

Метод пассивного отбора проб для измерений диоксида азота в атмосферном воздухе

В.А. Поддубный, Н.А. Юшкетова*

*Институт промышленной экологии УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ГСП-594, ул. Софьи Ковалевской, 20а*

Поступила в редакцию 8.02.2013 г.

Метод пассивного отбора проб является простым малозатратным методом для оценки концентраций газообразных веществ в воздухе. По сравнению со стандартными методами мониторинга на точность измерений методом пассивного отбора проб в значительно большей степени влияют метеорологические и методические факторы. В статье представлены данные теоретических и экспериментальных исследований ряда факторов, влияющих на точность результатов измерений концентраций NO_2 в атмосферном воздухе. Сравнение метода пассивного отбора проб и контрольных методов (сорбционные трубки, хемолуминесцентный газоанализатор) в условиях умеренно-континентального климата выявило систематическое статистически значимое занижение концентраций NO_2 , найденных с помощью метода пассивного отбора проб. Показано, что обнаруженное занижение связано с тем, что общепринятая модель обработки данных пассивного отбора проб не учитывает особенности физико-химического взаимодействия диоксида азота с раствором сорбента, связанные с влиянием влажности воздуха. Разработана новая физико-химическая модель пассивного отбора проб диоксида азота, основанная на известных данных о взаимодействии NO_2 с раствором сорбента. Применение модели позволило существенно улучшить согласие между концентрациями NO_2 , рассчитанными по данным пассивного отбора проб, и концентрациями, измеренными контрольными методами, устранить систематическое и статистически значимое различие между ними.

Ключевые слова: диоксид азота, мониторинг загрязнения воздуха, малозатратные методы мониторинга, пассивный пробоотбор, физико-химическая модель; nitrogen dioxide, air pollution monitoring, low cost monitoring methods, passive sampling, physico-chemical model.

Введение

Загрязнение атмосферного воздуха является одной из актуальных современных проблем. Для всестороннего изучения процессов, протекающих в окружающей среде, и оценки последствий загрязнения необходимы разнообразные инструменты и методы экологического мониторинга. Одним из современных перспективных методов, который используется при оценке загрязнения атмосферного воздуха, является метод пассивного отбора проб [1].

Принцип пассивного отбора проб основан на молекулярной диффузии загрязняющего вещества из окружающего воздуха к сорбенту (без прокачки воздуха) с последующим его поглощением и накоплением в растворе сорбента за счет физической или химической сорбции. Продолжительность отбора единичной пробы составляет от нескольких дней до нескольких недель, что позволяет оценивать средние концентрации загрязняющих веществ за период пробоотбора. Достоинствами метода являются простота использования, относительная дешевизна, компактность пробоотборных устройств, независимость от источников

электроэнергии. Эти характеристики позволяют использовать пассивный пробоотбор для решения таких задач, как оценка уровня загрязнения в отдаленных районах, где измерения другими (стандартными) методами затруднены или ранее не проводились, картирование загрязнения, оценка персональных доз химического воздействия и т.д. [2].

С помощью метода пассивного пробоотбора можно определять концентрации неорганических газов (NO_2 , SO_2 , NH_3 , O_3 и т.д.), летучих органических соединений, стойких органических соединений, взвешенных частиц [2]. Метод пассивного отбора проб широко применяется за рубежом (Западная Европа [1], США [3]), однако в нашей стране известен сравнительно мало.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы с использованием средств математического моделирования и натурных измерений в условиях умеренно-континентального климата исследовать влияние различных метеорологических и методических факторов на процессы пассивного отбора проб NO_2 из атмосферного воздуха. В настоящей статье рассмотрены следующие факторы: геометрия пробоотборника, колебание концентрации отбираемого вещества, колебание температуры и влажности воздуха, ветер, насыщение сорбента, эффективность сорбента.

* Василий Алексеевич Поддубный (Basil@ecko.uran.ru); Наталья Александровна Юшкетова.

Модель пассивного отбора проб

Метод пассивного пробоотбора был использован для измерений концентраций NO_2 . Интерес к измерениям NO_2 связан с тем, что диоксид азота относится к приоритетным загрязнителям городского воздуха, вызывает негативные последствия для здоровья людей, растительности, строительных материалов. Наиболее распространенным при пассивном отборе проб NO_2 является использование пассивных пробоотборников трубчатого типа (диффузионная трубка) [1]. Количество накопленного диоксида азота определяется в виде нитрит-ионов (NO_2^-) по результатам химического анализа пробы. Схема процесса пассивного пробоотбора приведена на рис. 1.

