

Univerzita Hradec Králové
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyziky

**Analýza tuhých znečišťujících
látek z ovzduší**

Diplomová práce

Autor: Bc. Zdeněk Bezdíček
Studijní program: N1701 / Fyzika
Studijní obor: Fyzikální měření a modelování
Vedoucí práce: Mgr. Jan Loskot, Ph.D.

Hradec Králové

srpen 2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s vedením vedoucího práce a že jsem v seznamu použité literatury uvedl všechny zdroje, ze kterých jsem vycházel.

V Hradci Králové dne

03.08.2021

Zdeněk Bezdíček

Poděkování:

Chtěl bych tímto poděkovat Mgr. Janu Loskotovi, Ph.D., vedoucímu diplomové práce, za jeho ochotný přístup, cenné rady a veškerý čas strávený při konzultacích a revizích, které bez pochyb pomohly ke zdárnému dokončení této práce.

Diplomová práce vznikla v rámci mezinárodního projektu INTERREG VA (2014-2020), CZ.11.3.119/0.0/0.0/16_022/0001150 „Spolupráce UO a UHK rozšiřující možnosti uplatnění absolventů na přeshraničním trhu práce“ (realizace od 1.12. 2017 do 30. 11. 2021) a byla jím podpořena.

Anotace

BEZDÍČEK, Z. *Analýza tuhých znečišťujících látek z ovzduší*. Hradec Králové, 2021. Diplomová práce na Katedře fyziky Přírodovědecké fakulty Univerzity Hradec Králové. Vedoucí práce Mgr. Jan Loskot, Ph.D. 63s.

Cílem práce je zkoumat tuhé znečišťující látky z ovzduší (TZL) pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) s využitím energiově dispersní spektroskopie (EDS). Teoretická část bude obsahovat pojednání o suspendovaných částicích a jejich zdrojích, rizicích spojených s těmito částicemi, měření a modelování znečištění ovzduší. Dále bude pojednávat o principech SEM a EDS. Praktická část bude obsahovat měření TZL, získaná ze vzduchových filtrů pro měření znečištění ovzduší (snímkování prachových částic pomocí SEM, jejich prvková analýza metodou EDS). Následovat bude charakterizace změřených částic z hlediska jejich velikosti, morfologie a prvkového složení. Výsledky budou interpretovány.

Klíčová slova

skenovací elektronový mikroskop, tuhé znečišťující látky, suspendované částice, ochrana ovzduší, analýza individuálních částic

Annotation

BEZDÍČEK, Z. *Analysis of Solid Air Pollutants*. Hradec Králové, 2021. Diploma thesis. University of Hradec Králové, Faculty of Science, Department of Physics. Thesis supervisor Mgr. Jan Loskot, Ph.D. 63 p.

The aim of the thesis is to research solid air pollutants with the use of a scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The theoretical part goes over suspended particles, their sources, health risks connected to exposition to these particles and lastly measurements and models used for air quality control. Further, the theoretical part is about the principles of SEM and EDS. The practical part contains measurements of solid air particulate matter from air filters which were used for air pollution measurements (SEM imaging of dust particles, their elemental analysis by EDS). Follows characterization of measured particles based on their size, morphology, and elemental composition. The results are interpreted.

Keywords

scanning electron microscope, solid air pollutants, suspended particles, air protection, individual particle analysis

Obsah

Úvod	7
1 Suspendované částice	9
1.1 Zdroje suspendovaných částic.....	10
1.2 Rizika vznikající vlivy suspendovaných částic	12
1.2.1 Zdravotní rizika	12
1.3 Ochrana kvality ovzduší, emisní a imisní limity	15
1.3.1 Měření emisních a imisních charakteristik.....	16
1.3.2 Modelování rozptylu znečišťujících látek v ovzduší	18
2 Skenovací elektronová mikroskopie.....	20
2.1 Interakce elektronového paprsku se vzorkem.....	23
2.2 Komponenty SEM	26
2.2.1 Elektronová tryska	26
2.2.2 Elektronová optika	28
2.2.3 Detektorové vybavení SEM	32
3 Praktická část.....	35
3.1 Příprava a měření vzorků.....	35
3.2 Výsledky a diskuse	43
Závěr.....	55
Seznam použité literatury.....	57
Příloha A – prvková složení částic z obrázku č. 10.....	61

Úvod

Ovzduší zatížené mnohými znečišťujícími látkami, tzv. polutanty, se v minulých desetiletích stalo a nadále i podle [1, 2] v současnosti přetrvává důležitým problémem, zejména kvůli mnohým nepříznivým dopadům na lidské zdraví [2] a životní prostředí, mezi které jsou zahrnuty úbytky úrody zemědělských produktů, ničení lesů následky kyselých dešťů, ztráty ryb na vodních plochách či zhoršování stavu klimatického systému Země. Autoři [2] uvádí mezi patrné dopady znečištěného ovzduší zvýšenou úroveň koroze, která je důsledkem expozice materiálů kyselým složkám ovzduší a jejich transformačním produktům. Koroze působí škody na kovových konstrukcích, vápenatých horninách (vápenci, dolomitu, mramoru, ...) a stavebních materiálech (cementu, ...) běžně používaných při konstrukci dnešních, ale i historických budov [4].

Rizikům spojeným se znečišťujícími látkami v ovzduší je v ČR, dle legislativy, předcházeno iniciativou tzv. *ochrany ovzduší* [2]. K dosažení a udržení vyhovující kvality ovzduší jsou, podle vyhlášek, nařízení apod., sledovány úrovně znečišťování zdroji škodlivých látek a úrovně znečištění těmito látkami v daných místech (obytných zónách, ohrožených ekosystémech, v oblastech značně zatížených škodlivými látkami, ...). Obě tyto úrovně jsou v praxi stanovovány pomocí přímých měření škodlivých látek, matematických rozptylových (disperzních) modelů [2].

Poznání skutečné podoby mikrosvěta bylo pro lidstvo dlouhou dobu oblastí spekulací a dohadů. Nejstarší zmínky o optických mikroskopech, které dovolily bližší vhled na úroveň mikrosvěta, sahají do období přelomu 16. a 17. století. První komerčně dostupné elektronové mikroskopy vznikaly v 50. a 60. letech 20. století [17, 20]. Použití elektronů namísto fotonů světla umožnilo pozorování objektů mnohonásobně menších rozměrů [15]. Nové možnosti výzkumu, které elektronové mikroskopy přinesly, znamenaly významný posun v oborech, které se doposud musely spoléhat na mikroskopy optické (biologie, ...). Elektronové mikroskopy tak otevřely novou cestu k poznání mikrosvěta (včetně částic tuhých znečišťujících látek z ovzduší).

Tato diplomová práce je rozdělena do tří kapitol. První kapitola popisuje problematiku znečištění ovzduší suspendovanými částicemi a z toho vyplývající rizika. Počáteční kapitola ještě uvádí způsoby, kterými je v dnešní době proti škodlivinám v ovzduší veden boj (legislativní opatření, monitorování emisních a imisních charakteristik, ...). V kapitole druhé je čtenáři představen skenovací elektronový mikro-

skop (SEM), jeho funkční princip a komponenty. Dále tato kapitola vysvětluje interakci elektronů se vzorkem a druhy informací, jež je v SEM možné využít, včetně mikroanalytické metody energiově disperzní spektroskopie. Třetí kapitola se zprvu orientuje na přiblížení původu a úprav vzorků analyzovaných v této DP. Tato kapitola je dále zaměřena na metody a zařízení, které byly k vypracování této DP použity (naprašovačka, SEM, ...). V téže kapitole je nakonec uveden rozbor snímků a prvkových složení vybraných prachových částic spolu s interpretacemi příslušných pozorovaných charakteristik (založených na morfologii, velikosti a prvkovém složení částic). Je zde diskutován i potenciální původ, resp. zdroj těchto částic. V člancích, které poukazují na problematickou kvalitu ovzduší, bývá potenciální zdroj částic uváděn jako jeden z podstatných závěrů (viz např. [10, 36, 40]).

1 Suspendované částice

Pro potřeby této práce bude nejvhodnější se pod drobnohledem zaměřit na znečišťování suspendovanými částicemi PM (z anglického *particulate matter*, doslovným překladem tedy *částicová hmota*), jejich kategorie, nejvýznamnější zdroje a způsoby šíření. Navázáno bude jejich konkrétními typickými dopady na lidské zdraví i na životní prostředí, k čemuž bude vhodné si přiblížit metody monitorování a analýzy PM, využívané v České republice i jinde ve světě.

Suspendované částice jsou jindy označovány také jako aerosol nebo tuhé znečišťující látky (dále TZL) či PM, jak již bylo zmíněno výše. Pod těmito pojmy se obecně skrývají různorodé směsi organických a anorganických částic v pevném a kapalném skupenství [2]. Jako TZL jsou označovány částice aerosolů pevného skupenství a poletavé prachy. Částice mohou nabývat různých velikostí a tvarů, elementárního či molekulárního složení, mohou pocházet z různých zdrojů, mít různé vlastnosti šíření skrze atmosféru a mnohdy výrazně odlišnou dobu setrvání v suspendovaném stavu [2, 3].

Jednou z nejdůležitějších vlastností, podle které jsou často suspendované částice děleny, je jejich velikost, která má vliv na závažnost pozorovaných škodlivých dopadů na lidské zdraví. Autoři studií a odborné literatury, která se zabývá PM, ve skutečnosti často *velikostí* míní veličinu nesoucí název *aerodynamický průměr*. Aerodynamický průměr je definován jako průměr koule s hustotou $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, která má stejnou pádovou rychlost (ustálenou rychlost pohybu tělesa ve směru působení tíhové síly v klidném ovzduší) jako popisovaná částice. Právě aerodynamický průměr je považován za nejvhodnější veličinu ke správnému popisu chování částic v atmosféře a k určování jejich možných rizik pro lidské zdraví. Pojmy „velikost“ a „průměr“ je v kontextu suspendovaných částic vždy zamýšlen jejich aerodynamický průměr. Částice tuhých znečišťujících látek dělíme na částice *hrubé* (PM10) s průměrem do 10 μm , částice *jemné* (PM2,5) o průměru do 2,5 μm a částice *velmi jemné* (PM1 nebo i PM0,1) s průměrem do 1 μm , respektive 0,1 μm [2, 3].

Suspendované částice frakcí PM10 a PM2,5 již dlouhodobě zůstávají jedním z hlavních problémů spojených se znečišťováním a zajišťováním kvality ovzduší v ČR (zejména kvůli jejich vlivům na lidské zdraví) [1].

1.1 Zdroje suspendovaných částic

Zdrojů suspendovaných částic hrubých, jemných a velmi jemných je veliké množství, které je vhodné rozdělit do dvou hlavních skupin. Jedná-li se o emise suspendovaných částic způsobenou činností člověka, hovoříme o zdrojích *antropogenních*. Typickými antropogenními zdroji jsou např. stavební práce, spalování fosilních paliv různých podob, rozmanitá odvětví průmyslu, zemědělství a v neposlední řadě doprava [1, 2]. V opačném případě, dochází-li k emisi částic následkem přirozených přírodních dějů, se jedná o zdroje *přírodní* [5]. Jako některé ze zástupců této skupiny zdrojů můžeme zmínit mořský aerosol, větrnou erozi půdy, písečné či prašné bouře, šíření pylů, sopečnou činnost, ale i produkty chemických a fyzikálních procesů probíhajících v atmosféře jako např. nukleace a kondenzace plyných látek či vodních par [2]. Podle [5] je přibližně 60 % celkových ročních emisí suspendovaných částic do ovzduší produkováno antropogenními zdroji.

Podle původu částic a způsobu jejich vzniku jsou suspendované částice děleny na částice *primární* a částice *sekundární*. Primární částice se do ovzduší dostávají jednodušší cestou, přímo ze zdrojů, z nichž jsou některé uvedeny výše. Sekundární částice vznikají chemickými a fyzikálními procesy mezi prekurzory přítomnými v atmosféře, které jsou často uváděny do atmosféry činností primárních zdrojů. Mezi procesy formace sekundárních částic patří i výše zmíněná *nukleace* (proces, při kterém atomy či molekuly plyných a kapalných látek za vhodných podmínek utváří shluky a zavádají tak ke krystalizaci), *kondenzace* (přeměna plyné látky v kapalnou), ale i *koagulace* (z roztoku koloidních částic je vylučována sraženina, která vzniká poklesem velikosti odpudivých sil mezi kol. částicemi), jejichž následky dochází ke změnám na velikosti a složení částic [5]. Sekundární částice se do ovzduší může dále dostat procesem resuspenze, který již deponované částice znovu suspenduje. K resuspenzi často dochází stejnými zdroji, které do ovzduší emitují částice primární. Mezi procesy podporující resuspenzi kupříkladu patří výše uváděné stavební práce, dále pak doprava po nezpevněných komunikacích, nebo meteorologické faktory. Kupříkladu *srážky* a *vlhkost vzduchu* mohou zapříčinit mokrou, respektive suchou depozici – přírodní procesy odstraňování TZL z atmosféry [11]. Zvyšující se *teplota ovzduší* oproti srážkám a vlhkosti vzduchu přispívá k formaci TZL fotochemickými procesy probíhajícími mezi prekurzory v atmosféře [11]. Dalším příkladem z meteorologických faktorů je *rychlost větru*, která může mít jak pozitivní, tak negativní účinek na úroveň koncentrace TZL v ovzduší [2, 11].

Různé zdroje do ovzduší obecně emitují částice různých velikostních frakcí. Některé svým fungováním tíhnou k produkci částic frakce hrubé, zatímco jiné emitují částice jemné.

Hrubé částice vznikají převážně mechanickým silovým působením na hmotu, mezi které můžeme zahrnout erozi půdních materiálů povrchu Země, demoliční a stavební práce, dopravní aktivitu, procesy zpracování rud a jinou mechanickou průmyslovou a zemědělskou činnost [2, 5]. Další důležitá skupina zdrojů emitujících hrubé částice zahrnuje spalování fosilních paliv různých podob, u kterého je pro minimalizaci emisí škodlivin do ovzduší důležité dodržovat optimální provozní podmínky a postupy [2]. Menší měrou k emisi hrubých částic přispívají lesní požáry, šíření bioaerosolů (pyly a jiné), vulkanická činnost či dopadající extraterestrický materiál [2, 5]. Větší měrou přispívají písečné a prachové bouře a mořský aerosol [2, 3, 5].

Jemné částice se oproti částicím hrubým do ovzduší často dostávají ze zdrojů sekundárních, v menším množství jsou také emitovány ze zdrojů primárních. Velmi jemné částice se primárně uvolňují jako jemný prach a saze z průmyslové činnosti, mezi kterou patří např. spalování odpadů, zpracovávání rud (obojí patří mezi vysokoteplotní procesy využívající hoření) nebo také chemické a fotochemické reakce. Jemné částice jsou podle [3] emitovány zejména jako částice sekundární, a to procesy koagulace velmi jemných částic, kondenzace plynů, vody a různých kovových či organických par na existující částice, čímž roste jejich aerodynamický průměr, jenž zpravidla nepřesáhne průměr $2\mu\text{m}$. Autoři [6] označili lesní požáry jako zdroj emitující částice převážně jemné frakce (v menším množství částice hrubé, viz odstavec výše), který často sužuje země teplejších klimatických pásů. Významným dnes již téměř všudypřítomným primárním zdrojem jemných a velmi jemných částic je provoz spalovacích motorů, jinými slovy spalování benzínu a nafty [2, 3, 5].

1.2 Rizika vznikající vlivy suspendovaných částic

Důležitým aspektem problematiky suspendovaných částic jsou různá rizika spojená s působením znečišťujících látek. Jedná se o rizika lidskému zdraví, rizika životnímu prostředí, ale také rizika pro sociálně důležité objekty (budovy, monumenty, infrastrukturu, ...). Zejména rizikům pro lidské zdraví a rizikům pro životní prostředí se již několik desetiletí dostává vysoké pozornosti, díky které jsou neustále získávány nové poznatky, zdokonalující postupy ochrany kvality ovzduší.

1.2.1 Zdravotní rizika

Lidské zdraví je často vystavováno cizím škodlivým vlivům, před kterými se snažíme chránit. Jelikož suspendované částice působí vlivy, u kterých je možné kontrolovat velikost dopadu, je jenom přirozené, že se rizika pro lidské zdraví stala hlavním důvodem, kvůli kterému byly zavedeny metodiky ochrany ovzduší [2].

Aby docházelo k nežádoucím účinkům působení suspendovaných částic na živé organismy, je nutné, aby jim tyto subjekty byly vystaveny, tj. aby došlo k expozici subjektu škodlivé látce určité koncentrace po určitou dobu. Člověk je riziky z působení suspendovaných částic ohrožen nejčastěji tehdy, vdechne-li tyto částice, čímž dochází k expozici tkáně dýchacích cest těmito částicím [3].

Částice TZL jsou s ohledem na zdravotní rizika kategorizovány do frakcí podle aerodynamického průměru částic. Tyto frakce (popsány níže) se odlišují hloubkou průniku do dýchacího systému člověka a možnostmi depozice v něm.

Hrubší částice frakce PM₁₀, jinak také nazývané *thorakální* frakce, jsou schopny proniknout horními dýchacími cestami až do úrovně průdušek. Většina těchto částic je však zadržena ještě v horních cestách dýchacích, odkud se částice smísené s hlenem dostávají pohybem řasinkového epitelu do nosohltanu, načež může dojít k vyvolání polknutím, vykašláním, či vykýcháním [2].

Jemnější částice *respirabilní* frakce PM_{2,5} pronikají skrz horní cesty dýchací s pravděpodobností převyšující 0,5. Usazují se v dýchacím ústrojí hlouběji – až na úrovni plicních periferií, včetně průdušinek a plicních sklípků [2, 4]. Frakce PM_{0,1} a její velice jemné částice mohou penetrovat plicní tkáň, vstoupit do krevního oběhu, cirkulovat v těle, deponovat se a škodit svými účinky na místech, která by byla pro částice větších rozměrů ve většině případů nedosažitelná [2, 3, 4].

