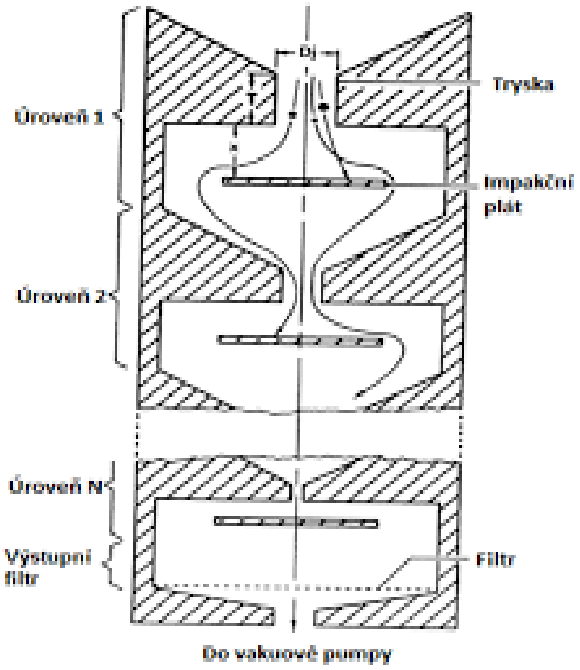
Používané filtry se dělí na vláknité (křemenná, skleněná nebo celulózová lisovaná vlákna) a membránové (polymery). Hlavní výhodou použití filtrů je to, že se menší částice shromažďují buď na vláknech, nebo v pórech (membráně) difuzí. Tímto způsobem mohou vhodné filtry sbírat částice prakticky v celém rozsahu velikostí [18].

Na celkovou účinnost záchytu aerosolu na filtr má vliv několik faktorů:

- záchyt dotykem (intercepce): srážka zachytávané částice s filtrem a její následná depozice na filtru
- záchyt nárazem (inerciální impakce): dochází k znehybnění vzorkované částice po přenosu kinetické energie na kolidující překážku (filtr)
- difúzní záchyt: nastává záchyt částice jejím prostupem k fázovému rozhraní
- gravitační záchyt
- elektrostatický záchyt [34]

3.3.1 Kaskádový impaktor

Tento druh vzorkovače pracuje na principu oddělování částic na jednotlivých patrech na základě jejich aerodynamického průměru (hybnosti částic). Kaskádový impaktor (Obr. 6) se skládá z několik úrovní s tryskami, přes které se vzorkovaný aerosol prosává a následně zachycuje na povrchu sběrného média (filtry, folie). Účinnost dopadu částice na konkrétním patře je závislá na jejím aerodynamickém průměru. Částice, které disponují dostatečnou hybností dopadají na povrch sběrného média, kdežto částice s menší hybností zůstanou zachovány v proudu vzduchu a takto pokračují do následující úrovně, kde se celý proces opakuje [9].



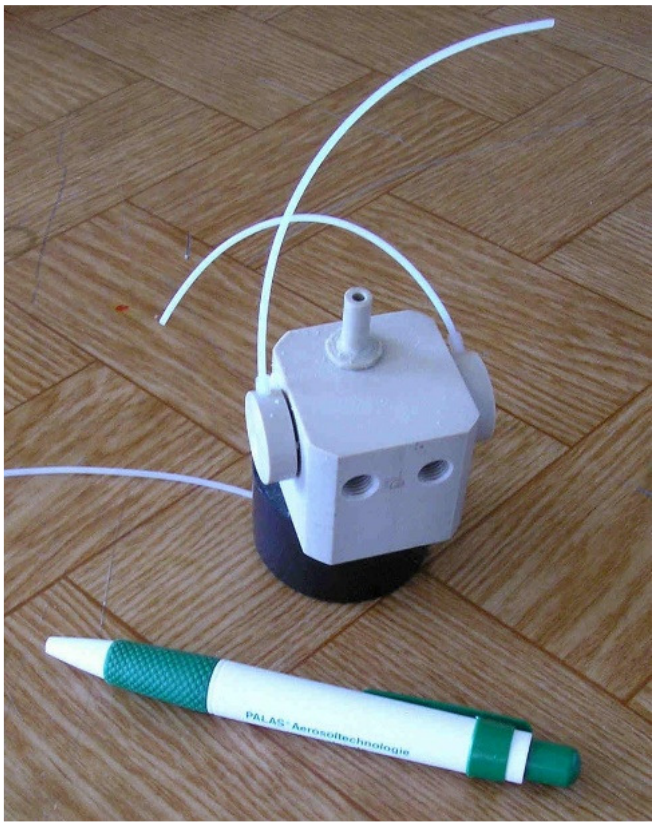
Obr. 4: *Schéma kaskádového impaktoru [10]*

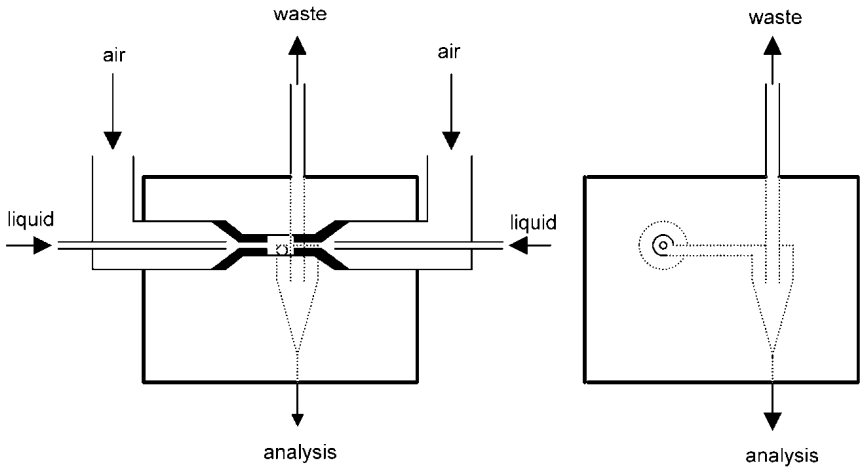
3.3.2 Kontinuální vzorkovač CGU-ACTJU

Vzorkovač CGU-ACTJU se skládá ze dvou částí: vzorkovače ACTJU a kondenzačně-růstové jednotky CGU. Toto zařízení bylo vyvinuto na ÚIACH pro kontinuální vzorkování ultra-jemného aerosolu, umožňující online detekci analytů pomocí vhodného analyzátoru bez nutnosti předchozí extrakce a zakoncentrování. Díky tomu je možné, na rozdíl od stále velmi rozšířených offline vzorkovacích metod (automatizované vzorkovače, kaskádové impaktory), monitorovat rychlé změny koncentrací aerosolů [37].

3.3.2.1 Vzorkovač ACTJU

Vzorkovač ACTJU se dvěma protichůdnými tryskami je svou jednoduchou konstrukcí a malými rozměry vhodnou alternativou k ostatním vzorkovacím zařízením. Uvnitř ACTJU se odebíraný vzduch v kolizní cele sráží se dvěma proudy kapaliny dávkovanými peristaltickým čerpadlem dovnitř ACTJU dvěma identickými Venturiho tryskami umístěnými proti sobě. Dochází tak k rozprašování absorpční kapaliny do jemných kapiček a následnému záchytu aerosolu. Kapalina se zachycenými částicemi je poté zároveň se vzduchem odváděna spojovací tryskou do separátoru (cyklon), kde dochází k oddělení kapalného vzorku od vzduchu. Výstup ze vzorkovače je kontinuálně nasáván ze dna separátoru pomocí peristaltického čerpadla pro následnou analýzu [11].

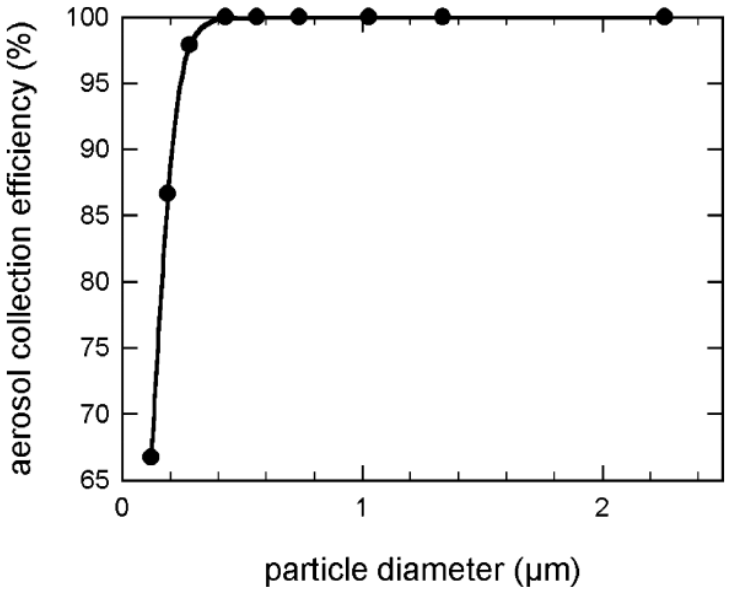




Obr. 5: *Vzorkovač ACTJU [11]*

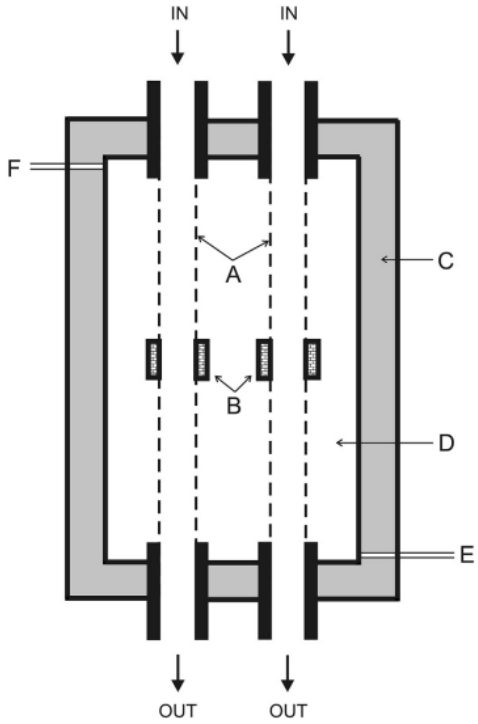
3.3.2.2 Kondenzačně-růstová jednotka CGU

Hlavní nevýhodou ACTJU je postupné snižování účinnosti záchytu pro částice menší než 300 nm (Obr. 6). Z tohoto důvodu byla na ÚIACH vyvinuta kondenzačně-růstová jednotka CGU, která je ve vertikální poloze předřazena před ACTJU a umožňuje vzorkovat i ultra-jemnou frakci aerosolů a nanočástice.



Obr. 6: *Účinnost vzorkovače ACTJU v závislosti na velikosti částic [11]*

Jednotka CGU je složena ze dvou totožných, nad sebou umístěných, duralových segmentů. Uvnitř každého segmentu jsou paralelně umístěné trubice z porézního teflonu (PTFE), vzájemně propojené nerezovými spojkami, a prostor mezi nimi je vyplněn deionizovanou vodou, která je kontinuálně doplňována peristaltickým čerpadlem. Povrch vnitřního prostoru segmentů je pokryt vrstvou perfluoralkoxy-polymeru (PFA) kvůli ochraně duralu proti korozi. Analyzovaný vzduch je pomocí membránového čerpadla nejprve nasáván přes první segment, pracující jako zvlhčovač, a který je vyhříván pomocí topného pásu na teplotu 80 °C. Nasávaný vzduch je při průchodu PTFE trubicemi nasycován vodní parou, procházející přes stěny porézního PTFE. Po průchodu zvlhčovačem se analyzovaný vzduch dostává do druhého segmentu (kondenzátoru), který je chlazen na teplotu 14 °C pomocí Peltierových článků. Strmý pokles teploty má za následek přesycení vzduchu vodní parou, která rychle kondenzuje na malých částicích aerosolu přítomných v analyzovaném vzduchu, což způsobí rychlý kondenzační růst malých částic. Průměr částice se z počáteční velikosti několik nanometrů zvětší během několika milisekund na průměr několik mikrometrů [37].



Obr. 7: *Schéma segmentu jednotky CGU. A – porézní teflonové trubice; B – nerezové spojky; C – duralové tělo; D – vnitřní prostor naplněný deionizovanou vodou; E – přívod vody; F – odvod vody [37]*

3.3.3 Spektrometry SMPS

Metoda SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) je v současné době řazena mezi jedny z nejnovějších a nejpokročilejších metod pro měření velikosti a početní koncentrace částic. Při této metodě jde o systematické propojení zařízení, které zvládnou s vysokou účinností detekovat velikosti částic v rozmezí 2−1000 nm Tato metoda slouží k měření distribuce polydisperzního aerosolu. V první fázi jsou částice nasávány při konstantním průtoku přes kaskádový impaktor, kde jsou oddělovány částice větší než 10 μm. Následně se částice přes neutralizátor nasávají do klasifikátoru (DMA, Differential Mobility Analyzer), kde jsou rozdělovány na základě elektrické mobility. Pomocí velikosti vloženého napětí na elektrodách se volí velikost průchozích monodisperzních částic. Po vstupu do počítače částic (CPC, Condensation Particle Counter) dochází k detekci částic pomocí optické laserové metody [38].

Obr. 8: *Spektrometr SMPS 3936 od firmy TSI (USA) [38]*

3.4 Extrakční techniky

Extrakce je separační technika, při které dochází z fyzikálního hlediska k přestupu složky fázovým rozhraním mezi dvě vzájemně nemísitelné kapaliny. Jako extrakce jsou v chemii označovány i ostatní metody, při kterých je složka směsi převedena z první fáze (pevná, kapalná, plynná) do druhé fáze (i když principiálně se jedná o odlišnou metodu). Přestup analytů mezi fázemi je závislý na interakci molekul daného rozpouštědla s molekulami rozpouštěné směsi [39] [40].

Extrakčních technik je na výběr velké množství. Mezi základní extrakční techniky patří extrakce kapalina-kapalina (LLE), založena na rozdělování rozpuštěných analytů mezi dvě nemísitelná rozpouštědla (většinou voda a organická rozpouštědla). Extrakce tuhou fází (SPE) je metoda založená na rovnovážné distribuci analytu mezi kapalnou a tuhou fází. Výhodou oproti LLE je snížení spotřeby organických rozpouštědel. Mezi další extrakční metody patří například ultrazvuková extrakce, extrakce mikrovlnným zářením nebo vysokotlaká extrakce rozpouštědlem [41].

3.5 Analytické metody pro charakterizaci aerosolu

Díky tomu, jak je složení aerosolu různorodé, tak se pro jeho charakterizaci využívá celá řada analytických technik. Stanovení složení atmosférického aerosolu pomocí analytických metod probíhá v pevném nebo kapalném skupenství. Výběr konkrétní analytické metody je závislý na typu vzorku a na výsledných požadavcích analýzy [18].

3.5.1 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

AAS se používá ke stanovení obsahu jednotlivých prvků v atmosférickém aerosolu, kterou lze stanovit přes 60 prvků periodické tabulky. Principem metody je absorpce záření volnými atomy sledovaného prvku, přičemž pro každý prvek jsou charakteristické rozdíly energií mezi jednotlivými elektronovými stavy atomu. Ke generování volných atomů se používá atomizátor (plamen, grafitová trubice) a jako zdroj záření výbojky s dutou katodou, poskytující čárové

spektrum charakteristické pro každý prvek. Nejčastěji používaným detektorem u AAS bývá fotonásobič s předřazeným monochromátorem. Na fotonásobiči dochází po dopadu fotonu na katodu k vyražení elektronu na systém dynod, kde jsou postupně vyraženy další sekundárních elektrony a tím dochází k zesílení původního signálu [42] [43].

3.5.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

ICP-MS se řadí k ultrastopovým analytickým metodám, sloužící ke stanovení obsahu prvků v atmosférickém aerosolu. Ve srovnání s AAS je tato metoda mnohem citlivější a lze s ní analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky. Mezi další výhody patří možnost stanovit více prvků v jednom kroku. Při analýze dochází ke zmlžování nejčastěji kapalného vzorku na aerosol, následné atomizaci a ionizaci (plazma) a unášení vzniklých iontů do hmotnostního detektoru, kde dochází k jejich separaci na základě poměru hmotnosti a náboje.

3.5.3 Chromatografie

Pro analýzu ovzduší je chromatografie jednou z nejpoužívanějších separačních technik. Jedná se o separační metodu, která je určena k analýze složitých směsí. Chromatografie je technika, která díky své schopnosti zvládne oddělit malé množství analytu od nežádoucí matrice vzorku a následně při spojení s účinnou detekční technikou je schopna tyto analyty identifikovat a stanovit s přijatelnou mírou nejistoty. Primární rozdělení chromatografických technik je podle povahy stacionární a mobilní fáze, seřazení kontaktu mezi mobilní a stacionární fází, podle povahy fyzikální nebo chemické interakce, která vede k odseparování složek [34] [44].

Tabulka 3: Přehled chromatografických technik [44]

Mobilní fáze	Stacionární fáze	Chromatografická technika	Zkratka
Plyn	Tuhá látka	Plynová adsorpční chromatografie	GSC
	Kapalina na nosiči	Plynová rozdělovací chromatografie	GLC
Kapalina	Tuhá látka	Iontově výměnná chromatografie	IEC (IC)
		Kapalinová adsorpční chromatografie	LSC
	Kapalina v pórech sorbentu	Gelová permeační chromatografie	GPC
	Kapalina vázaná na nosiči	Kapalinová rozdělovací chromatografie	LLC
Tekutina v nadkritickém stavu	Kapalina vázaná na nosiči	Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu	SFC

Plynová chromatografie (GC) s hmotnostní spektrometrií (MS) případně plamenovým ionizačním detektorem (FID) je jednou z nejrozšířenějších technik pro stanovení organických sloučenin v aerosolu. Tato technika poskytuje vysokou citlivost a zároveň vysoký počet teoretických pater, díky čemuž lze stanovit v jednom kroku velký počet sloučenin. Mezi nevýhody patří nutnost zařazení derivatizačního kroku pro látky s vyšší polaritou a nižším

bodem varu, při kterém se analyty musí převést na těkavé a stabilní deriváty, aby mohlo dojít k jejich separaci na koloně, což činí přípravu vzorku časově náročnější [45].

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC, případně UHPLC) je často používaná alternativní metoda k GC pro stanovení organických sloučenin v aerosolu. Mezi nejčastěji používané detektory u HPLC patří detektor diodového pole (DAD), fluorescenční detektor (FLD) nebo MS. Nevýhodou HPLC bývá větší spotřeba drahých ultračistých organických rozpouštědel pro mobilní fázi [46] [47].

3.5.3.1 Iontová chromatografie (IC)

IC je speciální typ kapalinové chromatografie, která byla vyvinuta pro separaci organických i anorganických iontů. Principem této techniky je separace iontů na základě vazebných interakcí s ionty obsažených ve fázi stacionární kolony (iontoměnič). Iontoměniče (ionexy) bývají polymerní látky, které mají schopnost vyměňovat ionty obsažené v roztocích elektrolytů. Jsou-li tyto látky schopny vyměňovat kationty jedná se o kationtoměniče (katexy), zaměňují-li anionty, pak se nazývají aniontoměniče (anexy) Iontoměniče můžeme dělit podle původu (přirozené, umělé) a podle chemického složení (anorganické, organické). Při separaci na iontové chromatografii se využívá různá selektivita sorpce iontů na stacionární fázi. Obecně platí, že selektivita separovaných iontů je vyšší než selektivita iontů mobilní fáze (eluentu). Podle rozdílné afinity pak dochází k zadržování iontů na koloně a následné separaci a detekci (nejčastěji vodivostní detektor). Mezi hlavní výhody IC patří minimální spotřeba organických rozpouštědel, její univerzálnost a instrumentální nenáročnost [48] [49] [50].

3.5.4 Průtokové analyzátory

Průtokové analyzátory lze dělit na několik typů: kontinuální průtokový analyzátor (CFA), průtokový injekční analyzátor (FIA), sekvenční průtokový analyzátor (SFA) a sekvenční injekční analyzátor (SIA). Pro tento druh analyzátorů je charakteristická rychlost procesu analýzy. Celá zařízení se obvykle vyznačují malými rozměry, z čehož vyplývá nižší spotřeba chemikálií a tedy nižší zátěž pro životního prostředí [51].