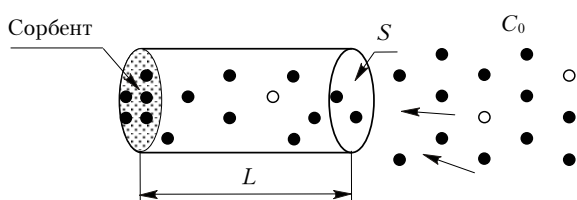


Рис. 1. Схема процесса пассивного пробоотбора: C_0 – концентрация загрязняющего вещества в воздухе; S – площадь поперечного сечения пробоотборника; L – длина пробоотборника

Общепринятая модель описания процесса пассивного пробоотбора, называемая в дальнейшем «нулевая» модель, основана на следующих положениях: 1) процесс накопления вещества в пробоотборнике лимитируется молекулярной диффузией загрязняющего вещества из воздуха к сорбенту; 2) перенос вещества из окружающей среды к сорбенту является стационарным; 3) сорбент является идеальным, т.е. поглощает все поступающие к его поверхности молекулы газа; 4) коэффициент перехода NO_2 в NO_2^- при поглощении раствором сорбента равен единице. Для трубчатого пробоотборного устройства с учетом указанных допущений средняя концентрация загрязняющего вещества (NO_2) \bar{C} , г/м^3 , за период пробоотбора Δt , с, в соответствии с «нулевой» моделью, рассчитывается по формуле

$$\bar{C} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{L}{DS}, \quad (1)$$

где Δm – масса вещества, накопленная в сорбенте (масса ионов NO_2^-), г; L – длина пробоотборника, м; D – коэффициент диффузии NO_2 , $\text{м}^2/\text{с}$; S – площадь поперечного сечения пробоотборника, м^2 .

Вследствие самого принципа метода – длительный отбор проб без принудительной прокачки воздуха, по сравнению с другими методами процесс пассивного пробоотбора в значительно большей степени подвержен влиянию метеорологических и ряда других факторов. Точность результатов измерений концентраций NO_2 методом пассивного отбора проб оценивалась в лабораторных [4–6] и натурных условиях [4–9].

«Нулевая» модель основана на целом ряде допущений и не учитывает факторы, которые действуют в реальных условиях проведения измерений загрязнения воздуха и могут оказать значительное влияние на протекание процесса и точность результата измерений.

Теоретические оценки влияния факторов

Для получения расчетных оценок влияния факторов было проведено математическое моделирование диффузионных и гидродинамических процессов. Для оценки влияния геометрии пробоотборника численно решены серии простых диффузионных осесимметричных задач в стационарном приближении при произвольных размерах пробоотборника (отношениях длина/радиус (L/r)) и произвольных значениях температуры воздуха и концентрации отбираемого вещества. Получено, что погрешность определения концентрации, обусловленная заданием конечной длины пути диффузии, варьируется от 53 до 2% для L/r от 0,5 до 25 соответственно. Для трубчатого диффузионного пробоотборника ($L/r = 12,9$) погрешность не превышает 4%.

Моделирование нестационарных диффузионных процессов для оценки влияния колебания измеряемой концентрации и температуры воздуха показало, что при продолжительности пробоотбора, превышающей характерный период изменений внешней концентрации, погрешность значения осредненной концентрации, полученной пассивным пробоотборником, составляет менее 1% по сравнению с истинным средним значением концентрации загрязняющего вещества. Колебания температуры, которые отражаются на значении коэффициента диффузии, также не имеют значительного влияния.

Для оценки влияния ветра на процесс пассивного отбора проб выполнено моделирование движения газа в окрестностях входа в пробоотборное устройство и внутри пробоотборника с помощью численного решения уравнений Навье–Стокса для несжимаемой жидкости. Расчеты выполнены для пробоотборников разных геометрических размеров и для нескольких скоростей внешнего потока воздуха. Для расчетов использованы значения плотности и вязкости воздуха при температуре 20 °С [10]. По результатам моделирования получено, что при обтекании пробоотборника горизонтальным потоком воздуха внутри пробоотборного устройства по всей его длине образуются вихри (рис. 2, а).

В результате возникающих гидродинамических течений в пробоотборнике осуществляется более быстрый по сравнению с молекулярной диффузией перенос вещества. Это приводит к сокращению эффективной длины пути диффузии, которая в «нулевой» модели принимается равной геометрической длине пробоотборника. По результатам модельных расчетов были сделаны оценки скорости движения воздуха в вихрях и оценки эффективной длины пути диффузии, т.е. расстояния, на котором скорость

Экспериментальные оценки влияния факторов

Для проведения измерений концентраций NO_2 в атмосферном воздухе использовались трубчатые диффузионные пробоотборники длиной 0,071 м с внутренним диаметром 0,011 м (Gradko International Ltd, Великобритания). В качестве сорбента был использован 20%-й водный раствор триэтаноламина (ТЭА). Количество нитрит-ионов в отобранной пробе определялось спектрофотометрическим методом анализа. Подготовка пробоотборников и химический анализ проб осуществлялись в соответствии с рекомендациями [11]. Для защиты от ветра использовались специальные пластиковые контейнеры (Gradko International Ltd, Великобритания) цилиндрической формы диаметром 0,08 м, высотой 0,13 м). Каждый контейнер предназначен для размещения 1–3 пробоотборников одновременно. Расчет средних концентраций NO_2 проводился в соответствии с «нулевой» моделью по формуле (1).