Některé skupiny populace vystavené suspendovaným částicím jsou náchylnější k jejich negativním důsledkům než skupiny jiné. K těmto více ohroženým skupinám patří děti, lidé pokročilejšího věku a lidé trpící na kardiovaskulární a dýchací onemocnění. Expozice PM u dětí škodlivě ovlivňuje vývin plic [7]. Pro plíce dítěte to může znamenat dočasné, či chronické omezení fungování a jiné respirační potíže, viz další odstavce.

Krátkodobá expozice PM₁₀ i PM_{2,5} v maximálním rozsahu jednotek dnů vede k dráždění sliznice dýchacích cest, očních spojivek a pokožky. Vlivem dráždění dochází k respiračním problémům jako jsou kašel, kýčání, zahlenění či dušnost [2]. U citlivých osob mohou už při krátkodobé expozici nastat alergické reakce. Částice zejména organického původu mohou vyvolávat či zhoršovat přecitlivělost, projevující se také jako průduškové astma [2, 7]. Vystavení infekčnímu prachu obsahujícímu choroboplodné zárodky uchycené na částicích PM může způsobit vážná bakteriální a plísňová onemocnění. Podobně částice toxických látek mohou mimo lokální dopad na dýchací ústrojí způsobit systematickou intoxikaci organismu, která vede k dalším škodlivým vlivům na vzdálenou tkáň i orgány [2]. Krátkodobá expozice PM zvyšuje náchylnost k tvorbě dýchacích a srdečně-cévních onemocnění a s tím i počet hospitalizací s jejich akutními příznaky. Podporou předchozího tvrzení je článek autorů studie [9], kteří zkoumali dopady PM_{2,5} na vývin srdeční tkáně krysího embrya. Částice PM_{2,5} jsou schopné poškodit mitochondrie buněk a následkem toho i kardiomyocyty (buňky srdeční svaloviny). Podle [8] též následky vlivů suspendovaných částic dochází ke zvýšení kojenecké úmrtnosti.

Subjekty exponované *dlouhodobě* v horizontu týdnů až roků, nejčastěji tedy lidé žijící v oblastech s nedostačující kvalitou ovzduší a lidé, kteří do styku s PM přichází pravidelně, třeba v rámci náplně zaměstnání, se často potýkají se sníženou úrovní funkčnosti plic [7]. Dlouhodobá expozice ovzduší znečištěnému PM je často spojená s nárůstem nemocnosti a úmrtnosti na kardiovaskulární a respirační onemocnění [2]. Na PM se mohou vázat toxické látky s prokázanými karcinogenními účinky, takové částice jsou v jakékoliv koncentraci považovány za škodlivé. Krátkodobá i dlouhodobá expozice těmto látkám vede k nárůstu výskytu rakovinných onemocnění [2, 7, 8]. Dále, autoři [8] konstatovali, že: „Přibývá důkazů o vlivu expozice částicím na vznik diabetu II. typu, na neurologický vývoj u dětí a neurologické poruchy u dospělých.“

Neurologickými poruchami vznikajícími kvůli pobytu v znečištěném ovzduší se zabývali autoři článku [10], ve kterém poukazují, že množství studií prohlásilo zne-

čištění ovzduší za jeden z faktorů způsobujících škody na centrální nervové soustavě a s ní spojené poruchy. Nejvíce škodlivým se jeví znečištění velmi jemnými částicemi způsobované dopravou. Není zcela jisté, zda škody přináší částice samotné, nebo na nich adsorbované částice cizí. Lidský organismus je schopný se vypořádat s krátkodobými intenzivními dávkami, které se projeví výše zmíněnými respiračními problémy. Není bohužel v moci organismu vypořádat se s dlouhodobou expozicí, která ho přivede do tzv. stavu *oxidačního stresu*. V tomto stavu v těle vznikají volné kyslíkové radikály, které mohou napomoci k degeneraci nervů a přispět tak k rozvoji neurodegenerativních onemocnění (Alzheimerovy choroby, Parkinsonovy choroby a jiných).

1.3 Ochrana kvality ovzduší, emisní a imisní limity

Problémy a rizika pro subjekty (populaci, ekosystémy, vegetaci aj.), jež jsou škodlivým látkám v ovzduší vystaveny, se svým rozsahem odvíjí od hmotnostních koncentrací škodlivých látek v místě expozice. *Hmotnostní koncentrace* je podílem hmotnosti pozorované látky a objemu, ve kterém látku pozorujeme (hmotnostní koncentrace těchto látek v ovzduší obecně dosahují hodnot řádově $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ nebo dokonce jen $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$) [1, 2]. Škodlivé látky se do ovzduší dostávají různými přírodními, ale i antropogenními způsoby, u kterých je možno emise příslušných škodlivin vnášených do ovzduší monitorovat (obvykle se měří jejich hmotnostní tok). Mírou emisí polutantů do atmosféry z příslušných zdrojů a úrovněmi znečištění ovzduší se v ČR zabývá zákon č. 201/2012 Sb. – *zákon o ochraně ovzduší* (dále v textu jen „zákon“) [12].

Vhodné ovzduší je pro člověka bezesporu jednou z nejdůležitějších potřeb nutných k životu. Při vdechování se do lidského organismu ze vzduchu dostávají rozptýlené škodlivé látky, jejichž úrovně jsou podle zákona a další legislativy činností tzv. orgánů ochrany ovzduší regulovány. Regulací má být zajištěno uchování či zajištění nejlepší možné kvality ovzduší. Podle aktuálního znění zákona k těmto orgánům, vykonávajícím správní činnost na úseku ochrany ovzduší, patří: Ministerstvo životního prostředí ČR (MŽP), Ministerstvo zdravotnictví (MZ), Ministerstvo zemědělství, Česká inspekce životního prostředí (ČIŽP), Česká obchodní inspekce (ČOI), krajské, celní a obecní úřady a obecní úřady obcí s rozšířenou působností. Spolupráce mezi orgány ochrany ovzduší je klíčová pro zajištění kvality ovzduší na území ČR. Některé z orgánů nastolují podmínky pro provozovatele zdrojů emisí (MŽP připravuje programy zlepšování kvality ovzduší a zastává roli ústředního správního úřadu v oblasti ochrany ovzduší), jiné orgány podněcují vznik těchto podmínek (MZ po zhodnocení zdravotních rizik předkládá MŽP návrhy k úpravě limitů koncentrací látek v ovzduší) a další například dohlíží na kvalitu používaných paliv (ČOI) a dodržování určených limitů znečišťování (ČIŽP, krajské a obecní úřady).

Zákon uvádí *přípustnou úroveň znečišťování a přípustnou úroveň znečištění*. První z pojmů je blíže určen tzv. *emisními limity, emisními stropy, podmínkami provozu zdroje a tmavostí kouře*, které jsou zákonem, prováděcími právními předpisy a povolujícími orgány pro provozovatele stacionárních zdrojů znečišťování blíže určeny a které jsou pro ně závazné [1, 2, 3]. Pojem druhý, *přípustná úroveň znečištění*, souvisí s hmotnostní koncentrací znečišťující látky v ovzduší, se kterou přichází subjekt do styku a která je omezena tzv. *imisními limity*, jež jsou zákonem stanoveny

zejména za účelem ochrany zdraví populace a ochrany ekosystémů a vegetace. Imisní limity jsou blíže určeny třemi kritérii: limitní hodnotou koncentrace znečišťující látky, průměrovací dobou, po kterou jsou limitní hodnoty posuzovány, a nakonec maximálním povoleným počtem překročení imisního limitu za kalendářní rok [1, 2].

Jako ukázkou imisních limitů můžeme prezentovat aktuální limity (z října 2020) pro suspendované částice PM10 a PM2,5 dané zákonem (viz tab. 1).

Tabulka 1 – údaje ze zákona

znečišťující látka	doba průměrování	imisní limit [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	max. počet překročení
PM10	24 hodin	50	35 za rok
	kalendářní rok	40	0
PM2,5	kalendářní rok	20	0

Kvalita ovzduší v ČR v období od 50. do 80. let 20. století byla zhoršujícího se rázu. Tento trend vycházel v první řadě z nekontrolovaného rozvoje těžkého průmyslu [2]. Na základě četných demonstrací a prokázaných přibývajících zdravotních problémů u obyvatelstva (zejména u dětí) byla zavedena legislativní opatření, kterými bylo do roku 2000 docíleno razantního poklesu hmotnostních koncentrací vybraných látek [2]. V období po přelomu tisíciletí již nebyl zaznamenán další stejně rozsáhlý pokles hmotnostních koncentrací sledovaných škodlivin. Pro zlepšení kvality ovzduší byly v tomto období vytvořeny různé programy zlepšování kvality ovzduší a v roce 2012 vešel v platnost zákon o ochraně ovzduší v nové podobě, který byl navržen i podle nových směrnic Evropské unie 2010/75/EU o průmyslových emisích [1, 2]. V průběhu let byly postupně zpřísnovány emisní a imisní limity. Pro průmysl byla zaváděna nová povinná provozní opatření (např. odsiřování a denitrifikace spalin či povinnost instalace tkaninových filtrů) [2].

1.3.1 Měření emisních a imisních charakteristik

Měření emisí, tj. zjišťování *úrovně znečišťování*, probíhá v případech nařízených zákonem a prováděcími právními předpisy. Úroveň znečišťování je stanovována měřením nebo empirickými výpočty v případech, které jsou blíže specifikovány zákonem. Emise jsou měřeny dvojím způsobem – měřením *jednorázovým* a měřením *kontinuálním*.

Měření TZL pomocí jednorázových měření je postaveno na zjišťování rozdílu hmotnosti filtru, který je zvážen před měřením a po něm, tj. před a po průchodu objemu plynu. Při výpočtu jsou veličiny vztaženy na referenční podmínky (obvykle na teplotu 0 °C a tlak 1 atm, nebo teplotu 25 °C a tlak 1 atm – u spalovacích procesů jsou měření vztahována na referenční obsah kyslíku), protože skutečné provozní podmínky zdroje mohou být nejednoznačným či zavádějícím ukazatelem [2]. Hmotnostní koncentraci TZL potom vyjádříme jako poměr rozdílu hmotností čistého a exponovaného filtru a objemu nasátého plynu. Při odběru TZL jednorázovým měřením je pro správnost měření potřeba odebírat tzv. izokinetickým odběrem (rychlost proudu plynu odebíraného sondou by měla být stejná jako rychlost proudu obtékajícího sondu, tím je minimalizováno zkreslení výsledků nerovnoměrným odběrem) [2].

Dalším typem měření emisí jsou měření *kontinuální*, která mají stejný cíl jako měření jednorázová – stanovit hmotnostní koncentraci škodliviny vztaženou k objemu plynu nebo množství produktu. Tento úkol plní automatizovaný měřicí systém, jehož měřicí řetězec určí všechny potřebné parametry. Podobným způsobem jako u jednorázových měření kontinuální systém stanoví hmotnostní koncentraci, termodynamické vlastnosti plynu, obsah kyslíku atd. Měřicí řetězec může sestávat ze základních členů, které provádí analýzu vzorků, měří vztažné a pomocné veličiny a systematicky sbírají a vyhodnocují naměřená data. Kromě činností spjatých s měřením jako takovým může měřicí systém regulovat chod technologického procesu a ukládat data do databází online k dalšímu zpracování či kontrole na dálku [2].

Analýzu v měřicím řetězci kontinuálních měřicích systémů provádí analytické systémy, které jsou založeny na dvou metodách měření – extraktivní a neextraktivní metodě kontinuálního měření [2]. Dnes nejrozšířenější *extraktivní* měření jsou založena na lokálním odběru vzorku, provedení jeho analýzy a naměření vedlejších veličin potřebných k vyhodnocení měření. Potřeba odebírat vzorky a manipulovat s nimi odpadá u *neextraktivních* měření, u kterých mohou být látky sledovány lokálně kolem sondy (autoři [13] z Integrovaného registru znečišťování uvádí například měření změny hmotnosti dutého rotačního kuželíku, který je osazený miniaturním filtrem a jehož frekvence kmitání je ovlivněna změnou hmotnosti filtru), nebo na měřicím průřezu s užitím některé z analytických metod, mezi které patří např.: infračervená a ultrafialová absorpční spektrometrie, chemiluminiscence, fluorescence, plamenové ionizační techniky, potenciometrie, měření tepelné vodivosti nebo analýza pomocí plynové chromatografie [2, 13]. Stěžejní principy analýzy u

obou metod kontinuálního měření často vychází z různých variant nedisperzní infračervené spektrometrie (NDIR) [2, 13].

K posuzování imisní situace, tj. k zjišťování *úrovně znečištění*, je zákonem ministerstvu uloženo stanovit síť imisního monitoringu, kterou provozuje Český hydro-meteorologický ústav (ČHMÚ). Státní síť imisního monitoringu je nejhustší v oblastech s nejvyššími koncentracemi škodlivých látek, přesto ale dostatečně pokrývá celou oblast České republiky [2].

Síť sestává ze stanic automatizovaného imisního monitoringu (AIM) a ze stanic manuálního imisního monitoringu (MIM), ze kterých jsou odebírány vzorky k další analýze ve specializovaných laboratořích ČHMÚ [2]. Výsledky ze stanic AIM (podle [2] nejčastěji koncentrace SO_2 , PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, NO_2 , NO , O_3 , CO a benzenu) jsou odesílány do databáze Informačního systému kvality ovzduší (ISKO). Při analýze vzorků ze stanic manuálního imisního monitoringu jsou taktéž stanovovány hodnoty koncentrací některých škodlivých látek, které jsou obdobně ukládány do databáze ISKO. Výsledky z obou typů stanic jsou k dispozici k nahlédnutí na webovém portálu ČHMÚ (<http://portal.chmi.cz>). Při manuální analýze se zjišťují zejména koncentrace TZL (vzorky TZL z některých lokalit jsou navíc analyzovány na obsah těžkých kovů jako např.: As, Cd, Ni a Pb) a v menší míře koncentrace SO_2 a NO_2 [2].

1.3.2 Modelování rozptylu znečišťujících látek v ovzduší

Hodnocení úrovně znečištění a úrovně znečišťování je prováděno nejenom z přímo naměřených dat, ale i z dat získaných s pomocí *dynamických* a *statistických* modelů rozptylu znečišťujících látek v ovzduší [14], které sice neposkytují stejnou přesnost jako přímá měření, ale umožňují pokrytí území, na kterých by samotná měření byla nepraktická, příliš nákladná, nebo dokonce nevhodná.

Dynamické modely vychází ze soustavy rovnic, které popisují děje ovlivňující vývoj pozorované škodliviny [14]. Řešení této soustavy rovnic je hledáno pomocí metod konečných prvků a konečných objemů [14]. Dále může být toto řešení doplněno o koeficienty, které mohou zastávat např. vlivy turbulencí. Dynamické modely jsou výpočetně zdatelně náročné a proto jsou vhodné pro menší území. Pro rozsáhlejší oblasti se používají statistické modely se zjednodušujícími předpoklady, které výrazně snižují požadavky na výpočetní techniku.

Statistické modely k modelování používají analytické řešení rovnice difúze, která byla zjednodušena na základě praktických pozorování. [14] tato zjednodušení uvádí v následující podobě:

- 1) Zdrojem znečištění je bod emitující škodliviny s konstantní rychlostí.
- 2) Rychlosti větrné růžice použité při výpočtech jsou konstantní vzhledem k času a prostoru.
- 3) Rozptyl škodlivin ve směrech kolmých k ose šíření kouřové vlečky respektuje statistické rozdělení.

Statistické modely je (vzhledem k těmto zjednodušením) vhodné používat při stanovování rozptylu škodlivin na území za delší časový interval (měsíční či roční průměry [14]), při kterém je alespoň částečně potlačen dopad nepřesnosti z relativní jednoduchosti této metodiky.

2 Skenovací elektronová mikroskopie

Detailní poznání objektů mikrosvětla bylo pro lidstvo lákadlem a vášní již v dobách dávno minulých. Ve starověku se filozofové zajímali o složení hmoty a předmětů kolem sebe, ale své teorie o skutečné podobě mikrosvětla nemohli postavit na hmatatelných důkazech. Výrazný pokrok v poznání s sebou přinesl vynález optického mikroskopu v období konce 16. a začátku 17. století. V oboru optické mikroskopie během následujících staletí došlo ke zdokonalení mikroskopů a metodiky jejich používání, ale ani sebedokonalejší optický mikroskop (elektronový mikroskop také) bohužel nemá neomezený rozsah zobrazovací schopnosti.

Německý fyzik Ernst Abbe roku 1873 publikoval závěry pojednávající o maximálním možném rozlišení optického mikroskopu, které je dané tzv. *Abbeho (Rayleighovým) difrakčním limitem* $d = \frac{0,612 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha}$, kde d je vzdálenost mezi dvěma rozlišitelnými body, λ vlnová délka použitého světla a součin $n \cdot \sin \alpha$ tzv. numerická apertura daná indexem lomu prostředí a polovičním úhlem svazku paprsků světla vstupujícího do objektivu mikroskopu [24].

Z výše uvedeného vztahu je vidět přímo úměrná závislost rozlišení na vlnové délce paprsků světla dopadajících na zkoumaný vzorek. Louis de Broglie roku 1924 formuloval hypotézu, podle které lze hmotným částicím s hybností $p = mv$ přiřadit vlnovou délku λ danou tzv. *de Broglieho vztahem* [15]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv},$$

kde h je Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J · s), m je klidová hmotnost částice a v velikost rychlosti, kterou se částice pohybuje. Vlnový charakter částic s příslušnou vlnovou délkou byl pozorován při mnoha experimentech (dvojštěrbinový experiment, vnější fotoelektrický jev, Comptonův jev, ...) a je znám jako tzv. *částicově-vlnový dualismus*. Chování částic blíže popisují závěry kvantové teorie, která k fundamentálním částicím nepřistupuje jako ke klasickým částicím a vlnám, ale jako ke kvantovému systému, jehož stav může být popsán např. vlnovou funkcí (kodaňská interpretace kvantové mechaniky).

