

Znečistenie ovzdušia a jeho monitoring modernými metódami

Luby, Š.: Air Pollution and its Monitoring by Modern Methods. *Životné prostredie*, 2015, 49, 4, p. 221 – 226.

The growth of both economic activities and population with its demands on transportation adversely affects the quality of environment including the quality of air. Thereby the monitoring of the pollution of air by modern and affordably priced methods is important. The basic pollutants of air are nitrogen, sulfur, ozone, particulate matter (PM) and other gases and vapors. Regarding some of them the situation in Europe is improving, however, the further growth of air pollution at the global scale, especially in Asia, is expected. The cross-border transport of pollution of air is more detrimental than the pollution of water or soil. Moreover, the improving state in Europe does not satisfy us unless our country reaches at least the European average values. However, we are far from that. After the general introduction into the air pollution problems the paper exposes the sources of emissions, toxicity and threshold limits of environmentally dangerous gases. The presence of these gases is monitored today often by solid state sensors. Among them the primary position belongs to metallic oxide gas sensors. They are studied already ten years at the Institute of Physics of SAS. Some of these oxides are Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 or WO_3 . These semiconducting materials could be used up to higher temperatures than basic semiconductor – silicon. At present the main innovation represent nanoparticle gas sensors, e.g. from Fe_2O_3 nanoparticles. They have large effective surface area and therefore high sensitivity. In the paper we summarize properties of these sensors. Being small, cheap and sensitive, they might soon become the outfit of every citizen threatened by the contamination of the ambient.

Key words: air pollution, Europe, Slovakia, toxicity of gases, metallic oxides, nanoparticle sensors

Európska environmentálna agentúra (EEA) zhodnotila stav európskeho životného prostredia v globálnom kontexte (EEA, 2015a), ktorý smeruje k vízii Európskej únie (EÚ) 2050, rešpektujúcej podmienky života v rámci limitov planéty. Upozorňuje sa na rastúce znečistenie prostredia a to aj preto, lebo znečistenie v Európe do značnej miery závisí od znečisťovania produkovaného v iných častiach sveta. Napríklad emisie prekursorov ozónu v Európe v ostatných rokoch klesli, merané hodnoty ozónu sa však v dôsledku diaľkového transportu z iných regiónov nezmenšili. Na druhej strane, Európa prispieva iným častiam sveta emisiou skleníkových plynov, čím urýchľuje klimatickú zmenu.

Situácia v znečistení ovzdušia je kľúčovým problémom životného prostredia, ktorý sa nerieši dostatočne. V globálnom meradle je znečistenie vysoké a predpokladá sa jeho ďalší rast. Cezhraničný transport znečistenia ovzdušia má v tomto prípade zničujúcejší účinok ako znečistenie pôdy a vody. Tri hlavné zdroje znečistenia prostredia sú:

- spaľovanie pevných palív v priemysle a v doprave;
- nadmerné používanie umelých hnojív a pesticídov;
- rastúca komplexná chemizácia prostredia.

Tieto zdroje v rozličnej miere ovplyvňujú aj čistotu ovzdušia. Problematické sú najmä emisie z pevných palív, ktoré sa v rokoch 1990 až 2010 globálne zvýšili o 50 %.

Dlhodobá perspektíva zníženia tejto záťaže vyžaduje pomalší ekonomický rast. Avšak OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) projektuje

do roku 2050 strojnásobenie globálneho hrubého domáceho produktu (HDP). Ak vezmeme do úvahy, že Čína a India produkujú dnes iba päťtinu, resp. desatinu toho HDP, ktorý majú v USA, je to uveriteľné. Strategickými prioritami dneška sú preto vysoká účinnosť využitia surovín a redukcia emisií skleníkových plynov (EEA, 2015b). To si vyžaduje prechod od lineárnej ku kruhovej ekonomike, ktorá vyťaží zo zdrojov maximum a udrží ich v hospodárstve aj potom, ako produkt dosiahol koniec životnosti. Ideálom je hospodárstvo s nulovými odpadmi. K tomu smerujú direktívy EÚ v oblasti odpadov, obnoviteľných zdrojov a energetickej účinnosti.