FIA je automatizovaná metoda, při které se vzorek (analyt) vstřikuje za pomoci peristaltického čerpadla do kontinuálního proudu nosného roztoku, který se mísí s dalšími reakčními roztoky (činidly). Reakční doba je řízena čerpadlem a reakční smyčkou a reakční produkt poté protéká detektorem a následně do odpadu. Tato technika se vyznačuje velmi nízkou spotřebou vzorku, činidel a vysokou vzorkovací frekvencí. Mezi nejčastěji používané detektory u FIA patří UV-VIS spektrofotometrie, FLD, AAS, a další techniky instrumentální analýzy. Mezi hlavní přednosti FIA jsou dobře definovaný koncentrační gradient, který nabízí nekonečný počet dobře reprodukovaných poměrů analyt-činidlo, a přesné načasování manipulace s roztokem (které poskytuje vynikající kontrolu nad reakčními podmínkami) [52] [53] [54].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Přístroje a zařízení

- Iontový chromatograf ICS 2100, Dionex, USA
- Spektrometr SMPS 3936L72, TSI, USA
- Spektrometr Welas 3000, Palas Německo
- Vysokoprůtokový kaskádový impaktor, MSP Corporation, USA
- Vzorkovač CGU-ACTJU, prototyp, ÚIACH, ČR
- Kontinuální FLD analyzátor NH_4^+, prototyp, ÚIACH, ČR
- Peristaltická čerpadla, Ismatec, Švýcarsko
- Analytické váhy AX224, Ohaus Corporation, USA
- Analytické mikrováhy, M5P, Sartorius, Německo
- Ultrazvuková vodní lázeň Teson 1, Tesla, ČR
- Meteorologická stanice, Envitech Bohemia, ČR
- Běžné laboratorní vybavení

4.2 Použité chemikálie

Tabulka 4: Seznam použitých chemikálií

Název chemikálie	Sumární vzorec	CAS	M_r	Výrobce	Země původu
Ortho-ftaldialdehyd 97 %	$C_8H_6O_2$	643-79-8	134,13	Sigma Aldrich	USA
Methanol	CH_4O	67-56-1	32,04	Honeywell	Německo
Siřičitan sodný p.a.	Na_2SO_3	7757-83-7	126,04	Lachema	ČR
Dihydrogenfosforečnan sodný (dihydrát) p.a.	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	13472-35-0	156,01	Lachema	ČR
Formaldehyd 37 %	CH_2O	50-00-0	30,03	Merck	Německo
Hydroxid draselný p.a.	KOH	1310-58-3	56,11	Lach-Ner	ČR
Dihydrogenfosforečnan draselný p.a.	KH_2PO_4	7778-77-0	136,09	Lachema	ČR
Fluorid sodný p.a.	NaF	7681-49-4	41,99	Lachema	ČR
Dusitan sodný p.a.	$NaNO_2$	7632-00-0	69,00	Lachema	ČR
Síran draselný p.a.	K_2SO_4	7778-80-5	174,27	Lach-Ner	ČR
Dusičnan sodný p.a.	$NaNO_3$	7631-99-4	84,99	Lachema	ČR
Chlorid sodný p.a.	NaCl	7647-14-5	58,44	Lachema	ČR
Kyselina šťavelová (dihydrát), p.a.	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	6153-56-6	126,07	Lach-Ner	ČR
Síran amonný p.a.	$(NH_4)_2SO_4$	6153-56-6	126,07	Lach-Ner	ČR

4.3 Pracovní postupy

4.3.1 Vzorkování aerosolů

Vzorkování městského aerosolu probíhalo ve dvou dvoutýdenních kampaních, v červenci–srpnu 2021 a únoru 2022. Odběrovou lokalitou byla terasa v 1. patře ÚIACH, Veveří 97, Brno, kde byla zároveň umístěna celá měřící aparatura (Obr. 9). Pro online vzorkování aerosolu byl použit nový typ kontinuálního vzorkovače CGU-ACTJU vyvinutý na ÚIACH. Jako srovnávací metoda byl použit komerční vysokoprůtokový kaskádový impaktor se 7 patry (MSP Corporation, USA), kde byly pro následnou offline analýzu odebírány vzorky ve 48 (případně 72) hodinových intervalech.

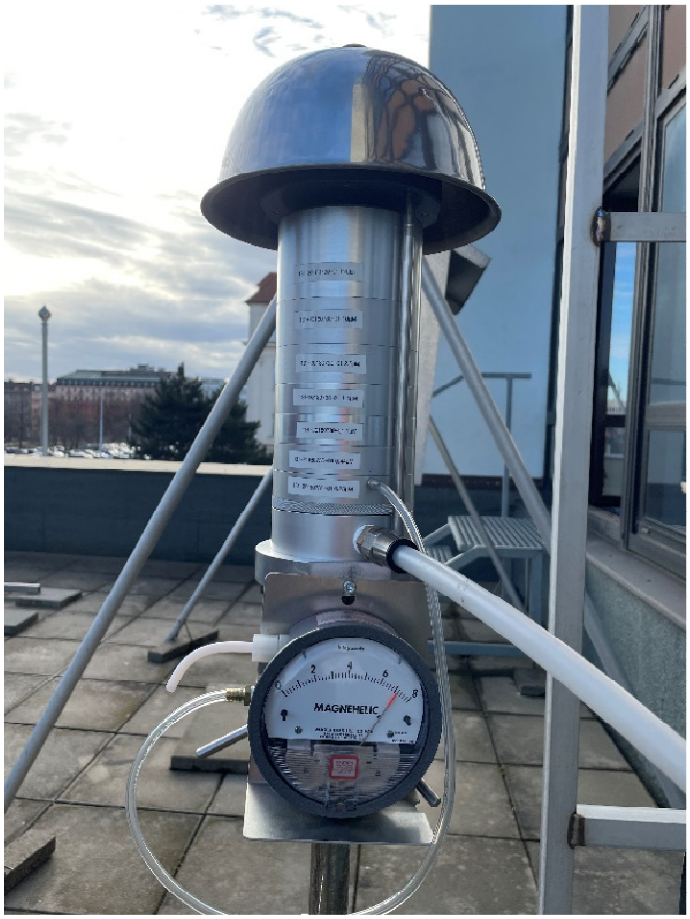
Jako hlavním cílovým analytem pro porovnání obou vzorkovacích metod byl vybrán amoniak, resp. amonné ionty (NH_4^+) ve formě aerosolu. Z jednotlivých pater impaktoru byly dále vyhodnocovány koncentrace hlavních anorganických aniontů obsažených v běžném aerosolu (sírany, dusičnany, chloridy, dusitany, fluoridy, fosforečnany) a šťavelanů.

Souběžně se vzorkováním byla pomocí spektrometru SMPS v rozmezí 7,64–299,6 nm měřena početní koncentrace a velikostní distribuce aerosolu. Pomocí meteorologické stanice umístěné na střeše ÚIACH byly dále zaznamenávány hodnoty teploty a relativní vlhkosti vzduchu, rychlosti a směru větru, globálního záření a množství a typu srážek.

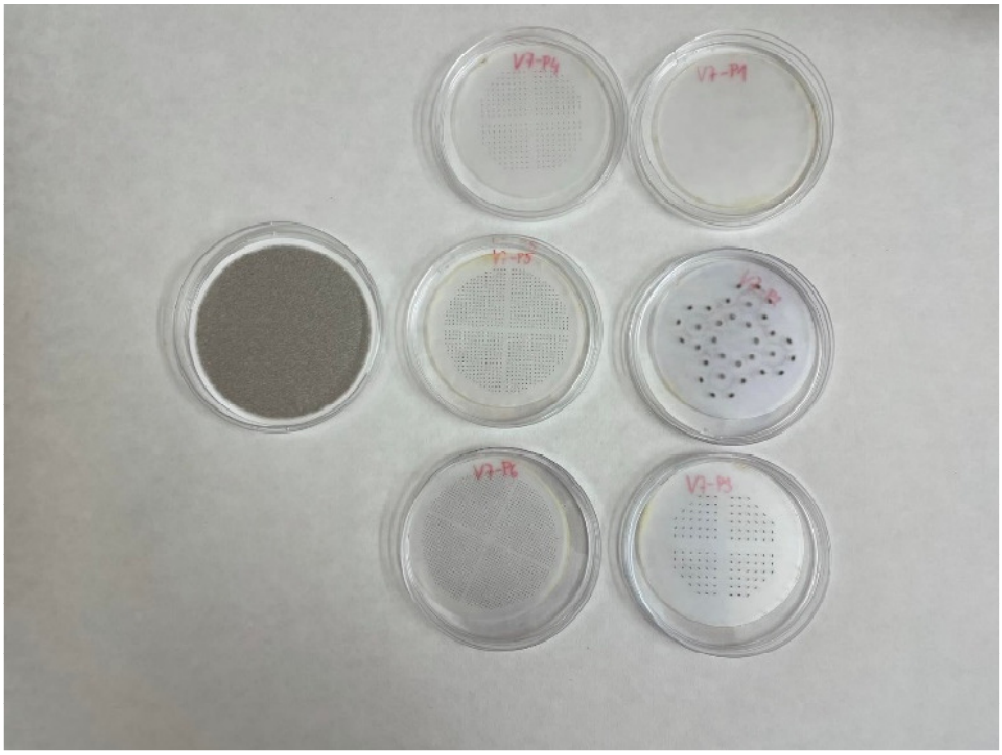
Obr. 9: *Stanoviště měřicí aparatury*

4.3.2 Hmotnostní koncentrace

Pro offline vzorkování aerosolu na kaskádovém impaktoru (Obr. 10), s konstantním průtokem vzduchu 100 $l \cdot min^{-1}$, byly použity polykarbonátové (PK) fólie (průměr 75 mm, Goodfellow, Velká Británie) a koncové křemenné filtry (průměr 90 mm, Whatman, USA) (Obr. 11). Křemenné filtry byly před vlastním zahájením měření vypáleny při 500 °C po dobu 24 hodin kvůli odstranění organických polutantů. Dále byly před začátkem a po konci vzorkování ekvilibrovány po dobu 24 h v mikrováhovně při konstantní teplotě 21 °C (±0,5 °C) a vlhkosti 50 % (±2 %) a poté spolu s PK fóliemi zváženy na analytických mikrovahách. Z rozdílů hmotnostní byly vypočítány hmotnostní koncentrace aerosolu na jednotlivých patrech impaktoru. Dále byl každý exponovaný filtr a fólie rozstřižen keramickými nůžkami na čtvrtiny a tato každá zvlášť zvážena. Vždy jedna čtvrtina z každého filtru a fólie byla použita pro extrakci zkoumaných analytů a zbytek uskladněn v Petriho miskách v mrazáku pro pozdější analýzy.



Obr. 10: *Kaskádový impaktor umístěný na terase ÚIACH*



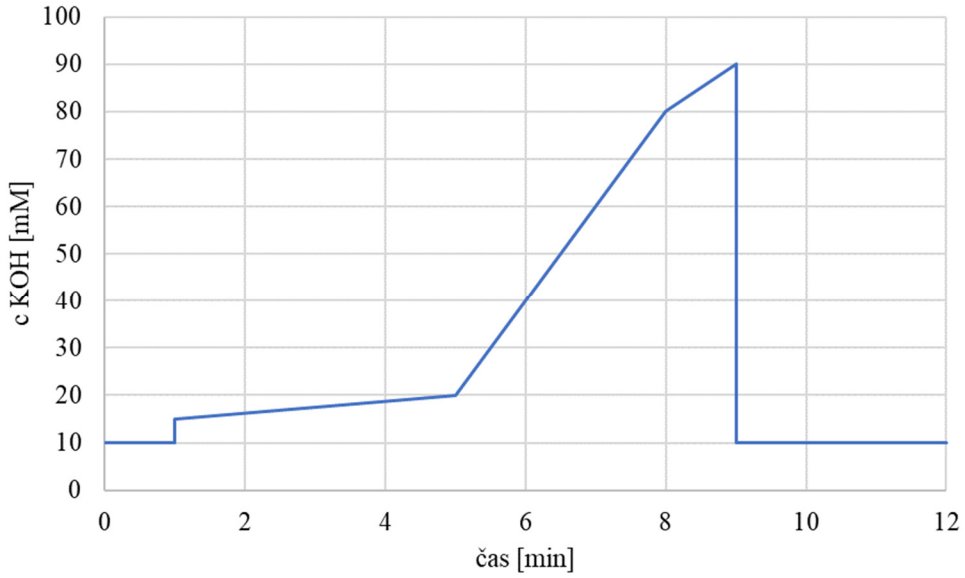
Obr. 11: *Exponované PK fólie a křemenný filtr*

4.3.3 Extrakce exponovaných fólií a filtrů

Čtvrtiny filtrů byly za pomoci pinzety stočeny a vloženy do plastových vialek a k nim přidáno definované množství deionizované vody (3 ml). Takto připravené vzorky byly vloženy do ultrazvukové lázně, kde probíhala extrakce po dobu 20 minut.

4.3.4 Stanovení koncentrací aniontů pomocí IC

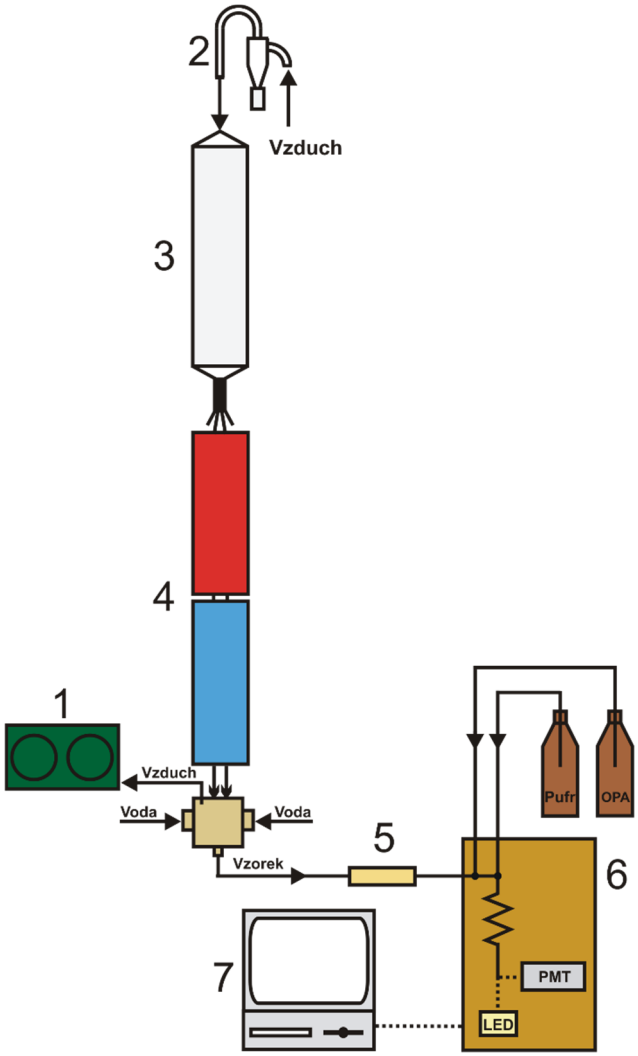
Pro stanovení koncentrace sledovaných aniontů z kaskádového impaktoru byl použit iontový chromatograf ICS-2100 (Dionex, USA). Část vyextrahovaného vzorku z filtrů a fólií byla přelita do 0,5 ml vialek se speciální fritou a umístěna do autosampleru AS-DV (Dionex, USA) a podrobena analýze. Pro separaci byla použita kolona AS11-HC (2·250 mm, Dionex IonPac ™, Thermo Scientific, USA) s ochranou předkolonou AG11-HC (2·50 mm, Dionex IonPac ™, Thermo Scientific, USA) a mobilní fáze KOH s gradientem 1–80 mM (Dionex EGC III KOH RFIC ™, Thermo Scientific, USA) a průtokem 0,38 $ml \cdot min^{-1}$. Detekční část se skládala z elektrolyticky regenerovaného supresoru (Dionex AERS 500 2 mm, Thermo Scientific, USA), zařízení na odstraňování uhličitanu (Dionex CRD 200 2 mm RFIC ™ AS11-HC, Thermo Scientific, USA) a vodivostního detektoru (ICS-2100, Dionex, USA). Gradient mobilní fáze během separace (Obr. 12) byl upraven s ohledem na optimální separaci spolu s maximální výtěžností studovaných aniontů. Doba jedné analýzy, včetně nástřiku, eluce a separace vzorku byla nastavena na 12 min.



Obr. 12: *Gradient mobilní fáze na IC*

4.3.5 Online stanovení koncentrace NH_4^+ v aerosolu

Aparatura pro online stanovení koncentrace NH_4^+ v aerosolu (Obr. 13) byla složena z následujících částí. Analyzovaný vzduch byl nejprve pomocí membránového čerpadla (1) nasáván (10 $l \cdot min^{-1}$) do vzorkovacího systému skrz cyklon (2) URG-1181 (URG, USA), kde byly odstraněny částice s průměrem větším než 2,5 µm. Poté proud vzduchu procházel anulárním denuderem (3), naplněným částečně aktivním uhlím a molekulovým sítem s navázanou kyselinou fosforečnou, sloužící k odstranění plynného NH_3 a případných dalších interferentů. Analyzovaný vzduch se za anulárním denuderem rozdělil do dvou proudů, které procházely skrze vzorkovač CGU-ACTJU (4), kde byl aerosol zachycován do deionizované vody. Koncentrát byl poté pomocí peristaltického čerpadla přes debubbler (5; odstranění nežádoucích bublinek vzduchu) dávkován do kontinuálního fluorescenčního detektoru (6; FLD).



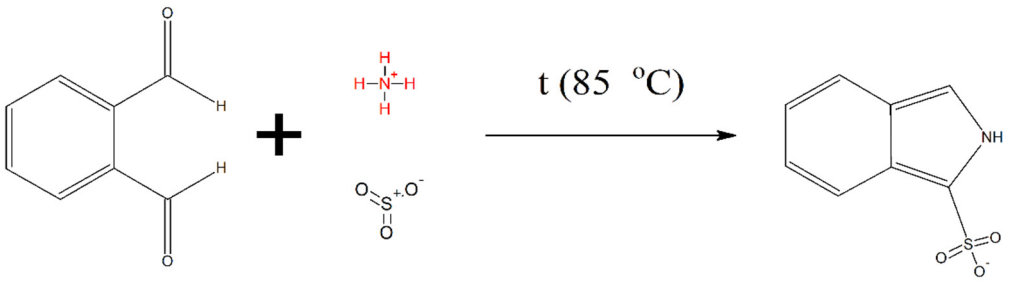
Obr. 13: *Schéma aparatury pro online analýzu NH_4^+ v aerosolu [55]*

4.3.6 Fluorescenční detektor (FLD)

Pro detekci vodného roztoku NH_4^+ vzorkovaného pomocí CGU-ACTJU byl použit kontinuální průtokový FLD, vyvinutý na ÚIACH. U FLD je k detekci využíváno sekundární (emisní) záření, které analyzovaná látka vyzáří po absorbování elektromagnetického primárního (excitačního) záření. Molekuly látek po absorpci elektromagnetického záření přestupují ze základního singletového stavu do dalších vibračních hladin excitovaného singletového stavu a energii, kterou excitovaná molekula absorbuje, může následně opět vyzářit v podobě fluorescence [56] [57].

Princip detekce spočívá v reakci vodného roztoku NH_4^+ ve fosfátovém pufru (pH 11, 85 °C) s o-ftaldialdehydem (OPA) a siřičitanovým iontem za vzniku isoindol-1-sulfonátu (Obr. 14), který je následně excitován pomocí elektroluminiscenční diody (LED) s interferenčním filtrem (CVI Laser Optics) zářením o vlnové délce 365 nm. Po excitaci záření dochází k intenzivní fluorescenci (425 nm) a toto emitované záření je detekováno pomocí fotonásobiče (PMT; R6094, Hamamatsu, Japonsko) a AD převodníku propojeného s počítačem (Obr. 13). Analyzátor byl umístěn do uzavřené krabice a elektronicky vyhříván na 35 °C kvůli stabilitě signálu. Detekční limit (LOD) pro online stanovení NH_4^+ v aerosolu pomocí CGU-ACTJU

ve spojení s FLD byl vypočten jako trojnásobek hodnoty signálu vůči šumu (3 s/n) na hodnotu 1,04 ng·m^{-3} [55] [58].

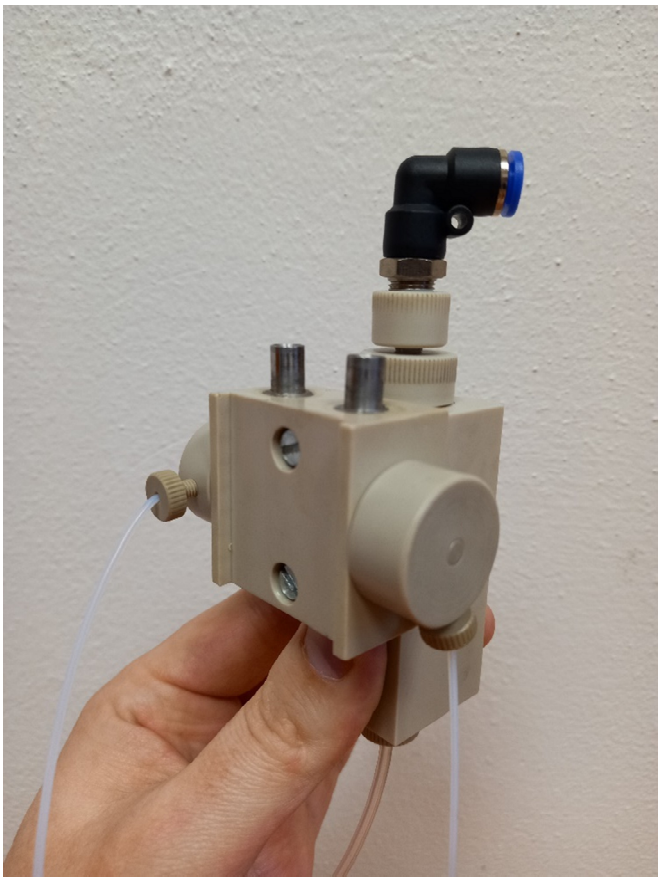


Obr. 14: *Princip detekce vodného roztoku NH_4^+*

Kontinuální průtokový FLD byl zároveň použit pro stanovení koncentrace NH_4^+ v aerosolu, vzorkovaného pomocí kaskádového impaktoru. K tomuto účelu byly použity zbylé objemy extraktů, jejichž část byla odebrána k analýze pomocí IC. Extrakty z křemenných filtrů byly před vlastní analýzou předupraveny pomocí stříkačkových filtrů (Nylon 1,5 μm), aby nedošlo k ucpání teflonových hadiček uvolněnými křemennými vlákny.