První elektronové mikroskopy vznikly díky práci Ernsta Rusky a Maxe Knolla v letech 1931 až 1934. Dvojice vycházela z poznatků o částicově-vlnovém dualismu a s tím spojených experimentů, principů kvantové mechaniky a publikace Paula Diraca *Quantum Theory of the Electron* z roku 1928. První dostupné komerční elek-

tronové mikroskopy v nadcházejících letech byly založeny na principu transmisního elektronového mikroskopu (TEM), ve kterém svazek urychlených elektronů prochází tenkým preparátem a na základě interakce elektronů s preparátem formuje obraz [16]. Max Knoll v roce 1935 poprvé demonstruje princip skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), na základě kterého Manfred von Ardenne roku 1938 staví první SEM. Dnešní podoba SEM vyvstala v 50. a 60. letech 20. století z práce profesora Charlese Oatleyho na univerzitě v Cambridgi [17, 20].

Skenovací elektronový mikroskop (též rastrovací či řádkovací el. mikroskop) vytváří snímky vzorku vychylováním svazku urychlených elektronů tak, aby řádek po řádku sestavil rastr bodů (x, y) , které reprezentují jednotlivé pixely snímku, jejichž podoba na snímku je určena detekovaným signálem z interakce primárních elektronů se vzorkem [17]. Primárním elektronům svazku je urychlujícími účinky elektrického pole udělena kinetická energie o velikosti několika jednotek či desítek keV. Při interakci primárních elektronů se vzorkem vznikají různé druhy signálů, zejména sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE) a fotony brzdného a charakteristického Rentgenova záření [20, 26]. Tyto druhy signálů jsou detekované příslušnými detektory. Pracovní prostory většiny SEM jsou při provozu ve stavu vysokého ($p \in (10^{-5}, 10^{-4})$ Pa) či ultravysokého ($p \in (10^{-9}, 10^{-6})$ Pa) vakua, které mj. zajišťuje potřebnou střední volnou dráhu částic (primárních elektronů a částic detekovaných signálů) [17, 20].

Elektronu s klidovou hmotností m_0 a elektrickým nábojem $q = -e$ (hodnota velikosti elementárního náboje e je od roku 2019 podobně jako Planckova konstanta definována přesnou hodnotou $1,602176634 \cdot 10^{-19}$ C) je elektrickým polem udělena kinetická energie E_k . V závislosti na kinetické energii můžeme následujícím vyjádřením určit velikost rychlosti v , kterou se takový elektron pohybuje:

$$E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2 = eU \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}}$$

Vztah pro de Broglieho vlnovou délku, která přímo určuje rozlišení mikroskopů, přejde po dosazení rychlosti do tvaru:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}},$$

který dobře popisuje skutečnost pro urychlené částice, jejichž kinetická energie nepřesahuje několik desítek keV, kdy se ještě výrazně neprojevují relativistické jevy

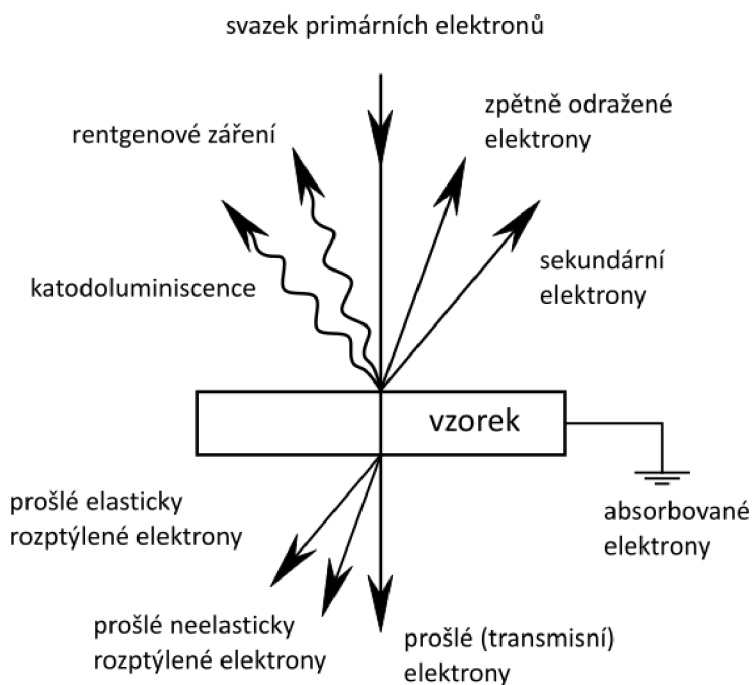
(při $eU = 25$ keV je odchylka mezi hodnotami získanými z klasického a relativistického vztahu přibližně 1%). Klasická teorie neuvažuje o vlivu relativistických jevů a rychlost získaná urychlením podle vztahu výše může teoreticky nabývat neomezených hodnot.

Korekce na zmiňované relativistické jevy, které se ve vztahu $\lambda = \frac{h}{mv}$ pro de Broglieho vlnovou délku při značných kinetických energiích objevují, je vyřešena dosazením vztahů pro „relativistickou hmotnost“ a relativistickou rychlost (viz [15]).

De Broglieho vlnová délka elektronů s $E_k > 15$ keV dosahuje hodnot jednotek pm (10^{-3} nm). Viditelné světlo s vlnovou délkou $\lambda \cong (380 \text{ až } 760)$ nm v optických mikroskopech obvykle přináší užitečné zvětšení (100 až 1000) krát. SEM běžně pracuje při zvětšení v rozsahu (10 až 200 000)× [16], ve výjimečných případech při zvětšení v řádu milionů [18]. První elektronové mikroskopy dosahovaly přibližně stejných rozlišení jako mikroskopy optické, nicméně technologický pokrok a zdary stálého výzkumu s sebou přinesly výrazná zlepšení.

2.1 Interakce elektronového paprsku se vzorkem

Urychlené částice elektronového svazku označované jako primární elektrony dopadem na atomy vzorku zadržávají k řadě fyzikálních jevů a interakcí, které mění cestu primárních elektronů a jimiž primární elektrony předávají energii atomům vzorku (viz obr. 1). Tyto interakce bývají označovány jako *rozptyl*, který může být *pružný* (elastický), při kterém nedochází k významným změnám velikosti energie elektronů, a *nepružný* (neelastický), při kterém interagující elektron přichází o značnou část své energie. Primární elektrony jsou při průchodu vzorkem současně z části zatíženy oběma druhy rozptylů, přičemž poměrné zatížení rozptyly je v první řadě určeno energií příchozích elektronů, protonovým číslem atomů vzorku a dopadovým úhlem elektronů [17, 19]. K pružnému rozptylu elektronů dochází při interakci primárních elektronů s částečně stíněným elektrickým polem pozitivního jaderného náboje atomů vzorku. Silové působení pole vychýlí elektron z původního směru. Velikost odklonu bývá nejčastěji v řádu jednotek či desítek úhlových stupňů (úplný odraz o 180° při jediné interakci však není vyloučen) [17]. Ohybem trajektorie částic paprsku dochází ke změně směru jejich hybnosti a rychlosti. Velikost těchto veličin, potažmo velikost energie, je při porovnání s interakcemi za nepružného rozptylu



Obrázek 1 Možné interakce urychlených primárních elektronů se vzorkem. Primární elektrony, v SEM, skrze vzorek většinou neprochází. K transmisí je totiž zapotřebí, aby byl vzorek v místě dopadu primárních elektronů dostatečně tenký. Tento požadavek je klíčový pro transmisní elektronovou mikroskopii.

Schéma vytvořeno podle [17] a [25].

zmenšena pouze málo, z praktického hlediska tedy velikost zůstává téměř neměnná [17, 26].

Část primárních elektronů je při průchodu vzorkem pružným rozptylem odražena a emitována zpět ze vzorku, takové elektrony se nazývají *zpětně odražené elektrony* (BSE – backscattered electrons). Jedná se o primární elektrony, které si zachovaly podstatnou část své původní energie. Energie BSE zpravidla spadá do intervalu $E \in (\sim 50 \text{ až } E_0) \text{ eV}$, kde E_0 je energie elektronu před rozptylem. Hloubka, ze které BSE pronikají ven ze vzorku, může být i několik málo jednotek μm [19]. Počet BSE roste spolu se zvyšujícím se atomovým číslem atomů vzorku, proto snímky pořízené detekcí zpětně odražených elektronů poskytují orientační informaci o chemickém složení vzorku, která se na snímku projevuje kontrastem mezi oblastmi vzorku s rozdílným prvkovým složením (*kontrast atomového čísla*) [17].

Interakce nepružného rozptylu, jichž se primární elektrony při průchodu vzorkem účastní, způsobují postupnou ztrátu energie těchto elektronů. Hlavní příčinou energetického úbytku jsou interakce primárních elektronů s elektrony atomů vzorku [17]. Tyto interakce zahrnují např.: vyrážení valenčních elektronů (poté nazývaných *sekundární elektrony*), vyrážení pevně vázaných elektronů na vnitřních elektronových vrstvách (ionizace atomů vzorku za vzniku *charakteristického rentgenového záření* nebo tzv. *Augerových elektronů* po zaplnění díry po vyraženém elektronu), zpomalování primárních elektronů v elektrických polích atomů vzorku (vzniká *brzdné rentgenové záření*), formaci plazmonů (kvazičástic kolektivních kmitů elektronového plynu v krystalové mříži) a uvolňování tepla šířícího se krystalovou mřížkou vzorků krystalických látek (šíření fonony) [17, 22].

Sekundární elektrony (SE) mají původ ve srážkách primárních elektronů s valenčními elektrony atomů vzorku. SE se uvolňují v celé délce trajektorie primárních elektronů, ale pouze SE vzniklé blízko povrchu vzorku mají významnou pravděpodobnost emise do okolního prostředí, poněvadž SE musí při srážce získat dostatek kinetické energie pro opuštění vzorku [17]. Energie emitovaných sekundárních elektronů obecně bývá v rozsahu daném spodní hranicí desetin či jednotek eV a horní hranicí volenou jako 50 eV, přičemž většina SE energeticky spadá pod 10 eV [17, 22]. Aby byly sekundární elektrony emitovány ze vzorku ven, musí k vyrážení elektronů z atomů dojít v nižší hloubce, než ze které typicky unikají BSE, protože SE nesou výrazně nižší energii, která jim umožňuje emisi z hloubky řádově pouze několika nm [17, 19]. Snímkování pomocí sekundárních elektronů je vhodné ke zkoumání povrchové topografie vzorku, protože SE vznikají v blízkém podpovrchovém

objemu vzorku a nejsou tak výrazně zatíženy interakcemi s vnitřním prostředím vzorku [17]. Dále je tvorba SE (potažmo intenzita signálu SE) značně závislá na úhlu dopadu primárních elektronů vůči normále povrchu vzorku [17, 19]. Na SE snímcích tak vzniká tzv. *topografický kontrast*.

Rentgenové záření (RTG či X-ray – paprsky X) emitované při nepružném rozptylu primárních elektronů se z hlediska způsobu svého vzniku dělí na dva typy: *brzdné rentgenové záření (bremsstrahlung)* a *charakteristické rentgenové záření*.

Brzdné záření vzniká při brzdění penetrujících elektronů následkem uvolňování ztracené kinetické energie ve formě fotonů. Energie fotonů brzdného rentgenového záření je přímo závislá na úbytku energie elektronu, který může být zpomalen jen mírně, nebo může být úplně zastaven. Kinetická energie vyzářených fotonů je tedy v rozsahu (~ 100 až E_0) eV [17, 19].

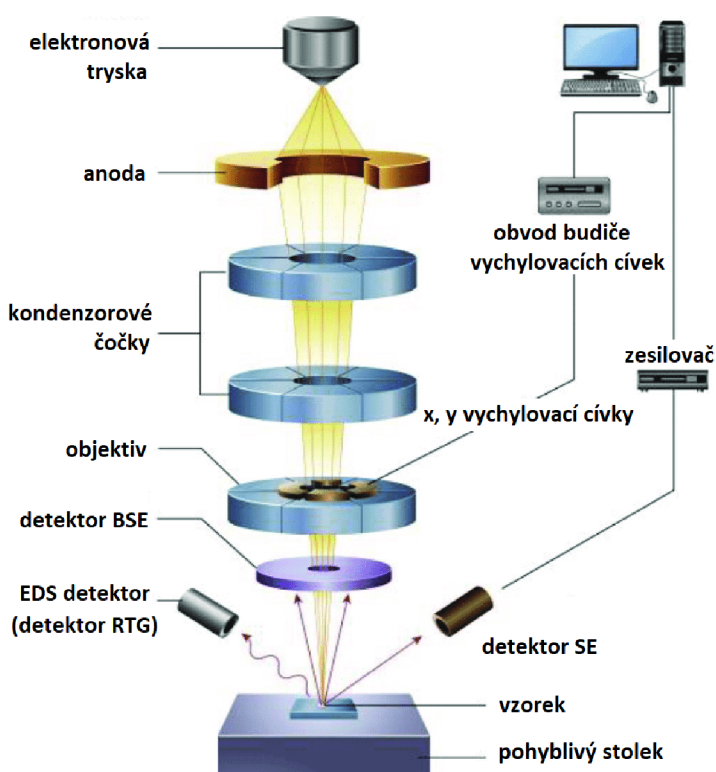
Charakteristické rentgenové záření vzniká v případě, dojde-li srážkou primárního elektronu a elektronu vnitřní elektronové vrstvy k uvolnění vnitřního elektronu excitací nebo ionizací za předání dostatečného množství energie. Vzniklá díra na místě uvolněného elektronu je následně spontánně zaplněna elektronem z vyšší elektronové vrstvy, který sestoupí a zaplní vzniklou díru. Při přechodu na nižší energetickou hladinu může elektron odevzdat svoji přebytečnou energii některému ze sousedních elektronů na své původní vrstvě (např. při sestupu z L-vrstvy předá energii elektronu v L-vrstvě), takový elektron je podle [17] následně uvolněn z atomu se specifickou kinetickou energií (danou rozdílem energií mezi energetickými hladinami) a nese jméno *Augerův elektron*. Další možností vyrovnání energetického rozdílu je uvolnění přebytečné energie ve formě fotonu *charakteristického Rentgenova záření* se specifickou energií, která je podle [17] dána rozdílem vazebných energií elektronových vrstev zapojených v přechodu a která je charakteristická pro daný prvek. Tohoto faktu se využívá k získu kvalitativních i kvantitativních informací o chemickém složení vzorku (např. metodou energiově disperzní spektrometrie) [17, 19].

2.2 Komponenty SEM

Mezi nejdůležitější komponenty SEM se řadí zejména *elektronově-optická soustava*, *vzorková komora*, *vakuový systém*, *detektory* a *počítačový řídicí systém*. Klíčové prvky elektronově-optické soustavy (též soustavy elektronoptické či elektronového tubusu – viz obr. 2), zahrnují *elektronovou trysku*, která je zdrojem svazku primárních elektronů, dvě a více elektromagnetických či elektrostatických čoček k soustředění paprsku elektronů do menšího průměru a ke kompenzaci některých optických vad, dále clony a vychylovací (deflekční) cívky, zajišťující vychýlení paprsku k řádkovému skenování preparátu.

2.2.1 Elektronová tryska

Elektronová tryska zastává roli zdroje urychlených elektronů ve vrchní části elektronově-optické soustavy SEM (viz obr. 2). Pojem elektronová tryska typicky představuje sestavu anody, katody a vedlejších prvků. Na katodu je ze zdroje přivedeno vysoké záporné napětí vůči anodě, které je klíčové k emisi elektronů z povrchu katodového filamentu. Dvěma nejpoužívanějšími principy emise elektronů jsou tzv. *termoemise* a *autoemise*.



Obrázek 2 – elektronově-optická soustava (v AJ electron column) mj. sestávající z elektronové trysky, soustavy čoček (a clon), vychylovacích cívek a detektorů ve vzorkové komoře.

Obrázek převzat z [23] a upraven.

Termoemisní zdroje emitují elektrony, jak již název napovídá, v případě, kdy tyto elektrony dosáhnou dostatečné úrovně kinetické energie získané žhavením filamentu katody. Katoda termoemisního zdroje bývá dvojí podoby: a) přímo žhaveného vyžíhaného wolframového vlákna ve tvaru písmene „V“, které je situované v ustavovacích nožkách katody, b) nepřímo žhavených monokrystalů a polykrystalů sloučenin hexaboridu (LaB_6 , CeB_6 , CaB_6 , SrB_6 , ...) upravených podle žádoucích vlastností spojených s krystalografickými rovinami krystalů. Krystaly jsou typicky žhaveny žhavicími objímkami vyrobenými nejčastěji z nereaktivního grafitu či rhenia, nebo přímým žhavením, při kterém wolframový filament zastává roli katody, která je při průchodu elektrického proudu žhavena Jouleovým teplem [19].

Wolframové vlákno je Jouleovým teplem žhaveno na provozní teplotu v okolí 2700 K, při které energie elektronů překročí úroveň tzv. *výstupní práce* (≈ 4.5 eV) charakteristické pro daný materiál a uvolňují se tak v okolí ohybu vlákna (v blízkosti špičky filamentu). Termoemisní zdroj s wolframovým vláknem může operovat při vyšších teplotách (při některých aplikacích je to podle [19] žádoucí), avšak dochází tak k výraznému poklesu životnosti filamentu. Mimo anodu a katodu se v této aplikaci používá tzv. *Wehneltův válec* se zápornějším potenciálem, než který je na katodě. Záporná intenzita elektrického pole Wehneltova válce omezuje možnost odběru elektronů z povrchů filamentu vzdálených od špičky. Elektrické pole válce umožňuje průchod elektronům pohybujícím se dostatečnou rychlostí správným směrem. Válec zajišťuje užší rozmezí energií emitovaných elektronů a reguluje emisní proud, funkcí se tedy dá přirovnat k řídicí mřížce elektronky [19].

Katody s krystaly hexaboridů (nejčastěji LaB_6) oproti vláknům wolframu přináší výrazně nižší výstupní práci elektronů (≈ 2.7 eV v závislosti na chemickém složení), díky které emisní proud dosahuje až $10\times$ vyšších hodnot. Mimo to nabízí $5\times$ až $50\times$ delší životnost [19, 20], avšak za vyšší pořizovací cenu ([19] uvádí přibližně desetinásobek). Úprava krystalů (vrcholový úhel a průměr emisní plochy) výrazně ovlivňuje vlastnosti elektronové trysky, zejména jas a životnost [17, 19].

