

ANALÝZA ELEMENTÁRNÍHO A ORGANICKÉHO UHLÍKU V AEROSOLECH

PETR VODIČKA a JAROSLAV SCHWARZ

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová
2/135, 165 02 Praha 6
vodicka@icpf.cas.cz, schwarz@icpf.cas.cz

Došlo 13.6.16, přijato 2.9.16.

Klíčová slova: uhlíkaté aerosoly, elementární a organický uhlík, černý uhlík, termo-optická analýza, ovzduší

Obsah

1. Úvod
2. Metoda a princip termo-optické analýzy EC/OC
 - 2.1. Odběr vzorku
 - 2.2. Analýza EC a OC
 - 2.3. Teplotní protokoly
 - 2.4. Optický EC a OC
 - 2.5. Analýza uhlíčitanů
 - 2.6. Přesnost měření analyzátoru EC/OC
3. Příklady analýz a interpretace dat
 - 3.1. EC a OC
 - 3.2. Poměry EC/TC resp. OC/EC
 - 3.3. Teplotní frakce OC a EC
4. Závěr

1. Úvod

Aerosolové částice tvoří méně než 0,0001 % hmoty atmosféry¹ a přesto mají zásadní efekt na procesy, které se v ní odehrávají. Mají vliv jak na znečištění ovzduší a klimatické změny^{2,3}, tak na sníženou viditelnost⁴ nebo zdraví⁵. Jejich hlavní část tvoří tzv. uhlíkaté aerosoly, které, v závislosti na lokalitě, tvoří cca 20–70 % celkové hmoty aerosolů⁶. Uhlík je v aerosolech obsažen buď v elementární formě, nebo jako organický materiál, přičemž organický podíl reprezentuje velmi různorodou skupinu látek, k jejichž analýze je možno přistupovat různými způsoby. Buď je možno analyzovat jednotlivé chemické sloučeniny, což je užitečné zejména v případech, kdy chceme identifikovat markery specifických zdrojů^{7,8}, avšak tento způsob je zároveň náročný jak laboratorně, tak časově, a proto je jejich analýza zjednodušována na skupiny látek.

Mezi základní termodesorpční analýzy, jejichž výstup poskytuje znalosti o zastoupení uhlíku v aerosolech, patří termo-optická metoda analýzy elementárního (EC) a organického uhlíku (OC)⁹. Součet EC+OC identifikujeme jako

celkový uhlík (TC). Metoda termo-optické analýzy uhlíku v aerosolech je známa od 80. let minulého století¹⁰ a od té doby je neustále vyvíjena a optimalizována. V současnosti jsou ve vědeckých studiích nejčastěji prezentovány výsledky buď z přístroje od institutu DRI¹¹ (<http://www.dri.edu>) nebo analyzátorů od společnosti Sunset Laboratory Inc. (<http://www.sunlab.com>), která vyrábí dva typy přístrojů – laboratorní pro off-line analýzu¹² a poloautomatické (tzv. field analyzer) pro semi-online analýzu^{13,14}. Princip termo-optické analýzy je na všech výše citovaných přístrojích podobný, přičemž poslední dva uvedené přístroje se liší hlavně způsobem detekce analyzovaného uhlíku. Zatímco laboratorní přístroj používá plameno-ionizační detektor (FID), tak poloautomatický analyzátor používá nedisperzní infračervený detektor (NDIR). Tento příspěvek prezentuje princip analýzy EC a OC na poloautomatickém přístroji od firmy Sunset Laboratory a na příkladech z měření ukazuje možnosti této metody.

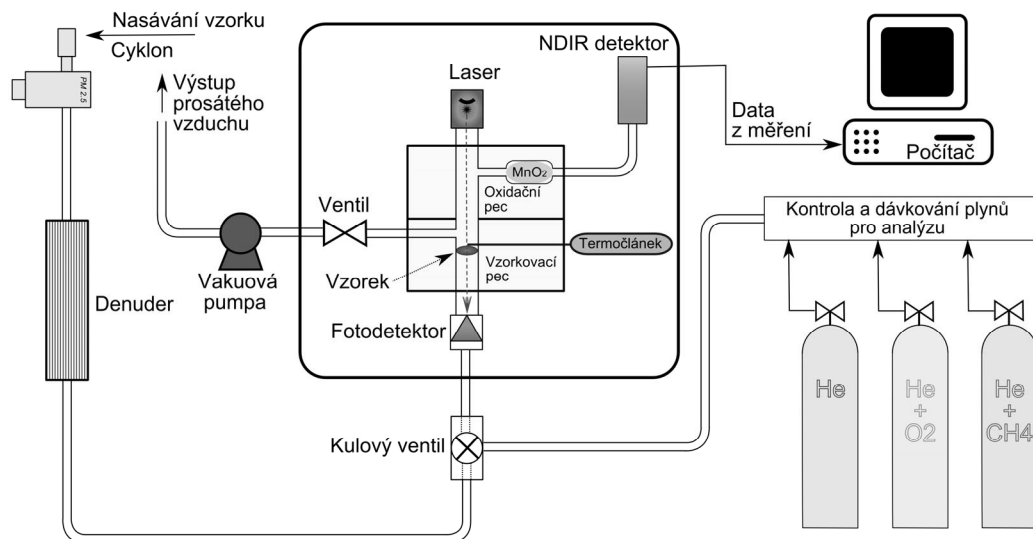
2. Metoda a princip termo-optické analýzy EC/OC

2.1. Odběr vzorku

Vzorkování uhlíkatých aerosolů pro EC/OC analýzy probíhá na křemenné filtry, a to z důvodu vysoké teploty během analýzy. Pokud použijeme pro vzorkování jiný filtr (např. ze skelných vláken nebo hliníkovou fólii)¹⁵ je třeba tomu přizpůsobit teplotní protokol. Samotný odběr může být zatížen vznikem různých artefaktů. Buď může docházet k odpaření semivolatilních látek z odebraného aerosolu (to je označováno jako negativní artefakt)¹⁶ nebo naopak dochází k adsorpci těkavých organických látek z ovzduší na filtr nebo odebraný aerosol (pozitivní artefakt)¹⁷. Při odběru je snahou minimalizovat vznik a vliv obou těchto artefaktů.

Poloautomatický přístroj na analýzu EC/OC aerosolů (schéma na obr. 1) zajistí jak odběr vzorku na filtr, tak jeho následnou analýzu. Díky okamžité analýze vzorku je minimalizován vznik negativních artefaktů, což je jeho hlavní výhodou oproti laboratornímu typu analyzátoru, kde může kvůli časovým prodlevám mezi odběrem a analýzou, a dále při následné manipulaci se vzorkem docházet k odpaření nejtěkavějších složek OC (cit.¹⁸).