Zdroje znečistenia ovzdušia v Európe

V ovzduší sa monitoruje rad plynov a pár (Luby, 2015), základný sortiment ktorých predstavujú oxidy dusíka, uhlíka a síry – NO, NO₂, CO, CO₂, SO₂, amoniak NH₃, chlór Cl₂, metán CH₄, ozón O₃, sírovodík H₂S, pary acetónu, etylalkoholu a peroxidu vodíka – C₃H₆O, C₂H₅OH, H₂O₂, vodné pary H₂O, prchavé organické zlúčeniny (VOC, volatile organic compounds) – benzén, benzín, formaldehyd, toluén, xylén a i. Z nich CO a H₂S sú toxické, CH₄ a CO₂ sú skleníkové plyny a NO₂, SO₂ patria do oboch týchto skupín. Veda a technológia monitorovania plynov sa v ostatných dvoch desaťročiach enormne rozvinuli a ich cieľom nie je iba ochrana environmentu, ale aj ochrana zdravia, lekárska diagnostika, protipožiarna ochrana, ba dokonca identifikácia výbuš-

Tab. 1. Percento európskej populácie vystavené znečisteniu ovzdušia, ktoré prekračuje štandardy WHO a EÚ za rok 2012

Znečistenie ovzdušia	Prekročenie štandardu WHO [%]	Prekročenie štandardu EÚ [%]
Suspendované častice PM _{2,5}	90	10
Častice PM ₁₀	60	20
Ozón O ₃	95	15
Oxid dusičitý NO ₂	10	8

Vysvetlivky: WHO – Svetová zdravotnícka organizácie (World Health Organization), EÚ – Európska únia

Zdroj: EEA (2015b)

nín a i. Na dokreslenie spomeňme, že monitorovanie acetónu vo výdychu pacienta v koncentrácii vyššej ako 1 ppm (parts per million) umožňuje neinvazívne diagnostikovanie cukrovky, resp. hyperglykémie. Monitorovanie pár výbušnín, ako napr. trinitrotoluénu (TNT), identifikuje po domácky zhotovené nálože a je nástrojom boja proti terorizmu.

V ochrane životného prostredia (EEA, 2015a) hlavnou úlohou je sledovanie zlúčenín dusíka a síry, ozónu a pridružujú sa k nim prachové častice (PM, particulate matter). Priemysel a doprava produkujú emisie oxidov dusíka. Sú aj zdrojom síry. Poľnohospodárstvo je zdrojom amoniaku. Oxidy dusíka a metán sú navyše prekursorami ozónu. Trendy ukazujú, že kým kontaminácia ovzdušia oxidmi dusíka v Európe klesá a bude ďalej klesať, v Ázii sa pokles očakáva až po ďalších dvoch-troch dekádach rastu. Podobné trendy sú aj v prípade ozónu. Vyspelý svet, Severná Amerika a Európa, jeho koncentráciu znižujú, v Ázii budú hodnoty rásť do rokov 2040 – 2050.

Ďalšie podrobnejšie údaje nájdeme v syntéze EEA (EEA, 2015b). Pokiaľ ide o skleníkové plyny, z ktorých sa najviac sleduje CO₂, veľkými producentmi v Európe sú letecká doprava, organizovaná 1 300 prevádzkovateľmi (45 %), a priemysel (50 %). Priemysel vedie aj v produkcii SO₂ (85 %), okrem toho vyprodukuje 40 % NO_x a 20 % PM_{2,5} (suspendované častice, ktoré prejdú selektujúcim zariadením s aerodynamickým priemerom 2,5 μm s účinnosťou 50 %). V Európe redukuje mieru acidifikácie prostredia a situácia sa má ďalej zlepšovať. Na druhej strane, väčšina kontinentálnej Európy trpí eutrofikáciou, 63 % európskych ekosystémov bolo vystavených kontaminácii, ktorá prekračuje eutroфикаčné limity z roku 2010. Súvisí to s tým, že kontaminácia na báze dusíka, ktorá vedie k eutrofikácii, neklesla v takej miere ako v prípade síry, ktorá vyvoláva acidifikáciu. Hlavnými zdrojmi eutrofikácie sú poľnohospodárske emisie NH₃ a NO_x. Acidifikácia redukuje biodiverzitu potláčaním rastlín, ktoré sa nedokážu adaptovať na kyslé prostredie. Ozón negatívne vplyva na fotosyntézu a tým ohrozuje biodiverzitu aj úrodu, predovšetkým sóje a kukurice. Vplyv takehoto prostredia je ohrozujúci aj na ľudské zdravie. Poškodzuje sa priamymi inhaláciami, kontaminácia sa do organizmu dostáva aj z rastlín a pôdy cez potravinový