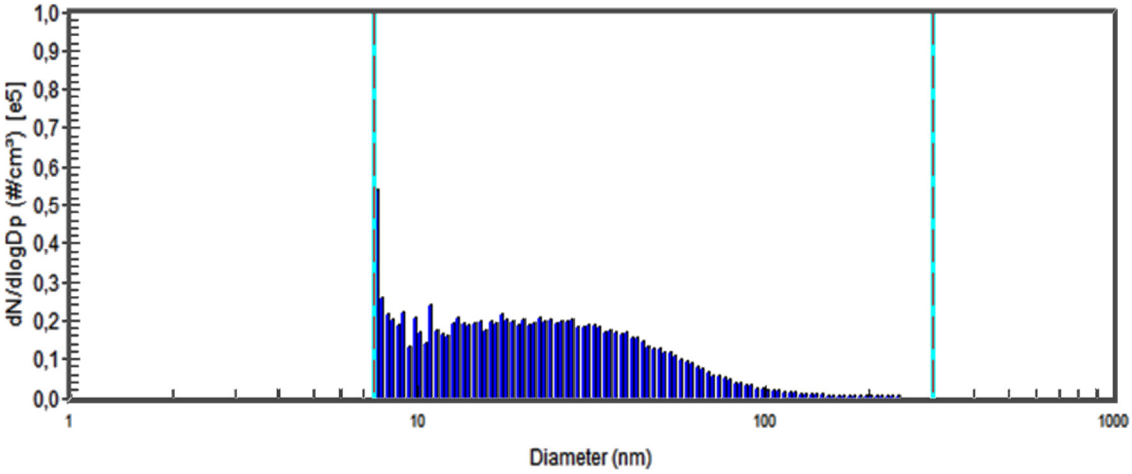
4.3.7 Optimalizace parametrů CGU

V původní verzi CGU [37] [59] byly oba segmenty (zvlhčovač a kondenzátor) tvořeny dvěma totožnými dutými duralovými segmenty naplněnými deionizovanou vodou. U novějšího prototypu CGU byla jako konstrukční materiál použita nerezová ocel a nebylo tak nutné použít nákladné pokrývání vnitřních ploch antikorozní vrstvou. Uvnitř zvlhčovače (Obr. 7) byly použity tužší teflonové trubice (vnitřní průměr 7 mm) se silnější stěnou a nebylo tudíž nutné použít spojky. Pro zahřívání segmentu byl použit pár tištěných topných těles (230 V, 295 W, Backer Electro CZ, ČR). Kondenzátor byl oproti původní verzi, řešen mnohem jednodušší konstrukcí, sestávající z nerezového segmentu se dvěma podélně vyvrtanými otvory o průměru 7 mm. Celé zařízení se tak stalo jednodušším, se sníženými požadavky na spotřebu deionizované vody a elektrické energie. Vzorkovač ACTJU byl oproti původní verzi [11] konstrukčně upraven pro novou verzi CGU a průtok vzduchu 10 l·min^{-1} (Obr. 15). Vzhledem k odlišné konstrukci CGU bylo nutné zoptimalizovat některé parametry, zejména teplotní profil celého zařízení tak, aby docházelo k efektivnímu kondenzačnímu růstu částic, za co nejnižších energetických nároků.



Obr. 15: *Nová konstrukce vzorkovače ACTJU*

Optimalizace teplot CGU byla provedena pomocí standardního aerosolu generovaného z roztoku $NaNO_3$ o koncentraci 1 mM pomocí aerosolového generátoru [60], při laboratorních podmínkách (teplota vzduchu 25 °C). Pomocí SMPS byla změřena velikostní distribuce generovaného aerosolu v rozmezí 7,64–299,6 nm, přičemž všechny částice aerosolu se nacházely pod kritickou hodnotou 300 nm, při které již jednotka ACTJU není schopna kvantitativně vzorkovat (Obr. 16).



Obr. 16: *Velikostní distribuce aerosolu generovaného z 1 mM roztoku $NaNO_3$*

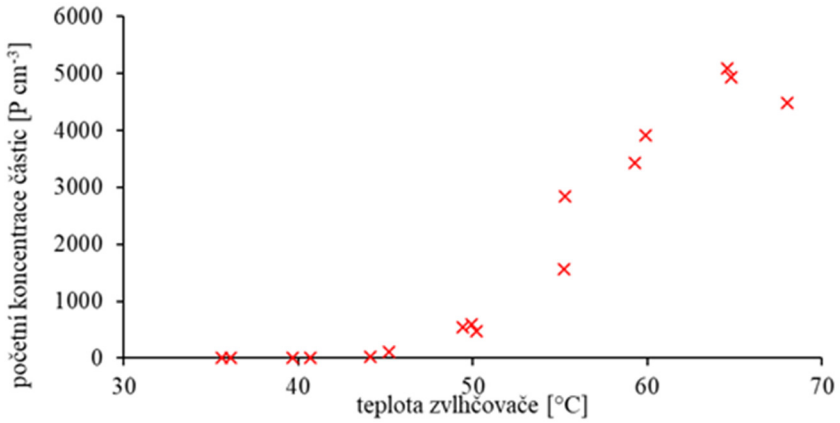
Po proměření standardního aerosolu pomocí SMPS byla jednotka CGU připojena k aerosolovému generátoru a velikostní distribuce za CGU byla měřena pomocí spektrometru Welas 3000 (Palas, Německo), který disponuje širším měřicím rozsahem v oblasti mikrometrových částic.

Výchozí teplota kondenzátoru byla nastavena na 35 °C, přičemž minimální dosažitelná teplota na zvlhčovači činila 13 °C. Teplota na kondenzátoru byla postupně po 5 °C zvyšována a pomocí spektrometru Welas byla měřena početní koncentrace (Tabulka 5, Obr. 17) a velikostní distribuce aerosolu (Obr. 18–21).

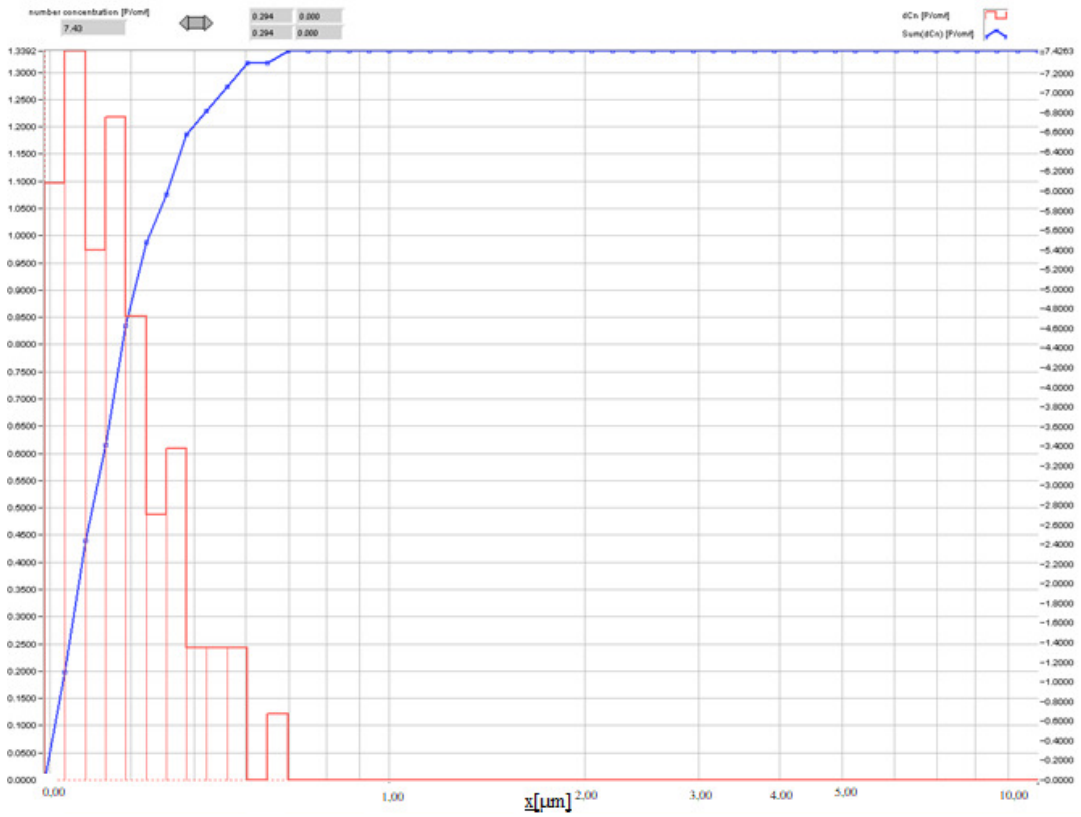
Tabulka 5: Vliv změny teploty na početní koncentraci částic

Teplota kondenzátoru	**Teplota zvlhčovače [°C]**	**Počet. konc. částic [P·cm^{-3}]**
13,1	35,6	0,2
13,4	40,7	8,8
13,9	45,2	104,9
15,0	50,2	465,9
14,1	55,2	1565,7
14,6	59,3	3432,1
15,6	64,8	4934,6
17,8	68,0	4483,7

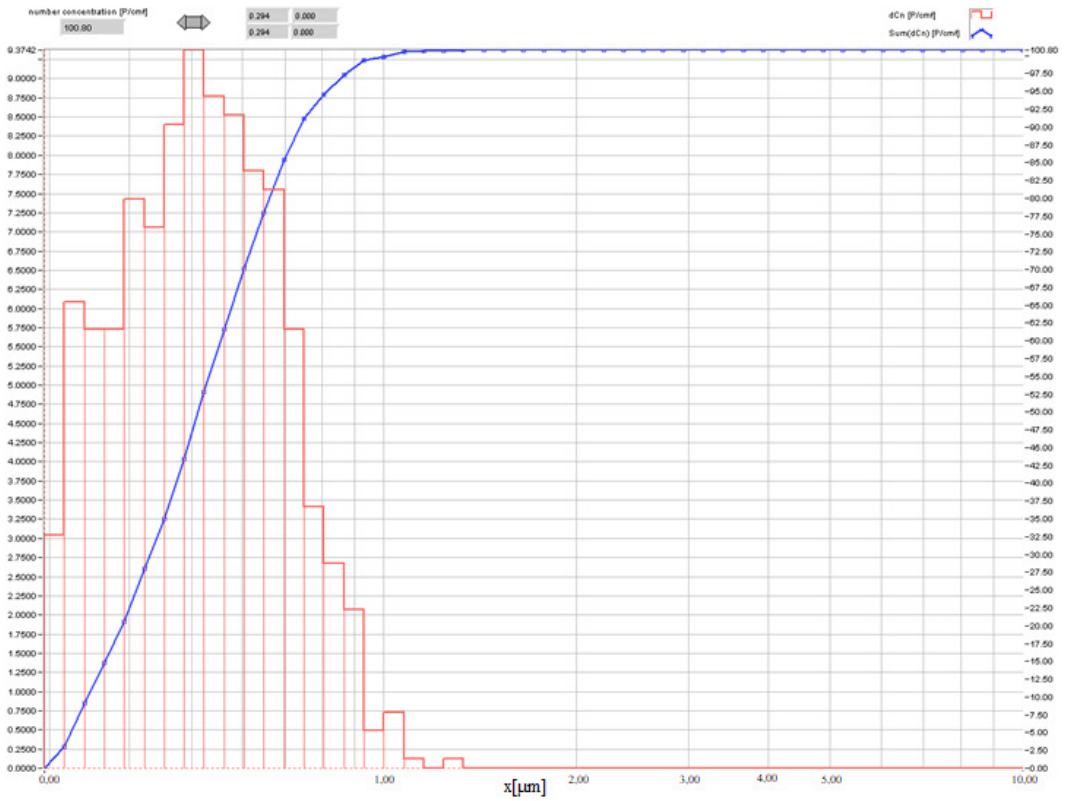
Při postupném zvyšování teploty zvlhčovače na výsledných 68 °C se teplota na kondenzátoru zvýšila z původních 13,1 °C na 17,8 °C, přičemž při teplotě zvlhčovače 65 °C bylo dosaženo nejvyšší početní koncentrace částic (Obr. 17). Z hlediska velikostní distribuce bylo patrné, že při teplotě zvlhčovače nad 65 °C dochází již ke kvantitativnímu růstu menších částic nad hranici 300 nm (Obr. 21). Teplota zvlhčovače byla tedy stanovena na výsledných 68 °C a teplota kondenzátoru, z důvodu lepší termoregulace a úspoře elektrické energie, na 20 °C.



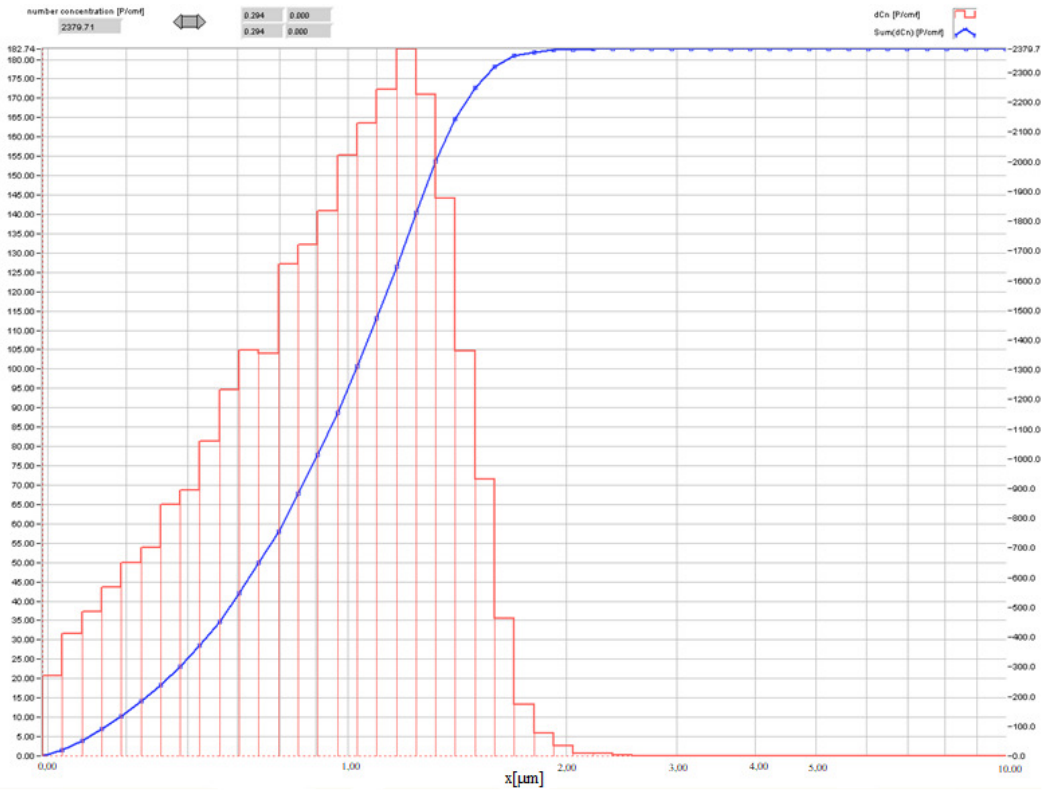
Obr. 17: *Závislost početní koncentrace částic na teplotě zvlhčovače*



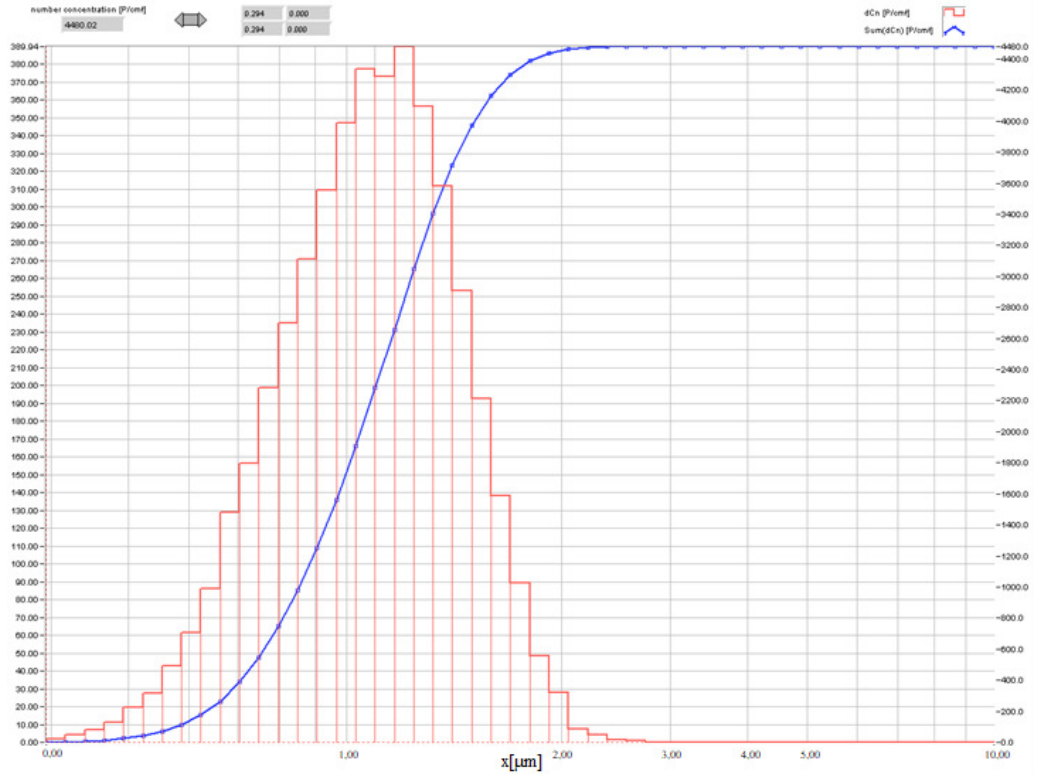
Obr. 18: *Velikostní distribuce aerosolu (teplota zvlhčovače 40,7 °C)*



Obr. 19: *Velikostní distribuce aerosolu (teplota zvlhčovače 45,2 °C)*

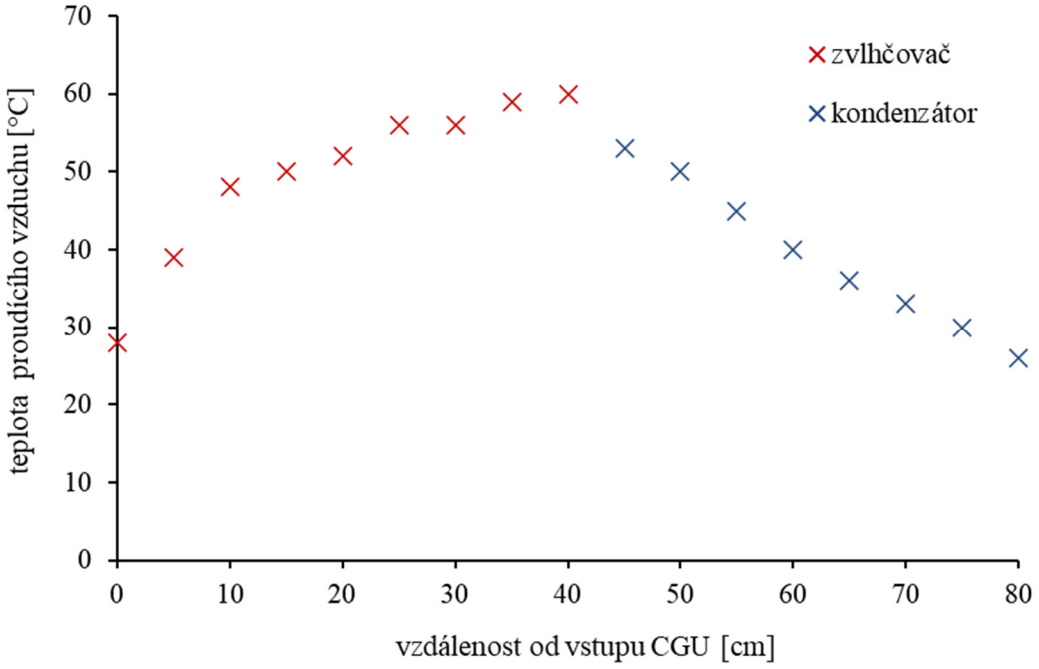


Obr. 20: *Velikostní distribuce aerosolu (teplota zvlhčovače 55,2 °C)*



Obr. 21: *Velikostní distribuce aerosolu (teplota zvlhčovače 68 °C)*

V závěru optimalizace byla při experimentálně určených teplotách zvlhčovače a kondenzátoru proměřena teplota vzduchu proudícího uvnitř CGU pomocí drátového teploměru (Obr. 22). Teplota vzduchu na vstupu CGU činila 28 °C, přičemž na svoje maximum se dostala na konci zvhčovače (60 °C), kde při přestupu do kondenzátoru začala klesat na výsledných 26 °C.