Při vzorkování poloautomatickým analyzátozem je vzduch nasáván (průtok 8 l min⁻¹) skrz vstupní cyklon, který je zvolen v závislosti na tom jakou velikostní frakci aerosolů chceme analyzovat. K dispozici jsou cyklony pro velikostní frakce aerosolu PM₁, PM_{2,5} a PM₁₀ (zkratka PM je používána z angl. „Particulate Matter“ a číslo v indexu označuje maximální velikost aerosolových částic v μm).



Obr. 1. Schéma přístroje pro semi-online analýzu organického a elementárního uhlíku v aerosolech

Aby byl minimalizován vliv pozitivních artefaktů, prochází vzorek přes difuzní denuder (paralelně uspořádané pásy s aktivním uhlím), na kterém jsou odstraněny páry těkavých organických látek^{19,20}. Negativní artefakt je minimalizován použitím dvou, v sérii umístěných, křemenných filtrů zvyšujících adsorbční kapacitu pro zachycení nejtěkavějších složek OC v průběhu odběru vzorku. Tyto filtry se nachází v přední, tzv. vzorkovací peci (obr. 1).

Vzorek pro laboratorní typ analyzátoru (off-line analýza) je nutno získat pomocí jiného přístroje, což může být vhodné v případech, když chceme z jednoho filtru provádět více analýz na různých přístrojích. Při vzorkování pro laboratorní analýzu je časté, že místo denuderu je používáno vzorkování na dva za sebou následující křemenné filtry. Plynná složka uhlikatých aerosolů je tím vzorkována na oba filtry, zatímco aerosol pouze na přední filtr. Odečtením OC měřeném na zadním filtru od OC na předním filtru získáme výsledky korigované na pozitivní artefakty, a jak uvádí literatura¹⁹, tak pro 24 h vzorky ze všech ročních období jsou výsledky v rozumném souladu se vzorkováním s použitím denuderu.

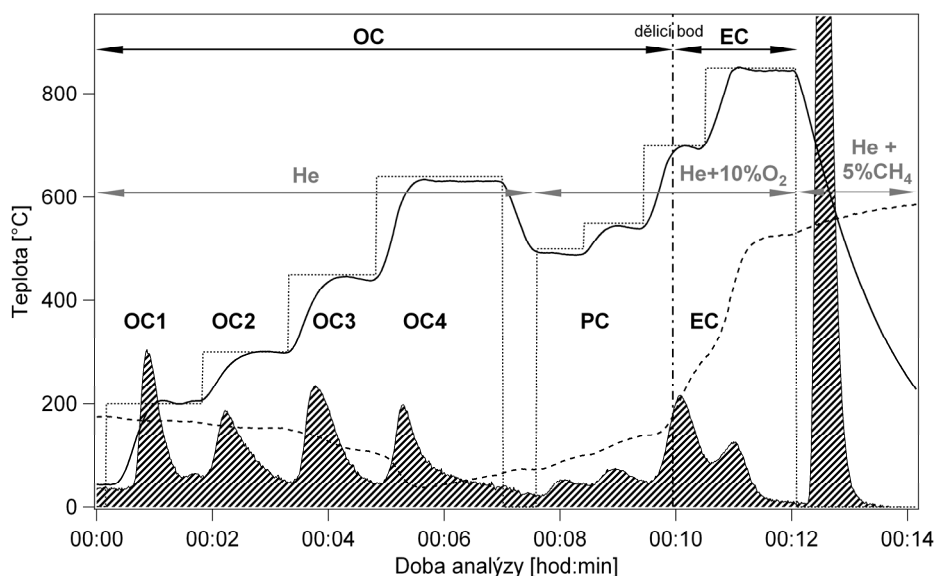
2.2. Analýza EC a OC

Předpokladem pro analýzu EC a OC je skutečnost, že organický uhlík (OC) je ze vzorku uvolňován zahříváním bez přítomnosti kyslíku, zatímco pro uvolnění elementárního uhlíku (EC) je kyslík potřeba.

Na začátku analýzy je vzorek hermeticky uzavřen a přístroj je proplachován heliem, v jehož inertní atmosféře je prováděna první část analýzy. Během té jsou postupným

zahříváním (k teplotám až 900 °C v závislosti na použitém teplotním protokolu) ze vzorku uvolňovány organické sloučeniny a pyrolytické produkty, které jsou vedeny do druhé, tzv. oxidační pece, ve které jsou při teplotě ca 870 °C uvolněné uhlikaté sloučeniny katalyticky oxidovány pomocí MnO_2 na CO_2 , jehož množství je následně kvantifikováno NDIR detektorem. U laboratorního typu analyzátoru je vznikající CO_2 za přítomnosti vodíku ještě zredukováno na niklovém katalyzátoru na methan, jehož množství je měřeno FID detektorem.

V druhé části analýzy, při které je analyzován EC, je heliová atmosféra nahrazena směsí helia s kyslíkem (používá se směs He + 10 % O_2 , která je v přístroji naředěna na poměr He + 2 % O_2). Postupným zvyšováním teploty (opět až přes 900 °C) a oxidací vzorku jsou vypáleny a detegovány všechny zbývající stopy uhlíku. Přestože by se ideálně měl veškerý OC uvolnit během první (heliové) fáze a EC během následující oxidační fáze, tak ve většině případů tomu tak není. Zahříváním teplotně nestabilních organických sloučenin totiž dochází (během první části analýzy) u části z nich k pyrolýze a ke tvorbě tzv. pyrolytického uhlíku (PC)^{16,21}. Pro zjištění množství vznikajícího PC, a tím jeho odlišení od EC, je potřeba určit dělicí bod (v anglické literatuře je používán termín „split point“) mezi OC a EC. K tomu se používá korekce na základě měření optických vlastností vzorku pomocí červeného laseru (660 nm). Jak během vzorkování, tak před začátkem a během analýzy, je neustále zaznamenávána transmitance (u laboratorních přístrojů i reflektance) při průchodu světla přes analyzovaný filtr. Část OC, která je zahříváním převedena na PC, způsobuje ztmavnutí filtru a tím snížení inten-