reťazec. Výsledkom je rakovina pľúc, kardiovaskulárne ochorenia, spomalenie vývoja detí a predčasné pôrody. A to nejde o priamu toxicitu, keď CO spôsobil už mnoho úmrtí a H₂S, ktorý viaže hemoglobín, bráni zásobovaniu orgánov ľudského tela kyslíkom. Závažnosť týchto podmienok treba posudzovať z hľadiska štandardov kvality, pričom Svetová zdravotnícka organizácie (WHO, World Health Organization) ich nastavuje prísnejšie ako EÚ (tab. 1).

Situácia v znečistení ovzdušia na Slovensku

Situácia v ovzduší a jeho ochrane v EÚ sa v určitých aspektoch zlepšuje, nás však neuspokojuje, pokiaľ naša krajina nedosahuje aspoň európske priemery. Ale od toho sme, žiaľ, ďaleko. Hodnotenia poukazujú na to, že SR v rámci EÚ je aj v parametroch kvality ovzdušia na konci (nielen v zamestnanosti a podpore vedy a techniky). V znečistení jemnými PM „vedie“ Bulharsko, za ním nasleduje Poľsko, Slovensko, Maďarsko a Česká republika (<http://www.cas.sk/clanok/273744>, 20. 2. 2014). Najkvalitnejšie ovzdušie majú v Estónsku, Švédsku a Fínsku. Z dôvodov znečistenia ovzdušia zomiera na Slovensku ročne asi 6 000 ľudí, čo je 20-krát viac ako pri dopravných nehodách, o ktorých denne počujeme. Poradie frekvencie ochorení vplyvom PM je nasledujúce: 1. ochorenia srdca a ciev, 2. choroby dýchacích ciest, 3. rakovina atď. V Európe na následky znečistenia ovzdušia zomiera 370 000 osôb ročne. Keby sme dosahovali priemer, mali by sme 3 700 úmrtí, *de facto* ich je viac.

Zhodnoňme si informácie o kvalite ovzdušia podľa nedávnych údajov (SHMÚ, 2015a). Poradie vybraných regiónov Slovenska podľa znečistenia jednotlivými polutantmi je nasledujúce (μg.m⁻³):

- ozón O₃: Bratislava (123), Košice (110), Stará Lesná (95), Starina (94) a i.;
- SO₂: Bystričany (23), Malacky (7) a i.;
- NO₂: Bratislava (44), Trenčín (30) a i.;
- PM₁₀: Košice (31), Bratislava (29), Strážske (23), Vranov nad Topľou (20) a i.;
- CO: Trenčín (1 122), Trnava (1 030), Bratislava (733), Malacky (129) a i.;
- benzén: Bratislava (2,5), Trnava (1,7), Prešov (0,3) a i.

Podrobnejšie údaje nájdeme v ročných správach Slovenského hydrometeorologického ústavu, v ktorých sa udáva aj technika monitoringu, ako zachytenie na celulózový filter v kombinácii s iónovou chromatografiou, zachytenie do absorpčného roztoku so spektrometriou, zachytenie analyzátorom na princípe UV absorpcie a i. Ako príklad uvádzame priemernú ročnú nízku koncentráciu na Chopku, ktorá je pre SO_2 : $0,26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a pre NO_x : $0,91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. SO_2 , NO_2 a CO limity neboli vo všeobecnosti prekročené, hodnoty PM_{10} boli prekročené na desiatich staniách a $\text{PM}_{2,5}$ na dvoch staniách (SHMÚ, 2015b).