Серии натуральных измерений концентраций NO_2 проводились в весенне-осенние сезоны в период с 2007 по 2009 г. в городах Среднего Урала: Екатеринбург, Первоуральск и Верхняя Пышма. Точки отбора проб (12 точек в Екатеринбурге, одна в Первоуральске, одна в Верхней Пышме) представляли собой места с различными характерными уровнями концентраций NO_2 : перекрестки дорог, участок дороги со средней интенсивностью движения транспорта, жилые зоны, дендрологический парк. В двух точках измерений в Екатеринбурге (перекресток и жилая зона) пассивный отбор проб проводился параллельно с контрольными измерениями на постах Гидрометеослужбы. На постах осуществляется регулярный отбор разовых проб NO_2 с помощью сорбционных трубок с использованием раствора иодида калия в качестве сорбента [12]. В Первоуральске и Верхней Пышме пассивный отбор проб проводился одновременно с непрерывными измерениями концентраций NO_2 с помощью хемолюминесцентных газоанализаторов (ЗАО «ОПТЭК», Санкт-Петербург). За трехлетний период проведения измерений было отобрано 716 проб, из них 320 проб – параллельно с контрольными измерениями концентраций NO_2 .

Оценка длительности пробоотбора на накопление диоксида азота

В работе [8] высказано предположение о возможном преждевременном насыщении сорбента или потере части накопленной массы NO_2 во время пассивного отбора проб. Для оценки этой гипотезы проведены серии параллельных измерений с периодами отбора проб 3, 4 и 7 дней, 2 и 4 нед. Получено, что суммарные массы нитрит-ионов, накопленные за два последовательных коротких периода, не имеют систематического и статистически значимого ($\alpha = 0,05$) отличия от масс нитрит-ионов, накопленных за соответствующие длительные периоды экспозиции (рис. 3, а), т.е. масса отобранной пробы была пропорциональна длительности пробоотбора. Таким образом, данный

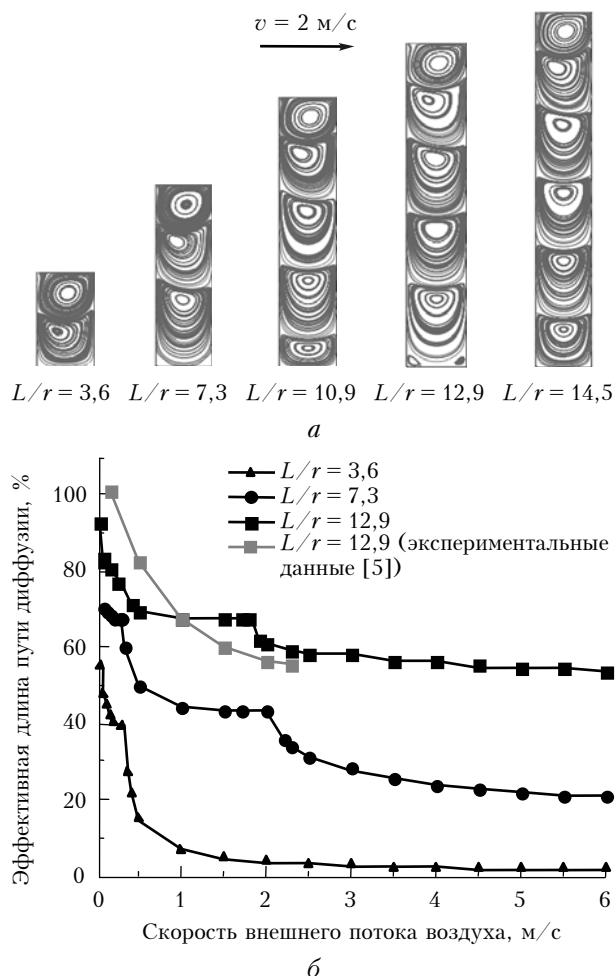


Рис. 2. Результаты моделирования влияния ветра: а – структура движения воздуха внутри пробоотборного устройства; б – зависимость эффективной длины пути диффузии от размеров пробоотборника и скорости внешнего потока воздуха, в сравнении с экспериментальными данными

гидродинамического переноса вещества внутри пробоотборника меньше скорости молекулярной диффузии. На рис. 2, б представлены зависимости эффективной длины пути диффузии (в процентах от геометрической длины) от скорости внешнего потока воздуха для разных размеров пробоотборника.