Obr. 2. Příklad analýzy elementárního a organického uhlíku protokolem Eussar2_short; ··· teplotní program, — reálná teplota, - - - laser signál (transmitance), ▨ analýza

zity signálu na fotometru (viz obr. 2). Působením kyslíku v druhé části analýzy se vzniklý PC začne oxidovat a uvolňovat, což se projeví opětovným zvýšením transmitance. Bod, při kterém dosáhne transmitance stejné hodnoty jako na počátku analýzy, je uváděn jako dělicí bod mezi OC a EC. Uhlík analyzovaný před dělicím bodem je považován za organický a uhlík uvolněný za touto hranicí je považován za elementární. Celkově je tato korekce, díky níž je stanoven dělicí bod mezi OC a EC, založena na několika předpokladech. Za prvé, že EC resp. PC je jedinou složkou na filtru, která ovlivňuje absorpční a reflektanci procházejícího světla, a dále, že EC a vzniklý PC zeslabují stejně procházející laserový paprsek nebo, že vzniklý PC se z filtru uvolňuje jako první²². Hranice mezi OC a EC může být pro každý vzorek jiná (rozdílné vzorky mohou různě pyrolizovat) a vyhodnocovací software ji určí automaticky s možností ji změnit manuálně v případě pochybností o jejím správném určení. V určitých případech, kdy vzorek např. obsahuje oxidy kovů, může k částečné oxidaci PC resp. EC (a tím zvyšování transmitance) docházet již v posledním kroku heliové fáze, což bylo pozorováno např. u starších, vícekrát exponovaných filtrů²³. Také je nutno uvést, že intenzita absorpce laserového signálu závisí i na teplotě filtru²⁴, na což provádí přístroj automatické korekce.

Třetím a závěrečným krokem je analýza známého množství methanu (používá se směs He + 5 % CH₄), který slouží jako vnitřní standard pro každou analýzu. Všechny tři fáze měření jsou znázorněny na příkladu analýzy na obr. 2.

Po analýze jsou získaná hrubá data zvláště vyhodnocována softwarem (RTCalc od Sunset Lab.) pro získání finál-

ních koncentrací. Zde je možno data dodatečně korigovat, případně zvolit manuální dělicí bod mezi OC a EC (v případě, kdy např. špatně fungoval laser), ale je třeba být opatrný na možné chyby těchto korekcí²⁵.

Pro ověření celkové správnosti měření je vhodné v pravidelných intervalech provádět kalibrační měření pomocí definovaného roztoku sacharózy. Pro standardní kontrolu měření se většinou používá 10 µl roztoku sacharózy o koncentraci 10 g l⁻¹. Tento roztok (o různých objemech) je používán i pro případné zjištění kalibrační křivky přístroje resp. kalibrační konstanty, kterou je třeba ověřit při výměně analyzačních plynů.

2.3. Teplotní protokoly

Při analýzách jednoho vzorku různými protokoly by poloha dělicího bodu mezi EC a OC měla být ideálně stejná. Ve skutečnosti však byly zjištěny rozdílné dělicí body při optické korekci pyrolýzy pomocí transmitance a reflektance¹¹, a dále při použití rozdílných teplotních protokolů²⁶. Obě tyto skutečnosti vedou k tomu, že použití rozdílných metod může významně ovlivnit množství naměřeného EC a OC a výběr teplotního protokolu může mít zásadní vliv na jejich správné určení. Zatímco obsah celkového uhlíku (TC = OC + EC) je při analýzách jednoho vzorku různými teplotními protokoly stejný, tak zjištěné koncentrace OC a EC se mohou výrazně lišit^{27–30}. Z tohoto důvodu je věnována velká pozornost stanovení ideálního standardizovaného teplotního programu, ve kterém budou omezeny vlivy způsobující nepřesnosti při termo-optické analýze EC/OC.

Tabulka I
Příklady teplotních protokolů používaných během analýzy EC/OC

Plyn	Frakce uhlíku	Teplotní program					
		NIOSH (EPA STN) ^a [°C, s]	IMPROVE_A ^b [°C, s]	ACE-Asia ^c [°C, s]	EUSAAR2 ^d [°C, s]	EUSAAR2 short ^e [°C, s]	FAST ^f [°C, s]
He	OC1	310, 60	140, 150–580	340, 60	200, 120	200, 90	---
He	OC2	475, 60	280, 150–580	500, 60	300, 150	300, 90	---
He	OC3	615, 60	480, 150–580	615, 60	450, 180	450, 90	---
He	OC4	900, 90	580, 150–580	870, 90	650, 180	650, 135	---
He/Ox.	PC, EC ^g	600, 45	580, 150–580	550, 45	500, 120	500, 60	210, 850
He/Ox.	PC, EC ^g	675, 45	740, 150–580	625, 45	550, 120	550, 60	---
He/Ox.	PC, EC ^g	750, 45	840, 150–580	700, 45	700, 70	700, 60	---
He/Ox.	EC	825, 45	---	775, 45	850, 80	850, 100	---
He/Ox.	EC	920, 120	---	850, 45	---	---	---
He/Ox.	EC	---	---	900, 120	---	---	---

^a NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health); Peterson and Richards, 2002 (cit.³¹), ^b IMPROVE (Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments); Chow et al., 2007 (cit.³²), (IMPROVE_A); Chow et al., 1993 (cit.¹¹) (IMPROVE); čas je proměnlivý podle toho když baseline během kroku dosáhne 0, čímž je zaručena separace peaků; ^c ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiment-Asia); Schauer et al., 2003 (cit.³⁴); ^d EUSAAR (EUropean Supersites for Atmospheric Aerosol Research); Cavalli et al., 2010 (cit.³⁵); ^e Vodička et al., 2013 (cit.³⁶); ^f FAST (angl. „rychlý“); Arhami et al., 2006 (cit.²⁰); ^g Dělicí bod mezi PC a EC není pevný a je pro každé měření stanoven zvlášť na základě měření transmittance laseru skrz analyzovaný filtr