Znečistením ovzdušia na Slovensku sme sa zaoberali v štúdiu pre Nadáciu F. Eberta (Izakovičová a kol., 2012). Dokumentujeme v nej značnú závislosť emisií v podmienkach našej malej krajiny od štruktúry produkcie. Emisie základných znečisťujúcich látok pritom všeobecne v dlhodobom horizonte po roku 1990 klesali, prípadne kolísali. Pokles tuhých znečisťujúcich látok a SO_2 bol podmienený zmenou palivovej základne v prospech ušľachtilých palív a zavádzaním a zvyšovaním účinnosti odľučovacích zariadení, ale aj poklesom výroby a spotreby energie, prípadne zatváraním prevádzok. Roku 2005 bol zaznamenaný pokles emisií SO_2 z cestnej dopravy až o 77 %. Tento pokles, aj napriek rastu spotreby pohonných látok, bol spôsobený zavedením opatrení, týkajúcich sa obsahu síry v pohonných látkach (vyhláška MŽP SR č. 53/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu palív a vedenie evidencie o palivách). Pokles emisií oxidov dusíka bol podmienený znížením spotreby tuhých palív, ako aj poklesom spotreby a zmenou palív používaných malospotrebiteľmi. Vývoj emisií CO najvýznamnejšie ovplyvňuje železiarsky a oceľiarsky priemysel a ich kolísanie súvisí s množstvom vyrobeného železa a ocele. Zvýšenie emisií CO bolo zaznamenané v sektore *malé zdroje* (vykurovanie domácností) a súvisí so zvýšením spotreby dreva v dôsledku rastu cien zemného plynu a uhlia. Pokles emisií v sektore cestná doprava súvisí s pokračujúcou obnovou vozového parku.

Pokles bol zaznamenaný aj v produkcii amoniaku. Viac ako 90 % všetkých emisií NH_3 pochádza z poľnohospodárstva – zo živočíšnej výroby a nakladania so živočíšnymi odpadmi. Významnou kategóriou sú aj emisie NH_3 z umelých dusíkatých hnojív. Výrazný pokles v produkcii VOC bol podmienený znížením spotreby štandardných náterových látok a zavádzaním iných typov náterov, opatreniami v sektore spracovania ropy a distribúcie palív, plynifikáciou spaľovacích zariadení najmä v komunálnej energetike a vyššou vybavenosťou motorových vozidiel katalyzátormi. Klesajúci trend v produkcii ťažkých kovov bol dôsledkom odstavenia niektorých zastaraných výrobných zariadení, rekonštrukcie odľučovacích zariadení, zmeny surovinovej základne a prechodu na používanie bezolovnatých typov benzínu (vyhláška MŽP SR č. 53/2004 Z. z.).

Z hľadiska priestorového hodnotenia kvality ovzdušia k najzaťaženejším patria oblasti v okolí veľkých priemyselných centier, ako je Bratislava, Košice – Prešov, Dolné Považie (Trnava, Sereď, Šaľa, Galanta, Nové Zámky), Horné Považie (Trenčín, Púchov, Považská Bystrica), Stredný Spiš (Krompachy, Spišská Nová Ves), Horná Nitra (Prievidza, Handlová, Partizánske), Pohronie (Žiar nad Hronom, Banská Bystrica, Zvolen), Zemplín (Vojany, Strážske, Vranov nad Topľou, Snina, Humenné), Žilinská kotlina (Žilina), Turčianska kotlina (Martin), Popradská kotlina (Poprad).

Na Slovensku je teda typická závislosť emisií od štruktúry produkcie, jej modernizácie, vydávania prísnejších noriem a pod. V malej ekonomike sa dajú pomerne pružne dosahovať zlepšenia. Na druhej strane, pri nedodržaní nastúpených trendov by zmeny mohli ľahko smerovať k zhoršeniu situácie. Týmto otázkam treba venovať pozornosť pri príchode zahraničných investorov a ich prevádzok do krajiny. V uplynulom roku sme zaznamenali odmietnutie investora na základe odporu verejnosti, v súlade s potrebou ochrany životného prostredia.

Ochrana ovzdušia v environmentálnom práve na Slovensku

Hodnotenie kvality ovzdušia, informovanie verejnosti, meranie, správne konanie, zdroje znečistenia, prípustné úrovne znečistenia ovzdušia, orgány a ich kompetencie, režim štartu a pristávania lietadiel, oblasti s osobitnou ochranou, ako kúpele a národné parky a i., stanovuje zákon č. 137/2010 Z. z. o ovzduší. Definuje emisný limit ako najvyššiu mieru vypustenia znečisťujúcej látky do ovzdušia, ako hmotnostnú koncentráciu, limitnú hodnotu ako úroveň znečistenia, ktorá sa nesmie prekročiť a cieľové hodnoty určuje tak, aby sa zabránilo alebo znížilo škodlivé pôsobenie na zdravie a životné prostredie.