Autoemisní zdroje k emisi elektronů dospívají dvěma způsoby: a) přivedením samotného vysokého záporného napětí $U \in (-5 \text{ až } -3)$ kV na katodu, jejíž filament je elektrochemickým leptáním zašpičatěn. V okolí špičky poloměru 0,1 až 1 μm je vlivem hrotového hromadění elektrického náboje vysoká elektrická intenzita, která snižuje výšku potenciálové bariery (Schottkyho jev) natolik, že jsou elektrony schopné potenciálovou bariéru pomocí kvantového tunelového jevu překonat. Takovéto katody, které pracují bez žhavení při pokojových teplotách, se nazývají

studenoemisní katody, b) kombinací přivedení vysokého záporného napětí a žhavení katody (termoautoemisní zdroje využívající Schottkyho jevu). Působení silného elektrického pole zužuje potenciálovou bariéru a snižuje výstupní práci elektronů, čímž je výrazně usnadněna emise elektronů skrze termoemisní mechanismus. Elektronů jsou také emitovány tunelovým jevem skrze zúženou potenciálovou bariéru. Podíly emisních elektronů z obou mechanismů si jsou obvykle přibližně rovny, nejedná se tedy o čistě autoemisní zdroj. Termoautoemisní zdroje mohou být tzv. *aktivovány*, tzn. oblast hrotu čistého krystalu wolframu je pokryta zirkoniem nebo kyslíkem. Změny ve složení materiálu hrotu mají za následek snížení výstupní práce a ve spojení se změnami rozměrů vzniklých pokrytím dochází k nárůstu maximálního emisního proudu a vzrůstu provozní teploty k dosažení vyšších emisních proudů teplotní stimulací a k zachování chemicky čistého stavu katody [19, 22].

V anglické literatuře se mezi zdroji, které k emisi využívají pouze elektrické pole a zdroji, které jej používají k usnadnění podmínek termoemise, rozlišuje pojmy *cold field emission gun* (autoemise) a *field-assisted thermionic emission gun* (termoautoemise) [19].

Skutečný efektivní průřez emisní plochy elektronového zdroje (v anglické literatuře *effective source area* či *virtual source size*) je popsán nejenom poloměrem špičky filamentu, ale i několika dalšími parametry [24]. Plocha tohoto efektivního průřezu je u studenoemisních a termoautoemisních zdrojů výrazně menší než u zdrojů termoemisních [21], díky čemuž míra potřebné fokusace elektronovou optikou výrazně klesá. Paprsek z takového zdroje ve srovnání s termoemisními aplikacemi podléhá menším vlivům optických vad a díky malým rozměrům dopadové plochy paprsku je vhodný k použití pro snímkování ve vysokém rozlišení a s vysokým jasem (asi 1000× více než termoemisní W filamenty). Autoemisní i termoautoemisní zdroje se těší vysokým životnostem (>2000 h [21]), které jsou oproti životnostem hojně používaných wolframových termoemisních zdrojů (obvykle ≈ 100 h) podmíněné ultravysokým vakuem a vyššími nároky na provoz zdroje [19].

2.2.2 Elektronová optika

Svazek primárních elektronů z trysky u většiny zdrojů vychází z emisní plochy příliš velkých rozměrů, než aby byl užitečný k formování obrazu potřebné kvality a rozlišení. K dosažení těchto vlastností je s paprskem elektronů manipulováno pomocí několika elektromagnetických či elektrostatických čoček, které svým magnetickým, resp. elektrostatickým polem ovlivňují pohyb nabitých částic. Působení elek-

tromagnetického pole na částici s elektrickým nábojem je popsáno tzv. Lorentzovou silou:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{el} + \mathbf{F}_{mag} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}),$$

kde q je elektrický náboj částice, \mathbf{v} její rychlost a \mathbf{E} a \mathbf{B} jsou vektory elektrické intenzity a magnetické indukce elektromagnetického pole.

Elektrostatické čočky pro tvarování elektronové trajektorie zužitkovávají elektrickou část Lorentzovy síly. Konstrukčně elektrostatické čočky sestávají z jedné, dvou, tří a více elektrodových částí (kovové desky, válečky či disky s vystředěnými děrami), mezi kterými přivedením napětí vzniká elektrostatické pole s elektrickou intenzitou \mathbf{E} . U čočky sestávající z jedné elektrodové části (kovové desky s otvorem) je elektrostatické pole na jedné ze stran čočky (v závislosti na přivedeném napětí) [25]. Trajektorie procházejících elektronů je elektrickou silou zakřivována do směru kolmého na ekvipotenciální hladiny, rovnoběžně se siločarami elektrického pole.

Podoba elektrostatických čoček může být velice rozmanitá, větším či menším dílem k jejím účinkům přispívá celá řada parametrů (poměr elektrodových napětí, počet elektrod, zdali je čočka radiálně symetrická, rozměry jednotlivých dílů a celé sestavy čočky atd.). Čočky také nemusí být výhradně elektrostatické, ale i kombinované, používající obě složky Lorentzovy síly. Častého použití se elektrostatickým čočkám dostává v aplikacích s těžkými ionty, [19] například uvádí využití v mikroobrábění za pomoci fokusovaného iontového svazku (FIB).

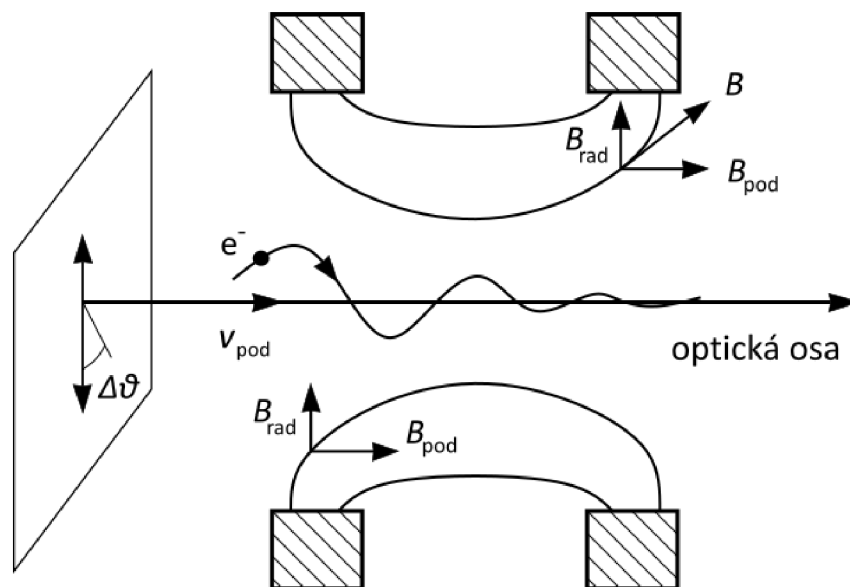
Elektromagnetické čočky k manipulaci elektronového svazku využívají magnetickou složku Lorentzovy síly \mathbf{F}_{mag} . Magnetické pole je tvořeno průchodem stejnosměrného proudu cívkou z měděného drátu uzavřenou ve feromagnetickém plášti. Ve vnitřní části čočky má plášť po obvodu štěrbinu umožňující nebráněný průchod magnetického pole z cívky ven. Elektromagnetické čočky jsou obvykle rotačního válcovitého tvaru, čímž je zajištěna radiální symetrie magnetického pole.

Elektrony s dráhou identickou s osou čočky nezaznamenají žádné vychylování od své původní trajektorie. Příchozí elektrony, jejichž dráha není souosá s čočkou, nebo které přicházejí pod úhlem, nebo pro které platí kombinace těchto vlastností, jsou magnetickou silou vychylovány. Magnetické pole nejprve zapříčiní, že elektronům vzroste azimutální složka rychlosti, která je zodpovědná za pohyb elektronů po šroubovici. Změnou vektoru rychlosti elektronu se nutně změní i působení síly na něj, dojde k nárůstu radiální složky rychlosti ve směru k ose čočky, tedy k zúžení

průměru svazku elektronů. Opačným působením magnetického pole v druhé polovině čočky je azimutální rychlost elektronu při výstupu opět nulová, avšak radiální rychlost částic se příliš nezmění [19, 22]. Funkční princip elektromagnetických čoček je patrnější z grafického znázornění na obrázku 3.

V elektronově-optickém systému SEM jsou obvykle používány čočky elektromagnetické, přestože k regulaci svazku je možné užít i čoček elektrostatických, které jsou ale nejčastěji nasazeny k regulaci těžších nabitých částic. Níže si alespoň krátce přiblížíme časté aplikace elektromagnetických čoček v systému SEM.

Nejblíže elektronové trysky se obvykle nachází dvě nebo tři tzv. *kondenzorové čočky*, jejichž hlavní funkcí je soustředění paprsku elektronů do ohniska čočky, čímž dochází ke zmenšení velikosti křížště, tj. nejmenšího příčného průřezu elektronového svazku. Kondenzorové čočky či kondenzory lze analogicky přiřadit ke spojným čočkám v klasické světelné optice. Poloha křížště, míra fokusace svazku, ale i velikost proudu elektronového paprsku jsou závislé na velikosti proudu protékajícího cívkami čoček. Zvýšením hodnoty elektrického proudu v čočkách dojde ke snížení ohniskové vzdálenosti, tedy i k intenzivnějšímu soustředění paprsku. Část elektronů se při takovémto nastavení není schopná přes soustavu kondenzorových čoček dostat a dochází tak k poklesu proudu elektronového paprsku. V opačném případě, je-



Obrázek 3 – schéma funkčního principu elektromagnetické čočky. Při pohybu elektronů skrze magnetické pole elektromagnetické čočky se mění jejich azimut (ϑ) – dochází k pohybu po šroubovici.

Veličiny na obrázku jsou: $\Delta\vartheta$ – rozdíl azimutu, v_{pod} – podélná rychlost elektronu, B – magnetická indukce, B_{rad} a B_{pod} – radiální a podélná složka magnetické indukce.

Schéma vytvořeno podle [19]

li regulační proud v čočkách snížen, je proud paprsku vyšší díky průchodu více elektronů, ale ohnisková vzdálenost vzroste a s ní i velikost průřezu křížiště [19].

Jednou z nejdůležitějších součástí elektronově-optické soustavy je objektiv, na kterém závisí výsledná velikost průřezu a závěrečné zaostření sondovacího elektronového paprsku, jímž jsou zásadně ovlivněny rozlišení a kvalita snímků [22]. Rozlišení a kvalita snímků pořízených SEM jsou dále závislé na zatížení objektivu optickými vadami. Nejzřetelnější zatížení zobrazovací schopnosti objektivu optickými vadami s sebou přináší vada *sférická* (otvorová), vada *barevná* (chromatická) a vada *difrakční* [19, 22, 26]. Podrobnější informace o vadách elektronových čoček lze nalézt v [19, 22].

Podívejme se blíže na vadu *sférickou*. Elektromagnetické pole v elektronových čočkách má různé intenzity v různých oblastech čočky [19]. V paraxiálním okolí jsou intenzity pole nižší a v okolí okraje čočky (u hrany) má pole intenzitu vyšší. Rozdíl v intenzitě pole dává vznik rozdílné fokusaci elektronů v závislosti na jejich poloze. Elektrony z paprsků procházejících blízko okrajů čočky budou zaostřeny do ohniska, které je čocce blíže než ohnisko, do kterého jsou zaostřeny elektrony paraxiální. Rozdílné zaostření z vlivů *sférické* vady se projevuje rozmazáním výsledného obrazu [19].

Míra fokusace elektronů elektromagnetickou čočkou je závislá také na jejich energii [19,22]. V nekoherentním svazku (ve svazku s elektrony s rozdílnou de Broglieho vlnovou délkou λ , resp. s elektrony, jejichž energie má variační rozpětí $\Delta E = E_{max} - E_{min}$) budou elektrony fokusovány podle své energie rozdílně a namísto bodu budou po zaostření formovat neostrý disk. Tato vada nese název *barevná* a její vliv se dá omezit použitím trysky s menším variačním rozpětím energií elektronů a omezením fluktuací urychlovacího napětí. Vliv vady je závislý na poměru $\frac{\Delta E}{E_0}$ (E_0 je počáteční energie, se kterou elektrony opouští trysku), nejlepšího výsledku je tedy možné docílit minimalizací variačního rozpětí energií ΔE elektronů ve svazku a dále také zvýšením počáteční elektronové energie E_0 [19].

Difrakční vada vzniká následkem vlnových vlastností částic při průchodu clonou (štěrbinou), která se podle Huygensova principu chová jako zdroj elementárních vln. Namísto kruhu kolmého na optickou osu clony elektronový paprsek formuje Fraunhoferovy difrakční obrazce (Airyho disk) [19, 22] (analogicky ke známému dvouštěrbinovému experimentu). Difrakce na cloně také omezuje rozlišovací schop-

nost mikroskopu, určuje totiž nejmenší vzdálenost, při které jsou od sebe dva body ještě rozlišitelné (Abbeho-Rayleighův difrakční limit) [19, 22].

Objektivy jsou konstruovány tak, aby byl vliv optických vad co nejmenší. Bohužel není možné se vad úplně zbavit, neboť vady sférická a difrakční mezi sebou mají protichůdnou závislost. Minimalizací jedné z vad roste vada druhá a minimum takového závislosti nastane při optimálním konstrukčním řešení [26]. Podoba objektivu se odvíjí od požadavků jeho aplikace. Některé z konstrukčních variant nabízí rozsáhlejší volnost manipulace se vzorkem za provozu, přičemž kvůli větší vzdálenosti vzorku od objektivu je zatížení vadami výraznější, a není tak možné dosáhnout vysokých rozlišení. Další uspořádání, např. taková mající vzorek umístěný přímo v objektivu nebo blízko něj, mohou poskytnout vyšší rozlišení za snížené možnosti pohybu vzorku [19, 26].

Dalším důležitým prvkem v elektronoptické soustavě SEM jsou *clony*, které mají za úkol regulovat počet elektronů procházejících optickým sloupcem a zabránit dalšímu postupu vychýlených elektronů, které přicházejí pod vyšším úhlem, než je žádoucí. Clony jsou nejčastěji vyráběny ze slitiny platiny a iridia (95% Pt a 5% Ir) nebo molybdenu v podobě tenkých proužků nebo disků s kruhovou dírkou různého průměru ([19] uvádí (10 až 500)μm, [27] uvádí (5 až 1000)μm), který je označován jako velikost clony. Je zřejmé, že průměr clony bude (s kvadratickou úměrou) ovlivňovat velikost proudu elektronového paprsku a jeho průměr. Volbou clony s nižším průměrem dochází ke snížení vlivu sférické vady, která má míru vlivu přímo úměrnou úhlu příchozích paprsků, ale také k nárůstu vlivu vady difrakční, která má opačnou závislost. Clony musí být udržovány čisté, protože nahromadí-li se na nich nečistoty, začne clona způsobovat osový astigmatismus (stejně se projevují i nečistoty na pólových nástavcích elektromagnetických čoček). Kvůli těmto nečistotám by clony měly být v daných intervalech čištěny opalováním či žíháním [19, 27].

2.2.3 Detektorové vybavení SEM

Tvorba obrazu v SEM je prováděna s využitím signálů SE a BSE. Pro detekci SE je SEM obvykle vybaven *Everhart-Thornleyho* detektorem (E-T detektorem) [17, 19]. Detekci BSE a SE je sice možné provádět pomocí jednoho detektoru (E-T detektorem) [19], avšak charakteristiky těchto částic se liší, což vede k použití vhodnějších specializovaných detektorů pro SE a BSE.

Snímkování v režimu *sekundárních elektronů* je obvykle zprostředkováno signálem z výše zmíněného *Everhartova-Thornleyho* detektoru. K zachycení velkého počtu

SE je u vstupního otvoru detektoru situována mřížka s kladným předpětím přibližně 200 až 300 V, kterou jsou SE do detektoru přitahovány [19, 26]. E-T detektor detekuje SE pomocí fosforescenčního scintilátoru, který je pro účely detekce pokrytý tenkou vodivou vrstvou (např. Al s tloušťkou několika nm), na kterou je přivedeno kladné předpětí asi 10 kV udělující SE postačující energii k vyvolání scintilace [19]. Dopad SE na materiál scintilátoru a absorpce v něm excituje jeho elektrony do vyšších energetických stavů [17, 19]. Elektrony při návratu do základního stavu svoji přebytečnou energii vyzáří ve formě fotonů specifické vlnové délky. Fotony jsou následně vedeny světlovodem skrze křemenné okénko na fotokatodu fotonásobiče, na které dojde k emisi sekundárních fotoelektronů [19]. Sekundární emise fotoelektronů se v dalších stupních fotonásobiče několikrát zopakuje, výsledkem je zesílený elektrický signál vhodný k dalšímu zpracování [26].

Detekci *zpětně odražených elektronů* je možné provést stejným E-T detektorem, který se dá využitím záporného předpětí (≈ -50 V) odstítnit vůči vstupu sekundárních elektronů. Zbytek následného procesu detekce BSE pomocí scintilátoru a fotonásobiče je obdobný jako u detekce SE. Podle [19, 26] má většina zpětně odražených elektronů tendenci vystupovat z materiálu rovnoběžně s primárním paprskem a k detekci většího množství BSE je tedy vhodné E-T detektor situovat a orientovat jinak, než je potřeba při detekci SE. Skenovací elektronové mikroskopy proto bývají vybaveny vlastním, obvykle polovodičovým, detektorem BSE [17, 19, 22].

Polovodičový detektor BSE má podobu polovodičové destičky připevněné na pólovém nástavci ve spodní části objektivu (viz obr. 2). Toto umístění je voleno kvůli většinovému pohybu BSE směrem k objektivu (ke zvýšení účinnosti detekce BSE – zmíněno výše) [17, 19]. Uprostřed destičky je průchozí otvor, který umožňuje paprsku primárních elektronů volný průchod z objektivu na vzorek, od kterého se jich následně část odráží [19]. Zpětně odražené elektrony díky svojí relativně vysoké energii excitují v polovodičovém materiálu elektrony z valenčního energetického pásu do energetického pásu vodivostního, čímž vznikají páry volných vodivostních elektronů a děr. Při přiložení napětí na elektrody detektoru tedy obvodem prochází elektrický proud [19], který je zesilovačem zesílen a může být použit k formování BSE snímku.