Tab. I ukazuje příklady několika teplotních protokolů z posledních let. Použití protokolů NIOSH a IMPROVE je ve vědecké komunitě asi nejčastější, protože byly již v 90. letech užívány pro měření atmosférických aerosolů v rámci americké monitorovací sítě. Protokol NIOSH (EPA STN)³¹ má vyšší teplotu v první fázi měření (až 900 °C), pro korekci pyrolýzy používá transmittanci a byl původně navržen pro analýzu dieslových emisí a používán na městských stanicích. Protokol IMPROVE¹¹ má v první (heliové) fázi nižší teploty než NIOSH, pro korekci používá reflektanci a byl používán pro měření vzorků z pozadových stanic. Vzhledem k rozdílným teplotám v protokolech NIOSH a IMPROVE dochází v heliové fázi k různé úrovni pyrolýzy vzorků, čehož důsledkem je, že při analýzách totožného vzorku těmito protokoly dává NIOSH menší koncentrace EC než IMPROVE. Studie, které ukázaly rozdíly při paralelním měření různými protokoly^{26,27}, vedly k tomu, že program IMPROVE byl v roce 2005 nahrazen částečně upraveným protokolem IMPROVE_A (cit.³²), který je od roku 2009 používán i na městských stanicích, takže v rámci celé americké monitorovací sítě lze získat konzistentní a porovnatelné výsledky analýz EC/OC. V rámci ostatních kontinentů dochází k návrhu vlastních protokolů, které určitým způsobem reflektují jak zkušenosti z předchozích studií³³, tak případné vlastnosti aerosolů charakteristické pro daný světadíl. Jako příklad

uvedme např. variantu protokolu NIOSH, který byl pod názvem ACE-Asia³⁴ používán při měření v Asii nebo protokol EUSAAR2³⁵, který byl na základě měřicích studií navržen a schválen (dne 27. 3. 2015 na jednání CEN (European Committee for Standardization) WG35) jako standardní protokol pro měření EC/OC na evropských pozadových stanicích.

Teplotní protokoly je dobré přizpůsobit i délce odběru aerosolu. Během on-line měření v krátkých periodách (např. 2 h) je dobré maximálně prodloužit čas odběru vzorku, abychom získali obsah vzorku, který je nad detekčním limitem přístroje, a zároveň minimalizovali dobu bez odběru. Z těchto důvodů je vhodné používat zkrácené verze protokolů – viz např. zkrácená verze protokolu EUSAAR2³⁶ (tab. I). Obecně je v analyzátoru EC/OC možno nastavit a experimentovat s libovolným teplotním programem. Jako příklady experimentálního programu uvádíme např. protokol FAST²⁰, který může sloužit pro velmi rychlé (ca 4 min) analýzy dělané během krátkých vzorkovacích period (např. cykly 1 h). Protokol FAST vynechává první (heliovou) fázi a provede pouze rychlou analýzu v módu He/Ox. při maximální teplotě. Tímto postupem však získáme pouze koncentraci TC, přičemž hodnoty EC a OC je možno dovést na základě optických měření laserem, která běží paralelně s teplotní metodou analýzy.

2.4. Optický EC a OC

Vedle EC a OC určených pomocí výše uvedené termo-optické analýzy umožňuje analyzátor určit také tzv. optický elementární uhlík (OptEC). K tomu se využívá měření transmitance laseru skrz vzorek před a po analýze a rozdíl v jejich intenzitách je pomocí tzv. atenuačního koeficientu přepočítán přímo na koncentraci EC na filtru³⁷. Atenuační koeficient je vztažen na množství EC a plochu filtru. Čím je vzorek tmavší, tím atenuační koeficient klesá, nicméně tato závislost není lineární a jeho hodnota u EC/OC analyzátoru není fixní. Pro každou analýzu je stanoven zvlášť, a to přepočtem přes polynom, který reflektuje zjištěnou absorpci v závislosti na termálním EC³⁷. Tento polynom je standardně stanoven výrobcem EC/OC analyzátoru na základě jeho měření atmosférických aerosolů protokolem NIOSH, nicméně pro různá prostředí a teplotní protokoly se může jejich hodnota lišit, a proto existuje možnost hodnoty polynomu ve vyhodnocovacím softwaru změnit na základě vlastních měření. Poloautomatický analyzátor navíc laser využívá i k neustálému měření ztmavnutí filtru během vzorkování a po přepočtech je tato hodnota zaznamenávána jako koncentrace OptEC v minutových intervalech. Na základě našich pozorování je však nutno uvést, že minutové rozlišení OptEC příliš osciluje a k získání relevantních hodnot je třeba brát v potaz alespoň 5 min průměry. Vedle OptEC je možno pro danou analýzu, za využití termálně získaných hodnot TC, dopočítat i tzv. optický organický uhlík (OptOC) a to podle rovnice $\text{OptOC} = \text{TC} - \text{OptEC}$.

Měření OptEC se v principu velmi podobá měření tzv. černého uhlíku (BC) pomocí aethalometru³⁸, nicméně díky výše uvedenému přepočtu se jedná o rozdílnou veličinu. Jak však uvádí literatura³⁹, lze získat koncentrace BC (tedy nejen OptEC) i z optických měření poloautomatického analyzátoru EC/OC.

2.5. Analýza uhličitánů

Vzorky aerosolu, které jsou odebrány např. v blízkosti lomů nebo staveb, mohou obsahovat uhličitany. Vzhledem ke svému původu jsou uhličitany obsaženy převážně v hrubé frakci aerosolu. Přístroj je (v závislosti na teplotním protokolu) většinou analyzuje v první (heliové) fázi analýzy a spolu s širokým spektrem organických látek je zařadí pod organický uhlík⁴⁰. V závislosti na druhu a krystalové struktuře se uhličitany uvolňují při různých teplotách, např. při použití protokolu EUSAAR2 typicky v teplotních frakcích OC3 (450 °C) a OC4 (650 °C)³⁵. Při použití programu IMPROVE, který používá nižší teploty, se však uhličitany mohou uvolnit i během He/Ox. fáze a potenciálně být detegovány jako EC.

Ať tak či onak, pokud chceme uhličitany odlišit a definovat jejich koncentraci, je nutno tomu přizpůsobit analýzu. Jedním z možných postupů je odstranění uhličitánů parami HCl (např. umístěním vzorku do exsikátoru s HCl). Pokud se změří dva vyřiznuté filtry, jeden před a druhý po odstranění uhličitánů, tak rozdílem těchto dvou

analýz získáme jejich množství. Nicméně použití HCl může způsobovat také ztráty těkavých organických kyselin¹¹ a mít silný vliv na pyrolýzu vzorků atmosférických aerosolů⁴¹. Jako alternativní možnosti analýzy uhličitánů jsou uváděny např. teplotní vyčištění filtru odstraněním EC a OC ze vzorku (např. při teplotách 460 °C po dobu 1 h v kyslíkové atmosféře) a následná analýza TC⁴¹, nebo přímé stanovení množství CO₂, které se uvolňuje při acidifikaci vzorku. Analýzu uhličitánů je také možné provést manuální integrací na základě znalosti charakteristického píku, který uhličitany tvoří v termogramu, avšak tento způsob je zatížen značnou mírou nejistoty⁴⁰.