Zákon v prílohe uvádza zoznam znečisťujúcich látok, napr. SO_2 , NO_2 , NO, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, Pb, ozón, benzén, kovy Cd, As, Ni, Hg, polycyklické aromatické uhľovodíky. Ďalší predpis je vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva, životného prostredia a regionálneho rozvoja SR č. 360/2010 Z. z. o kvalite ovzdušia, z ktorej vyberáme na ilustráciu niektoré limitné hodnoty:

- SO_2 : za 1 hodinu limitná hodnota $350 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sa nesmie prekročiť viac ako 24-krát za kalendárny rok, za 1 deň limitná hodnota $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sa nesmie prekročiť viac ako 3-krát za kalendárny rok;
- NO_2 : za 1 hodinu limitná hodnota $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sa nesmie prekročiť viac ako 18-krát za kalendárny rok, za kalendárny rok limitná hodnota $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- CO: najväčšia denná 8-hodinová stredná hodnota $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- PM_{10} : za kalendárny rok limitná hodnota $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- As: za kalendárny rok cieľová hodnota $6 \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tab. 2. Fyzikálne vlastnosti, zdroje emisií, toxicita a prahové limitné hodnoty environmentálne ohrozujúcich plynov

Plyn	Fyzikálne vlastnosti	Zdroje emisií	Toxicita a enviroimpakt	Prahová hodnota [ppm]
NO ₂	červenasto-hnedý plyn s dráždivým zápachom, tvorí kyselinu dusičnú a toxické organické nitráty	spaľovania v doprave a priemysle	dráždenie pľúc, nižšia odolnosť voči infekciám, korózia kovov, degradácia gumy, poškodenie stromov a úrody	3
NO	nehorľavý, oxidujúci a korodujúci plyn	vzniká spaľovaním	dráždi oči, dýchacie cesty, spôsobuje cyanózu, príp. pľúcny edém	25
H ₂ S	bezfarebný toxický horľavý plyn so zápachom skazených vajec	zdrojmi sú ropa, prírodné a vulkanické plyny, horúce pramene; vzniká aj bakteriálnym rozkladom organických látok a odpadov	poškodenie dýchacích ciest	10
CO	bezfarebný plyn bez zápachu, chuti, nedráždivý	produkt neúplného spaľovania benzínu, dreva, uhlia atď.	zabraňuje absorpcii kyslíka v krvi, orgány preto zlyhávajú, tzv. <i>tichý zabijak</i>	50
NH ₃	bezfarebný plyn s ostrým zápachom	vzniká rozkladom zvieracieho trusu	spôsobuje pľúcny edém, dráždi oči	25
CH ₄	bezfarebný plyn bez zápachu, horľavý, ľahší ako vzduch	vzniká anaeróbnym trávením organických látok	netoxický skleníkový plyn; hrozí výbuchom	1 000
SO ₂	neviditeľný plyn s ostrým pachom; tvorí kyselinu sírovú	vzniká priemyselnými aktivitami a emisiami z motorových vozidiel	dráždi oči, dýchacie cesty, vyvoláva kašeľ, tlak na hrudi	5
CO ₂	plyn bez farby a zápachu	vzniká ako produkt spaľovania a dýchaním, kedy sa kyslík mení na CO ₂ a vodu	vytvára nedostatok kyslíka, je to hlavný skleníkový plyn	5 000

Zdroj: Wetchakun et al. (2011)

Vlastnosti a toxicita environmentálne a zdravotne ohrozujúcich plynov

Vlastnosti plynov (Wetchakun et al., 2011) zhrneme a doplníme v tab. 2. Pozornosť venujeme aj VOC, spôsobujúcim interiérovú aj exteriérovú kontamináciu s dopadmi na životné prostredie, napr. tvorbu fotochemického smogu, a na zdravie. Ich klasifikácia je v tab. 3. Vyvolávajú dráždenie očí, choroby dýchacích ciest, poškodenie nervového systému, návykové stavy. Benzén a formaldehyd sú karcinogény, perchlóretylén a styren sa tiež považujú za látky tejto kategórie. Závislosť od nich je známa už dávno, bola opísaná ešte v 19. storočí (The Chloroform Habit, 1884 – 1885). Rozšírený je formaldehyd, ktorý uniká z konštrukcií a dekoratívnych materiálov. Monitorovanie VOC má však aj prínosy, napr. zisťovanie stôp toluénu a benzénu v pôde je metódou vyhľadávania ložísk ropy (Gurbuz et al., 2004).