Для трубчатого диффузионного пробоотборника в диапазоне скоростей 0,08–6 м/с сокращение эффективной длины пути диффузии составляет от 17 до 46%. Для сравнения показана аналогичная зависимость, полученная для данной модели пробоотборника в лабораторном эксперименте [5]. В диапазоне скоростей 0,5–2,3 м/с результаты численных расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными. Ступенчатый характер графиков связан со скачкообразным изменением границы равенства гидродинамической скорости и скорости молекулярной диффузии при переходе с одного вихря на другой. Рассчитанные зависимости могут быть использованы для корректировки результатов пассивного отбора проб при проведении измерений в натуральных условиях без использования ветровой защиты.

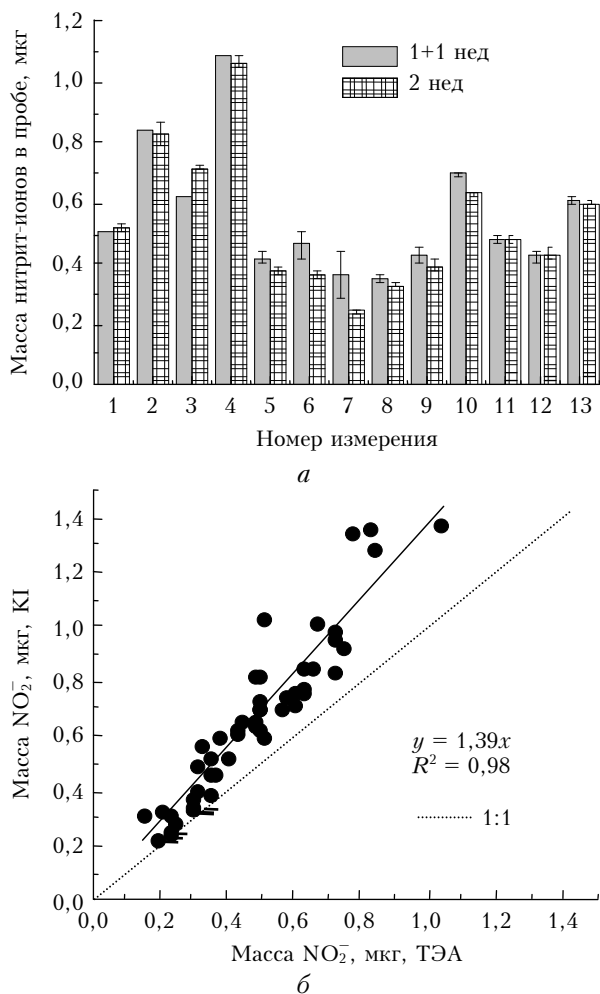


Рис. 3. Результаты методических измерений: *а* – оценка влияния длительности пробоотбора на накопление диоксида азота в пробе; *б* – сравнение разных сорбентов

эксперимент показал, что при отборе пробы продолжительностью от 3 дней до 4 нед не происходят насыщение сорбента или потеря части накопленного диоксида азота.

Сравнение сорбентов для поглощения диоксида азота

В качестве основного сорбента для поглощения NO_2 мы использовали водный раствор триэтаноламина. Для оценки его эффективности была проведена серия параллельных измерений, в которой отбор проб осуществлялся также с использованием раствора иодида калия (KI), применяемого в сети Гидрометеослужбы. Результаты измерений в виде масс нитрит-ионов в параллельных пробах представлены на диаграмме рассеяния (рис. 3, б). Получено, что при отборе проб с использованием раствора иодида калия в пробоотборнике накапливается большее количество нитрит-ионов, чем при отборе проб с раствором ТЭА. Различия являлись статистически значимым ($\alpha = 0,05$), в среднем, относительная разница составила 37%. «Нулевая» модель описания процесса пассивного отбора проб предполагает, что

любой используемый сорбент является идеальным. Однако полученные результаты явно свидетельствуют о том, что разные сорбенты обладают различной способностью накапливать диоксид азота. Этот факт необходимо учитывать для получения корректных результатов измерений.

Сравнение пассивного пробоотбора с контрольными методами

В период проведения натурных измерений температура воздуха варьировалась в диапазоне от $-6,7$ до $33,1$ °С; относительная влажность воздуха изменялась в пределах от 16 до 100%, при этом наблюдались длительные периоды с низкими ($< 50\%$) значениями влажности. Сравнение результатов измерений, полученных методом пассивного отбора проб и контрольными методами, в данных метеорологических условиях для всех точек отбора проб и для двух использованных методов сравнения выявило систематическое статистически значимое ($\alpha = 0,05$) занижение значений концентраций NO_2 , полученных с помощью метода пассивного отбора проб [13]. Среднее различие составило $-46,2$ и -33% для сорбентов на основе ТЭА и иодида калия соответственно. Наибольшее различие между результатами составило $-71,3\%$ при измерениях с использованием растворов ТЭА.