Každopádně, z výše uvedeného plyne, že analýza uhličitánů je časově náročnější a není použitelná při automatickém kontinuálním měření EC a OC na monitorovacích sítích.

2.6. Přesnost měření analyzátoru EC/OC

S průběžným vývojem analyzátorů EC/OC se postupně zlepšuje i jejich přesnost, která je v literatuře¹⁴ uváděna zhruba následující. Pro 2 hodinový odběrový cyklus (105 min vzorkování při průtoku 8 l min⁻¹) jsou limity detekce pro TC, OC a EC v rozmezí 0,2–0,3 μg C/m³ a pro OptEC 0,01–0,02 μg C/m³. Pro přístroj byla též stanovena výběrová směrodatná odchylka měření¹⁴, která se pro TC a OC pohybuje kolem 5 %, pro OptEC ca 10 %. Největší odchylka, kolem 24 %, byla stanovena pro EC, což bylo způsobeno zejména špatnou shodou mezi přístroji při nízkých koncentracích EC, které byly na hranici meze detekce¹⁴. Pro vzorky s vyššími koncentracemi EC byl pozorován i menší rozptyl při porovnání mezi dvěma přístroji²⁰, a proto pro ně lze předpokládat i menší směrodatnou odchylku.

Limit detekce analyzátoru EC/OC je tedy omezujícím faktorem pro délku odběru vzorku zejména v případech, kdy chceme získat relevantní hodnoty EC. Pro získání interpretovatelných koncentrací během kontinuálního měření doporučujeme minimálně 2 hodinový nebo lépe 4 hodinový interval pro pozadové venkovské stanice reprezentující čisté prostředí v ČR.

3. Příklady analýz a interpretace dat

Přestože koncentrace EC a OC jsou hlavními výstupy z analýzy EC/OC, tak není hranice mezi těmito složkami zcela jednoznačná. Ať uhlikaté aerosoly klasifikujeme termochemicky nebo opticky⁴², vždy mezi nimi bude nějaká přechodová zóna, kterou tvoří směsi různě složitých sloučenin. EC je v aerosolech nejsilnějším absorbérem světla, nicméně i OC může obsahovat složitější látky absorbující světlo v různé míře. Pro tyto sloučeniny se v odborné literatuře používá termín hnědý uhlík (BrC)⁴².

Je zřejmé, že když výše uvedené široké spektrum různých druhů uhlikatých aerosolů rozdělíme pouze na dvě části (EC a OC), tak je sice analyzujeme na 100 %, ale interpretace výsledků může být poněkud omezující. Na

několika příkladech níže se však pokusíme demonstrovat její možnosti.

3.1. EC a OC

Složení EC a OC je studováno na různých stanicích ve světě^{43,44}, přičemž jsou studovány jak dlouhodobé cykly^{45,46}, tak např. chování během denních cyklů^{36,47}.

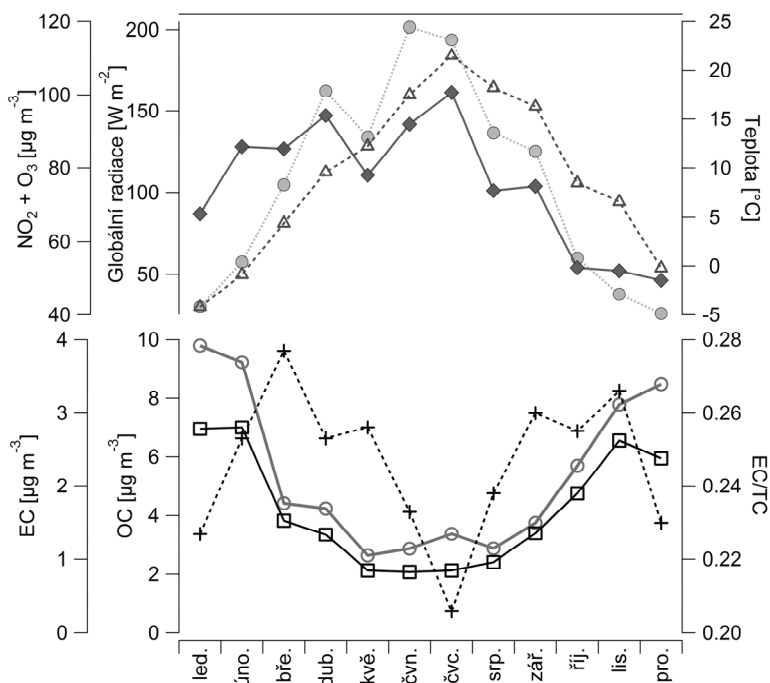
Zdroje těchto aerosolů jsou jak antropogenní, tak přírodní. V případě EC se téměř výhradně jedná o primární emise z antropogenních spalovacích procesů (spalovací motory, spalování uhlí a biomasy atp.), pokud nepočítáme přírodní požáry, jejichž příspěvek k emisím EC však může být značný. Zdrojem OC jsou jak přírodní, tak antropogenní zdroje (i když při chemické analýze jednotlivých organických látek je jejich složení samozřejmě rozdílné) a jsou také jak primárního (tj. vzniklé přímo daným procesem), tak sekundárního (tj. např. následnými reakcemi z plynných prekurzorů) původu.

Příklad na obr. 3 ukazuje roční trend OC a EC v podobě měsíčních průměrných koncentrací na příměstské stanici v Praze³⁶, kde vyčnívají zejména velké rozdíly mezi zimními a letními měsíci. Průměrné koncentrace jak OC, tak EC zhruba kopírují topnou sezónu, jak ukazuje i porovnání s průměrnou teplotou. V letních měsících jsou koncentrace naopak nejnižší, ale za zmínku stojí lokální červencové maximum, které je pravděpodobně spojeno se zvýšenou tvorbou sekundárního organického aerosolu, jak ukáže také interpretace poměru EC/TC.

3.2. Poměry EC/TC resp. OC/EC

Poměr mezi EC a TC nebo OC a EC může být použit jako hrubý indikátor charakterizující možný původ těchto aerosolů⁴⁸. Hodnota poměru EC/TC ve skutečnosti závisí na mnoha faktorech, jako je např. použitá analytická metoda, velikostní frakce analyzovaného aerosolu, korekce artefaktů, metoda stanovení hranice mezi EC a OC, a také měřicí stanice⁴⁹. U měření atmosférických aerosolů však přibližně platí, že čím větší je poměr EC/TC tím větší je příspěvek z dopravy a naopak čím menší je tento poměr, tak tím větší je příspěvek ze spalování biomasy, sekundárních organických nebo primárních biogenních aerosolů.