O prínosoch monitorovania acetónu v dychu sme sa už zmienili. Skladba vydychovaného vzduchu je totiž iná ako vdychovaného a je odrazom zdravotného stavu pacienta, napr. prítomnosť amoniaku naznačuje možnosť rakoviny pľúc alebo žalúdočných vredov (Timmer et al., 2005). Stanovenie alkoholu v krvi vodičov, montérov a iných profesií je všeobecne známe. Spomeňme ešte detekciu výbušnín, ktorá je kľúčová v bezpečnosti leteckej dopravy, v boji proti terorizmu

a sabotážam i v likvidovaní zamínovaných terénov ako pozostatku vojnových konfliktov (Fainberg, 1992). Výbušniny obsahujú spravidla veľa dusíka prítomného vo forme NO₂ skupín na jadrách benzénového typu. Detekcia preto vychádza z podobných prístupov ako u oxidov dusíka. Avšak tlaky pár výbušnín sú veľmi nízke, často na úrovni ppb (parts per billion) alebo dokonca ppt (parts per trillion). Detektory musia byť preto citlivejšie ako v monitorovaní životného prostredia (porovnaj tab. 2). Štandardný nástroj – pes – nie je zatiaľ technikou prekonaný, jeho detekčná schopnosť je až 500 ppt. Prevádzka je však nákladná.

Monitorovanie plynov a pár polovodičovými senzormi

Laboratórne chromatografy, spektrometre a iné zariadenia sú dostatočne citlivé, ale spravidla veľké, aj keď existujú mobilné varianty. Vzhľadom na špecifiká životného prostredia aj iných priestorovo distribuovaných úloh, ako garantovanie zdravotnej bezpečnosti, zameriame sa, vychádzajúc z viac ako desaťročného výskumu Fyzikálneho ústavu SAV, na miniatúrne tuholátkové senzory (Mosley, 1997). Tuholátkové senzory sa členia na súčiastky na báze tuhých elektrolytov, katalytické senzory, napr. mikrokalorimetre, senzory typu tranzistora s chemicky citlivým hradlom a senzory na báze polovodičových oxidov kovov, ktoré sú najrozšírenejšie (Luby, 2015). Posledným začínajú

Tab. 3. Základná klasifikácia prchavých organických látok

Kategória prchavých organických látok (VOC)	Bod varu [°C]	Príklady
Veľmi prchavé	< 0 až 50 – 100	propán, bután, metylchlorid
Prchavé	50 – 100 až 240 – 260	acetón, benzén, etanol, formaldehyd, hexanol, chloroform, izopropylalkohol, toluén
Poloprchavé	240 – 260 až 380 – 400	pesticídy, retardátory ohňa

Zdroj: EPA (2015)

konkurovať senzory z moderných uhlíkových materiálov – diamantu, grafénu a uhlíkových nanorúrok, medzi ktorými „zázračný materiál“ – grafén – umožnil detekovať už jedínú molekulu plynu (Schedin et al., 2007). Súčiastka nie je však vhodná pre praktické nasadenie.

Senzory z polovodičových oxidov kovov patria medzi najfrekvencovanejšie polovodičové súčiastky, ak nepočítame jednotlivé tranzistory v integrovaných obvodoch. Ich kombinovaním možno konštruovať elektronické nosy, ktoré analyzujú zloženie plynnej zmesi, a integrovať ich s vyhodnocovacou elektronikou do tzv. laboratória na čipe. Senzory plynov z oxidových polovodičov sa skúmajú od roku 1962 (Seiyama et al., 1962).

Základné oxidové polovodiče používané v senzoroch majú teploty tavenia medzi 1 500 a 2 000 °C, dajú sa preto použiť do vysokých teplôt. Senzory majú totiž pracovnú teplotu spravidla medzi 200 a 500 °C, čo je potrebné, aby na povrchu senzora rýchlo prebiehali chemické reakcie detekcie adsorbovaného plynu, a aby sa po ukončení merania plyn z povrchu uvoľnil a mohlo sa prikróčiť k inému meraniu.