Obr. 22: *Teplotní profil vzduchu proudícího přes CGU*

4.3.8 Příprava reakčních roztoků pro FLD

Roztok ortho-ftaldialdehydu (OPA)

Do odměrné baňky o objemu 2 l bylo naváženo 2,678 g OPA, přilito 500 ml methanolu a vše promícháno do úplného rozpuštění. Poté byla odměrná baňka doplněna po rysku deionizovanou vodou a promíchána. Příprava tohoto roztoku probíhala v letní i zimní kampani a po dobu měření byl roztok uchován v tmavé láhvi.

Fosfátový pufr

Do odměrné baňky o objemu 2 l bylo naváženo 15,606 g dihydrogenfosforečnanu sodného, 0,756 g siřičitanu sodného, napipetováno 0,23 ml formaldehydu, přilit 1 l deionizované vody a vše promícháno do úplného rozpuštění. Poté byla odměrná baňka doplněna po rysku deionizovanou vodou a výsledné pH upraveno na hodnotu 11 pomocí 3 M hydroxidu draselného. Tento roztok byl během letní i zimní kampaně taktéž uchován v tmavé láhvi.

4.3.9 Příprava standardních roztoků

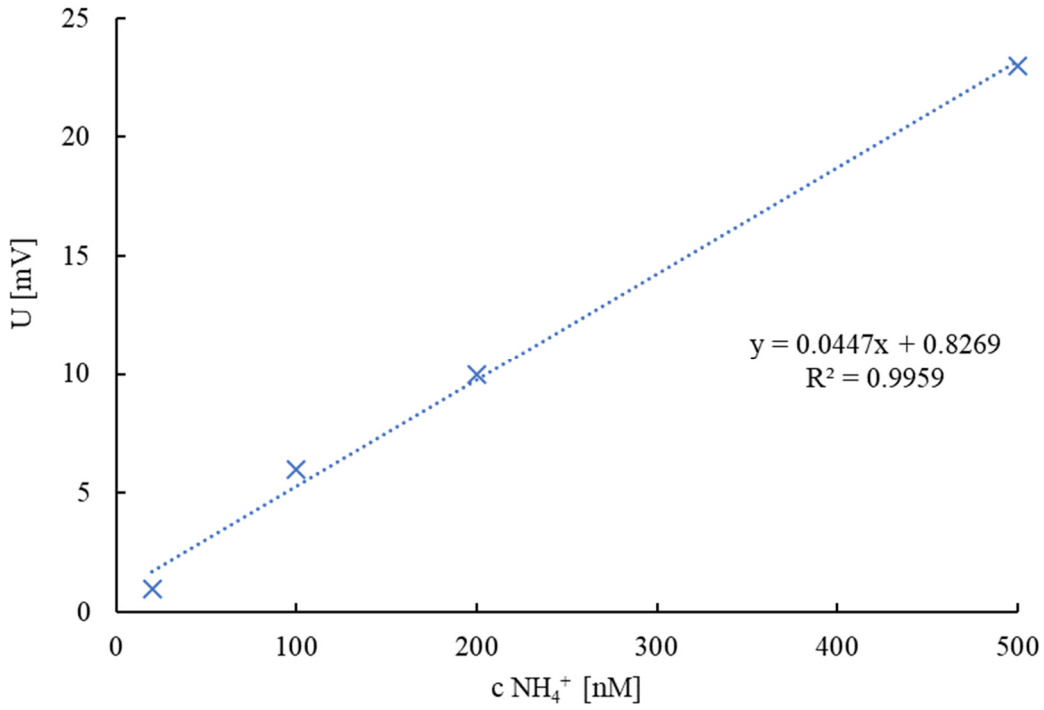
Zásobní roztoky o koncentraci 0,1 M byly připravovány ze standardů (Tabulka 6) navážkami na analytických vahách do 50 ml baněk. Tyto roztoky byly používány pro přípravu zředěných

roztoků a po celou dobu byly uchovány v lednici při teplotě 4 °C. Zředěné roztoky byly připravovány nové vždy před každou kalibrací.

Tabulka 6: Navážky pro přípravu 0,1M standardních roztoků

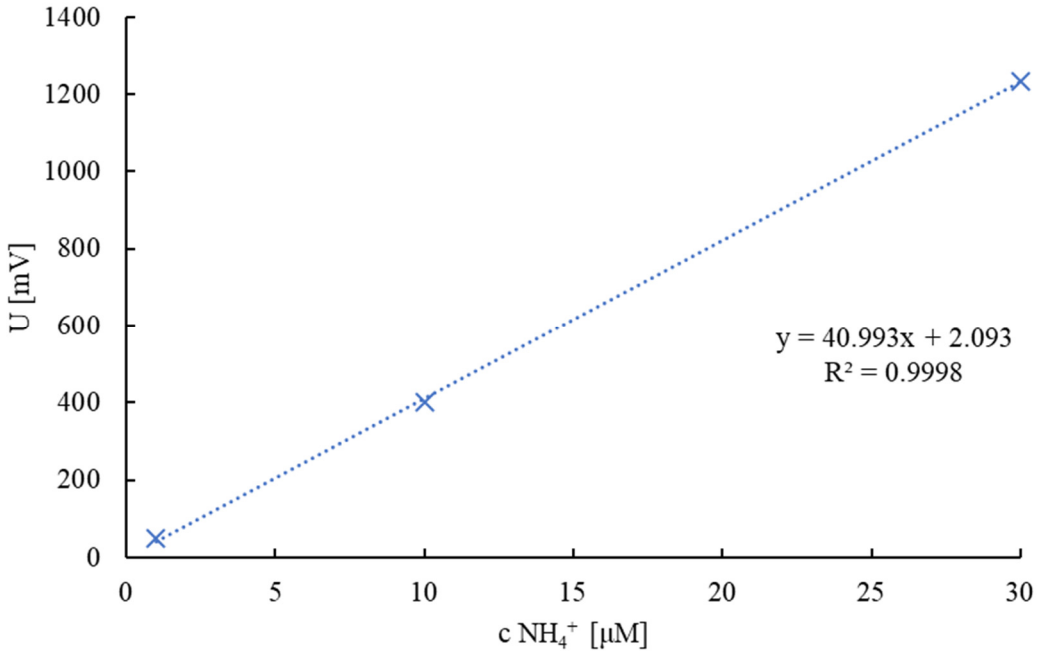
Ion	Standard	Navážka [g]
F^-	NaF	0,214
Cl^-	NaCl	0,292
NO_2^-	$NaNO_2$	0,345
SO_4^-	K_2SO_4	0,870
NO_3^-	$NaNO_3$	0,426
PO_4^-	KH_2PO_4	0,682
$C_2O_4^{2-}$	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	0,629
NH_4^+	$(NH_4)_2SO_4$	0,661

Pro vyhodnocení koncentrací NH_4^+ ve vodném roztoku pomocí FLD byly připraveny kalibrační roztoky v rozmezí od 20 nM do 30 µM. Pro výpočet koncentrací z online stanovení NH_4^+ pomocí CGU-ACTJU byla použita kalibrační řada v rozsahu 20–500 nM (Obr. 23). Kalibrace analyzátoru FLD byla provedena vždy před zahájením a po ukončení sady měření.



Obr. 23: *Kalibrační křivka pro vyhodnocení koncentrace NH_4^+ pomocí online metody*

V případě proměřování extraktů získaných z filtrů a fólií použitých při vzorkování na kaskádovém impaktoru byla pro výpočet koncentrací NH_4^+ použita druhá kalibrační řada v rozsahu 1–30 µM z důvodu řádově vyšších koncentrací v extraktech (Obr. 24).

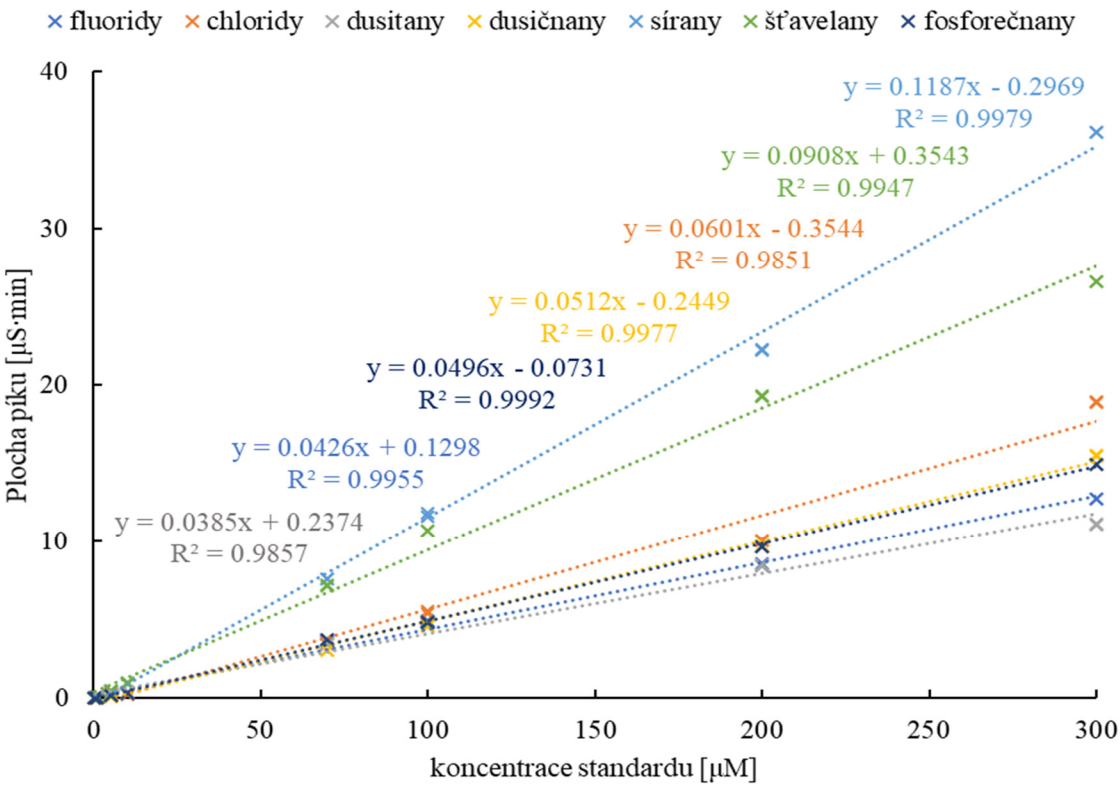


Obr. 24: *Kalibrační křivka pro vyhodnocení koncentrace NH_4^+ z kaskádového impaktoru*

Pro vyhodnocení koncentrací aniontů pomocí IC byly připraveny směsné roztoky v koncentračním rozmezí 0,2–300 µM (Obr. 25). Kalibrační řady aniontů byly proměřeny vždy před začátkem a po ukončení sady měření extraktů z filtrů a fólií. Detekční limity jednotlivých aniontů jsou uvedeny v Tab. 7.

Tabulka 7: Detekční limity aniontů

Anionty	**LOD [pg·m^{-3}]**
Fluoridy	3,71
Chloridy	7,62
Dusitany	10,03
Dusičnany	15,08
Sírany	9,63
Fosforečnany	18,22
Šťavelany	15,39



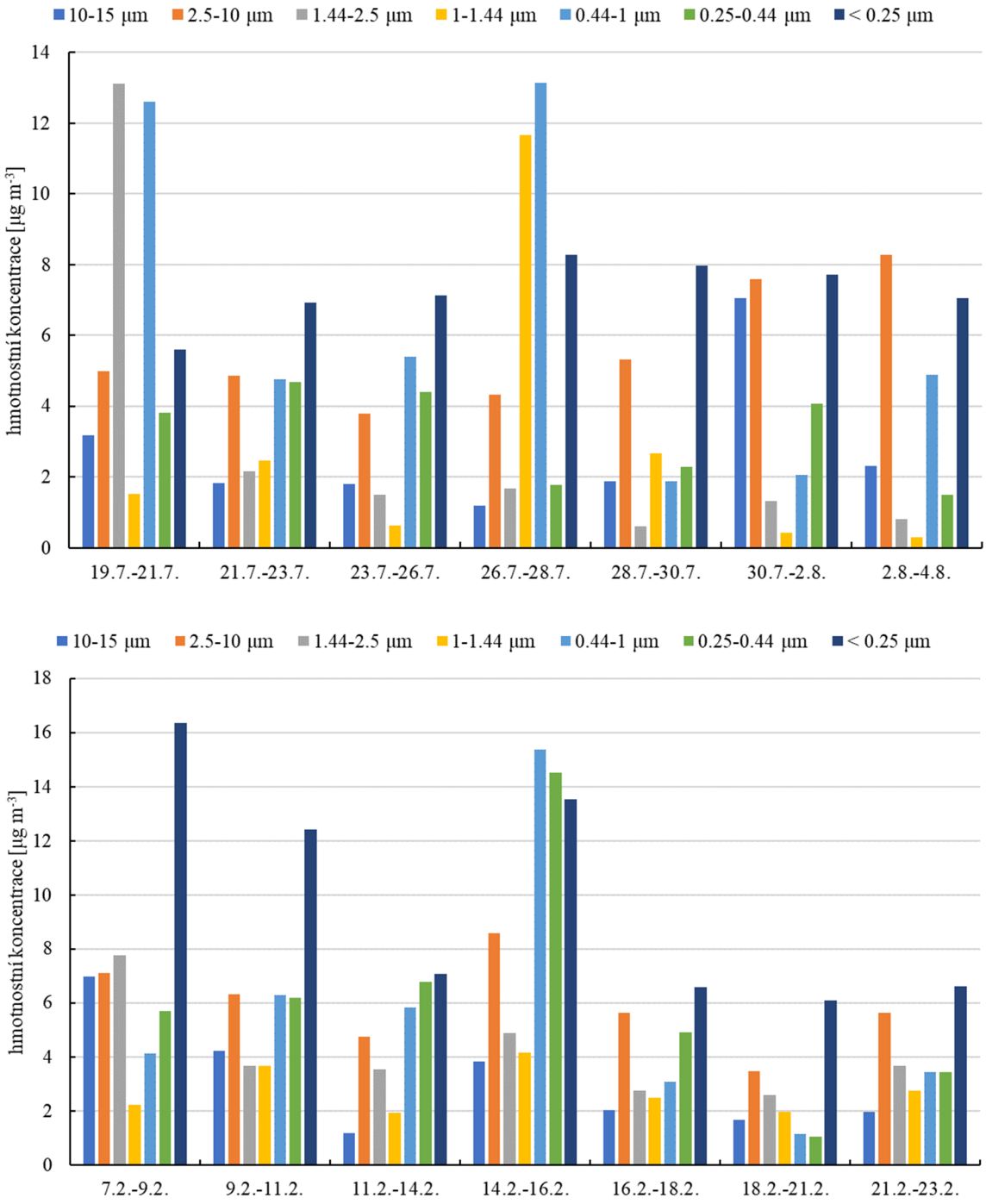
Obr. 25: *Kalibrační křivky pro vyhodnocení koncentrací aniontů pomocí IC*

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci diplomové práce byly sledovány koncentrace NH_4^+ v městském aerosolu pomocí kontinuálního vzorkovače CGU-ACTJU s online připojeným FLD analyzátorem. Jako srovnávací metoda byl použit vysokoprůtokový kaskádový impaktor s následnou offline analýzou. Vzorky byly odebírány ve dvou dvoutýdenních kampaních od 19.7. do 5.8. 2021 a od 7.2. do 24.2. 2022 kvůli porovnání změn letních a zimních koncentrací aerosolu ve vzduchu.

5.1 Hmotnostní koncentrace částic

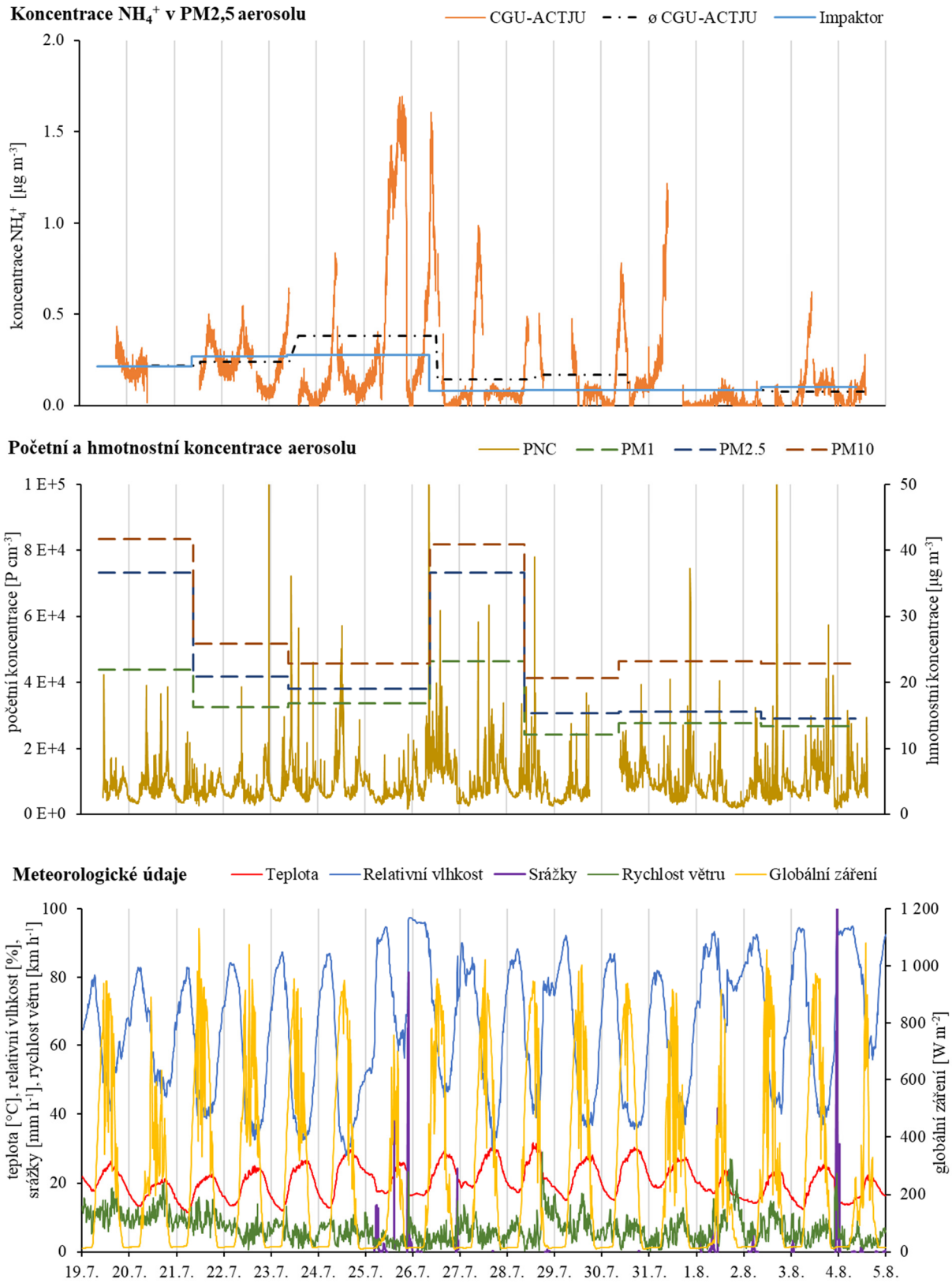
Hmotnostní koncentrace aerosolu byly vyhodnocovány z jednotlivých pater kaskádového impaktoru pomocí vážení fólií (hmotnostní frakce 0,25–15 μm) a filtrů (<0,25 μm) před a po vzorkovacích intervalech (Obr. 26). V letní kampani (Obr. 27) průměrné hmotnostní koncentrace dosahovaly hodnot pro PM1 = 16,84 $\mu g \cdot m^{-3}$ (12,13–23,21 $\mu g \cdot m^{-3}$), PM2,5 = 22,68 $\mu g \cdot m^{-3}$ (14,56–36,64 $\mu g \cdot m^{-3}$) a PM10 = 28,28 $\mu g \cdot m^{-3}$ (20,71–41,63 $\mu g \cdot m^{-3}$). V zimní kampani (Obr. 28) byly naměřeny hodnoty pro PM1 = 21,52 $\mu g \cdot m^{-3}$ (8,32–43,42 $\mu g \cdot m^{-3}$), PM2,5 = 28,38 $\mu g \cdot m^{-3}$ (12,87–52,46 $\mu g \cdot m^{-3}$) a PM10 = 34,30 $\mu g \cdot m^{-3}$ (16,35–61,01 $\mu g \cdot m^{-3}$). Vyšší průměrné hodnoty naměřené během zimní kampaně souvisí s topnou sezónou v chladnější části roku.