Результаты численных расчетов и методических измерений в натурных условиях показывают, что такие факторы, как геометрия пробоотборника, колебание концентрации отбираемого вещества, ветер, насыщение сорбента, не могут объяснить полученное систематическое различие. В то же время статистически значимое различие эффективности растворов на основе ТЭА и иодида калия показывает необходимость учета свойств используемых сорбентов и рассмотрение физико-химических особенностей процесса пассивного отбора проб, что отсутствует в «нулевой» модели. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что «нулевая» модель, использованная для обработки результатов измерений, не может в полной мере описать процесс пассивного пробоотбора и требует уточнения с учетом факторов, влияющих на протекание процесса.

Модели физико-химических процессов при пассивном отборе проб диоксида азота

Описанные ниже модели учитывают только факторы, связанные с физико-химическими процессами, протекающими при пассивном отборе проб, и предполагают, что во время проведения измерений пассивный пробоотборник защищен от влияния ветра.

Модель, учитывающая эффективность сорбентов

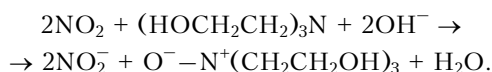
Модель основана на предположении, что сорбент не является 100%-но эффективным. В качестве характеристики сорбента вводится коэффициент эф-

эффективности сорбции, который равен доле поглощенных молекул от общего количества молекул, падающих на поверхность сорбента. На основе данных параллельных измерений NO_2 методом пассивного отбора проб и контрольными методами были извлечены значения коэффициентов эффективности сорбции использованных сорбентов. Детальное описание модели приведено в работе [14]. Применение модели привело к лучшему согласию результатов пассивного отбора проб, контрольных измерений и устранению систематического различия между ними. Однако рассчитанные значения коэффициентов эффективности сорбции составили $2,23 \cdot 10^{-6}$ и $2,79 \cdot 10^{-6}$ для сорбентов на основе ТЭА и иодида калия соответственно. Найденные коэффициенты не согласуются с известными представлениями об использованных растворах как эффективных сорбентах NO_2 . Поэтому данная модель не может быть использована для объяснения зафиксированного различия между результатами пассивного отбора проб и контрольных измерений.

Модель, учитывающая особенности физико-химического взаимодействия диоксида азота с раствором сорбента

В настоящей статье особенности физико-химического взаимодействия NO_2 с раствором сорбента рассмотрены для случая отбора проб с раствором ТЭА. Модель основывается на том, что раствор сорбента поглощает все поступающие молекулы газа, однако коэффициент перехода NO_2 в NO_2^- варьируется от нуля до единицы, и его значение, т.е. вероятность образования NO_2^- , зависит от внешних условий протекания реакции. Анализ известных данных о физико-химическом взаимодействии NO_2 с растворами ТЭА показывает, что для образования нитрит-ионов триэтаноламин должен находиться в ионной форме (гидратированном виде) [9, 15]. В зависимости от количества воды в растворе ТЭА (степени гидратированности ТЭА) можно выделить три отдельных случая протекания химической реакции с различными коэффициентами перехода NO_2 в NO_2^- .

1. Некоторые оптимальные условия, обеспечивающие полную гидратацию ТЭА, — коэффициент перехода NO_2 в NO_2^- равен единице, реакция с NO_2 протекает по уравнению [7]:



2. Недостаток воды в растворе (частичная гидратация триэтанолamina) — часть поглощаемого NO_2 реагирует с гидратированными молекулами ТЭА с образованием нитрит-ионов, оставшаяся часть поглощаемого NO_2 взаимодействует с негидратированным ТЭА и переходит в другие продукты реакции [16].

3. Избыток воды в растворе — часть поступающего NO_2 реагирует с гидратированными молекулами ТЭА с образованием NO_2^- (коэффициент перехода равен единице), остальная часть NO_2 реагирует с «избыточными» молекулами воды с образованием нитрит- и нитрат-ионов (коэффициент перехода NO_2 в NO_2^- равен 0,5 [17]).