Na obr. 3 je také ukázka měsíčního trendu poměru EC/TC. Nejnižší hodnoty poměru EC/TC byly pozorovány v červenci, kdy je ve městě nižší doprava (letní prázdniny) a zároveň nejvyšší teploty, sluneční radiace a koncentrace NO₂ + O₃ (indikátor fotochemické aktivity), což jsou faktory, které přispívají k tvorbě sekundárních organických aerosolů. Nejvyšší hodnoty byly během jarních a podzimních měsíců, což je přechodové období, kdy vytápění domácností již není tak silným zdrojem emisí aerosolů (v porovnání se zimou) a zároveň tvorba sekundárních organických aerosolů také není velká (v porovnání s létem). Tato skutečnost se projeví vyšším podílem emisí z dopravy na aktuální celkové sumě uhlíkatých aerosolů a tím pádem vyšším poměrem EC/TC (viz obr. 3 a nejvyšší EC/TC v březnu). Spolu s dalšími indikátory tak interpretace koncentrací EC a OC na obr. 3 ukazuje na



Obr. 3. Průměrné měsíční koncentrace EC, OC, poměru EC/TC a meteorologických proměnných na stanici Praha-Suchdol v období září 2009 – srpen 2010 (cit.³⁶); Δ teplota, \bullet globální radiace, \blacklozenge NO₂ + O₃, \circ OC, \square EC, $+$ poměr EC/TC

jejich různý původ v rámci jednotlivých ročních období.

Vedle poměru EC/TC je používán také poměr OC/EC^{50,51}. Hlavní nevýhoda poměru OC/EC se může projevit během měření s nízkými koncentracemi EC blízcími se nule, na základě čehož získáme neobvykle vysoké hodnoty poměru OC/EC (poměr EC/TC bude v těchto případech naopak konvergovat k nule). Za zmínku nicméně stojí možnost určení minimálního poměru mezi EC a OC (označovaného jako $(OC/EC)_{prim}$), který za určitých podmínek popsanych v literatuře^{52,53} reprezentuje poměr pro primární uhlíkaté aerosoly. Stanovený poměr může být následně použit při výpočtu sekundárních uhlíkatých aerosolů (OC_{sec}) podle rovnice $OC_{sec} = OC - (OC/EC)_{prim} * EC$. Použití této rovnice má však různá omezení, mezi něž patří, že není použitelná v případech, kdy analyzujeme vzorky ze spalování biomasy⁵³. Celkově je potřeba být při stanovení poměru $(OC/EC)_{prim}$ obezřetný, neboť na jeho hodnoty mohou mít vliv jak velikostní frakce aerosolu, tak teplotní program nebo doba vzorkování^{36,53,54}.

3.3. Teplotní frakce OC a EC

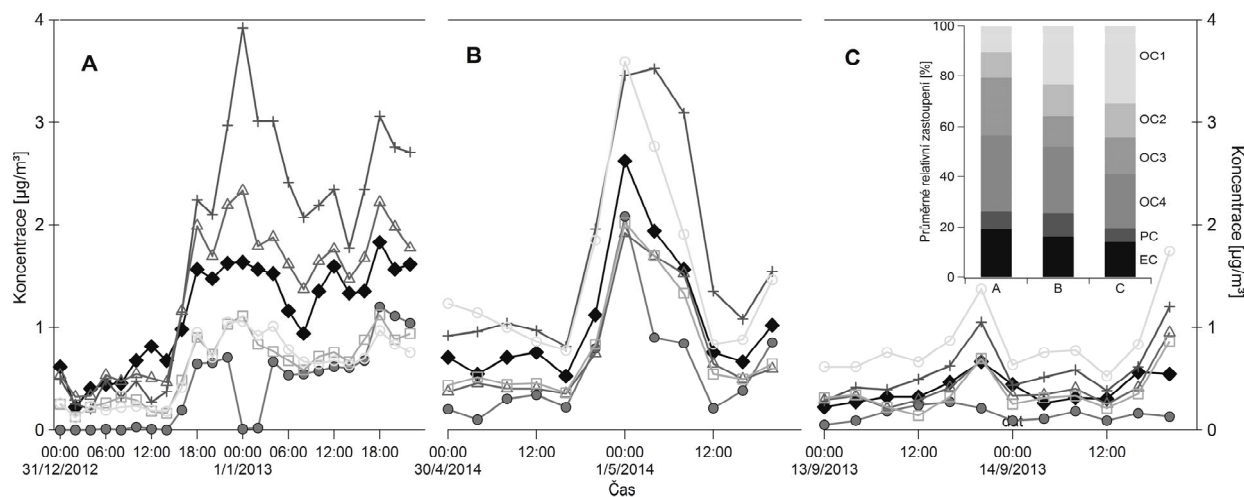
Dalším způsobem, kterým rozšíříme možnosti EC/OC analýzy a získáme informaci o těkavosti OC a EC aerosolů, je analýza jednotlivých teplotních frakcí. V tomto případě je jasné, že každý teplotní protokol poskytne pro stejný vzorek trochu rozdílné výsledky, s čímž je třeba počítat při porovnávání s jinými studii. Teplota v rámci jednoho přístroje musí být navíc pečlivě vyladěna, protože termočlánky regulující teplotu během měření mohou poskytovat v rámci jednoho teplotního protokolu rozdílné profily teplot pro různé analyzátory^{30,55,56}.

Dosud nebylo publikováno příliš mnoho prací, které se zabývají OC a EC frakcemi. V několika člancích bylo prezentováno využití OC frakcí z analýzy IMPROVE protokolu ($OC1 = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $OC2 = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $OC3 = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$OC4 = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) jako součást matice pro analýzu PMF (Positive Matrix Factorization) pro stanovení zdrojů aerosolových částic na pozadových stanicích v Americe^{57–59}. Další studie^{60,61} se zabývají charakterizací uhlíkatých frakcí pomocí protokolu IMPROVE_A v rozdílných prostředích (venkov, město, tunel, pozadová stanice) a sezónách (zima, léto), přičemž se ukazuje, že rozdílná prostředí mají různé zastoupení těchto frakcí. To ukazuje i příklad prezentovaný na obr. 4, kde je vidět rozdílné složení OC frakcí na příměstské (Praha-Suchdol) a pozadové stanici Košetice. Na příkladech aerosolové extrémní události, jako jsou silvestrovské ohňostroje a pálení čarodějnic, je vidět rozdílné zastoupení frakcí – zatímco během pálení čarodějnic (obr. 4B) dochází k nárůstu koncentrací všech složek v čele s nejtěkavější frakcí OC1, tak během novoroční púlnoci (obr. 4A) dominují méně těkavé frakce OC4 a OC3. Během „normálních“ dní (obr. 4C) jsou koncentrace OC frakcí a EC obvykle nižší, přičemž odráží jak lidské činnosti, tak přírodní zákonitosti – viz zvýšené koncentrace ve večerních hodinách, které mohou spojit večerní vytápění domácností a snížené promíchávání mezní vrstvy atmosféry.