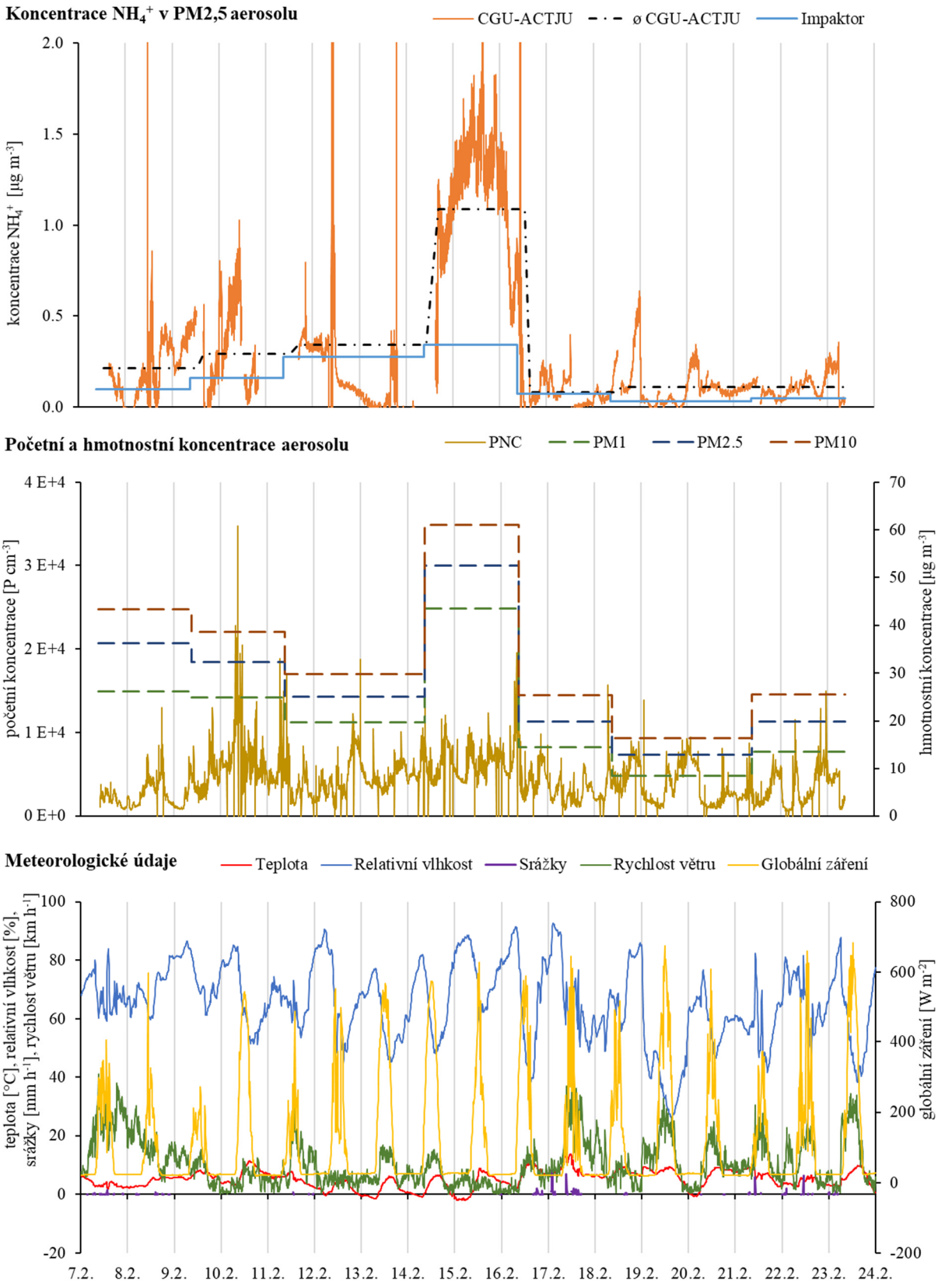
Obr. 26: *Porovnání hmotnostních koncentrací částic během letní a zimní kampaně*

5.2 Kontinuální stanovení koncentrace NH_4^+ v aerosolu

Koncentrace NH_4^+ v aerosolu (PM2,5) byla sledována během letní a zimní kampaně v reálném čase pomocí online metody CGU-ACTJU-FLD (Obr. 27, 28). Naměřené hodnoty byly následně zprůměrovány v požadovaných intervalech a porovnány s daty získanými vzorkováním na kaskádovém impaktoru. Zároveň byly zaznamenávány hodnoty početních koncentrací částic (PNC, particulate number concentration) pomocí spektrometru SMPS a meteorologické údaje. Záznamy větrných růžic a zpětných trajektorií vzdušných mas jsou obsaženy v Přílohách 1–4.



Obr. 27: *Data naměřená během letní kampaně*

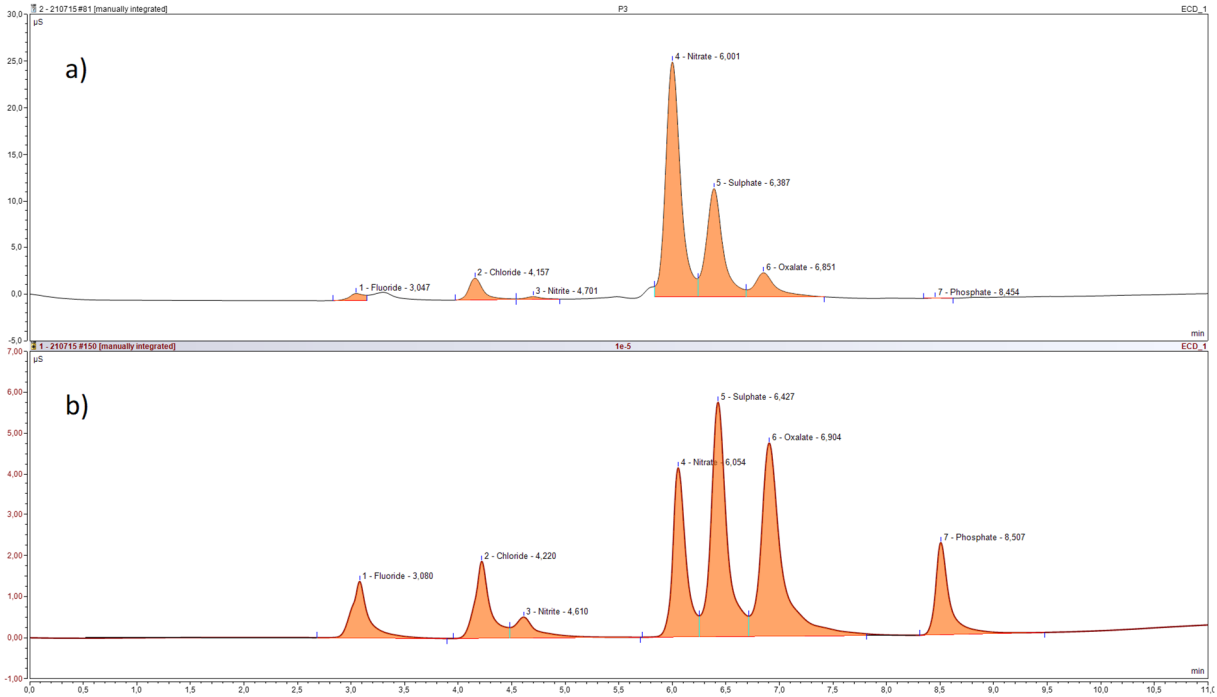


Obr. 28: *Data naměřená během zimní kampaně*

Průměrná koncentrace NH_4^+ naměřená během letní kampaně online metodou činila 0,19 $\mu g \cdot m^{-3}$, zatímco v zimě byla průměrná hodnota koncentrace 0,32 $\mu g \cdot m^{-3}$. Vyšší koncentrace v zimním období souvisí zejména s nižšími teplotami, kdy se amoniak v ovzduší nachází zejména ve formě aerosolu (NH_4^+). Při vyšších teplotách naopak dochází k jeho vypařování, hlavně u těkavějších sloučenin jako je dusičnan amonný, do plynné fáze (NH_3). Nižší koncentrace NH_4^+, v porovnání s průměrnými daty z CGU-ACTJU, získané ze vzorkování na kaskádovém impaktoru můžou být taktéž způsobeny postupným vypařováním aerosolu z filtrů a fólií. Mezi hlavní zdroje amoniaku v městském aerosolu patří doprava. Z toho důvodu bylo možné sledovat narůstající koncentrace NH_4^+ během dne, kdy bylo vyšší množství dopravních prostředků projíždějících na vozovce před měřícím stanovištěm. Naopak prudké snížení koncentrace bylo možné pozorovat při nárazových srážkách.

5.3 Stanovení koncentrací iontů v aerosolu pomocí kaskádového impaktoru

Pomocí kaskádového impaktoru byly, vedle NH_4^+, stanoveny koncentrace nejběžněji se vyskytujících aniontů v městském aerosolu, tj. fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, sírany, fosforečnany a šťavelany. Z jednotlivých pater impaktoru byly vyhodnoceny koncentrace aniontů pomocí IC (Obr. 29).

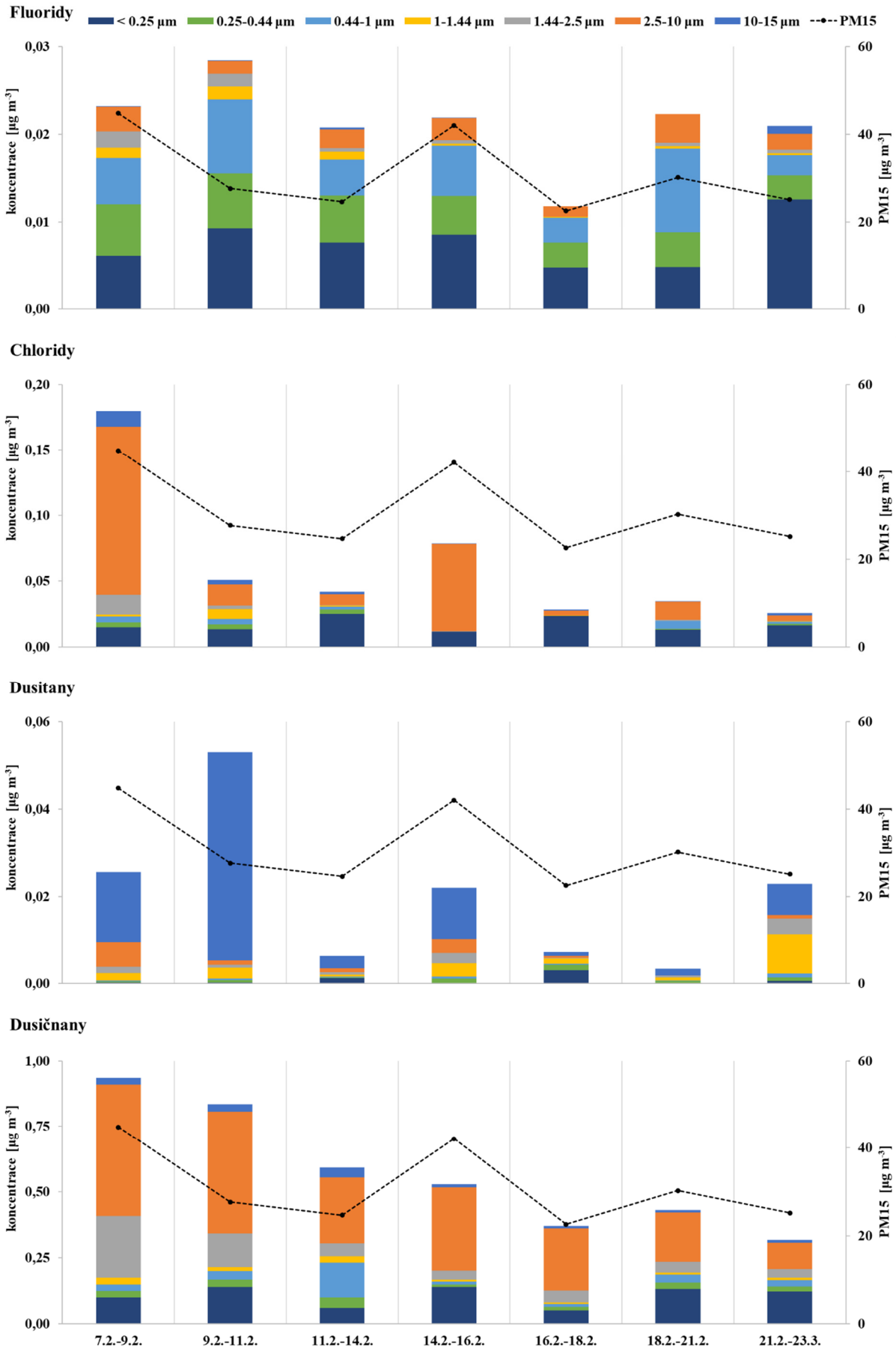


Obr. 29: *Chromatogramy aniontů z IC (program Chromeleon 7):*
a) reálný vzorek (15.7.21, 1,44–2,5 µm), b) směsný standard (10 µM)

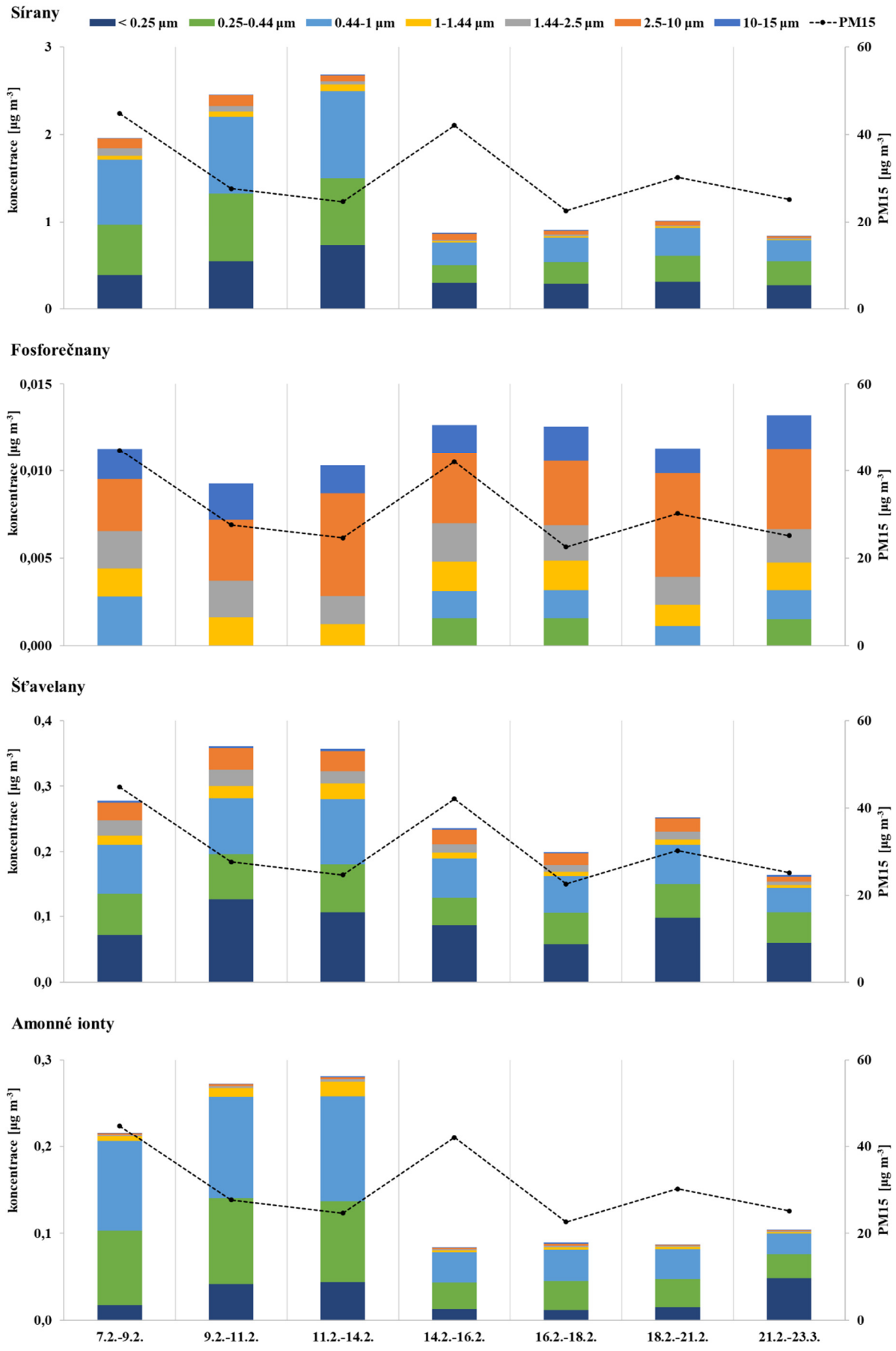
Během obou kampaní byly největší průměrné koncentrace zaznamenány u síranů (0,51–2,68 $\mu g \cdot m^{-3}$), a to zejména ve frakci PM1 (Obr. 30–33). Dusičnany se v letní kampani pohybovaly v rozmezí (0,32–0,94 $\mu g \cdot m^{-3}$) obsažené hlavně ve frakci 2,5–10 µm. V zimní kampani se průměrná koncentrace dusičnanů zvýšila (0,89–6,89 $\mu g \cdot m^{-3}$) a zároveň se nejvyšší procentuální zastoupení posunulo do frakce PM1. Koncentrace šťavelanů v aerosolu se pohybovaly během obou kampaní v podobném rozmezí (0,16–0,36 $\mu g \cdot m^{-3}$, resp.

0,11–0,45 $\mu g \cdot m^{-3}$) zejména ve frakci PM1. Chloridy, zastoupené hlavně ve frakci 2,5–10 μm, se pohybovaly během letní kampaně v koncentračním rozmezí 0,03–0,18 $\mu g \cdot m^{-3}$ a během zimního období došlo k nárůstu do oblasti 0,24–1,13 $\mu g \cdot m^{-3}$. Ostatní anionty již byly koncentračně o jeden a více řádů níže, poměrně zastoupené ve všech frakcích.

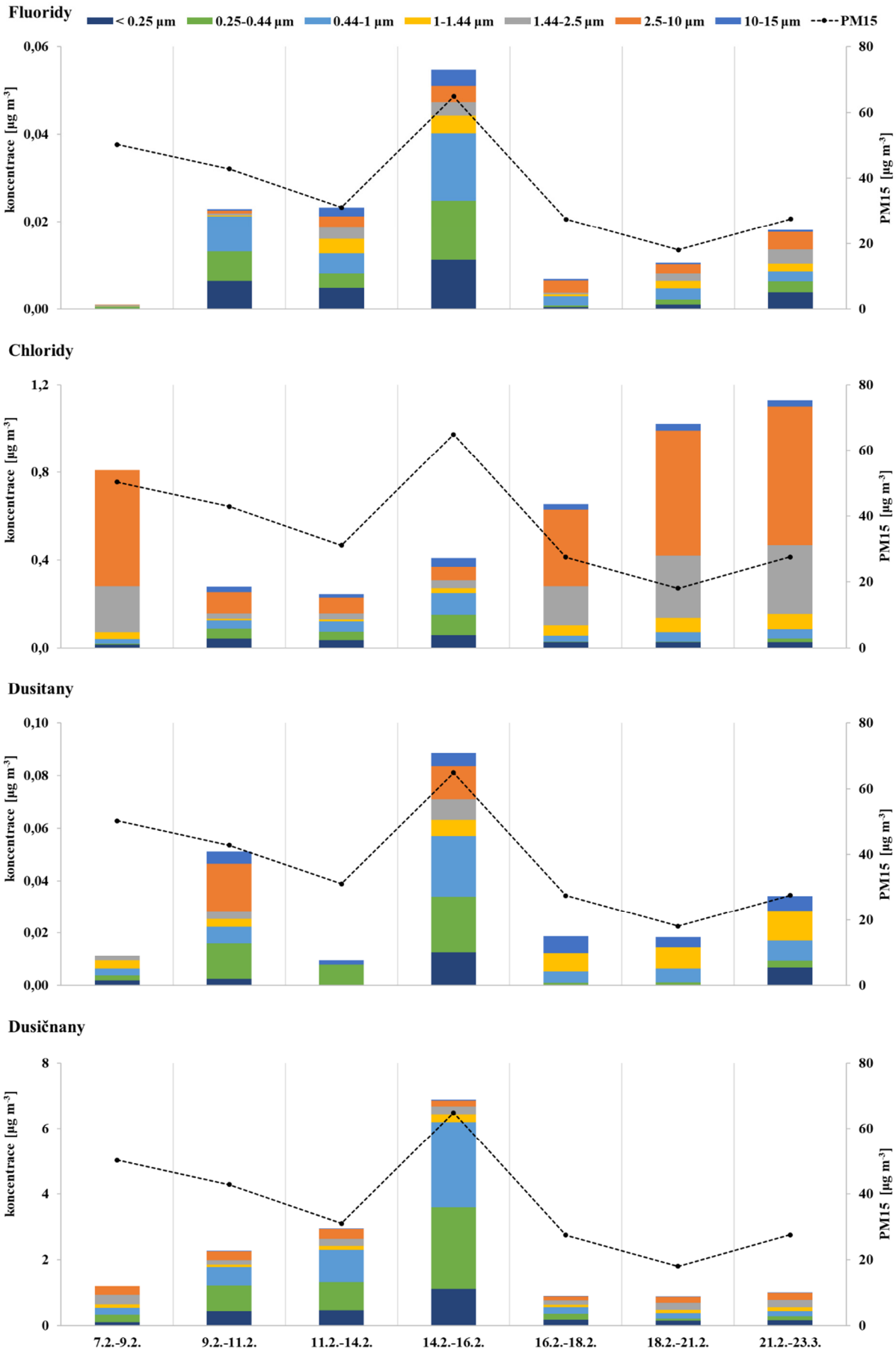
Důležitou informací ze vzorkování na impaktoru byl fakt, že amonné ionty obsažené v městském aerosolu se nacházely zejména ve frakci PM1. Z tohoto důvodu by je nebylo možné bez řádné optimalizace vzorkovače CGU-ACTJU kvantitativně analyzovat.