В соответствии с рассмотренными выше уравнениями реакции эффективный коэффициент перехода диоксида азота в нитрит-ион k_{eff} в зависимости от количества воды в растворе сорбента будет равен

$$k_{eff} = \begin{cases} \frac{\beta}{\beta^*}, & \beta < \beta^* \text{ недостаток воды;} \\ 1, & \beta = \beta^*; \\ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\beta^*}{\beta} \right), & \beta > \beta^* \text{ избыток воды,} \end{cases} \quad (2)$$

где $\beta = N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{ТЭА}}$ — текущее молярное отношение количества воды в растворе сорбента к количеству ТЭА; β^* — молярное отношение количества воды к количеству сорбента, обеспечивающее коэффициент перехода NO_2 в NO_2^- , равный единице.

Поскольку ТЭА является гигроскопичным веществом, при проведении отбора проб в реальных условиях содержание воды в растворе ТЭА будет зависеть от влажности воздуха. Для связи влажности воздуха и содержания воды в растворе сорбента в модели использован закон Рауля с учетом эмпирической поправки γ [15]. Выражение для оценки текущего значения параметра β имеет вид

$$\beta = \frac{f}{(1-f)\gamma}, \quad (3)$$

где f — текущая относительная влажность воздуха, %; $\gamma = 0,96$.

В соответствии с предлагаемой моделью концентрация диоксида азота \bar{C} оценивается по формуле, в которой интеграл аппроксимируется конечной суммой:

$$\bar{C} = \frac{\Delta m}{L \int_0^{\Delta t} D(T) k_{eff}(f) d\tau} \approx \frac{\Delta m}{L \sum_{i=1}^n D(T_i) k_{eff}(f_i) \Delta \tau_i}, \quad (4)$$

где $D(T)$ — коэффициент диффузии NO_2 в воздухе, зависящий от температуры, m^2/c [18]; $\Delta \tau_i$ — временной интервал с известными значениями относительной влажности и температуры, с; n — число временных интервалов с известными значениями относительной влажности и температуры.

Для проверки корректности предложенной модели была решена задача оценки значения коэффициента β^* с использованием экспериментальных данных (контрольные измерения NO_2 , данные пассивного отбора проб NO_2 , значения влажности воздуха) и сопоставление с известными значениями. Наилучшее согласие результатов контрольных измерений и данных пассивного пробоотбора получено для $\beta^* = 3,9$. Найденное значение хорошо согласуется с теоретическими представлениями о процессе гидратации ТЭА и экспериментально установленной величиной, равной 3,6 [15]. Следует отметить, что при влажности воздуха, обеспечивающей полную гидратацию ТЭА, т.е. $k_{eff} = 1$, формула (4) сводится к формуле (1) при условии, что температура воздуха постоянна. Таким образом, «нулевая» модель является частным случаем разработанной физико-химической модели.