Fotony *charakteristického Rentgenova záření* mají specifickou energii danou rozdílem mezi vazebnými energiemi energetických hladin zapojených při přechodu elektronu z vyššího (excitovaného) stavu do stavu nižšího. Tato specifická energie vyzářeného fotonu je charakteristická pro prvek, jehož atomy charakteristické rent-

genové záření emitovaly [19, 22]. *Energiově disperzní spektrometrie* (EDS) tohoto faktu využívá k určení lokálního chemického (prvkového) složení zkoumané oblasti vzorku. EDS k detekci fotonů charakteristického Rentgenova záření využívá polovodičových EDS detektorů různých provedení. Například starší typ EDS detektoru sestává z PiN diody (diody z Si, resp. Ge složené z polovodičů typu P a typu N, které jsou oddělené mírně lithiem dotovanou vrstvou Si, resp. Ge), na jejíž zlaté elektrody je přiloženo vhodné elektrické napětí [17, 19]. Atomy v polovodiči jsou interakcí s fotony ionizovány, čímž dochází k tvorbě volných elektronů a děr, s jejichž pomocí je možné krátkodobé ($\approx 1 \mu\text{s}$) vedení elektrického proudu – vznikají tak proudové pulsy, které jsou v několika krocích dále zpracovány. Z výsledného signálu je možné utvářet EDS spektra s energetickými peaky, ze kterých je možné kvalitativně i kvantitativně posuzovat chemické složení vzorku [19, 26]. Polohy signálových peaků na vodorovné ose energií slouží k identifikaci prvků, které jsou možnými původci signálu. Výšky těchto peaků jsou úměrné příslušným prvkovým koncentracím (hmotnostním a atomovým).

3 Praktická část

3.1 Příprava a měření vzorků

Vzorky použité k měření TZL v této práci byly poskytnuty Českým hydrometeorologickým ústavem pro projekt specifického vysokoškolského výzkumu „*Analýza atmosférických polutantů pomocí SEM a souvisejících metod*“ č. 2111/2020 na Přírodovědecké fakultě Univerzity Hradce Králové. Cílem výzkumného projektu, na kterém se autor této DP podílí, je studium vlastností mikročástic TZL, zaměřené na jejich velikost, tvar, strukturu a prvkové složení. Z těchto znalostí by měly být získány nové poznatky o souvislostech mezi vlastnostmi TZL, jejich zdroji a meteorologickými podmínkami při odběru částic. Pozorovány jsou také možné souvislosti mezi těmito faktory a potenciálními zdravotními riziky (např. z výskytu těžkých kovů v ovzduší).

Vzorky použité v této DP byly získány s využitím Státní sítě imisního monitoringu, konkrétně ze stanice automatizovaného imisního monitoringu v Pardubicích (požadová stanice AIM v městské obytné zóně) ze dne 1.9.2019 a dále ze stanice AIM v Hradci Králové (dopravní stanice AIM v obytné/obchodní zóně) ze dne 5.9.2019. Metoda odběru vzorků, již tyto monitorovací stanice využívají, spočívá v prosávání okolního vzduchu skrze filtrační pásku ze skleněných vláken (viz obr. 4). Prosávání probíhá v intervalech dlouhých 24 hodin, které jsou zakončeny automatizovaným měřením hmotnosti zachycených částic. Pro potřeby určení hmotnosti zachycených částic frakcí PM_{2,5} a PM₁₀ je toto měření založeno na prozařování filtru β -zářením, jehož prostupnost skrze filtr je dle [13] úměrná hmotnosti



Obrázek 4 – filtrační páska s použitými filtry

částic usazených na filtru. Hmotnostní koncentrace částic v okolním vzduchu je do počítána ze znalosti hmotnosti zachycených částic a objemu prosátého vzduchu. Čistý filtr pro následující interval měření je po ukončení měření připraven posunutím filtrační pásky.

Stanice AIM Státní sítě imisního monitoringu ke stanovení hmotnostních koncentrací částic PM_{2,5} a PM₁₀ podle [28] používají prachové analyzátoři MP101M od firmy Environnement SA, ENVEA, FR.

Příprava vzorků ke snímkování pomocí SEM a k určení míry zastoupení chemických prvků pomocí EDS spočívala ve vytřepání menšího množství zachycených prachových částic z poskytnutých filtrů na oboustrannou lepicí vodivou uhlíkovou pásku. Vodivá páska byla použita k odvádění přebytečného náboje, který se v průběhu měření hromadí na povrchu vzorku. Hromadění náboje je způsobeno nerovnováhou mezi množstvím náboje, který je do vzorku vnášen primárními elektrony, a množstvím náboje, který ze vzorku uniká při emisi SE a BSE [19, 30].

Nabíjení vzorku je známé jako „*charging effect*“ a s ním spjaté problémy jako např. zkraslení kontrastu snímku, horizontální čáry na snímku nebo jiné falešné informace způsobující pokles celkové kvality snímků [19, 29] jsou velice problematické v oblasti výzkumu nevodivých (často biologických) preparátů [29]. K potlačení tohoto jevu se nevodivé vzorky před snímkováním dodatečně upravují naprašováním tenké vrstvy (v řádech jednotek či desítek nm) kovu (často je užíváno např. Au, Pt nebo Cr), která umožňuje odvádět náboj z nevodivého vzorku, vylepšujíc tak celkovou kvalitu snímku [19, 30]. Část snímků v této práci pochází ze vzorku z Hradce Králové, který nebyl proti nabíjení ošetřen. Většina snímků ale pochází z pardubického vzorku, na který byla před měřením naprašena vrstva zlata o tloušťce přibližně 6 nm. K této operaci byla použita stolní naprašovačka EM ACE200 od firmy Leica Microsystems, která disponuje automatickým procesem nanášení materiálů na vzorek. Nanášení podle [31] probíhá při zapálení doutnavého výboje mezi anodou a katodou v inertním plynu. Nanášený (deponovaný) materiál je upevněn na katodě, kde jsou jeho atomy vyráženy dopadem iontů plynu. Vyražené atomy následně dopadají na vzorek, čímž vzniká požadovaná materiálová vrstva [31].

Snímkování a EDS analýza vzorků byly provedeny ve skenovacím elektronovém mikroskopu FlexSEM 1000 od firmy Hitachi (viz obr. 5). Některé specifikace a základní provozní parametry tohoto SEM jsou uvedené v tabulce č. 2 která vychází z informací uvedených v manuálu k použití SEM od výrobce [32].

Tabulka 2 – specifikace a parametry FlexSEM 1000 od firmy Hitachi

Parametr/specifikum	Hodnoty
urychlovací napětí	0,3 až 20 kV
rozsah variabilního tlaku	6 až 100 Pa
max. rozměry vzorku	$\varnothing \leq 52$ mm, 40 mm tloušťka $\varnothing \leq 80$ mm, 20 mm tloušťka
rozlišení (s pracovní vzdáleností 5 mm)	SE: 4,0 nm (20 kV, režim s vysokým tlakem) až 15,0 nm (1 kV, režim s vysokým tlakem) BSE: 5,0 nm (20 kV, režim s nízkým tlakem) až 10,0 nm (5 kV, režim s vysokým tlakem)
zvětšení	5× až 300 000×

K vytvoření jemného vakua, ve kterém FlexSEM 1000 pracuje, je upotřebeno jedné rotační a jedné turbomolekulární vývěvy (viz obr. 6). K zamezení znečišťování vnitřních součástí SEM je vakuum udržováno i v době, kdy SEM není v režimu aktivního provozu.

SEM použitý v této práci je možné ovládat skrze řídicí software dodaný spolu s mikroskopem. Kromě klávesnice a počítačové myši lze při měření využívat také volitelná ovládací zařízení jako např. trackball, joystick nebo manuální ovládací panel, který je v případě našeho SEM používán (viz obr. 6).



Obrázek 5 – souhrnná fotografie celé soustavy SEM (pro detail viz obr. 6)

Maximální rozměry vzorků umísťovaných do vzorkové komory se odvíjejí od parametrů dostupných elektricky vodivých držáků vzorků. Držák vzorků je upnut na polohovatelný vzorkový stolek (viz obr. 6).

Zdrojem primárních elektronů v tomto SEM je termoemisní elektronová tryska s wolframovým filamentem (označení 51E-0240) ve tvaru písmene „V“ s obvykle pozorovanou provozní životností přibližně 100 h.



Obrázek 6 – a) SEM s otevřenou vzorkovou komorou; b) jednotka analyzátoru EDS (vlevo) a vakuový systém (vpravo); c) manuální ovládací panel; d) detailnější záběr vzorkového stolku s upnutým držákem vzorků

Obrázek 6 – c) převzat z [32]

Pro účely detekce SE je FlexSEM 1000 vybaven Everhart-Thornleyho detektorem, který je obzvláště vhodný k pozorování topografie povrchu vzorku. Detekce BSE je zajištěna polovodičovým BSE detektorem, který umožňuje sběr signálu ve třech detekčních modech: 3D modu, modu kompozičního kontrastu a modu topografického kontrastu. Pro bližší popis obou detektorů viz pododdíl 2.1.4. Pro potřeby stanovení hmotnostní koncentrace (a dopočet atomové koncentrace) prvků ve vzorku je SEM vybaven EDS detektorem od firmy Oxford Instruments. Typem se jedná o křemíkový driftový detektor (SDD – Silicon Drift Detector), který umožňuje detekci prvků s atomovým číslem od 5 (bor) do 92 (uran). Detektorová výbava mikroskopu FlexSEM 1000 je zachycena na obrázku 7.

SEM byl v průběhu snímkování použit v režimu detekce SE a detekce BSE. Některé ze snímků byly získány při urychlovacím napětí 15 kV, avšak větší část byla pořízena při urychlovacím napětí 20 kV. Tato dvě napětí byla vyzkoušena pro porovnání kvality získaného obrazu, respektive k nalezení optimálního nastavení pro tvorbu kvalitních snímků. Stejná napětí byla vyzkoušena při měření EDS spekter, která se ukázala být kvalitnější při napětí 15 kV, při kterém byl získaný EDS signál zřetelně intenzivnější než při urychlovacím napětí 20 kV (viz rozdíl ve výšce peaků veličiny „counts per second per electronvolt“ na obr. 8).

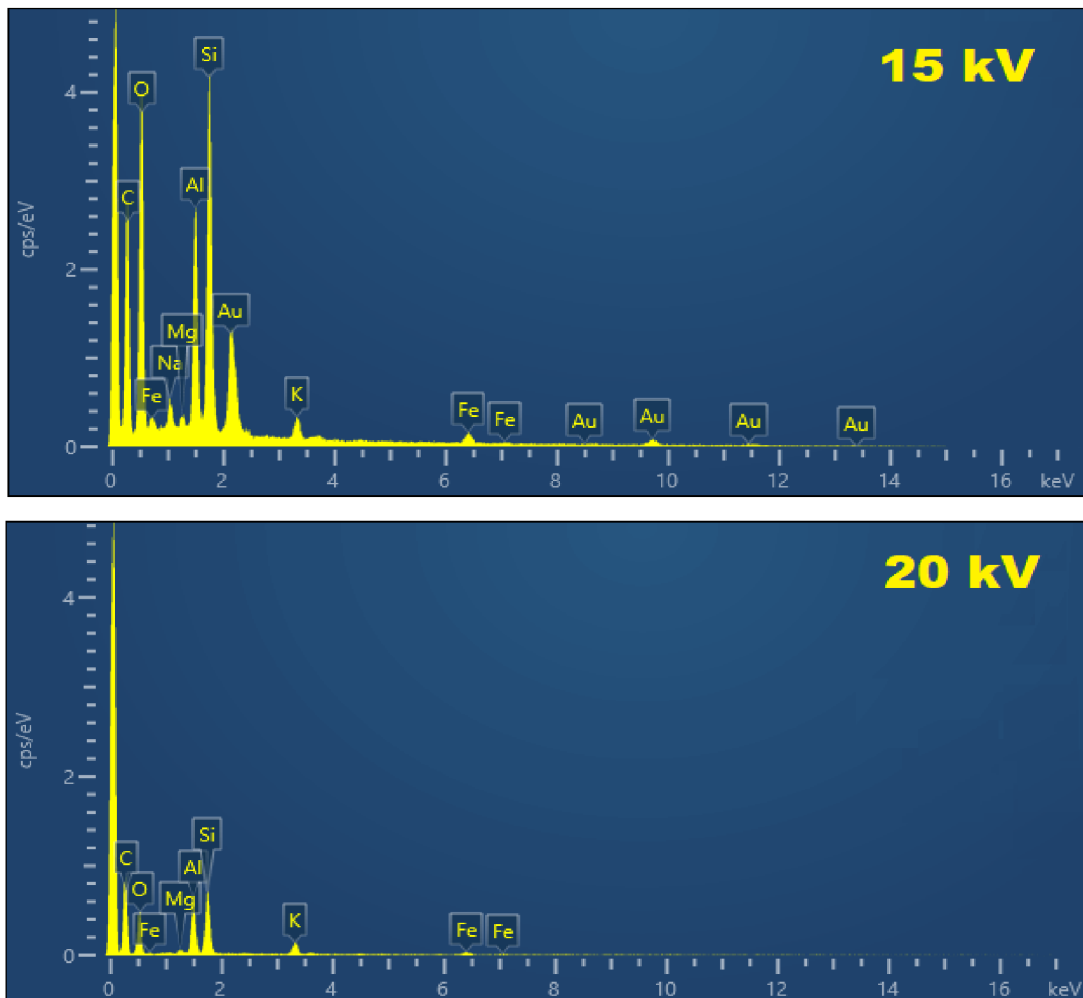


Obrázek 7 – fotografie zakončení elektronoptické soustavy v prostoru vzorkové komory SEM.

Označené části jsou: 1) polovodičový BSE detektor, 2) EDS detektor, 3) Everhart-Thornleyho (SE) detektor.

Naprášená vrstva Au mohla ovlivnit intenzitu EDS signálu, rozdíl intenzit měřenoého signálu na obrázku 8 tedy úplně nevyovídá o skutečnosti. Urychlovací napětí 15 kV je v [17] uvedeno jako doporučené počáteční napětí pro EDS.

Pracovní vzdálenost SEM (tj. vzdálenost mezi poslední součástí elektronoptické soustavy – např. objektivem – a povrchem vzorku [19]) byla při snímkování a EDS měřeních nastavena na přibližně 5 a 10 mm, přičemž výsledná kvalita snímků byla velice podobná při obou vzdálenostech, přestože větších zvětšení (a lepších rozlišení) je možné dosáhnout právě při nižších pracovních vzdálenostech [19]. EDS spektra byla pořizena s pracovní vzdáleností nastavenou na zhruba 10 mm, při které byla intenzita signálu nejvyšší (postup určování vhodné pracovní vzdálenosti uvádí autoři [17]).

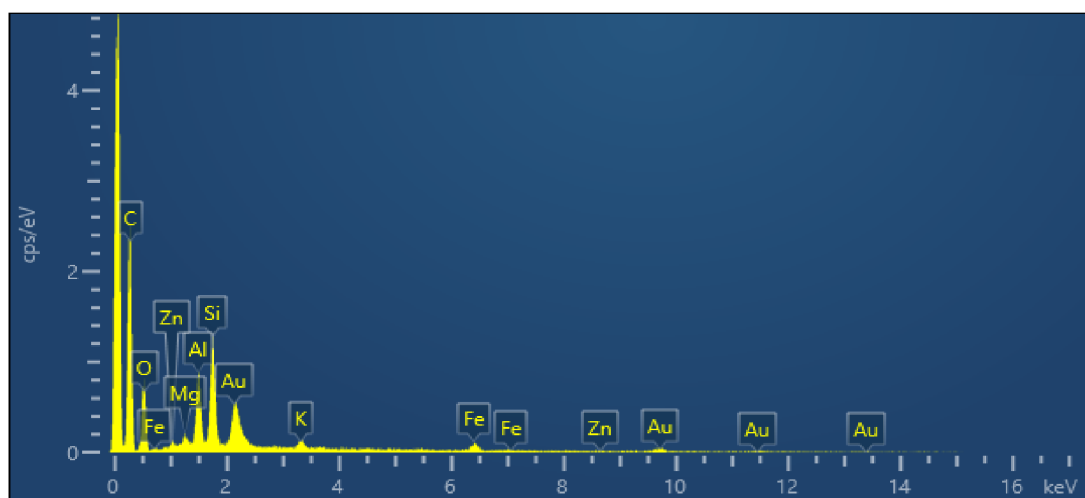


Obrázek 8 – k porovnání kvality EDS spekter naměřených při 15 a 20 kV. Spektra pochází z částic s přibližně stejným prvkovým složením, pouze spektrum získané při 20 kV je ze vzorku, který nebyl pokoven.

Obrázek č. 9 představuje ukázkové EDS spektrum. Je možné si povšimnout, že energetické peaky jsou na ukázkovém spektru softwarem (SW) automaticky identifikovány (v dnešní době většina výrobců SEM/EDS dodává ke svým produktům SW, který automatizuje mnoho procesů, jež bylo dříve nutné provádět výhradně manuálně – např. právě identifikaci prvků podle energetických peaků – a usnadňuje tak vědeckým pracovníkům jejich práci [17, 19]). V SW může být dále možné identifikované energetické peaky porovnat se záznamy spekter z EDS databáze a manuálně tak ověřit, jestli některý z prvků s podobným profilem spektra nefituje naměřené EDS spektrum lépe. Ukázkové EDS spektrum na obr. 9 pochází ze vzorku, který byl pokoven tenkou vrstvou zlata pro zvýšení vodivosti elektrického proudu (viz oddíl 3.1). Naměřená koncentrace zlata se v původním vzorku přirozeně nevyskytuje a s touto skutečností je tedy potřeba při další analýze počítat (např. při identifikaci chemické látky z prvkového složení).