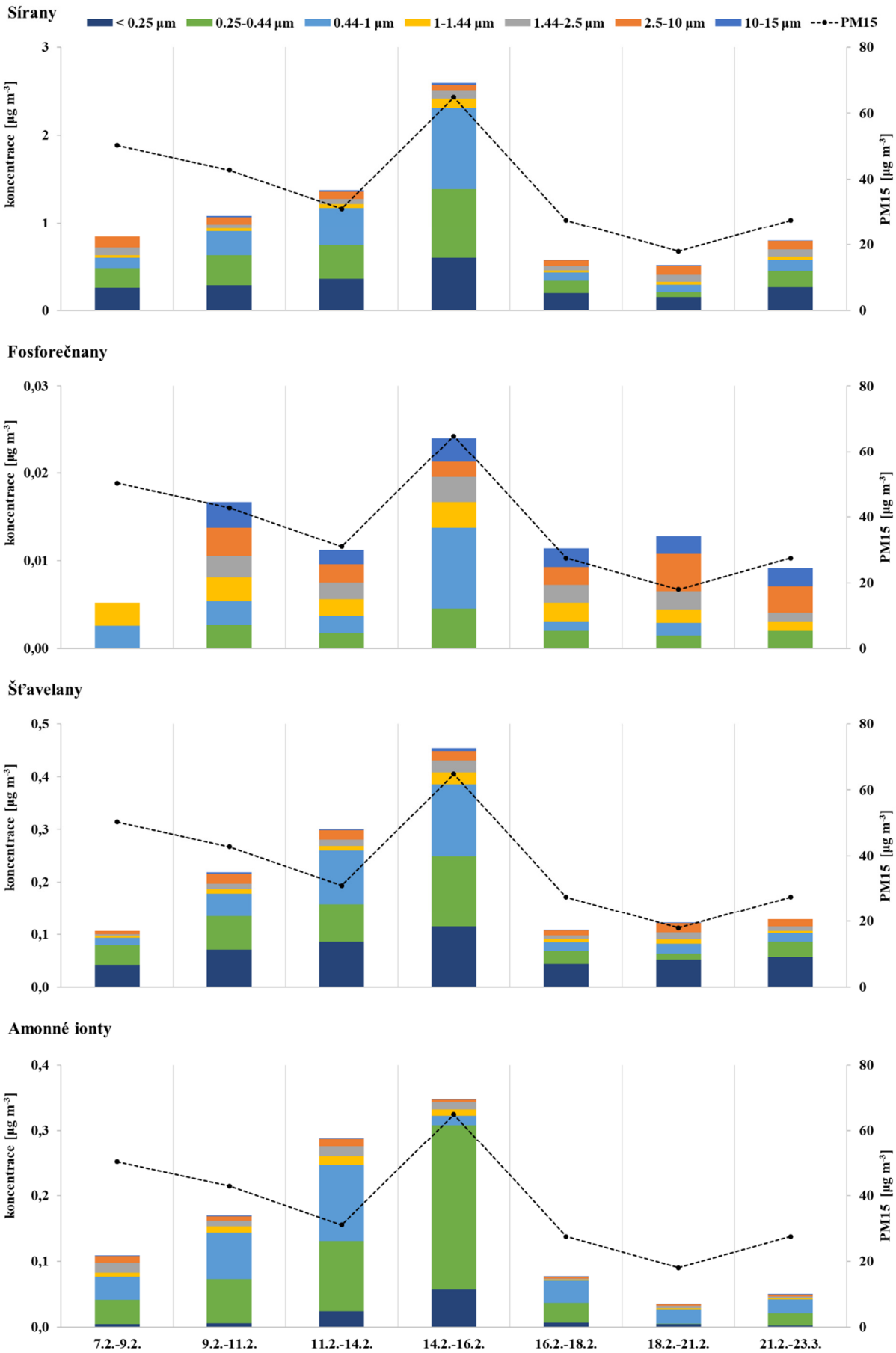
Obr. 30: *Koncentrace fluoridů, chloridů, dusitanů a dusičnanů během letní kampaně*



Obr. 31: *Koncentrace síranů, fosforečnanů, šťavelanů a amonných iontů během letní kampaně*



Obr. 32: *Koncentrace fluoridů, chloridů, dusitanů a dusičnanů během zimní kampaně*



Obr. 33: *Koncentrace síranů, fosforečnanů, šťavelanů a amonných iontů během zimní kampaně*

6 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla zaměřena na využití nového typu kontinuálního vzorkovače pro stanovení sloučenin v ultra-jemném aerosolu. Cílem této práce byla optimalizace parametrů vzorkovače CGU-ACTJU a jeho aplikace na reálné vzorky atmosférického aerosolu v kombinaci s online analýzou. Parametry vzorkovače byly optimalizovány s ohledem na efektivitu kondenzačního růstu částic s co nejnižšími energetickými nároky. Jako porovnávací vzorkovací metoda byl zvolen kaskádový impaktor se 7 patry a následnou offline analýzou.

Během května–června 2021 byly optimalizovány parametry vzorkovače CGU-ACTJU pomocí standardního aerosolu, zejména vliv teplotního profilu zařízení na efektivní kondenzační růst částic. Následně proběhlo vzorkování atmosférického aerosolu ve dvou kampaních (červenec–srpen 2021 a únor 2022) na venkovní terase v prostorách ÚIACH na ulici Veveří v Brně.

Jako prioritní sledovanou sloučeninou byl zvolen amoniak, resp. amonné ionty přítomné v aerosolu, pro který byl na ÚIACH vyvinut kontinuální analyzátor na principu fluorescence. Dále byly z kaskádového impaktoru pomocí IC vyhodnoceny koncentrace aniontů (fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, sírany, fosforečnany a šťavelany), které se běžně vyskytují v městských aerosolech.

Vzorkovač CGU-ACTJU je určen pro vzorkování aerosolů, včetně ultra-jemné frakce (nanočástice), a jejich následnou analýzu. Zařízení je snadno přenosné a použitelné i pro aplikace v terénu. Po připojení ke vhodnému kontinuálnímu analyzátoru lze zařízení využít jako online zařízení pro sledování rychlých změn koncentrací vybraných analytů. V případech, kdy není možné vzorky okamžitě analyzovat, lze vzorkovač používat i pro následné offline analýzy v laboratoři.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] Air quality in Europe 2021. *European Environment Agency* [online]. 2021, (15), 4 [cit. 2022-05-02]. ISSN 1977-8449. Dostupné z: doi:10.2800/549289

[2] Air quality in Europe: 2016 report. *European Environment Agency* [online]. Denmark, 2016, 1-88 [cit. 2022-05-02]. ISSN 1977-8449. Dostupné z: doi:10.2800/80982

[3] FALCON-RODRIGUEZ, Carlos, Alvaro OSORNIO-VARGAS a Isabel SADA-OVALLE. Aeroparticles, Composition, and Lung Diseases. *National Library of Medicine* [online]. 2016, **7**(3) [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: doi:10.3389/fimmu.2016.00003

[4] SEINFELD, John H. a Spyros N. PANDIS. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, 2016. ISBN 978-1-118-94740-1.

[5] FINLAYSON-PITTS, Barbara J. a James N. PITTS. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. 1st edition. Academic Press, 1999. ISBN 978-0122570605.

[6] SAXENA, Mohit, A. SHARMA, A. SEN, T.K. MANDAL a S.K. SHARMA. Water soluble inorganic species of PM10 and PM2.5 at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources. *Atmospheric Research* [online]. 2017, **184**, 112-125 [cit. 2022-05-02]. ISSN 0169-8095. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosres.2016.10.005

[7] KUBELOVÁ, Lucie, Petr VODIČKA, Jaroslav SCHWARZ, Otakar MAKEŠ a Jakub ONDRÁČEK. A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague. *Atmospheric Environment* [online]. 2015, **118**, 45-57 [cit. 2022-05-02]. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2015.07.030

[8] PASSING, Johannes, Julian SCHADE a Markus OSTER. Aerosol Mass Spectrometer for Simultaneous Detection of Polyaromatic Hydrocarbons and Inorganic Components from Individual Particles. *American Chemical Society* [online]. 2017, **89**(12), 6341–6345 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.7b01207

[9] ORSINI, Douglas A, Yilin MA, Amy SULLIVAN, Berko SIERAU, Karsten BAUMANN a Rodney J WEBER. Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric environment (1994)* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2003, **37**(9), 1243-1259 [cit. 2022-05-03]. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(02)01015-4

[10] SIERAU, Berko, Frank STRATMANN, Matthias PELZING, Christian NEUSÜß, Diana HOFMANN a Martin WILCK. A condensation-growth and impaction method for rapid off-line chemical-characterization of organic submicrometer atmospheric aerosol

particles. *Journal of aerosol science* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2003, **34**(2), 225-242 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0021-8502. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-8502(02)00159-3

[11] MIKUSKA, Pavel a Zbynek VECERA. Aerosol Counterflow Two-Jets Unit for Continuous Measurement of the Soluble Fraction of Atmospheric Aerosols. *Analytical chemistry (Washington)* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2005, **77**(17), 5534-5541 [cit. 2022-04-10]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac0503431

[12] HERING, Susanne V., Steven R. SPIELMAN a Gregory S. LEWIS. Moderated, Water-Based, Condensational Particle Growth in a Laminar Flow. *Aerosol science and technology* [online]. PHILADELPHIA: Taylor & Francis Group, 2014, **48**(4), 401-408 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0278-6826. Dostupné z: doi:10.1080/02786826.2014.881460

[13] AL-HORR, Rida, Gautam SAMANTA a Purnendu K DASGUPTA. A Continuous Analyzer for Soluble Anionic Constituents and Ammonium in Atmospheric Particulate Matter. *Environmental science & technology* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2003, **37**(24), 5711-5720 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es034464j

[14] BRANIŠ, Martin a Iva HŮNOVÁ. *Atmosféra a klima: Aktuální otázky ochrany ovzduší*. První. Praha: Karolinum, 2009. ISBN 978-80-246-1598-1.

[15] DOLEŽALOVÁ, Eva. *Změny obsahu kyslíku v ovzduší*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[16] DVOŘÁK, Petr. Letecká meteorologie 001. *Jasno.cz* [online]. 2018, 3 [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: http://www.jasno.cz/pix/text_big1538462524-2.jpg

[17] KOPÁČEK, Jaroslav, Jan BEDNÁŘ a Michal ŽÁK. *Jak vzniká počasí*. První. Praha: Karolinum, 2020. ISBN 978-80-246-4423-3.

[18] MÉSZÁROS, E. *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. 1. Budapest: Akadémia Kiadó, 1999. ISBN 9630576244.

[19] RITCHIE, Grant. *Essential Applications in Atomic Spectra: From the Surface to the Stratosphere*. London: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2017. ISBN 2059-7738.

[20] Kvalita vzduchu v uzavřených místnostech. In: *Automatizace.hw.cz* [online]. Praha, 2019 [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: https://automatizace.hw.cz/kvalita-vzduchu-v-uzavrenych-mistnostech-5-co-jsou-pm-castice.html

[21] CYRYS, Josef, Joachim HEINRICH a Gerard HOEK. Comparison between different traffic-related particle indicators: elemental carbon (EC), PM2.5 mass, and absorbance. *J*

Expo Anal Environ Epidemiol [online]. **2003**(2), 10 [cit. 2022-04-02]. Dostupné z: doi:10.1038/sj.jea.7500262

[22] FUZZI, S., U. BALTENSPERGR, K. CARSLAW, S. DECESARI, H. DENIER VAN DER GON, M.C. FACCHINI a D. FOWLER. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2015, (15), 83 [cit. 2022-04-02]. Dostupné z: doi:10.5194/acp-15-8217-2015

[23] BUŘIL, Lukáš. *ELEKTRONICKÉ CIGARETY - POROVNÁNÍ Z HLEDISKA EMITOVANÝCH ČÁSTIC* [online]. Brno, 2016 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=128803. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. František Lízal, Ph.D.

[24] HINDS, William C. *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. New York, 1999, 464 s. ISBN 0-471-19410-7. Dostupné také z: https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0021850299005716

[25] HOLOUBEK, Ivan, Jan BEDNÁŘ, Milan FARA et al. *Troposférická chemie*. První. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2005. ISBN 80-210-3656-7.

[26] *Velká encyklopedie počasí a změna klimatu: Souhrnný obrazový průvodce*. První. Praha: Svojtka&Co., s.r.o, 2012. ISBN 978-80-256-0707-7.

[27] KRAJCOVICOVA, Jana. Základné všeobecné informácie smogu PM10. *Slovenský hydrometeorologický ústav* [online]. Bratislava, 2019, 3 [cit. 2022-04-02]. Dostupné z: doi:1579130025

[28] ROBATHERM. *49 tříd filtrace místo 9: norma ISO 16890 pro vzduchové filtry přehledně*. Burgau, 2018. Dostupné také z: https://www.robatherm.com/de/system/files/robatherm_ISO16890_cze.pdf

[29] VOJÁČEK, Antonín. *Kvalita vzduchu v uzavřených místnostech - 5. Co jsou PM částice?* [online]. 2019 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: https://automatizace.hw.cz/kvalita-vzduchu-v-uzavrenych-mistnostech-5-co-jsou-pm-castice.html

[30] GONGBO, Chen a Jin ZHIJUAN. Early life exposure to particulate matter air pollution (PM1, PM2.5 and PM10) and autism in Shanghai, China: A case-control study. *Environment International* [online]. 2018, **121**(2), 1121-1127 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0160412018313242?via%3Dihub

[31] Air pollution ultrafine particles: toxicity beyond the lung. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences* [online]. 2010, **14**, 13 [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: doi:809-821

[32] TERZANO, C., F. DI STEFANO, V. CONTI, E. GRAZIANI a A. PETROIANNI. Air pollution ultrafine particles: toxicity beyond the lung. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences* [online]. Rome: Department of Cardiovascular and Respiratory Sciences, Respiratory Diseases Unit, Sapienza University of Rome, Fondazione E. Lorillard Spencer Cenci, Rome, 2010, **14**(1), 13 [cit. 2022-04-08]. Dostupné z: doi:809-821

[33] WHAT DO WE BREATHE?. In: *Teilch.com* [online]. Sunnyvale, 2017 [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: https://teilch.com/the-air-you-breathe/

[34] SKÁCEL, František a Viktor TEKÁČ. *Analýza ovzduší*. První. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-038-6.

[35] BERNER, Axel a Christian LUERZER. Mass size distributions of traffic aerosols at Vienna. *The journal of physical chemistry* [online]. American Chemical Society, 1980, **84**(16), 2079-2083 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100453a016

[36] VIANA, M, X CHI, W MAENHAUT, X QUEROL, A ALASTUEY, P MIKUŠKA a Z VEČEŘA. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric environment (1994)* [online]. Oxford: Elsevier Ltd, 2006, **40**(12), 2180-2193 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.001

[37] MIKUSKA, Pavel, Lukas CAPKA a Zbynek VECERA. Aerosol sampler for analysis of fine and ultrafine aerosols. *Analytica chimica acta* [online]. Netherlands: Elsevier B.V, 2018, **1020**, 123-133 [cit. 2022-04-10]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2018.02.070

[38] Scanning Mobility Particle Sizer™ Spectrometer. In: *TSI* [online]. Minnesota 55126 USA, 2022 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://tsi.com/getmedia/3705a532-8dd8-46eb-832d-0bce6ab2921b/SMPS-3938_A4_5001532_RevE_Web?ext=.pdf

[39] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. Ostrava, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

[40] CHURÁČEK, Jaroslav. *Analytická separace látek: vysokoškolská učebnice pro vysoké školy chemickotechnologické*. 1.vydání. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990. ISBN 80-03-00569-8.

[41] ČÁSLAVSKÝ, Josef a Jiří G.K. ŠEVČÍK. *Analýza organických látek: Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy*. 2. Český Těšín, 2014.

[42] SOLOMON, P.A., M.P. FRASER a P. HERCKES. Methods for Chemical Analysis of Atmospheric Aerosols. *Aerosol Measurement* [online]. USA: Hoboken, 2011, 153-177 [cit. 2022-04-11]. ISSN 9781118001684. Dostupné z: doi:10.1002/9781118001684.ch9

[43] SMICHOWSKI, P., G. POLLA a D. GOMÉZ. Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2005, **381**(2), 302-316 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-004-2849-x

[44] KŘÍŽENECKÁ, Sylvie a Václav SYNEK. *Základy analytické chemie*. První. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-804-0.

[45] PIETROGRANDE, M.Ch. a Dimitri BACCO. GC–MS analysis of water-soluble organics in atmospheric aerosol: Response surface methodology for optimizing silyl-derivatization for simultaneous analysis of carboxylic acids and sugars. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2011, **689**(2), 257-264 [cit. 2022-04-08]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2011.01.047

[46] KIPPENBERGER, M., R. WINTERHALTER a G.K. MOORTGAT. Determination of higher carboxylic acids in snow samples using solid-phase extraction and LC/MS-TOF. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2008, 1459–1470 [cit. 2022-04-08]. ISSN 392. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s00216-008-2440-y

[47] ŠŤÁVOVÁ, Jana, Josef BERÁNEK, Eric P NELSON a Alena KUBÁTOVÁ. Limits of detection for the determination of mono- and dicarboxylic acids using gas and liquid chromatographic methods coupled with mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* [online]. 2011, **879**(17-18), 1429-1438 [cit. 2022-04-08]. ISSN 1570-0232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jchromb.2010.11.027

[48] KAWAMURA, K., L.A. BARRIE a D. TOOM-SAUNTRY. Intercomparison of the measurements of oxalic acid in aerosols by gas chromatography and ion chromatography. *Atmospheric Environment* [online]. 2010, **44**(39), 5316-5319 [cit. 2022-04-08]. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.051

[49] *Chromatografie*. 1.vydání. Praha: Přírodovědecké vydavatelství, 1952, 260 s. ISBN 301 03-6.

[50] TOMÁŠEK, Vladimír a Viktor KANICKÝ. *Zásady a možnosti analýzy anorganických látek: Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy*. 1.vydání. Český Těšín, 2014, 330 s.

[51] KŘÍŽEK, Martin a Jan ŠÍMA. *ANALYTICKÁ CHEMIE*. 1.vydání. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích Zemědělská fakulta, 2015. ISBN 978-80-7394-486-5.

[52] RŮŽIČKA, Jaromír. *Flow Injection Analysis*. 2.vydání. United States of America: John Wiley & Sons, 1988. ISBN 0-471-81355-9.

[53] BETTERIDGE, D. Flow injection analysis. *Analytical Chemistry* [online]. 1978, **50**(9), 832–846 [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: doi:10.1021/ac50031a001

[54] TROJANOWICZ, Marek. *Flow Injection Analysis: Instrumentation and Applications*. 1. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2000. ISBN 981-02-2710-8.

[55] ALEXA, Lukáš a Pavel MIKUŠKA. Simultaneous Determination of Gaseous Ammonia and Particulate Ammonium in Ambient Air Using a Cylindrical Wet Effluent Diffusion Denuder and a Continuous Aerosol Sampler. *Analytical chemistry (Washington)* [online]. United States: American Chemical Society, 2020, **92**(24), 15827-15836 [cit. 2022-04-23]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.0c03037

[56] DOLAN, John W. How Does It Work? Part V: Fluorescence Detectors. *LC/GC solutions for separation scientists* [online]. 2016, **34**(9), 710–719 [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: https://www.chromatographyonline.com/view/how-does-it-work-part-v-fluorescence-detectors

[57] CHRISTIAN, Gary D., Purnendu K. DASGUPTA a Kevin A. SCHUG. *Analytical chemistry*. 7. United States of America: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-0-470-88757-8.