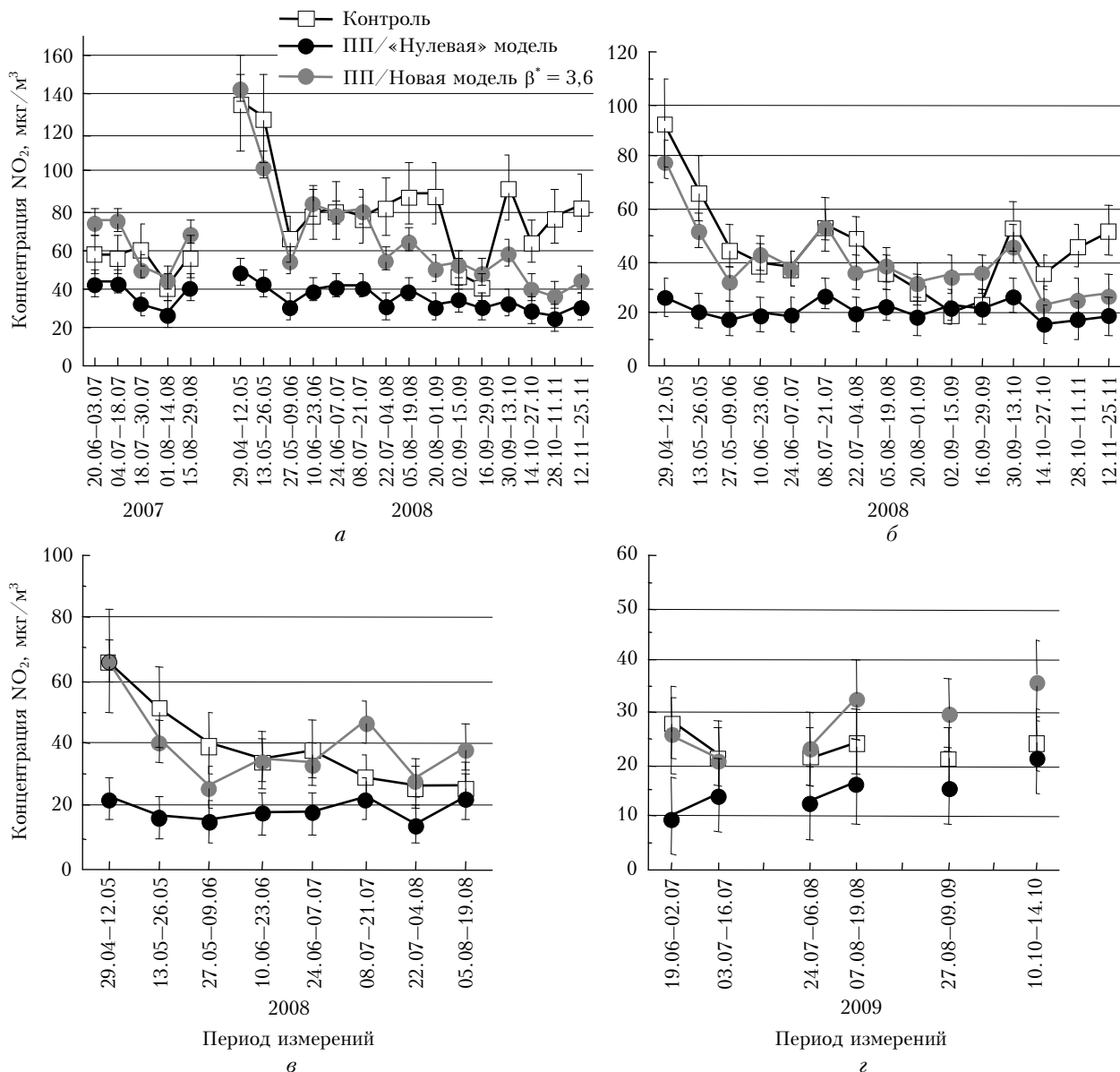


Рис. 4. Концентрации NO_2 , измеренные с помощью контрольных методов и рассчитанные по данным пассивного пробоотбора с использованием «нулевой» и предлагаемой моделей: а – пункт измерений 1, Екатеринбург; б – пункт измерений 2, Екатеринбург; в – Первоуральск; г – В. Пышма

На рис. 4 представлены средние двухнедельные концентрации NO_2 , измеренные контрольными методами, и концентрации, рассчитанные по данным пассивного отбора проб с использованием «нулевой» и предлагаемой ($\beta^* = 3,6$) моделей для различных периодов измерений и пунктов отбора проб.

Как видно из графиков, применение предложенной модели позволило существенно улучшить согласие результатов пассивного отбора проб с данными контрольных измерений по сравнению с «нулевой» моделью. Использование разработанной модели привело к уменьшению среднего различия между контрольными результатами и результатами измерений, выполненных с помощью пассивного отбора проб, от $-46,2$ до $-2,5\%$. Концентрации NO_2 , рассчитанные по данным пассивного отбора проб с использовани-

ем предложенной модели, не имеют систематического и статистически значимого ($\alpha = 0,05$) отличия от значений, измеренных контрольными методами.

Заключение

Проведена серия длительных методических измерений концентраций диоксида азота методом пассивного отбора проб на территории Среднего Урала. Обнаружено, что использование метода пассивного пробоотбора для измерений NO_2 в метеорологических условиях данного региона приводит к статистически значимому занижению результатов по сравнению с контрольными данными. Результаты теоретических и экспериментальных оценок влияющих факторов показали, что в алгоритме обработки дан-

ных пассивного пробоотбора необходимо учитывать свойства используемых сорбентов и особенности физико-химических процессов, протекающих при пассивном отборе проб. Разработана физико-химическая модель пассивного пробоотбора, основанная на известных данных об особенностях взаимодействия NO₂ с растворами ТЭА. Концентрации NO₂, рассчитанные с использованием предложенной модели, хорошо согласуются с результатами контрольных измерений, не имеют систематического и статистически значимого отличия от них.

Авторы выражают благодарность О.А. Банниковой и Е.В. Еловских (ГУ «Свердловский ЦГМС-Р», Екатеринбург), Н.С. Вольбергу (ГГО им. А.И. Воейкова, Санкт-Петербург) за интерес и содействие проведению исследования, специалистам СОГУ «Центр экологического мониторинга и контроля» за предоставление результатов измерений, полученных на автоматических станциях мониторинга. Особая благодарность М. Жерболесу (Объединенный исследовательский центр при Европейской комиссии, Италия) за предоставление набора пассивных пробоотборников, а также внимание и интерес к нашей работе.