4. Závěr

Data z měření EC a OC v atmosféře jsou používána jak pro studium vlivu těchto aerosolů na klima, tak na zdraví nebo jako podpora k určování zdroje znečištění ovzduší. Z těchto důvodů je na mnoha stanicích v Americe a Evropě měřeno EC a OC již rutinně (v ČR v rámci sítě ČHMÚ např. na pozadové stanici Košetice nebo v pražské Libuši), přičemž je snahou, aby pro srovnávací studie byly získávány data měřená stejnou metodikou – standardem pro analýzu EC a OC termo-optickou metodou se proto na evropských pozadových stanicích stal teplotní program



Obr. 4. Příklady variací a průměrného zastoupení frakcí OC a EC během Silvestrovských oslav ve městě (Praha-Suchdol) (A), pálení čarodějnic (Košetice), (B) a běžného dne na venkovské stanici (Košetice) (C); ○ OC1 <200 °C, □ OC2 200–300 °C, △ OC3 300–450 °C, + OC4 450–650 °C, ● PC, ◆ EC

EUSAAR2 (cit.³⁵).

Také samotný vývoj této analytické metody je stále v procesu a směřuje k možnostem získat z analýz maximum informací. Výsledkem je např. snaha získat data o koncentracích OC a EC uvolněných při různých teplotách⁵⁵ nebo metodou „image plot“ zjistit, jak se v čase mění různé parametry (např. čas dělicího bodu mezi OC a EC)⁶², což může detailněji přispět k charakterizaci daného aerosolu. Další možností je např. měření ztmavnutí filtru více vlnovými délkami (podobně jako 7 vlnovým aethalometerem) a tím vedle EC a OC určit zároveň BC a BrC (cit.⁶³). Některé studie prezentují i možnost propojení EC/OC analyzátoru s hmotnostním spektrometrem⁶⁴ za účelem charakterizace jednotlivých látek ve frakcích OC nebo pro určení izotopového složení analyzovaného uhlíku⁶⁵. Do budoucna je proto dobré zálohovat veškerá raw data z naměřených analýz EC/OC a ne pouze hodnoty v podobě právě naměřených koncentrací elementárního a organického uhlíku, protože z nich lze zpětně získat další možné informace o povaze zkoumaného aerosolu.

LITERATURA

- Hinds W. C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. J. Wiley, New York 1999.
- Andreae M. O.: *Philos. Trans. R. Soc., A* 365, 1915 (2007).
- Engling G., Gelencsér A.: *Elements* 6, 223 (2010).
- Hyslop N. P.: *Atmos. Environ.* 43, 182 (2009).
- Mauderly J. L., Chow J. C.: *Inhal. Toxicol.* 20, 257 (2008).
- Jimenez J. L. a 64 spoluautorů: *Science* 326, 1525 (2009).
- Simoneit B. R. T.: *Appl. Geochem.* 17, 129 (2002).
- Křůmal K., Mikuška P., Večeřa Z.: *Chem. Listy* 106, 95 (2012).
- Chow J. C., Yu J. Z., Watson J. G., Ho S. S. H., Bohannan T. L., Hays M. D., Fung K. K.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* 42, 1521 (2007).
- Tanner R. L., Gaffney J. S., Phillips M. F.: *Anal. Chem.* 54, 1627 (1982).
- Chow J. C., Watson, J. G., Pritchett L. C., Pierson W. R., Frazier C. A., Purcell R. G.: *Atmos. Environ.* 27A, 1185 (1993).
- Birch M. E., Cary R. A.: *Aerosol Sci. Technol.* 25, 221 (1996).
- Bae M.-S., Schauer J. J., DeMinter J. T., Turner J. R., Smith D., Cary R. A.: *Atmos. Environ.* 38, 2885 (2004).
- Bauer J. J., Yu X.-Y., Cary R., Laulainen N., Berkowitz C.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 59, 826 (2009).
- Duan J., Tan J., Wang S., Chai F., He K., Hao J.: *J. Atmos. Chem.* 69, 337 (2012).
- Huebert B. J., Charlson R. J.: *Tellus* 52B, 1249 (2000).
- Cheng Y., He K. B., Duan F. K., Zheng M., Ma Y. L., Tan J. H.: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 9, 13739 (2009).
- Dillner A. M., Phuah C. H., Turner J. R.: *Atmos. Environ.* 43, 5937 (2009).
- Subramanian R., Khlystov A. Y., Cabada J. C., Robinson A. L.: *Aerosol Sci. Technol.* 38, 27 (2004).
- Arhami M., Kuhn T., Fine P. M., Delfino R. J., Sioutas C.: *Environ. Sci. Technol.* 40, 945 (2006).
- Yu J. Z., Xu J., Yang H.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 754 (2002).
- Turpin B. J., Cary R. A., Huntzicker J. J.: *Aerosol Sci. Technol.* 12, 161 (1990).
- Jung J., Kim Y. J., Lee K. Y., Kawamura K., Hu M., Kondo Y.: *Atmos. Environ.* 45, 7192 (2011).
- Boparai P., Lee J., Bond T. C.: *Aerosol Sci. Technol.* 42, 930 (2008).
- Zheng G. J., Cheng Y., He K. B., Duan F. K., Ma Y. L.: *Atmos. Meas. Tech.* 7, 1969 (2014).
- Chow J. C., Watson J. G., Chen L.-W. A., Arnott W. P., Moosmüller H., Fung K.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 4414 (2004).
- Chow J. C., Watson J. G., Crow D., Lowenthal D. H., Merrifield T.: *Aerosol Sci. Technol.* 34, 23 (2001).
- Zhi G., Chen Y., Sun J., Chen L., Tian W., Duan J., Zhang G., Chai F., Sheng G., Fu J.: *Environ. Sci. Technol.* 45, 2902 (2011).
- Bautista VII A. T., Pabroa P. C. B., Santos F. L., Quirit L. L., Asis J. L. B., Dy M. A. K., Martinez J. P. G.: *Atmos. Pollut. Res.* 6, 334 (2015).
- Panteliadis P., Hafkenscheid T., Cary B., Diapouli E., Fischer A., Favez O., Quincey P., Viana M., Hitzenberger R., Vecchi R., Saraga D., Sciare J., Jaffrezo J. L., John A., Schwarz J., Giannoni M., Novak J., Karanasiou A., Fermo P., Maenhaut W.: *Atmos. Meas. Tech.* 8, 779 (2015).
- Peterson M. R., Richards M. H.: *Proceedings, Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology*, Pittsburgh 2002, http://www.rti.org/pubs/oc-ec_paper_83_3b.pdf, staženo 10.6.16.
- Chow J. C., Watson J. G., Chen L.-W. A., Chang M. C. O., Robinson N. F., Trimble D., Kohl S.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 57, 1014 (2007).
- Watson J. G., Chow J. C., Chen L.-W. A.: *Aerosol Air Qual. Res.* 5, 65 (2005).
- Schauer J. J., Mader B. T., Deminter J. T., Heidemann G., Bae M.-S., Seinfeld J. H., Flagan R. C., Cary R. A., Smith D., Huebert B. J., Bertram T., Howell S., Kline J. T., Quinn P., Bates T., Turpin B., Lim H. J., Yu J. Z., Yang H., Keywood M. D.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 993 (2003).
- Cavalli F., Viana M., Yttri K. E., Genberg J., Putaud J.-P.: *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79 (2010).
- Vodička P., Schwarz J., Ždímal V.: *Atmos. Environ.* 77, 865 (2013).
- Jeong C.-H., Hopke P. K., Kim E., Lee D.-W.: *Atmos. Environ.* 38, 5193 (2004).
- Hansen A. D. A., Rosen H., Novakov T.: *Sci. Total*