[58] GENFA, Zhang, K. Purnendu DASGUPTA a Shen DONG. Measurement of Atmospheric Ammonia. *Environmental Science & Technology* [online]. Texas: Texas Tech University, 1989, 1467-1474 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: doi:10.1021/es00070a003

[59] ČAPKA, Lukáš, Pavel MIKUŠKA a Kamil KŘŮMAL. Determination of dicarboxylic acids in atmospheric aerosols using continuous aerosol sampler with on-line connected ion chromatography system. *Atmospheric environment (1994)* [online]. Elsevier Ltd, 2020, **222**, 117178 [cit. 2022-04-25]. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2019.117178

[60] MIKUŠKA, Pavel. Generator of Fine Polydisperse Aerosol. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 2004, **69**(7), 1453-1463 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: http://cccc.uochb.cas.cz/69/7/1453/

8 SEZNAM ZKRATEK

CGU-ACTJU – Condensation Grow Unit – Aerosol Counterflow Two-Jets Unit

AV ČR – Akademie věd České republiky

PM – Particulate Matter

OC – Organic Carbon

EC – Elemental Carbon

OM – Organic Matter

SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer

DMA – Differential Mobility Analyzer

CPC – Condensation Particle Counter

LLE – Liquid-Liquid Extraction

SPE – Solid Phase Extraction

DW – Deionizovaná voda

AAS – Atomová absorpční chromatografie

ICP-MS – Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

GSC – Gas-Solid Chromatography

GLC – Gas-Liquid Chromatography

IC – Iontová chromatografie

LSC – Liquid-Solid Chromatgraphy

GPC – Gel Permeation Chromatography

LLC – Liquid-Liquid Chromatography

SFC – Super Fluid Chromatography

GC – Plynová chromatografie

MS – Mass spektrometry

FID – Flame Ionization Detector

HPLC – High-Performance Liquid Chromatography

UHPLC – Ultra-High Performance Liquid Chromatography

DAD – Diode-Array Detector

FLD – Fluorescence Detector

CFA – Continuous Flow Analysis

FIA – Flow Injection Analysis

SFA – Sequention Flow Analysis

SIA – Sequention Injection Analysis

UV-VIS – Ultraviolet-Visible Spectroscopy

PK – Polykarbonát

LED – Light-Emitting Diode

OPA – Ortho-ftaldialdehyde

PTFE – Polytetrafluorethylen

PFA – Perflouroalkoxy-polymer

PNC – Particle Number Concentration

9 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Větrné růžice ve vzorkovacím období 19.7–4.8.2021

Příloha 2: Zpětné trajektorie vzdušných mas ve vzorkovacím období 19.7.–4.8.2021

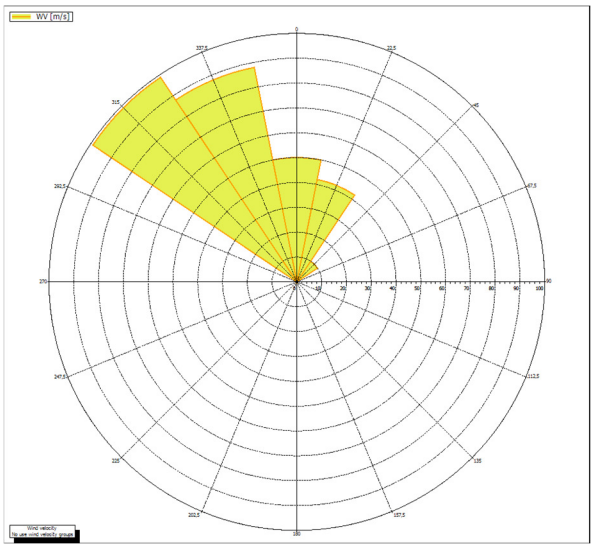
Příloha 3: Větrné růžice ve vzorkovacím období 7.2–23.2.2022

Příloha 4: Zpětné trajektorie vzdušných mas ve vzorkovacím období 7.2–23.2.2022

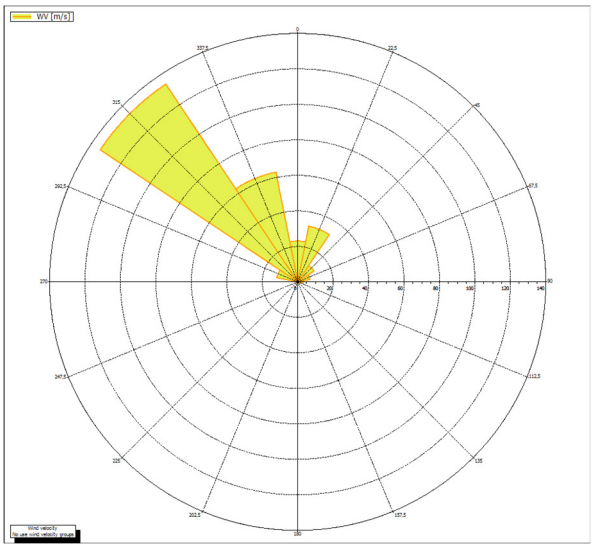
10 PŘÍLOHY

Příloha 1: Větrné růžice ve vzorkovacím období 19.7–4.8.2021

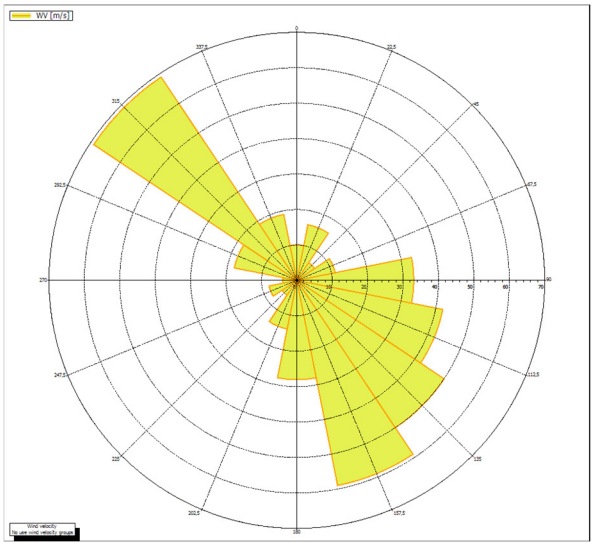
19.–21.7.2021



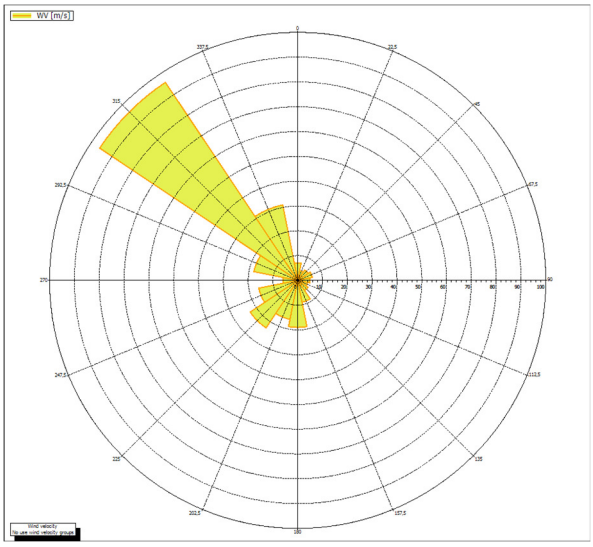
21.–23.7.2021



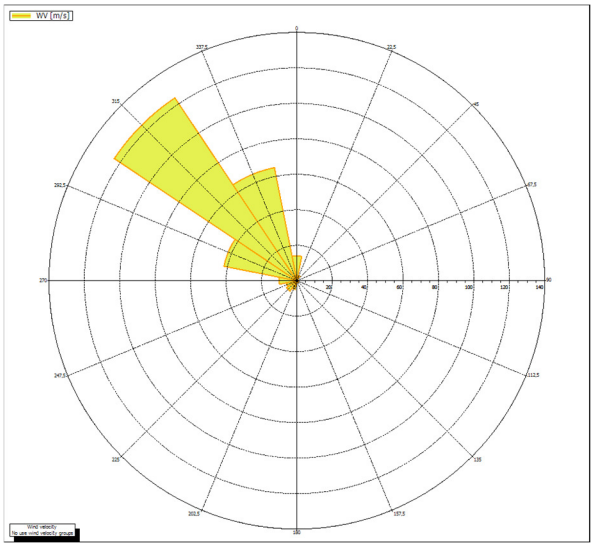
23.–26.7.2021



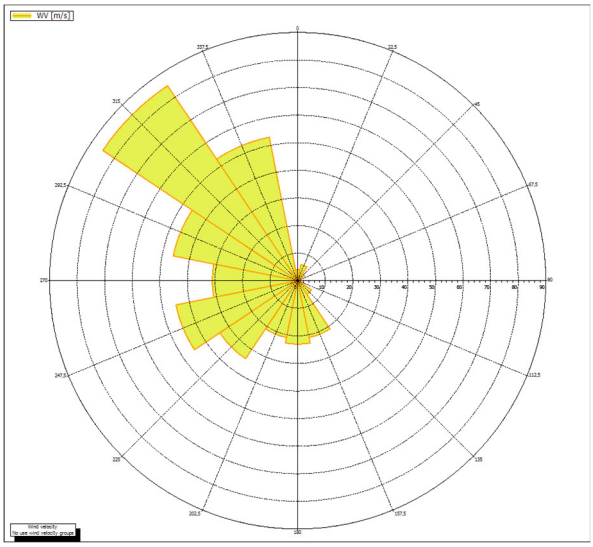
26.–28.7.2021



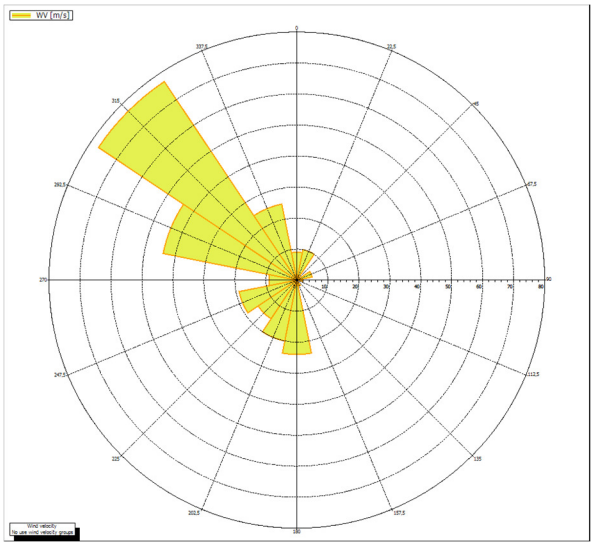
28.–30.7.2021



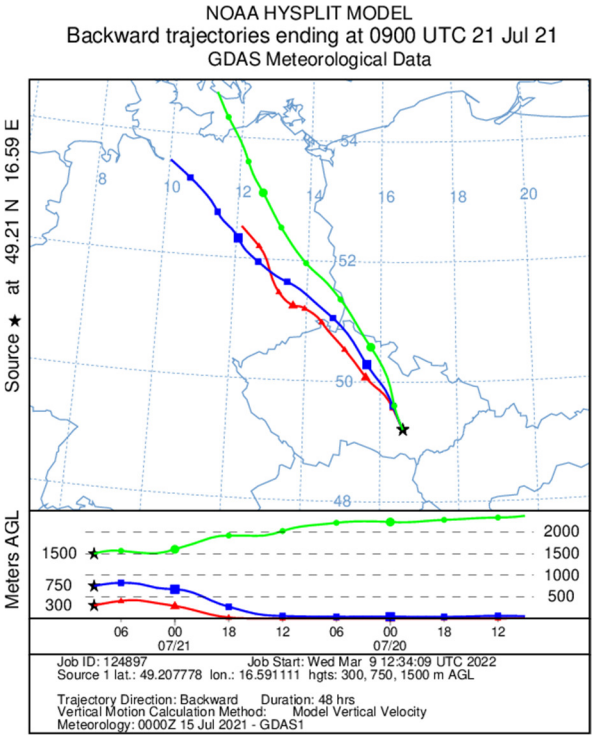
30.7.–2.8.2021

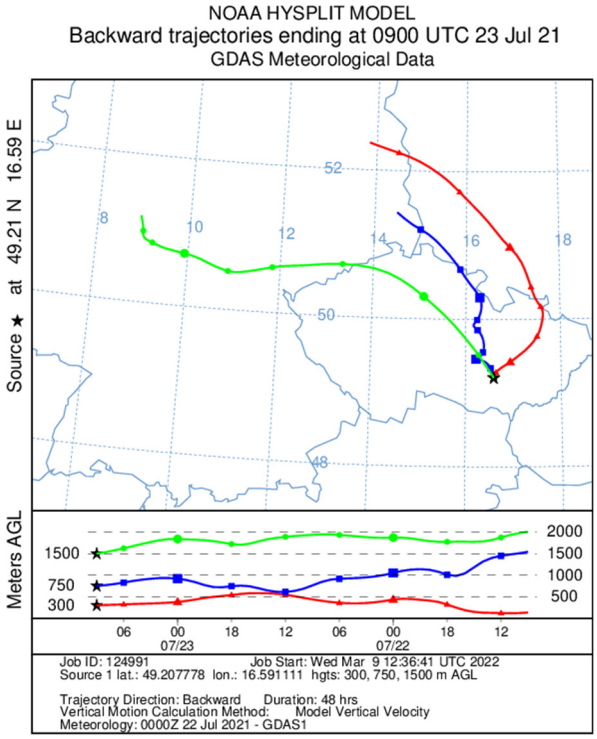


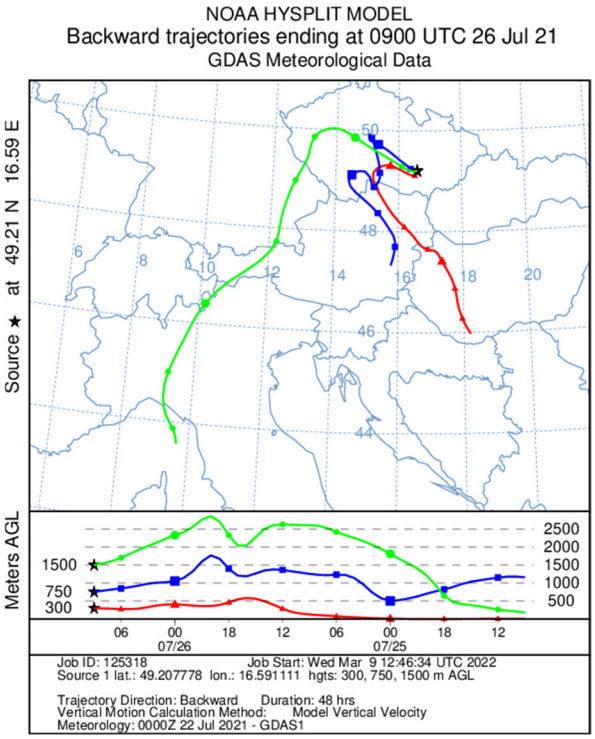
2.–4.8.2021

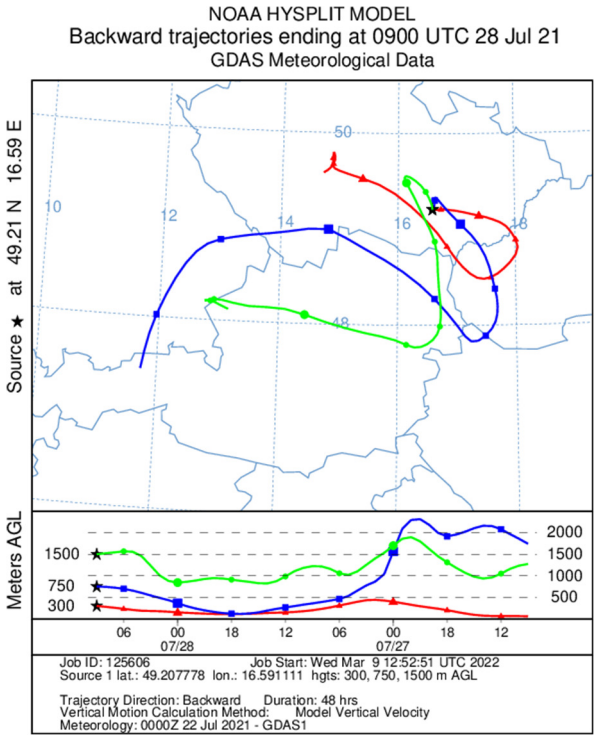


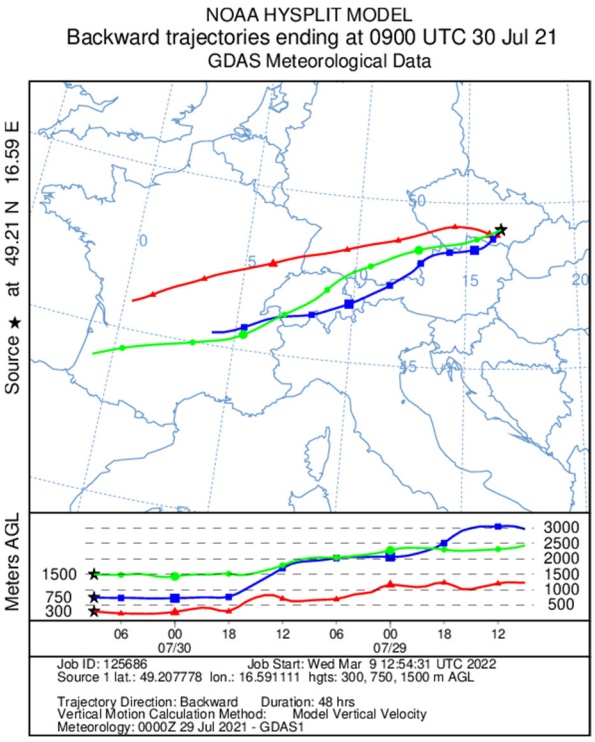
Příloha 2: Zpětné trajektorie vzdušných mas ve vzorkovacím období 19.7.–4.8.2021

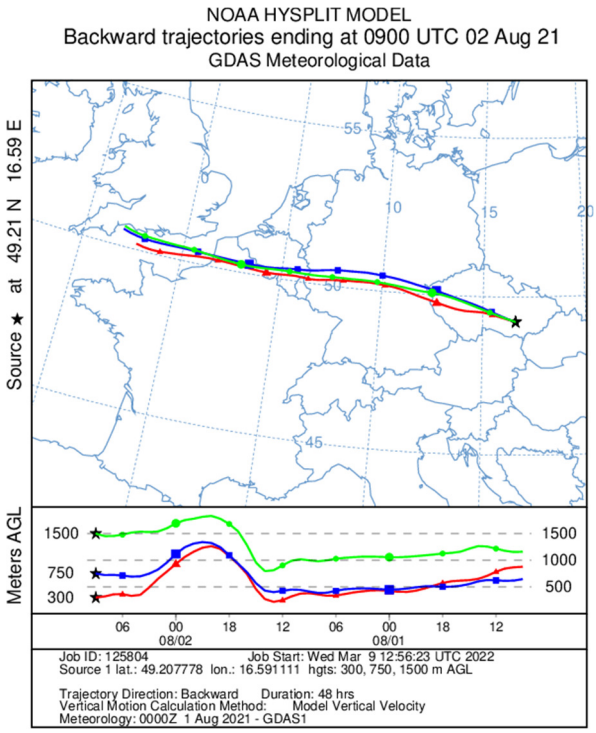


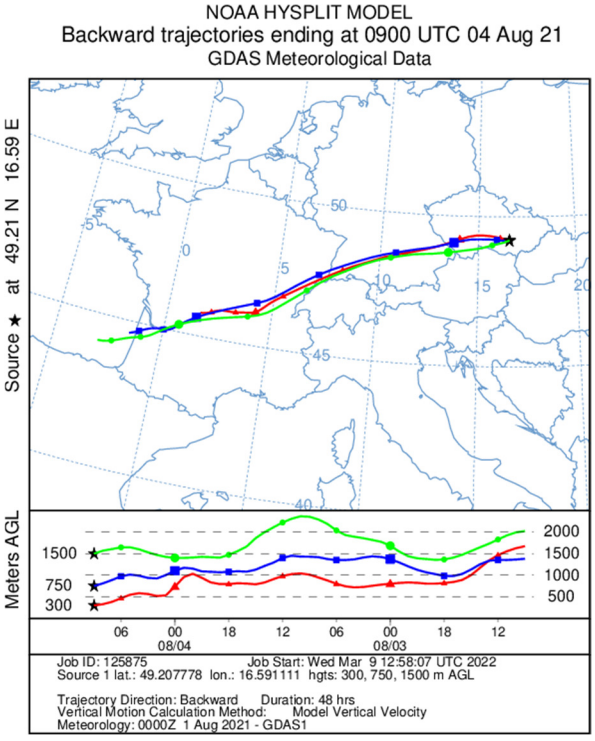






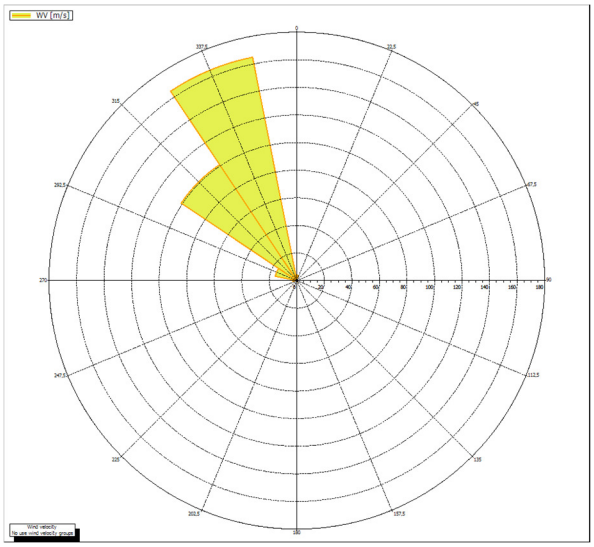

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0900 UTC 30 Jul 21
GDAS Meteorological Data
Source ★ at 49.21 N 16.59 E
Meters AGL
3000
2500
2000
1500
1000
500
1500
750
300
06 00 18 12 06 00 18 12
07/30 07/29
Job ID: 125686 Job Start: Wed Mar 9 12:54:31 UTC 2022
Source 1 lat.: 49.207778 lon.: 16.591111 hgts: 300, 750, 1500 m AGL
Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity
Meteorology: 0000Z 29 Jul 2021 - GDAS1