1. Hafkenscheid T., Fromage-Mariette A., Goelen E., Hangarther M., Pfeffer U., Plaisance H., De Santis F., Saunders K., Swaans W., Tang Y.S., Targa J., Van Hoek C., Gerboles M. Review of the application of diffusive samplers in the European Union for the monitoring of nitrogen dioxide in ambient air. EUR 23793 EN. Luxembourg, European Commission, 2009. 79 p.
2. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Часть 2. Практические аспекты (обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. № 3. С. 15–23.
3. Lee K., Parkhurst W.J., Xue J., Haluk Ozkaynak A., Neuberger D., Spengler J.D. Outdoor/indoor/personal exposures of children in Nashville, Tennessee // J. Air & Waste Manag. Assoc. 2004. V. 54. P. 352–359.
4. De Santis F., Fino A., Tiwari S., Vazzana C., Allegri I. A performance of the open end tube diffusion sampler (Palms sampler) for monitoring nitrogen dioxide // Air Pollution VIII / Eds. J.W.S. Longhurst, C.A. Brebbia, H. Power. Boston: WIT Press, 2000. P. 419–429.
5. Plaisance H., Piechocki-Minguy A., Garcia-Fouque S., Galloo J.C. Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube // Atmos. Environ. 2004. V. 38. P. 573–580.
6. Gerboles M., Buzica D., Amantini L., Lagler F. Laboratory and field comparison of measurements obtained using available diffusive samplers for ozone and nitrogen dioxide in ambient air // J. Environ. Monit. 2006. N 8. P. 112–119.
7. Glasius M., Carlsen M.F., Hansen T.S., Lohse C. Measurement of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes // Atmos. Environ. 1999. V. 33. P. 1177–1185.
8. Heal M.R., Kirby C., Cape J.N. Systematic biases in measurement of urban nitrogen dioxide using passive diffusion samplers // Environ. Monit. & Assess. 2000. V. 62. P. 39–54.
9. Kirby C., Fox M., Waterhouse J., Drye T. Influence of environmental parameters on accuracy of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement // J. Environ. Monit. 2001. N 3. P. 150–158.
10. David R. Lide, ed. CRC Handbook of chemistry and physics. 90th Edition. Boca Raton: Taylor and Francis, 2010. 2760 p.
11. Diffusion tubes for ambient NO₂ monitoring: practical guidance. Defra, 2008. 47 p. URL: http://laqm.defra.gov.uk/documents/0802141004_NO2_WG_PracticalGuidance_Issue1a.pdf (дата обращения 14 января 2013 г.).
12. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04. 186-89. М.: Госкомгидромет, 1991. 693 с.
13. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А., Маркелов Ю.И. Тестирование метода пассивного отбора проб для измерения концентраций диоксида азота в атмосферном воздухе // Экологическая безопасность и современные технологии: Мат-лы Всерос. научно-практ. конф. Миасс, 23–25 декабря 2009. С. 176–196.
14. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А. Оценка коэффициентов эффективности сорбции при пассивном отборе проб диоксида азота // Ж. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 7. С. 1078–1083.
15. Palmes E.D., Johnson E.R. Explanation of pressure effects on a nitrogen dioxide (NO₂) sampler // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987. V. 48, N 1. P. 73–76.
16. Aoyama T., Yashiro T. Analytical study of low-concentration gases. IV. Investigation of the reaction by trapping nitrogen dioxide in air using the triethanolamine method // J. Chromatogr. 1983. V. 265. P. 69–78.
17. Wei Y., Oshima M., Simon J., Motomizu S. The application of the chromatomembrane cell for the absorptive sampling of nitrogen dioxide followed by continuous determination of nitrite using a micro-flow injection system // Talanta. 2002. V. 57. P. 355–364.
18. Massman W.J. A review of molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, SO₂, NH₃, N₂O, NO and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP // Atmos. Environ. 1998. V. 32. P. 1111–1127.

V.A. Poddubnyi, N.A. Yushketova. Method of passive sampling for measurement of nitrogen dioxide in atmospheric air.

Passive sampling is a simple low-cost method for assessment of concentrations of gases in air. In comparison with standard methods, the precision of the results of passive sampling measurements is more influenced by meteorological and methodological factors. Results of theoretical and experimental studies of a number of factors, which influence the precision of the results of passive sampling measurements of ambient NO₂ are presented. Comparison of passive sampling method and reference methods (sorption tubes, chemiluminescent gas analyzer) under moderate continental climate conditions demonstrated systematical statistically significant underestimation of concentrations, measured by passive samplers method. It was shown that the difference observed is accounted for the drawbacks of the model commonly used for treatment of passive sampling data; the model does not take into account particularities of interaction between NO₂ and sorbent solution that are related to the influence of relative humidity. A new NO₂ passive sampling model based on available data on interaction between NO₂ and a sorbent solution was developed. Application of the model allowed us to improve agreement between NO₂ concentrations calculated from passive sampling data and those measured by reference methods, to eliminate systematical and statistically significant difference between the datasets.