Tabulka 3 - hmotnostní a atomové koncentrace ukázkového EDS spektra na obr. 9 se specifikací detekovaných přeskoků elektronů mezi energetickými hladinami atomů vzorku

prvek	série spektra	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	K série	55.03	1.37	71.22
O	K série	21.06	0.87	20.46
Si	K série	6.26	0.26	3.46
Al	K série	4.20	0.21	2.42
Au	M série	7.88	0.63	0.62
Fe	K série	3.44	0.39	0.96
K	K série	0.88	0.14	0.35
Mg	K série	0.51	0.11	0.33
Zn	L série	0.74	0.23	0.18
celkem		100.00		100.00



Obrázek 9 - ukázkové EDS spektrum

V tabulce č. 3 jsou zaznamenány hmotnostní procenta w_Z (v AJ weight percent) identifikovaných prvků s jejich příslušnou směrodatnou odchylkou σ_{w_Z} . Dále je v tabulce pro každý prvek uvedeno atomové procento (v AJ atomic percent), který je z hmotnostních podílů dopočten podle následujícího vztahu:

$$x_Z = \frac{w_Z/A_{r_Z}}{\sum_j w_j/A_{r_j}},$$

kde w_Z je hmotnostní procento, A_{r_Z} příslušná relativní atomová hmotnost a $\sum_j w_j/A_{r_j}$ je suma poměrů w_j/A_{r_j} přes všechny prvky. Platí, že suma $\sum_j w_j = \sum_j x_j = 1$.

Sloupec „série spektra“ v tabulce popisuje, jak charakteristické záření vzniklo, tj. do které hladiny elektron zářivým přechodem sestoupil. Sestoupil-li například z hladiny L nebo M do hladiny K, jedná se o tzv. K sérii, sestoupil-li z hladiny N do hladiny M, jedná se o M sérii atd. (písmena K, L, M zastávají hlavní kvantová čísla – K pro $n = 1$, L pro $n = 2$, atd.) [19]. Přeskoky z daných hladin nastávají u každého prvku s určitou pravděpodobností, proto mají ve spektrech různé intenzity [19].

3.2 Výsledky a diskuse

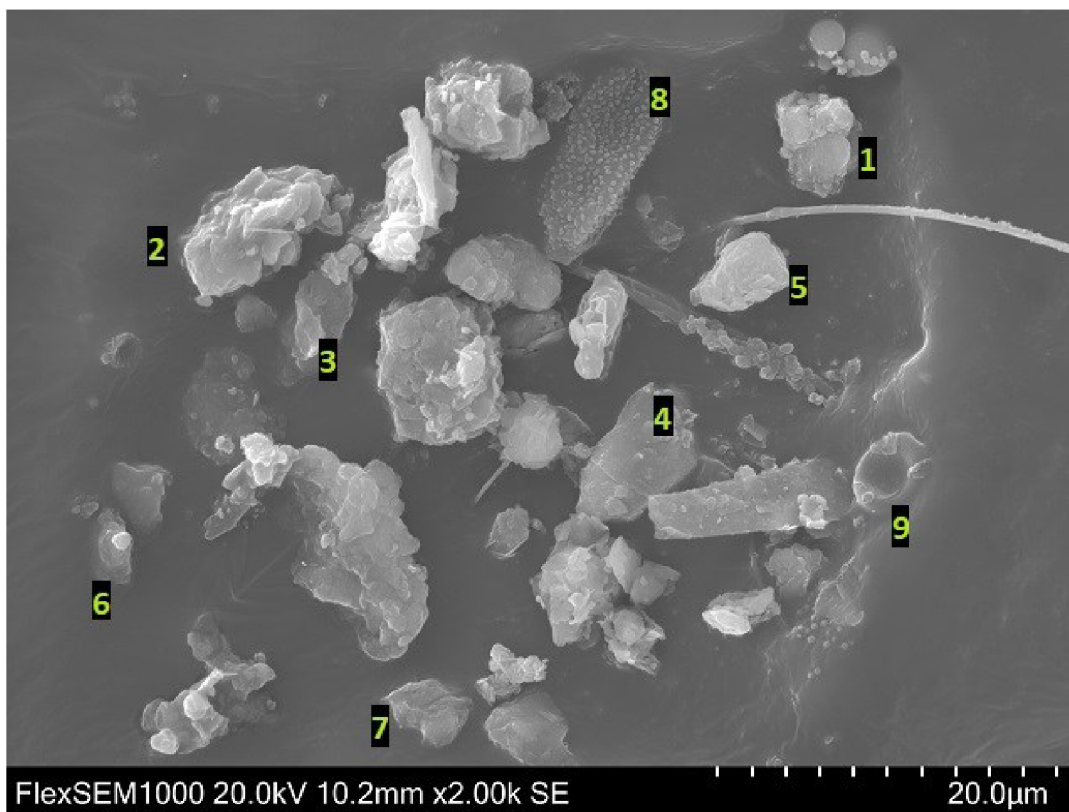
Částice, které byly získány z filtrů poskytnutých ČHMÚ, byly snímkovány a byla naměřena jejich příslušná EDS spektra s určením prvkových složení (viz oddíl 3.1). Snímků a spekter bylo použito k bližšímu určení charakteristik naměřených částic. Charakteristiku částic je možné podrobněji určit na základě pozorování jejich velikosti, morfologie (tvaru a struktury povrchu) a prvkového složení. Morfologii a velikost částic lze poznávat z pořízených mikroskopických snímků. Oproti tomu interpretace založené na chemickém (prvkovém) složení vychází z naměřených EDS spekter a z nich určených prvkových kompozic.

Jako obecnější úvodní ukázka částic, které byly ve filtrech nacházeny, poslouží obrázek č. 10, na kterém lze vidět několik desítek nejrůznějších částic. Na snímku jsou zastoupeny jak *anorganické*, tak *organické* částice. Rozpoznání typu některých částic je potenciálně možné podle pouhého uvážení jejich morfologie – anorganické a organické částice často mají velice odlišnou podobu, obzvláště pak, jedná-li se o rozdíly mezi částicemi rozličných hornin či minerálů a částicemi biologických materiálů. Určení typu částice při uvážení samotné morfologie ovšem může být zavádějící a často nepřesné či chybné. Soudit o typu a původu částic je tedy vhodnější až na základě několika částicových charakteristik, které lze interpretovat současně (na jednu).

Ve snímkové oblasti (na obr. 10) byly zachyceny částice, které lze s určitou pravděpodobností rozřadit do dvou základních skupin částic – anorganických a organických. Jak bylo popsáno v odstavci výše, rozřazení je založeno na velikosti částic, jejich morfologii a prvkovém složení. Při sběru informací o těchto částicích z odborných publikací a článků se ale jako nejpřínosnější ukazatele osvědčily prvkové složení a morfologie částic. V dalším textu bude jednoduše rozebráno několik částic ze zmiňovaného snímku a budou interpretovány jejich charakteristiky. Prvková složení těchto rozebíraných částic jsou v příloze A k této práci.

První částice, na kterou se ve snímku (vpravo nahoře) zaměříme, je č. 1. Vysoký obsah Al, Si a O napovídá, že se pravděpodobně jedná o částici z hlinitokřemičitanu (pravděpodobně živce) [33]. V případě že se skutečně jedná o živec je, podle zhruba stejného poměru molárních procent Na a K v určeném složení (a malého obsahu Ca), možno původ částice blíže specifikovat jako částici ze sodno-draselného (alkalického) živce, avšak celkový obsah Na a K je vůči Al a Si relativně nízký [33]. Zajímavostí u této částice je malý obsah Ti, který by se dal spojit s potenciálním výskytem

Množství různorodých částic



Obrázek 10 – ukázkový SEM snímek prezentující různorodé pozorované částice

minerálu obsahujícího titan. Tyto minerály se v přírodě vyskytují např. v některé z forem oxidu titaničitého TiO_2 (rutilu, anatasu či brookitu), titanitu s chemickým vzorcem CaTiSiO_5 , v podobě ilmenitu FeTiO_3 a v řadě jiných minerálů [34].

Částice č. 2, 3 a 4 v horní levé a střední části snímku podle složení zapadají do kategorie draselných hlinitokřemičitanů, přičemž se ale pravděpodobně jedná o částice některé z hornin, které jsou obecně složeny z několika minerálů [35]. Smíšené složení vysvětluje například menší obsah uhlíku v č. 3, který může být organického původu nebo z uhličitanové příměsi (např. siderit se vzorcem FeCO_3) [34]. Kromě složení mají tyto částice morfologii typickou pro částice minerálů a hornin [36].

Částice očíslované 5, 6 a 7 mají výraznou převahu Si a O nad ostatními prvky ve svém lokálním složení (dohromady > 95 %). Molární procenta Si a O jsou naměřena v přibližném poměru 1:2, který přivádí pozornost ke křemenu (SiO_2) [34]. Při pohledu na částici č. 5 lze dojít k podobnému závěru jako v minulém odstavci – její morfologie je typická pro horniny [36]. Částice č. 6 a 7 mají méně výrazné zlomy a oblejší tvary, ovšem jejich složení přesvědčivě vypovídá o potenciálním původu. Celkově lze částicím na základě jejich morfologie a prvkového složení přiřadit anorganický, nejspíše horninný, původ.

Předchozí odstavce se zabíraly částicemi, o kterých lze, podle jejich charakteristik, tvrdit, že jsou anorganického původu, ačkoliv je nutné brát v potaz, že organické inkluze není možné u těchto částic úplně vyloučit. Další rozbory se zaměřují na částice v tomto snímku, které jsou na první pohled od předchozích částic odlišné.

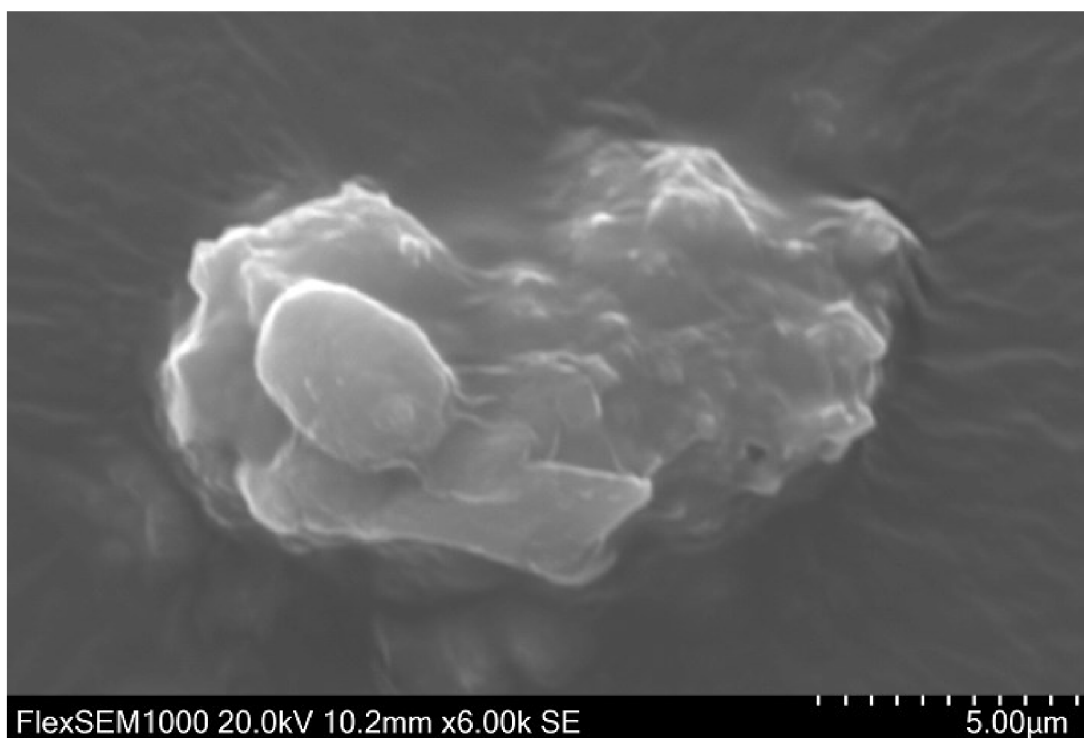
Částice č. 8 (nahore) už jen díky svému členitému reliéfu mezi částicemi na snímku vyniká, na rozdíl od ostatních částic není zrnitého charakteru se zlomy. Částice sestává téměř výhradně ze dvou prvků – C a O s molárním procentem obou prvků dohromady přes 97 %. Částice organického původu sestávají zejména z prvků C, H, O a N [37], avšak H se v naměřených spektrech a složeních neprojeví, protože je EDS detektorem neměřitelný – vysoké koncentrace C a O ovšem naznačují, že se potenciálně jedná o organickou (biologickou) částici. Částice se velice podobá snímkům sporangií černě (druh houby) v [38], na základě čehož je alespoň z části možné uvažovat některé ze zástupců říše hub jako potenciální původce této částice. Tyto poznatky přinejmenším podporují organický či biologický původ rozebírané částice.

Poslední částice, která bude z tohoto snímku rozebrána, č. 9 (vpravo) je složením podobná částici v předchozím odstavci, tzn. celkové molární procento C a O přesahuje 97 %. Mohlo by se opět jednat o částici biologického původu. Tuto myšlenku dále podporuje podoba částice na snímku – její morfologie připomíná červenou krvinku. Červené krvince by částice odpovídala i svými rozměry (které byly ze snímku měřeny užitím softwaru ImageJ) – průměrem částice asi 5,3 μm , který odpovídá typickým rozměrům červených krvinek pozorovaných u některých zvířat v [39] – např. průměr červených krvinek skotu nabývá hodnot mezi 4,66 až 5,50 μm . Proti této hypotéze bohužel stojí fakt, že ve složení nebyly nalezeny žádné stopy železa, které je v červených krvinkách přítomné ve formě hemoglobinu.

Na snímku se kromě těchto popsaných částic pravděpodobně biologického původu vyskytují další částice podobného vzezření, které jsou ale bohužel viditelné až při velkém zvětšení za nízké kvality obrazu, nebo částice jejichž interpretace není tak jednoznačná. Tento snímek snad ale posloužil jako dostatečná ukázka toho, že bylo ve vzorcích pozorováno množství částic rozmanitých podob a složení.

Následující stránky obsahují detailní snímky vybraných pozorovaných mikročástic, jejich příslušná prvková složení v přilehlých tabulkách a krátké diskuze jakožto závěry založené na výsledcích měření.

Členitý „kamínek“



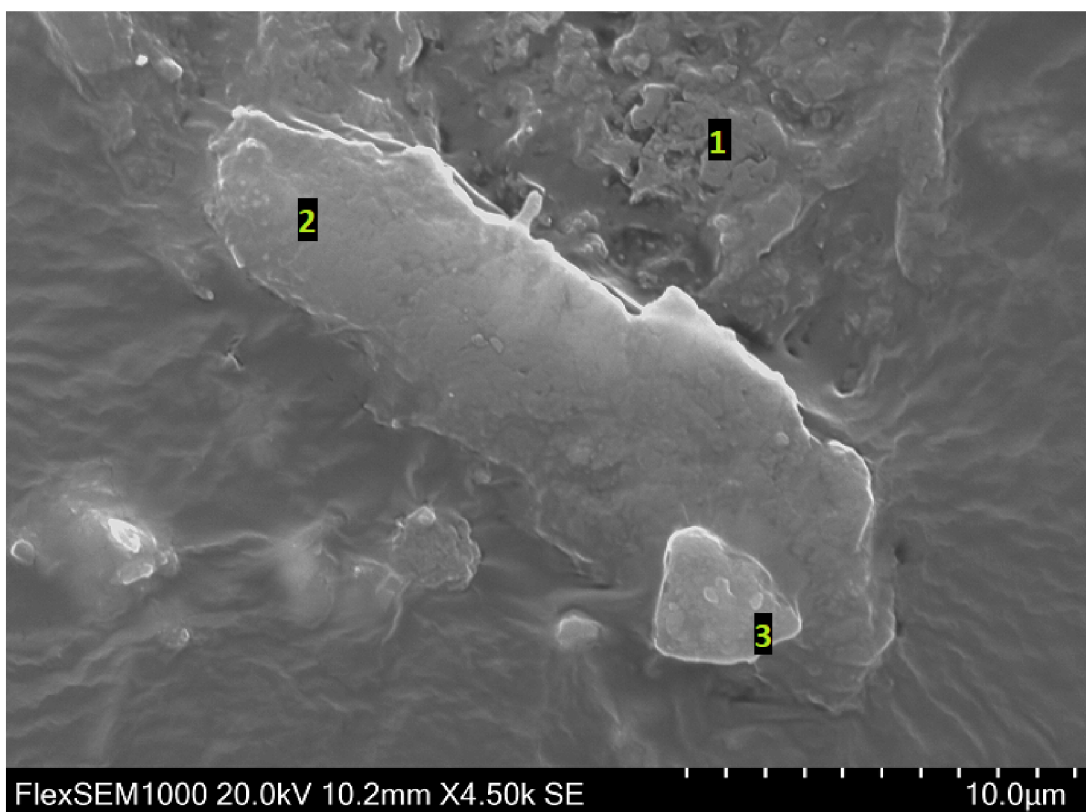
Obrázek 11 – podlouhlý „kamínek“ s členitým povrchem

Částice na obr. 11 má prvkové složení z většiny sestávající z C a O, přesto bylo naměřeno množství prvků – Si, Al, O, Fe, Ca, Na, K – typických pro nerosty (minerály) a horniny [33, 34]. Z morfolgie částice bohužel není na první pohled jasné jaký má tato částice původ. Podle složení se může jednat o organickou částici s anorganickými minerálními inkluzemi, nebo naopak o úlomek horniny s přichyceným organickým materiálem (zbytky rostlin/živočichů).