- Environ. 36, 191 (1984).
39. Zíková N., Vodička P., Ludwig W., Hitznerberger R., Schwarz J.: *Aerosol Sci. Technol.* 50, 284 (2016).
 40. Karanasiou A., Diapouli E., Cavalli F., Eleftheriadis K., Viana M., Alastuey A., Querol X., Reche C.: *Atmos. Meas. Tech.* 4, 2409 (2011).
 41. Jankowski N., Schmidl C., Marr I. L., Bauer H., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* 42, 8055 (2008).
 42. Andreae M. O., Gelencsér A.: *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3131 (2006).
 43. Saarikoski S. K., Sillanpää M. K., Saarnio K. M., Hillamo R. E., Pennanen A. S., Salonen R. O.: *Water, Air, Soil Pollut.* 191, 265 (2008).
 44. Yttri K. E., Aas W., Bjerke A., Cape J. N., Cavalli F., Ceburnis D., Dye C., Emblico L., Facchini M. C., Forster C., Hanssen J. E., Hansson H. C., Jennings S. G., Maenhaut, W., Putaud J. P., Tørseth K.: *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5711 (2007).
 45. Spindler G., Grüner A., Müller K., Schlimper S., Herrmann H.: *J. Atmos. Chem.* 70, 165 (2013).
 46. Putaud J. P. a 38 spoluautorů: *Atmos. Environ.* 44, 1308 (2010).
 47. Rattigan O. V., Dirk Felton H., Bae M. S., Schwab J. J., Demerjian K. L.: *Atmos. Environ.* 44, 2043 (2010).
 48. Turpin B. J., Huntzicker J. J.: *Atmos. Environ.* 29, 3527 (1995).
 49. Höller R., Tohno S., Kasahara M., Hitznerberger R.: *Atmos. Environ.* 36, 1267 (2002).
 50. Khan B., Hays M. D., Geron C., Jetter J.: *Aerosol Sci. Technol.* 46, 127 (2012).
 51. Zeng T., Wang Y.: *Atmos. Environ.* 45, 578 (2011).
 52. Castro L. M., Pio C. A., Harrison R. M., Smith D. J. T.: *Atmos. Environ.* 33, 2771 (1999).
 53. Pio C., Cerqueira M., Harrison R. M., Nunes T., Mirante F., Alves C., Oliveira C., Sanchez de la Campa A., Artíñano B., Matos M.: *Atmos. Environ.* 45, 6121 (2011).
 54. Schwarz J., Chi X., Maenhaut W., Civiš M., Hovorka J., Smolík J.: *Atmos. Res.* 90, 287 (2008).
 55. Vodička P., Schwarz J., Cusack M., Ždímal V.: *Sci. Total Environ.* 518-519, 424 (2015).
 56. Pavlovic J., Kinsey J. S., Hays M. D.: *Atmos. Meas. Tech.* 7, 2829 (2014).
 57. Zhao W., Hopke P.: *Atmos. Environ.* 38, 5901 (2004).
 58. Zhao W., Hopke P. K.: *Atmos. Res.* 80, 309 (2006).
 59. Kim E., Hopke P. K.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 54, 773 (2004).
 60. Zhu C. S., Chen C. C., Cao J. J., Tsai C. J., Chou C. C. K., Liu S. C., Roam G. D.: *Atmos. Environ.* 44, 2668 (2010).
 61. Zhu C., Cao J., Tsai C., Shen Z.: *Sci. Total Environ.* 466-467, 203 (2014).
 62. Bae M. S., Shin J. S., Lee K. H. K. Y., Kim Y. J.: *Sci. Total Environ.* 466-467, 56 (2014).
 63. Chen L.-W. A., Chow J. C., Wang X. L., Robles J. A., Sumlin B. J., Lowenthal D. H., Zimmermann R., Watson J. G.: *Atmos. Meas. Tech.* 8, 451 (2015).
 64. Grabowsky J., Streibel T., Sklorz M., Chow J. C., Watson J. G., Mamakos A., Zimmermann R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 401, 3153 (2011).
 65. Huang L., Brook J. R., Zhang W., Li S. M., Graham L., Ernst D., Chivulescu A., Lu G.: *Atmos. Environ.* 40, 2690 (2006).

P. Vodička and J. Schwarz (*Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Science, Prague, Czech Republic*): **Analysis of the Elemental and Organic Carbon in Aerosols**

Carbonaceous aerosols in atmosphere are often analyzed in the form of two basic components – organic carbon (OC), which represents a wide range of organic compounds, and elemental carbon (EC). This paper describes in detail the principles of thermo-optical analysis of EC and OC in aerosols. Further it shows the possibilities of the data interpretation, as well as examples from real measurements.