Senzory sa desaťročia robili z vrstiev nanosených na podložku naparováním vo vákuu, natretím a spečením polovodičovej pasty a pod. V ére nanotechnológií prichádzajú na scénu nanočastice. Ich význam je v tom, že povlak vytvorený z nanočastíc má celkový povrch väčší, ako je povrch súvislej vrstvy rovnakej plochy. Senzor má potom väčší reakčný povrch a väčšiu citlivosť.

Príprava senzorov v našom laboratóriu prebieha takto: na podložku zo stabilnej korundovej keramiky Al_2O_3 nanesieme až 10 monovrstiev nanočastíc. Najčastejšie používame nanočastice Fe_2O_3 . Tieto častice sú stabilné do 600 °C. Senzory sa kalibrujú v zmesiach meraného plynu, v našom prípade NO_2 , CO a pár C_3H_6O so vzduchom. Zmesi sa presne nastavujú. Najväčšiu citlivosť dosahujeme pri detekcii NO_2 , kde pri jeho koncentrácii vo vzduchu 500 ppb a pri pracovnej teplote 350 °C sa elektrický odpor senzora zmení až 40-násobne. Pritom odparovaním výbušniny nitroglycerínu sa v jej okolí vytvára koncentrácia molekúl 1 ppm. Naš senzor prítomnosť tejto látky aj iných nitrátových výbušnín môže teda zaznamenať. Hraničné citlivosti merania CO máme okolo 100 ppm a pár acetónu okolo 5 ppm. Tu majú naše senzory ešte priestor na zlepšovanie. Detaily sú uvedené v našich prácach (Luby et al., 2012; Ivančo et al., 2013).

Reakčný povrch nanočastíc Fe_2O_3 pri ich priemere 6,4 nm je $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Moderné uhlíkové materiály, ako uhlíkové nanorúrky alebo grafén, majú omnoho väčší špecifický povrch, menovite 1500 resp. 2600 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Luby, 2015). Napriek tomu polovodičovým oxidom kovov sa zatiaľ z hľadiska jednoduchosti prípravy nevyrovnali.

Posúdenie citlivosti senzorov plynov z oxidov kovov z hľadiska praktického využitia v životnom prostredí

Limitné hodnoty koncentrácie plynov v prostredí sa podľa legislatívy na Slovensku uvádzajú v $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Pre NO_2 máme limitnú hodnotu 40 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ za rok, resp. 200 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ako hodinovú expozíciu. Pri CO je to napr. 5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ za rok. V literatúre o tuholátkových senzoroch plynov je zaužívané udávať ich citlivosti v ppm alebo ppb, teda v meranej koncentrácii plynu v prostredí suchého, spravidla technického vzduchu. V mnohých krajinách sa limity udávajú priamo v ppm alebo v ppb (Zeng et al., 2012), napr. pre NO_2 je to v Taliansku 100 ppb. Preto sme urobili prepočet aspoň pre NO_2 , vychádzajúc z hustoty a molekulovej hmotnosti plynov, ich molárneho objemu a Avogadrovej konštanty. Vychádza, že limitnej hodnote 40 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ NO_2 zodpovedá koncentrácia 20 ppb. Z odozvy nášho senzora na NO_2 pri koncentrácii 500 ppb je zrejmé, že koncentrácia 20 ppb by mala pri lineárnej extrapolácii odozvu 1,6, teda 60 %. Sledovať hodinovú expozíciu NO_2 , ktorá je 5-krát vyššia, možno s takýmto senzorom úplne pohodlne. Analogické argumenty platia aj pre mnoho iných plynov, ktoré sa dajú senzormi z polovodičových oxidov monitorovať primerane požiadavkám našej legislatívy, aj keď to v tomto prípade nebudú naše, ale iné publikované súčiastky.

* * *

Uvedené výpočty a výsledky ukazujú, že predstava vybavenia každého jednotlivca, ktorý je vystavený rizikám expozície v prostredí, jeho osobným monitorom na báze miniatúrneho senzora plynu je reálna. Pritom takejto expozícii je dnes už vystavený nielen robotník v oceliarni, ale, žiaľ, takmer každý občan na ulici veľkomesta.