Tabulka 4 - hmotnostní a atomové koncentrace naměřené na vzorku z obrázku 11

prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	38,53	1,71	61,51
Si	7,79	0,29	5,32
Ca	7,12	0,31	3,41
Au	16,36	0,82	1,59
O	18,27	0,82	21,90
Al	2,90	0,17	2,06
Fe	5,70	0,44	1,96
Mg	1,18	0,13	0,93
Na	0,78	0,15	0,65
K	1,36	0,15	0,67
celkem	100,00		100,00

Vločkovitý „list“



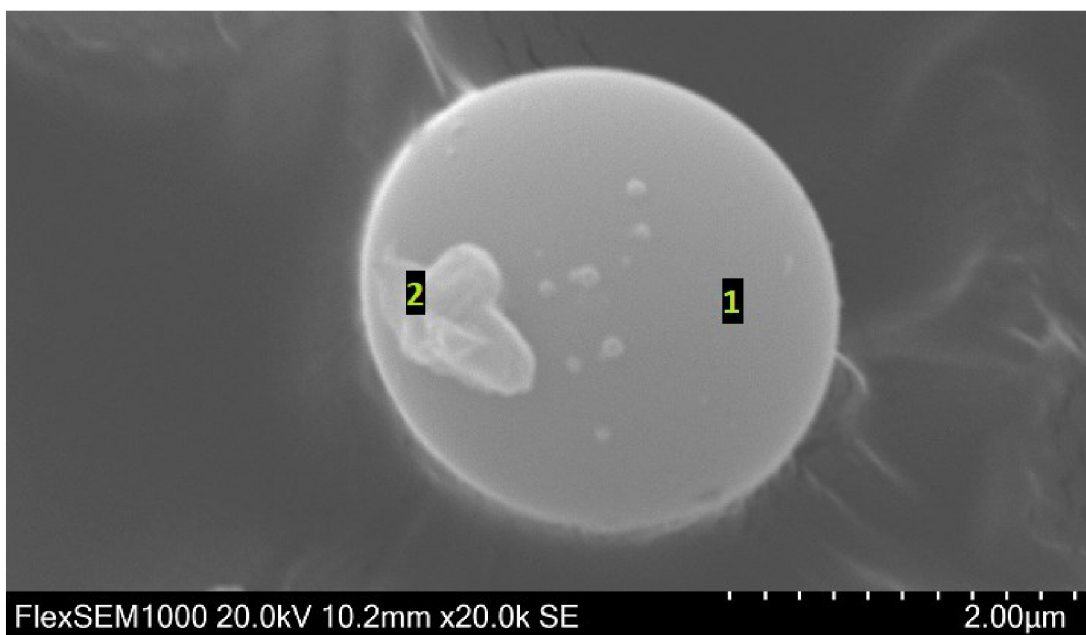
Obrázek 12 – vločkovitý „kamínek“ (2) s přichycenou menší částicí (3) na organickém pozadí (1)

Na snímku (viz obr. 12) jsou označeny tři částice, jejichž EDS spektra byla naměřena. Prvková kompozice částice 1 téměř kompletně sestává z C a O (viz tab. 5). Vzhledem k morfologii této částice a k jejímu popsanému složení lze očekávat, že se jedná o částici organického původu [37]. Částice 2 má oproti předchozí částici výrazně hladší povrch a podlouhlý, pravděpodobně vločkovitý tvar (tvar s vysokým poměrem vločkovitosti – poměrem tloušťky a šířky částice). Vysoký podíl C a O v prvkovém složení částice 2 napovídá, že se jedná o organickou částici [37]. Jako další v úvahu přichází například vápenec, hornina většinou složená z CaCO_3 [33, 34]. Podle [34] ale minerály, které tuto horninu tvoří, mají hmotnostní koncentraci, která bohužel nesouhlasí s měřením v této DP, pravděpodobněji se tedy jedná o zmiňovaný organický nebo jiný materiál. Částice 3 svojí morfologií připomíná kamínek. Tuto hypotézu je možno z části podložit jejím naměřeným prvkovým složením, jehož podíl se skládá z prvků jako Si, O, Al a K, které jsou typické pro hlinitokřemičitany [33, 34]. Významnější podíl prvkového složení částice 3 ale sestává z C a O v poměru tíhnoucím k vyššímu obsahu C. Částice 3 je tedy nejspíše, na základě morfologie a jejího složení, směsí organického a anorganického materiálu – např. horniny s obsahem hlinitokřemičitanů, jednoznačně však není rozhodnuto.

Tabulka 5 - prvková složení k obrázku 12

Částice 1			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	66,93	0,71	80,01
O	20,96	0,66	18,82
Au	11,09	0,51	0,81
Ca	1,02	0,12	0,37
celkem	100,00		100,00
Částice 2			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	51,76	0,90	73,35
Ca	15,69	0,38	6,66
O	17,09	0,99	18,18
Au	14,25	0,61	1,23
Si	0,57	0,10	0,35
Ti	0,64	0,18	0,23
celkem	100,00		100,00
Částice 3			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	34,60	1,36	50,37
O	32,09	0,79	35,07
Al	6,13	0,18	3,97
Si	10,46	0,27	6,51
K	2,37	0,11	1,06
Au	10,27	0,44	0,91
Mg	1,21	0,09	0,87
Ca	1,54	0,11	0,67
Fe	1,01	0,18	0,32
Na	0,31	0,08	0,24
celkem	100,00		100,00

Ušpiněný popílek



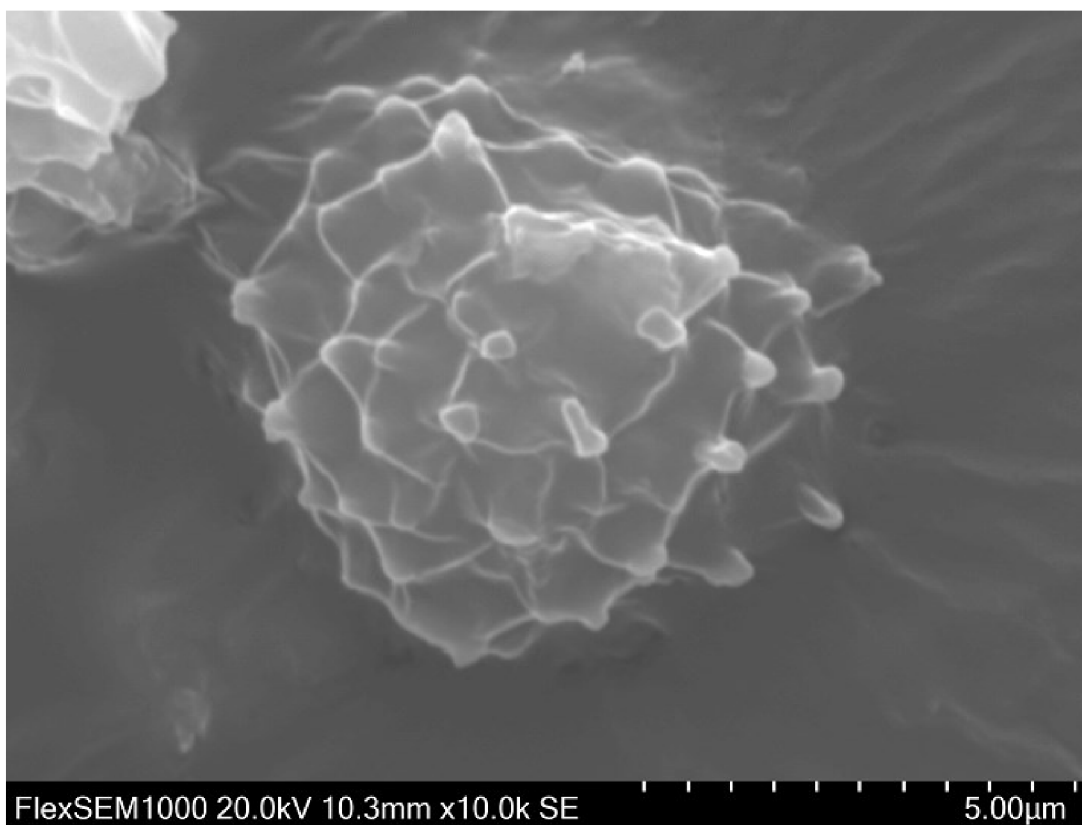
Obrázek 13 – potenciální částice popílku s přilnutou částicí

Na mikrofotografii (obr. 13) je dobře zaoblená kulovitá částice (1) s mírně členitým hladkým povrchem a menší přilnutou nepravidelnou částicí (2). Kulovitá částice má vysokou atomovou koncentraci O, Al a Si (viz tab. 6), s kterou zapadá do obvyklých charakteristik Si – dominantních částic popílku pozorovaných v [40]. Autoři článku [41] objevili, že částice popílku ze spalování odpadů tíhnou k tomu obsahovat více Al a Si čím nižší aerodynamický průměr mají. Vzhledem k svému prvkovému složení může být přilehlá částice organického původu, může se také jednat o směs uhlíkaté horniny se zmiňovaným organickým materiálem [33, 34].

Tabulka 6 - hmotnostní a atomové koncentrace naměřené na vzorku z obrázku 13

částice prvek	1		2	
	w_Z %	x_Z %	w_Z %	x_Z %
C	-----	-----	32,32	47,09
O	40,04	59,99	36,17	39,55
Al	15,58	13,84	6,02	3,90
Si	21,20	18,09	9,98	6,22
Au	12,10	1,47	10,63	0,94
Na	1,43	1,49	1,03	0,78
K	2,75	1,69	1,21	0,54
Fe	5,71	2,45	2,28	0,72
Mg	0,71	0,70	0,36	0,26
Ca	0,47	0,28	-----	-----
celkem	99,99	100,00	100,00	100,00

Houbový „květ“



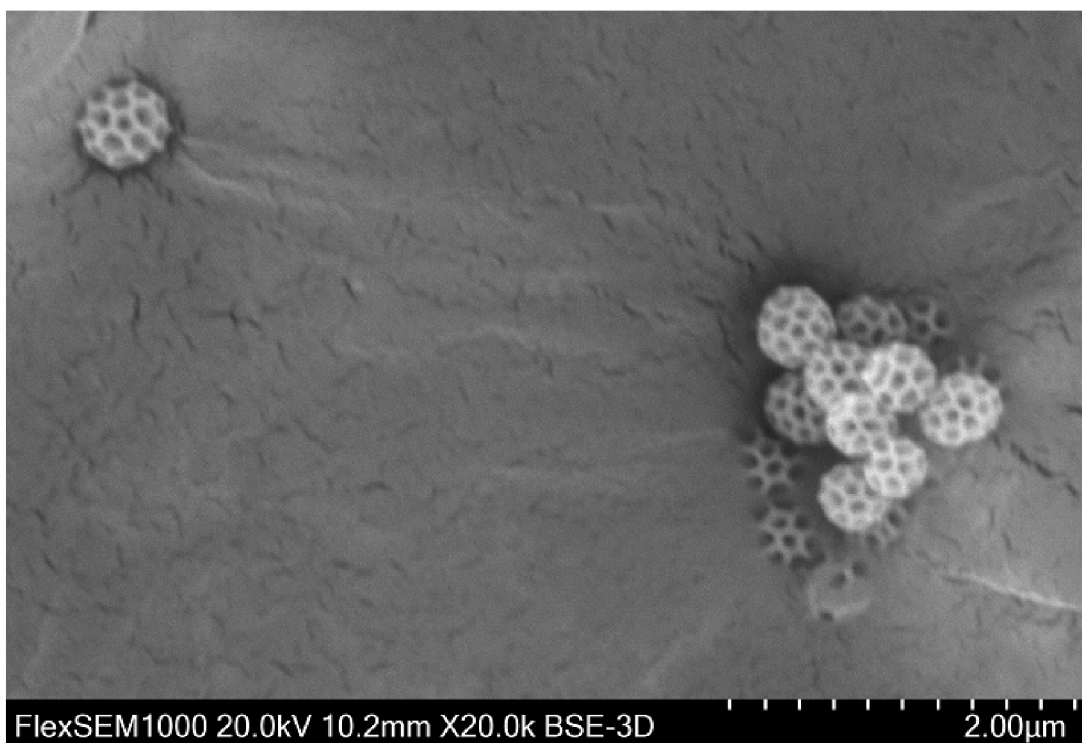
Obrázek 14 – organická částice, potenciálně houbová spora

Na snímku (obr. 14) je zachycena částice stupňovité členité stavby s přibližně kruhovým průřezem. Prvkové složení této částice (viz tab. 7) s naprostou převahou prvků C a O naznačuje její organický původ [37]. Tato hypotéza byla dále podpořena porovnáním morfologie této částice se snímky spor hub v článku [42]. Článek se zabývá houbami rodu palečka (*Tulostoma*) v rámci celé Evropy, ale věnuje také pozornost množství vzorků přímo z ČR, z kterých se hned několik podobá námi pozorované částici.

Tabulka 7 - hmotnostní a atomové koncentrace naměřené na vzorku z obrázku 14

prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	67,38	0,58	81,87
O	16,34	0,45	14,90
Na	1,90	0,10	1,21
Au	11,95	0,49	0,89
S	1,86	0,12	0,85
Si	0,25	0,05	0,13
P	0,32	0,10	0,15
celkem	100.00		100.00

Hydrofobní hmyz



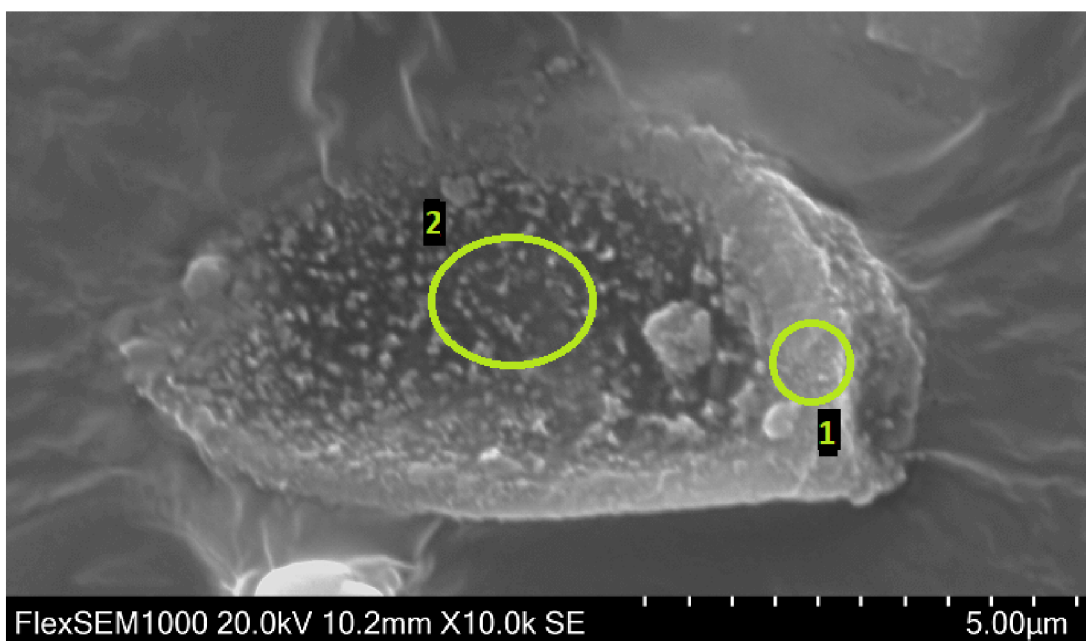
Obrázek 15 – organické částice s vysokou pravděpodobností určené jako tzv. brochosomy

Snímek na obr. 15 prezentuje jednu osamocenou kulovitou částici v levé části snímku a agregát formovaný ze stejných částic v pravé části snímku. Částice mají síťovaný povrch, který sestává z buněk tvaru přibližně pravidelných pětiúhelníků a šestiúhelníků, které na pohled připomínají včelí plástve. Vzhledem k pozorované morfologii a zjištěnému prvkovému složení (x_z prvků C a O společně >95 %) se částice s vysokou pravděpodobností podařilo identifikovat jako tzv. brochosomy [43]. Nejčastější výskyt těchto částic je jako sekreční produkt hmyzích zástupců čeledi kříškovitých (*Cicadelidae*), kteří jimi mají pokrytou svoji tělesnou schránku (integument) k zajištění hydrofobních charakteristik [43]. Na snímku jsou viditelné praskliny, které vznikají důsledkem tlakové změny, kterou pokovený vzorek podstupuje při umístění do vzorkové komory.

Tabulka 8 - hmotnostní a atomové koncentrace naměřené na vzorku z obrázku 15

prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
C	70,30	0,49	86,30
O	12,61	0,43	11,63
Au	15,24	0,36	1,14
Si	1,01	0,06	0,53
Al	0,53	0,06	0,29
Ca	0,30	0,06	0,11
celkem	100.00		100.00

Rozdílná organická podoba



Obrázek 16 – organická částice nepravidelného tvaru s potenciálním přilnutým materiálem

Částice na obrázku č. 16 se na první pohled morfologicky jeví jako úlomek horniny s přilnutým cizím materiálem v členité prohloubené části (místo 2). K získání podkladů pro tuto hypotézu bylo naměřeno prvkové složení na dvou místech vyznačených na obrázku. Tabulka č. 9 naměřených prvkových koncentrací s velikou převahou prvků C a O naznačuje, že materiál na obou místech je pravděpodobně organického původu. Kvůli menším rozdílům ve složení však není zcela jasné, jestli se jedná o materiál stejný nebo jiný. Při pohledu na spodní část obrázku je možné si povšimnout výrazně jasnějších míst, které by mohlo vznikat následkem nabíjení vzorku (ačkoliv je vzorek pokovený – možné nedokonalosti v pokovení).

Tabulka 9 - hmotnostní a atomové koncentrace naměřené na dvou místech z obrázku 16

místo	1		2	
prvek	w_Z %	x_Z %	w_Z %	x_Z %
C	64,12	82,70	70,52	85,66
O	14,59	14,13	13,23	12,06
Au	16,06	1,26	10,96	0,81
Na	0,37	0,25	0,30	0,19
Si	0,75	0,41	0,36	0,19
Al	0,39	0,23	-----	-----
P	0,89	0,45	1,00	0,47
Mo	2,58	0,42	3,35	0,51
Mg	0,24	0,15	-----	-----
K	-----	-----	0,28	0,10
celkem	99,99	100,00	100,00	99,99

Podlouhlá členitost



Obrázek 17 – organická částice podlouhlého tvaru s výrazně členitým povrchem

Původ podlouhlé částice s členitým povrchem na obrázku č. 17 je již od pohledu možné odhadnout na organický (na základě podobné argumentace jako u předchozích částic – absence pravidelné struktury a lomů podél rovin, které jsou typické pro krystalické látky). Členitost povrchu může být způsobena tendencí menších částic aglomerovat. Tuto hypotézu dále podporuje prvkové složení (viz tab. 10), které z naprosté většiny sestává z C a O, prvků typických pro organické materiály [37]. Ačkoliv se konkrétněji může jednat o částici biologického původu, přesněji než jako organickou se tuto částici identifikovat nepodařilo.