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0900 UTC 02 Aug 21
GDAS Meteorological Data
Source ★ at 49.21 N 16.59 E
Meters AGL
1500
750
300
1500
1000
500
06 00 18 12 06 00 18 12
08/02 08/01
Job ID: 125804 Job Start: Wed Mar 9 12:56:23 UTC 2022
Source 1 lat.: 49.207778 lon.: 16.591111 hgts: 300, 750, 1500 m AGL
Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity
Meteorology: 0000Z 1 Aug 2021 - GDAS1

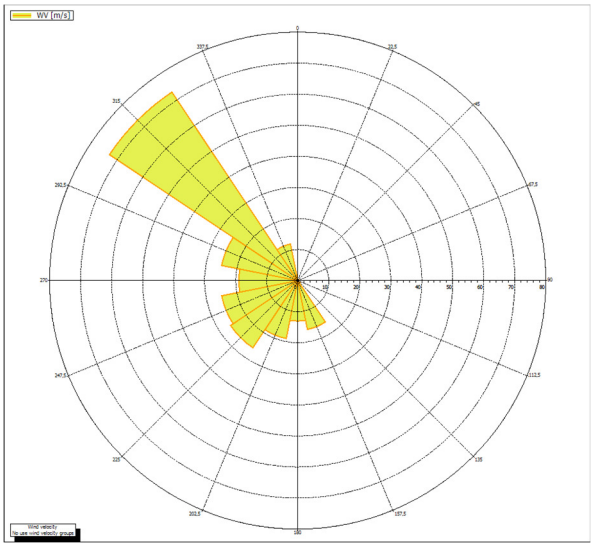

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0900 UTC 04 Aug 21
GDAS Meteorological Data
Source ★ at 49.21 N 16.59 E
Meters AGL
2000
1500
1000
500
1500
750
300
06 00 18 12 06 00 18 12
08/04 08/03
Job ID: 125875 Job Start: Wed Mar 9 12:58:07 UTC 2022
Source 1 lat.: 49.207778 lon.: 16.591111 hgts: 300, 750, 1500 m AGL
Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity
Meteorology: 0000Z 1 Aug 2021 - GDAS1

Příloha 3: Větrné růžice ve vzorkovacím období 7.2–23.2.2022

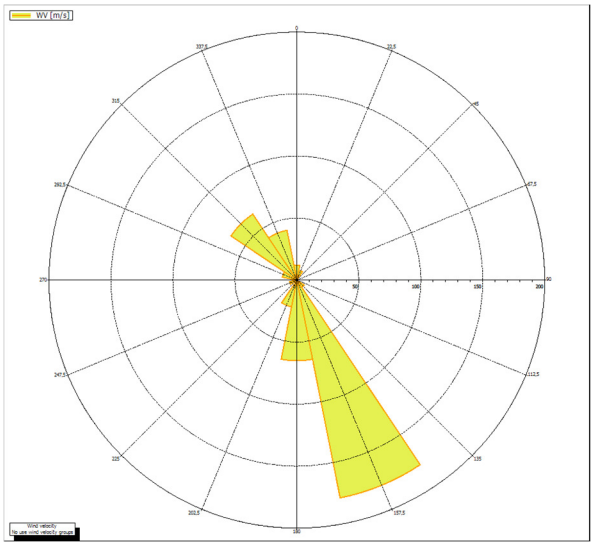
7.–9.2.2022



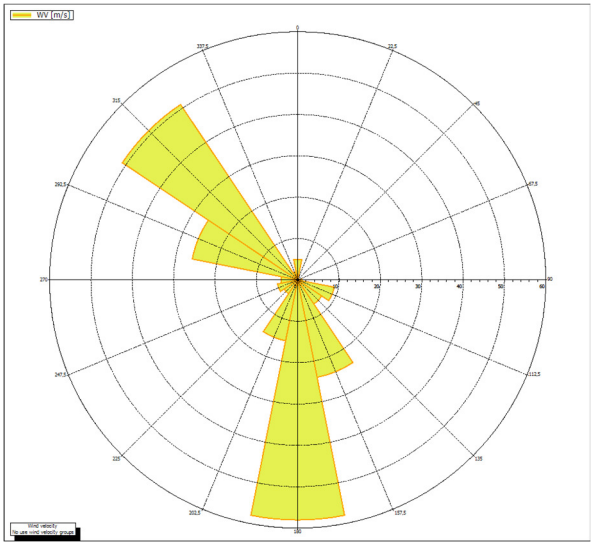
9.–11.2.2022



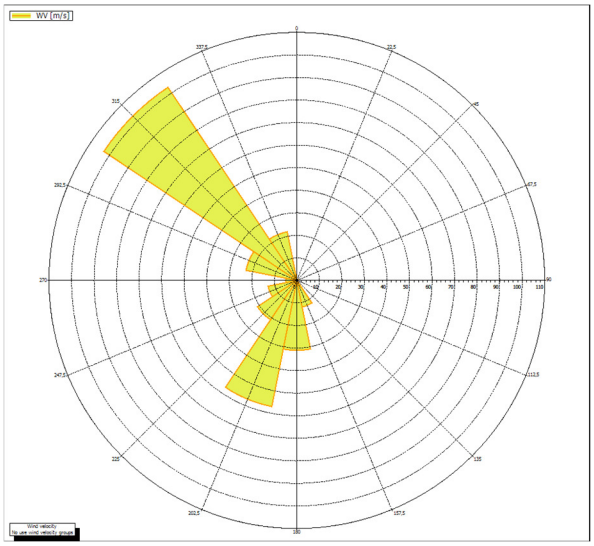
11.–14.2.2022



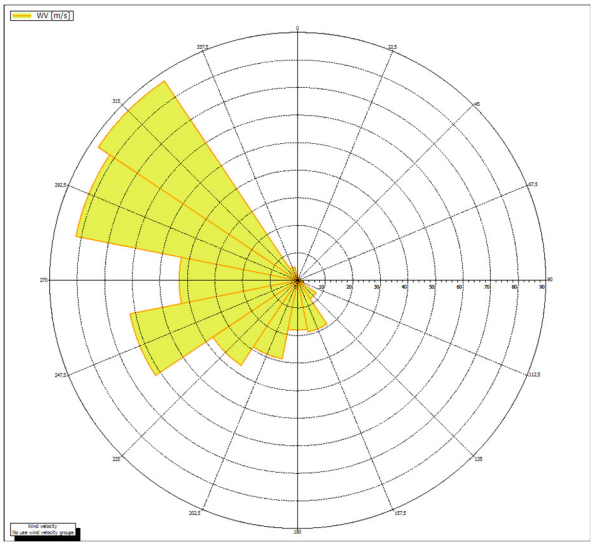
14.–16.2.2022



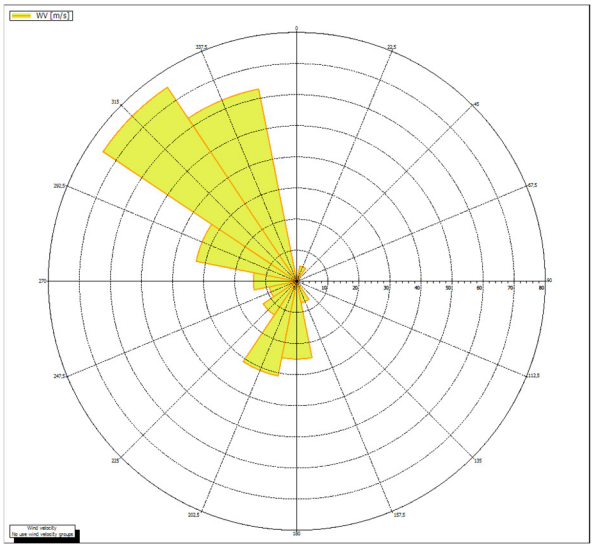
16.–18.2.2022



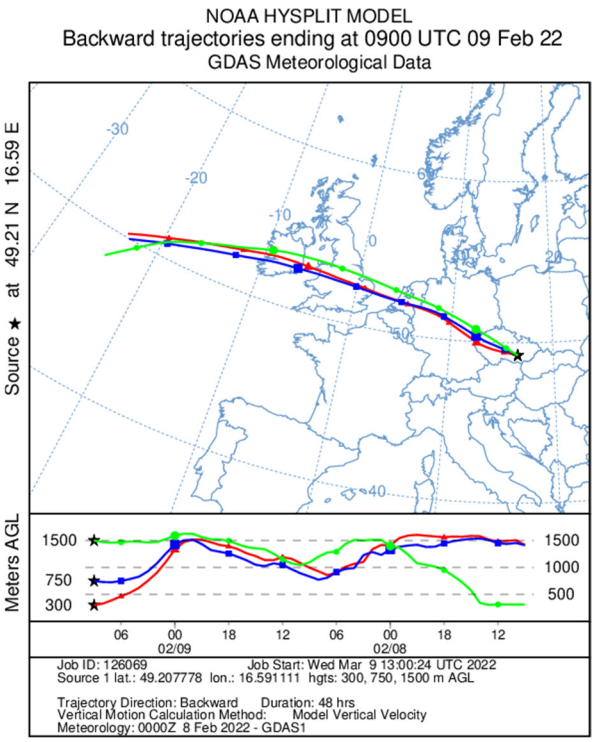
18.–21.2.2022

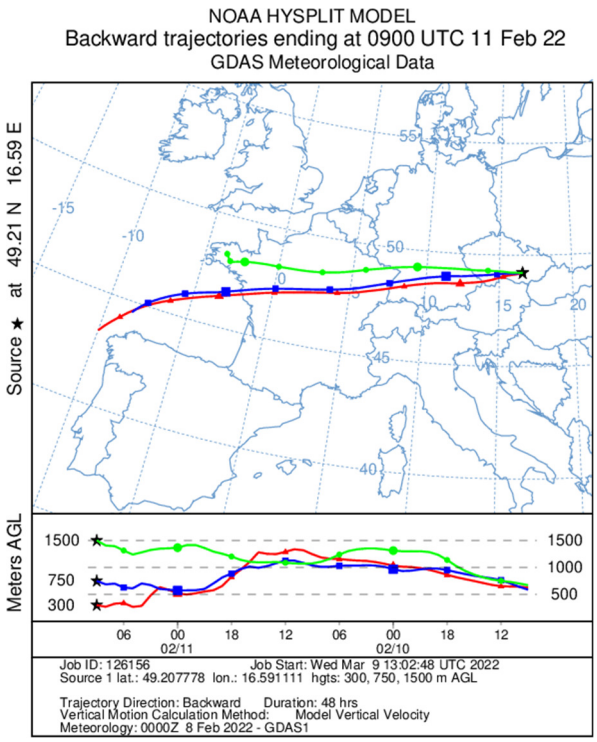


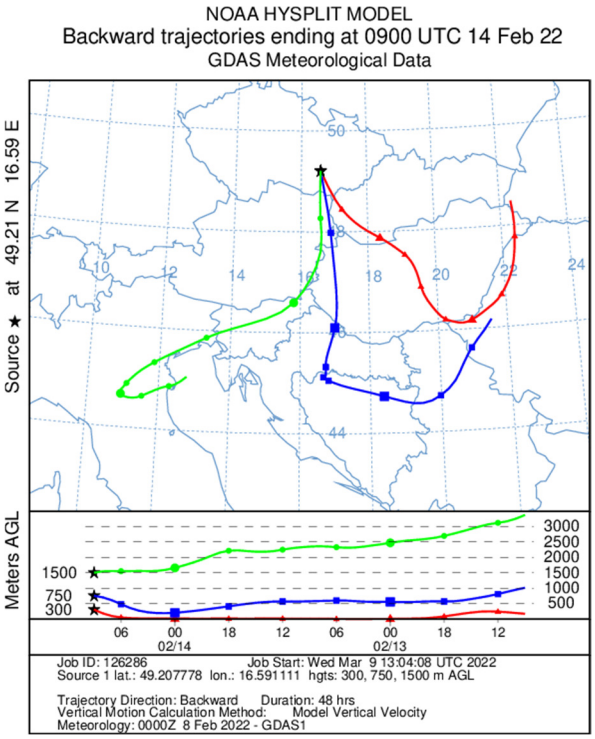
21.–23.2.2022

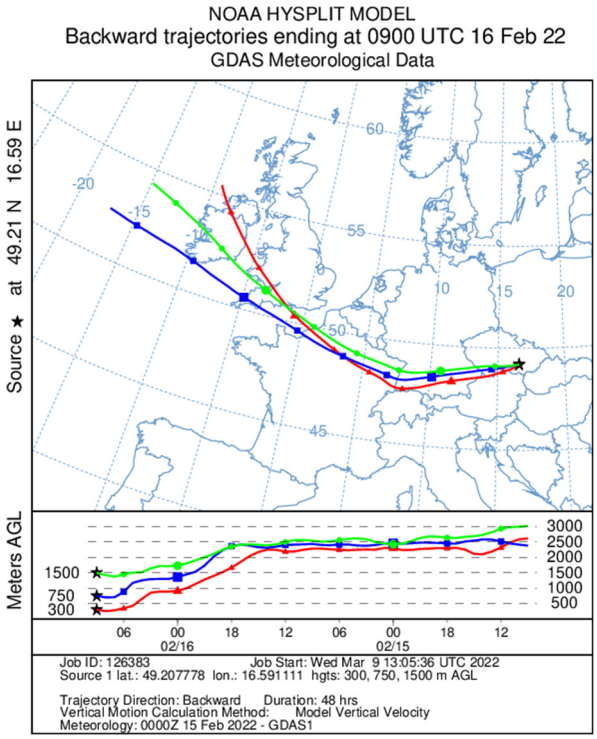


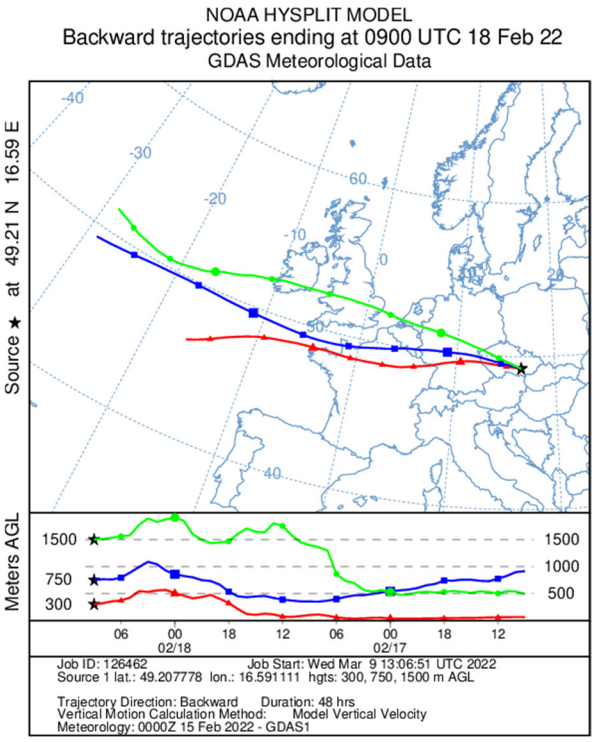
Příloha 4: Zpětné trajektorie vzdušných mas ve vzorkovacím období 7.2–23.2.2022

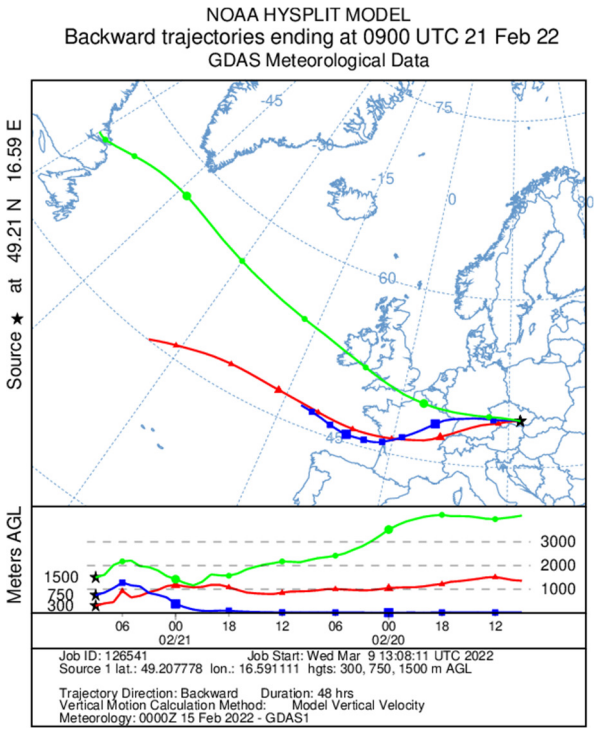


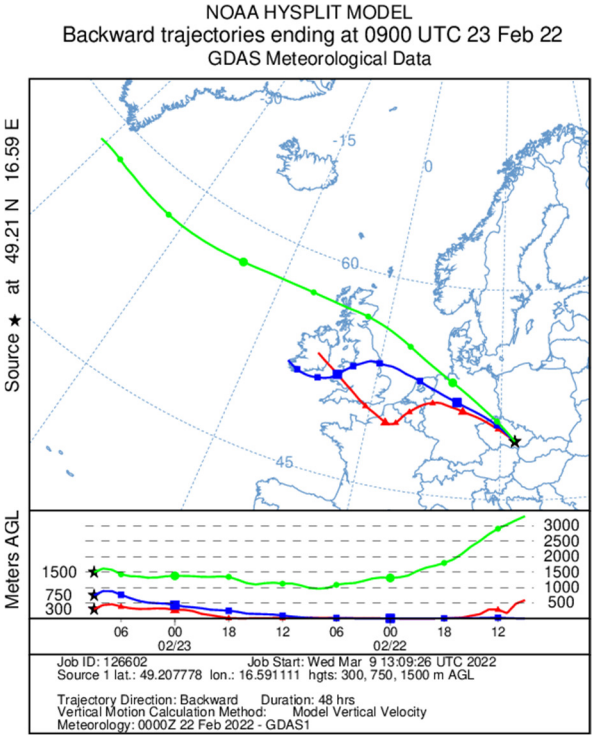







NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0900 UTC 18 Feb 22
GDAS Meteorological Data
Source ★ at 49.21 N 16.59 E
Meters AGL
1500
750
300
1500
1000
500
06 00 18 12 06 00 18 12
02/18 02/17
Job ID: 126462 Job Start: Wed Mar 9 13:06:51 UTC 2022
Source 1 lat.: 49.207778 lon.: 16.591111 hgts: 300, 750, 1500 m AGL
Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity
Meteorology: 0000Z 15 Feb 2022 - GDAS1


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0900 UTC 21 Feb 22
GDAS Meteorological Data
Source ★ at 49.21 N 16.59 E
Meters AGL
1500
750
300
3000
2000
1000
06 00 18 12 06 00 18 12
02/21 02/20
Job ID: 126541 Job Start: Wed Mar 9 13:08:11 UTC 2022
Source 1 lat.: 49.207778 lon.: 16.591111 hgts: 300, 750, 1500 m AGL
Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity
Meteorology: 0000Z 15 Feb 2022 - GDAS1


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0900 UTC 23 Feb 22
GDAS Meteorological Data
Source ★ at 49.21 N 16.59 E
Meters AGL
1500
750
300
3000
2500
2000
1500
1000
500
06 00 18 12 06 00 18 12
02/23 02/22
Job ID: 126602 Job Start: Wed Mar 9 13:09:26 UTC 2022
Source 1 lat.: 49.207778 lon.: 16.591111 hgts: 300, 750, 1500 m AGL
Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity
Meteorology: 0000Z 22 Feb 2022 - GDAS1