Robiť prognózu ďalšieho vývoja v tejto oblasti je problematické, aj keď úvahy v úvode tejto štúdie svedčia o tom, že vyspelý svet dosahuje v ochrane ovzdušia

pokrok. Na druhej strane žiadna, a osobitne taká malá krajina ako naša, nie je izolovaným systémom a je vystavená vonkajším vplyvom. Pre vývoj na Slovensku je typická citlivosť na zmeny v štruktúre produkcie, jej modernizácii, na čo treba dozerať tým skôr, že sme závislí od zahraničných investorov, a snaha bohatého sveta zbaviť sa škodlivín exportom do chudobnejších krajín je dosť všeobecná. To všetko zvyrazňuje úlohu monitoringu a prevencie. V SR, osobitne v Slovenskej akadémii vied, sa na tento účel vyvinuli nanočasticové senzory plynov, ktoré sa časom môžu dostať do osobnej výbavy každého vodiča, chodca či pracovníka v rizikových prevádzkach.

APVV-14-0891, CE SAV CESTA, zmluva III/2/2011, VEGA 2/0010/15, Bilaterálny projekt CNR – SAV 2013 – 2015.

Literatúra

- EEA: The European Environment, State and Outlook 2015. Assessment of Global Megatrends. Copenhagen: European Environmental Agency, 2015a, 134 p.
- EEA: The European Environment, State and Outlook. Synthesis Report. Copenhagen: European Environmental Agency, 2015b, 205 p.
- EPA: Environmental Protection Agency, USA. 2015. (<http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>)
- Fainberg, A.: Explosives Detection for Aviation Security. Science, 1992, 255, p. 1531 – 1537.
- Gurbuz, Y., Kang, W. P., Davidson, J. L. et al.: Diamond Micro-electronic Gas Sensors for Detection of Benzene and Toluene. Sens. Actuators B, 2004, 99, p. 207 – 215.
- Ivančo, J., Luby, Š., Jergel, M. et al.: Nitric Dioxide and Acetone Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles. Sensor Lett., 2013,

- 11, p. 2322 – 2326.
- Izakovičová, Z., Oszlányi, J., Luby, Š., Lubyová, M.: Zvýšenie účinnosti zdrojov a perspektívy zeleného rastu na Slovensku. Štúdia energetickej efektívnosti a perspektív rastu zelenej ekonomiky. Bratislava: Nadácia F. Eberta, 2012, 22 s.
- Luby, Š.: Pohľady do nanosvetu. Bratislava: Centrum vedecko-technických informácií SR, 2015, 118 s.
- Luby, Š., Chitu, L., Jergel, M. et al.: Oxide Nanoparticle Arrays for Sensors of CO and NO₂ Gases. Vacuum, 2012, 86, p. 590 – 593.
- Mosley, P. T.: Solid State Gas Sensors. Meas. Sci. Technol., 1997, 8, p. 223 – 237.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. et al.: A New Detector for Gaseous Components Using Semiconducting Thin Films. Anal. Chem., 1962, 34, p. 1502 – 1503.
- SHMÚ: Aktuálne informácie o kvalite ovzdušia zo 16. 7. 2015a. (<http://www.shmu.sk>)
- SHMÚ: Správa o kvalite ovzdušia a podiele jednotlivých zdrojov na jeho znečisťovaní v Slovenskej republike 2013. Bratislava: SHMÚ a MŽP SR, 2015b.
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V. et al.: Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. Nature Mat., 2007, 6, p. 652 – 655.
- The Chloroform Habit as Described by One of its Victims. Detroit Lancet, 1884 – 1885, 8, p. 251 – 254.
- Timmer, A., Olthuis, W., Van der Berg, A.: Ammonia Sensors and their Applications – A Review. Sens. Actuators B, 2005, 107, p. 666 – 677.
- Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N. et al.: Semiconducting Metal Oxides as Sensors for Environmentally Hazardous Gases. Sens. Actuators B, 2011, 160, p. 580 – 591.
- Zeng, J., Hu, M., Wan, W. et al.: NO₂ Sensing Properties of Porous WO₃ Gas Sensor Based on Anodized Sputtered Tungsten Thin Film. Sens. Actuators B, 2012, 161, p. 447 – 452.

Dr. h. c. prof. Ing. Štefan Luby, DrSc., stefan.luby@saoba.sk
Fyzikálny ústav SAV, Dúbravská 9, 845 11 Bratislava
a Centrum excelentnosti CESTA, Prognostický ústav SAV, Šancová 56, 811 05 Bratislava



Priemyselná činnosť sa významnou mierou podieľa na znečistení ovzdušia (kameňolom Buková v okrese Trnava, 2013). Foto: Milena Moyzeová