Tabulka 10 - hmotnostní a atomové koncentrace naměřené na vzorku z obrázku 17

prvek	w_z %	σ_{wz} %	x_z %
C	60,48	1,05	75,44
O	22,56	0,73	21,13
Au	10,93	0,71	0,83
Na	0,57	0,11	0,37
Mg	0,97	0,10	0,60
K	0,39	0,09	0,15
Pt	1,24	0,60	0,10
P	2,86	0,20	1,38
Celkem	100,00		100,00

Čistý filtr



Obrázek 18 – snímek čistého filtru

Pro potřeby vyloučení (identifikace) úlomků poskytnutých filtrů v naměřených EDS spektrech a snímcích částic TZL byl nasnímčován čistý filtr (viz obr. 18). Dále bylo naměřeno EDS spektrum filtru (viz tab. 11), z kterého bylo zjištěno, že se použité filtry vyznačují malým hmotnostním podílem Ba. Tento fakt může spolu s jejich charakteristickým tvarem dále pomoci k identifikaci úlomků filtrů při analytickém rozboru snímků a EDS spekter částic TZL.

Tabulka 11 – naměřené lokální hmotnostní a atomové koncentrace prvků v jednom z míst na čistém filtru z obrázku 18

prvek	w_z %	σ_{wz} %	x_z %
Si	27,94	0,68	24,78
O	36,97	1,07	57,54
K	3,13	0,24	1,99
Na	6,83	0,57	7,40
Au	10,00	0,89	1,26
Al	3,65	0,26	3,37
Zn	5,10	0,64	1,94
Ca	1,25	0,20	0,78
Ba	5,13	0,55	0,93
celkem	100,00		100,00

Závěr

Ústředním tématem této diplomové práce byla analýza suspendovaných částic tuhých znečišťujících látek pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a energiově disperzní spektroskopie (EDS). DP je rozdělena do tří kapitol. První dvě kapitoly jsou dohromady teoretickou částí a třetí kapitola je částí praktickou.

Problematikou suspendovaných částic, tj. jejich zdroji, riziky, která z expozice těmto částicím vyplývají a ochranou kvality ovzduší se zabývá první kapitola, jež tyto koncepty vysvětluje. Druhá kapitola představuje fyzikálně-technické principy, na kterých jsou SEM a EDS založeny (včetně pojednání o zdrojích urychlených elektronů, elektronové optice a detektorové výbavě).

První oddíl třetí kapitoly – praktické části – popisuje měřené vzorky, jejich původ a způsob, jakým byly před měřením upraveny. Dále jsou v praktické části uvedeny bližší specifikace, komponenty a provozní parametry použitého skenovacího elektronového mikroskopu FlexSEM 1000 od firmy Hitachi. Následuje přibližný popis postupu k nalezení optimálních hodnot urychlovacího napětí a pracovní vzdálenosti. Rozdílná intenzita měřeného EDS signálu je znázorněna na dvou EDS spektrech pořízených při 15 a 20 kV. Urychlovací napětí bylo zvoleno: a) 15 kV pro EDS měření, b) 20 kV pro snímkování částic. Veličiny použité v tabulkách prvkových složení jsou dále vysvětleny na ukázkovém EDS spektru a v tabulce s příslušným prvkovým složením.

Druhý oddíl praktické části se již přímo věnuje rozborům (analýze) částic zachycených na SEM snímcích. Tyto rozборы jsou založeny na morfologii (tvaru) částic, jejich velikosti a prvkovém složení. Z prvního snímku, který je v tomto oddílu uveden, je rozebráno a interpretováno 9 individuálních částic. Tento snímek poukazuje na různorodost částic, jež byly při měřeních pozorovány. Na dalších stránkách jsou uvedeny detailnější snímky částic, jejich prvková složení a neposledně také diskuse o výsledcích měření. Jedním z těchto snímků je také snímek vláken čistého filtru, jež jsou díky nápadnému válcovitému tvaru a obsahu Ba v jejich prvkovém složení identifikovatelné. U některých snímků je poukázáno na známky tzv. obrazových artefaktů – nežádoucích efektů snižujících kvalitu snímku. Interpretací charakteristik pozorovaných částic je s určitou jistotou určen jejich potenciální původ. Původ některých částic se, díky jejich specifickému tvaru, s vysokou jistotou podařilo blíže určit (*brochosomy* nebo *spory hub*). U částic, jejichž charakteristiky jednoznačně ne-

vypovídají o jejich původu, je původ odhadnut alespoň orientačně na základě poznatků z referovaných článků a publikací.

Ačkoliv proces interpretace charakteristik částic analyzovaných v této DP nebyl vždy úlohou s jedním jednoznačným řešením, informace získané z EDS měření a SEM snímků pospolu často poskytly rysy a charakteristiky, jež bylo možné použít ke zpřesnění interpretace výsledků. Tyto vlastnosti (morfologie, ...) pospolu byly často dostatečně přesvědčivé pro vyloučení interpretací založených na úvaze jedné z těchto vlastností při současném přehlížení vlastností zbylých. Postup určování potenciálního zdroje částic by bylo vhodné dále rozvíjet, zejména pak z hlediska vyhledávání zdrojů pro porovnání SEM snímků, prvkových složení nebo hmotnostních koncentrací.

Seznam použité literatury

[1] ŠKÁCHOVÁ, H., VLASÁKOVÁ, L. *Znečištění ovzduší na území české republiky v roce 2018*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2019. ISBN 978-80-87577-95-0.

[2] ANDREOVSKÝ, Jan, HENELOVÁ, Vladimíra, ed. *Příručka ochrany kvality ovzduší*. Praha: Sdružení společností IREAS centrum, 2013. ISBN 978-80-86832-77-7.

[3] BRANIŠ, Martin a Iva HŮNOVÁ, ed. *Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší*. V Praze: Karolinum, 2009. ISBN 978-80-246-1598-1.

[4] VALLERO, Daniel. *Fundamentals of Air Pollution (5th ed.)*. Amsterdam, Academic Press, 2014. ISBN 978-0-12-401733-7.

[5] SAMARA, C., KOUIMTZIS, T. *Airborne Particulate Matter*. Springer Berlin, 2013. ISBN 978-3-662-14881-5.

[6] LAZARIDIS M., LATOS M., ALEKSANDROPOULOU V., HOV Ø. PAPANANNIS A., TØRSETH K. *Contribution of forest fire emissions to atmospheric pollution in Greece*. Air Qual Atmos Health, 2008. DOI 10.1007/s11869-008-0020-0 Dostupné online z: <https://core.ac.uk/download/pdf/81099485.pdf>

[7] WHO. *Health effects of particulate matter – policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia*. 2013. ISBN 978 92 890 0001 7. Dostupné online: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf

[8] SZÚ. *Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva České republiky ve vztahu k životnímu prostředí. Subsystem č. I. Zdravotní důsledky a rizika znečištění ovzduší*. 2018. ISBN 978-80-7071-385-3.

[9] WANG H., PENG X., CAO F., WANG Y., SHI H., LIN S., et al. *Cardiotoxicity and mechanism of particulate matter 2.5 (PM2.5) exposure in offspring rats during pregnancy*. Med. Sci. Monit. 23, 3890–3896. 10.12659/MSM.903006. 2017.

[10] GENC S., ZADEOGLULARI Z., FUSS H. S., GENC K., *The Adverse Effects of Air Pollution on the Nervous System*, Journal of Toxicology, vol. 2012, Article ID 782462, 2012. DOI 10.1155/2012/782462.

- [11] WANG J., OGAWA S. *Effects of Meteorological Conditions on PM2.5 Concentrations in Nagasaki, Japan*. International journal of environmental research and public health vol. 12,8 9089-101. 3 Aug. 2015, DOI 10.3390/ijerph120809089.
- [12] Zákon č.201/2012 Sb., *Zákon o ochraně ovzduší*. In: Sbírnka zákonů 13. 6., částka 69. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201>
- [13] IRZ, *Instrumentace měření emisí*. [online]. 2008. [cit. 23.11.2020]. Dostupné z: https://irz.cz/irz/dokumenty/irz/metody_mereni/instrumentace_mereni_emisi.pdf
- [14] LOSKOT, J. *Fundamentals of Air Pollutants Dispersion Modeling*. New Horizons in Techno-Science. 2019. ISBN: 978-605-258-763-8.
- [15] ŠLÉGR, Jan. *Částice a pole*. Hradec Králové: Gaudeamus, 2017. ISBN 978-80-7435-670-4.
- [16] DE GRAEF, Marc. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, 2003. Cambridge University Press, ISBN 0-521-62995-0.
- [17] GOLDSTEIN, J., et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2017. Springer, ISBN 978-1-4939-6676-9.
- [18] HITACHI, *Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU9000*. [online]. 2016. [cit. 14.03.2021]. Dostupné z: https://www.hitachi-hightech.com/eu/product_detail/?pn=em-su9000&version=#productSub-1
- [19] UL-HAMID, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, 2018. Springer, ISBN 978-3-319-98482-7.
- [20] A.P. TECH. *LaB6 CATHODES*. [online]. 2014. [cit. 22.03.2021]. Dostupné z: <http://a-p-tech.com/lab6-cathodes.html>
- [21] MICRO TO NANO. *YPS Schottky Thermal Field Emission Sources*. [online]. 2017. [cit. 22.03.2021]. Dostupné z: <https://www.microtonano.com/YPS-TFE-emitters-schottky-thermal-field-emission-sources.php>
- [22] ECKERTOVÁ, L. FRANK, L. et al. *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. Praha: Academia, 1996. ISBN 80-200-0329-0.
- [23] SALMAN ALI, A. *Application of Nanomaterials in Environmental Improvement*. Nanotechnology and the Environment, IntechOpen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.91438

[24] KRUIT, P. SWANSON, L. W. BARTH, J. E. BRONGEEST, M. S. *Probe current, probe size, and the practical brightness for probe forming systems*. American Vacuum Society. 2008. DOI: 10.1116/1.2907780.

[25] THERMOFISHER, *Principles of Scanning Electron Microscopy*. [online]. 2020. [cit. 23.03.2021] Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>

[26] JEOL Ltd. *Scanning Electron Microscope A to Z*. [online]. 2020. [cit. 24.03.2021]. Dostupné z: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf

[27] PELLA, T. inc. *Electron Microscope Aperture Overview*. [online]. 2014. [cit. 28.03.2021]. Dostupné z: https://www.tedpella.com/apertures-and-filaments_html/apertures-overview.htm

[28] BAUEROVÁ P., KEDER J. *Hodnocení testovacího měření různých typů malých senzorů kvality ovzduší na observatoři Tušimice*. ČHMÚ. 2019. [online] Dostupné z: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/tiskove_zpravy/2019/Testovani_malych_senzoru_OBT_zprava_MZP_FINAL.pdf

[29] Ki Hyun, K., ZENTARO A., TOSHIKI S., DAISUKE S. *Charging Effects on SEM/SIM Contrast of Metal/Insulator System in Various Metallic Coating Conditions*. Materials Transactions. The Japan Institute of Metals and Materials. 2010. DOI 10.2320/matertrans.M2010034.

[30] DAS MURTEY M., RAMASAMY P. *Sample Preparations for Scanning Electron Microscopy – Life Sciences*. Electron Microscopy in Physical and Life Sciences. 2016. DOI:10.5772/61720

[31] ELECTRON MICROSCOPY SCIENCES. *Sputter Coater Principles*. [online]. 2010. [cit. 02.07.2021]. Dostupné z https://www.emsdiasum.com/microscopy/technical/datasheet/sputter_coating.aspx

[32] HITACHI. *Scanning electron microscope FlexSEM 1000, Instruction manual, 1st ed.* 2016.

[33] VÁVRA V. *Atlas minerálů*. [online]. [cit. 11. 07. 2021]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js13/mineraly/web/mineraly_system.html

[34] BARTHELMY D. *Mineralogy Database*. [online]. [cit. 11. 07. 2021]. Dostupné z: <http://webmineral.com>

[35] EARLE S. *Physical Geology*. [online]. 2016. [cit. 11. 07. 2021]. Dostupné z: <https://opentextbc.ca/geology/chapter/1-4-minerals-and-rocks/>

[36] BORA J., DEKA P., BHUYAN P. et al. *Morphology and mineralogy of ambient particulate matter over mid-Brahmaputra Valley: application of SEM–EDX, XRD, and FTIR techniques*. SN Applied Sciences, 2021. DOI: 10.1007/s42452-020-04117-8

[37] AN, Y., XU, J., FENG, L., ZHANG, X., LIU, Y., KANG, S., JIANG, B., & LIAO, Y. *Molecular characterization of organic aerosol in the Himalayas: insight from ultra-high-resolution mass spectrometry*. Atmospheric Chemistry and Physics. 2019. DOI:10.5194/acp-19-1115-2019

[38] BENSCH K., GROENEWALD J.Z., BRAUN U., DIJKSTERHUIS J., JESÚS YÁÑEZ-MORALES DE M., CROUS P.W. *Common but different: The expanding realm of Cladosporium*. Studies in Mycology (Volume 82), 2015. DOI: 10.1016/j.simyco.2015.10.001

[39] ADILI N., MELIZI M., BELABBAS H. *Species determination using the red blood cells morphometry in domestic animals*. Veterinary World, 2016. DOI: 10.14202/vetworld.2016.960-963

[40] ZHANG X., WU G., YAO T., ZHANG C., YUE Y. *Characterization of individual fly ash particles in surface snow at Urumqi Glacier No. 1, Eastern Tianshan*. Chinese Science Bulletin, 2011. DOI: 10.1007/s11434-011-4684-8

[41] THIPSE S. S., SCHOENITZ M., DREIZIN E. L. *Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste*. Fuel Processing Technology, 2002. DOI: 10.1016/s0378-3820(02)00007-3

[42] JEPPSON, M., ALTES A., MORENO G., NILSSON R. H., LOARCE Y., DE BUSTOS A., LARSSON E. *Unexpected high species diversity among European stalked puffballs – a contribution to the phylogeny and taxonomy of the genus Tulostoma (Agaricales)*. MycoKeys, 2017. DOI:10.3897/mycokeys.21.12176

[43] RAKITOV R., GORB S. N. *Brochosomal coats turn leafhopper (Insecta, Hemiptera, Cicadellidae) integument to superhydrophobic state*. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, 2013. DOI:10.1098/rspb.2012.2391

Příloha A – prvková složení částic z obrázku č. 10

Tabulka 12 - prvková složení popisovaných částic z obrázku č. 10

částice 1			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	56,47	0,38	73,41
Al	12,86	0,16	9,91
Si	16,95	0,19	12,55
Ti	3,16	0,13	1,37
Au	6,62	0,33	0,70
Fe	2,15	0,18	0,80
K	0,66	0,07	0,35
Mg	0,46	0,07	0,39
Na	0,41	0,09	0,37
Ca	0,26	0,06	0,13
Total	100,00		100,00
částice 2			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	42,05	0,47	63,17
Al	8,13	0,17	7,24
Si	25,61	0,30	21,91
K	2,34	0,12	1,44
Fe	5,77	0,30	2,48
Au	13,54	0,51	1,65
Mg	0,88	0,10	0,87
Ca	1,19	0,12	0,71
Na	0,50	0,11	0,52
celkem	100,00		100,00
částice 3			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	35,60	0,95	48,38
Al	10,89	0,32	8,78
Si	21,52	0,57	16,66
Fe	8,55	0,40	3,33
K	2,53	0,14	1,40
Mg	1,20	0,11	1,07
Ca	0,75	0,12	0,41
Au	8,11	0,57	0,90

Na	0,63	0,11	0,59
C	10,21	2,06	18,48
celkem	100,00		100,00
částice 4			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	35,81	0,47	53,28
Na	6,56	0,18	6,80
Al	10,25	0,20	9,04
Si	33,58	0,37	28,46
Au	11,88	0,55	1,44
Ca	0,69	0,11	0,41
Fe	0,88	0,23	0,38
K	0,34	0,10	0,21
celkem	100,00		100,00
částice 5			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	47,61	0,39	66,29
Si	39,07	0,33	30,99
Au	10,90	0,42	1,23
Al	1,07	0,08	0,88
Fe	0,97	0,18	0,39
K	0,38	0,08	0,21
celkem	100,00		100,00
částice 6			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	51,01	0,41	69,65
Si	33,59	0,31	26,13
Au	11,04	0,45	1,22
Al	1,64	0,09	1,32
K	0,52	0,08	0,29
Ca	0,79	0,09	0,43
Na	0,47	0,10	0,45
Fe	0,67	0,17	0,26
Mg	0,26	0,07	0,23
celkem	100,00		100,00
částice 7			
prvek	w_z %	σ_{w_z} %	x_z %
O	39,09	0,46	57,93

Si	46,84	0,44	39,55
Au	12,86	0,53	1,55
Al	0,86	0,09	0,76
K	0,35	0,10	0,21
celkem	100,00		100,00
částice 8			
prvek	w_Z %	σ_{w_Z} %	x_Z %
C	56,44	1,47	72,82
O	25,22	1,09	24,43
Au	15,14	1,04	1,19
K	1,32	0,20	0,52
Na	1,07	0,19	0,72
Ca	0,82	0,20	0,32
celkem	100,00		100,00
částice 9			
prvek	w_Z %	σ_{w_Z} %	x_Z %
C	55,48	0,94	67,48
O	33,51	0,81	30,60
Ca	0,92	0,11	0,33
Au	8,45	0,52	0,63
Na	1,31	0,13	0,83
K	0,33	0,09	0,12
celkem	100,00		100,00

w_Z – hmotnostní procento

σ_{w_Z} – směrodatná odchylka hmotnostního procenta

x_Z – atomové procento

Pro podrobnější popisky veličin v tabulce viz oddíl 3.1.