

На правах рукописи



Юшкетова Наталья Александровна

**Метод пассивного отбора проб диоксида азота
в условиях умеренно-континентального климата:
натурные измерения, влияющие факторы, модели процесса**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Поддубный Василий Алексеевич**
кандидат физико-математических наук, старший научный
сотрудник

Официальные оппоненты: **Смирнов Геннадий Васильевич**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ Томский
университет систем управления и радиоэлектроники,
профессор кафедры радиоэлектронных технологий и
экологического мониторинга

Пестунов Дмитрий Александрович
кандидат технических наук, ФГБУН Институт оптики
атмосферы им.В.Е. Зуева Сибирского отделения
Российской академии наук, научный сотрудник
лаборатории климатологии атмосферного состава

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Защита состоится 27 ноября 2012 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета
Д 212.269.09 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» по адресу 634050, г.Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ
ТПУ по адресу 630034, г.Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан ____ октября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.269.09 к.т.н., доцент



Б.Б. Винокуров

Общая характеристика работы

Актуальность

Загрязнение атмосферного воздуха является общепризнанной современной проблемой. 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 для оценки загрязнения атмосферного воздуха, является метод пассивного отбора проб. Пассивный отбор проб осуществляется за счет молекулярной диффузии загрязняющего вещества из окружающего воздуха к сорбенту (без прокачки воздуха) и последующего поглощения и накопления в растворе сорбента за счет физической или химической сорбции. Метод позволяет оценивать концентрации загрязняющих веществ, осредненные за период отбора пробы. Достоинствами метода пассивного пробоотбора являются простота использования, относительная дешевизна, компактность пробоотборных устройств, независимость от источников электроэнергии. Метод пассивного отбора проб позволяет решать новые экологические задачи и дополнять информацию о состоянии загрязнения воздуха, полученную другими методами: оценивать уровни загрязнения в отдаленных районах, где измерения другими (стандартными) методами затруднены или ранее не проводились, выполнять картирование загрязнения, проводить оценку персональных доз химического воздействия и т.д. Используя разные сорбенты, с помощью метода пассивного пробоотбора можно определять концентрации большого ряда загрязняющих веществ: неорганических загрязнителей (NO_2 , SO_2 , NH_3 , O_3 и т.д.), летучих органических соединений, стойких органических соединений и т.д. Метод пассивного отбора проб широко применяется за рубежом (Западная Европа, США), однако в нашей стране мало известен.

В настоящей работе метод пассивного пробоотбора был использован для измерений концентраций диоксида азота. Интерес к измерениям NO_2 связан с тем, что диоксид азота является одним из наиболее важных компонентов атмосферного воздуха. Он участвует во множестве ключевых химических реакций в атмосфере, таких как фотолитический цикл озона, образование свободных радикалов, которые определяют способность атмосферы к самоочищению, образование фотохимического смога и т.д. Диоксид азота является предшественником других веществ в атмосфере, обладающих токсическими свойствами, таких как озон, аэрозольные частицы. Уровень содержания диоксида азота является одним из критериев качества атмосферного воздуха. Негативные последствия загрязнения воздуха диоксидом азота связаны с воздействием на здоровье людей, растительность, строительные материалы.

Поскольку при пассивном отборе проб перенос вещества из окружающей среды к сорбенту осуществляется за счет молекулярной диффузии без принудительной прокачки воздуха, по сравнению с другими методами процесс пассивного пробоотбора в значительно большей степени подвержен влиянию метеорологических (климатических) и других факторов. Оценки точности результатов измерений концентраций NO_2 методом пассивного отбора проб являются противоречивыми. Существуют работы, в которых получено хорошее согласие результатов пассивного отбора проб NO_2 и контрольных измерений. В то же время, в ряде публикаций сообщается как о существенных завышениях, так и занижениях результатов пассивного пробоотбора. При этом увеличение числа подобных методических исследований не приводит к согласию оценок точности результатов измерений и не позволяет качественно улучшить понимание физико-химических процессов, протекающих при пассивном отборе проб, и факторов, влияющих на качество результатов.

Цель работы

С использованием средств математического моделирования и натурных измерений в условиях умеренно-континентального климата исследовать влияние различных факторов на процессы пассивного отбора проб диоксида азота из атмосферного воздуха.

Задачи работы

1. С помощью метода пассивного отбора проб провести измерения концентраций NO_2 в условиях умеренно-континентального климата в городской среде с различными уровнями антропогенного воздействия.
2. Теоретически и экспериментально исследовать значимые факторы (метеорологические, методические), влияющие на процесс пассивного отбора проб NO_2 в атмосферном воздухе, дать их количественную оценку.
3. Разработать модели процесса пассивного отбора проб диоксида азота, учитывающие наиболее значимые факторы внешней среды и физико-химические особенности взаимодействия NO_2 с раствором сорбента.

Методы исследования

Для решения поставленных задач были использованы следующие методы: численное математическое моделирование процессов диффузии и гидродинамики; натурные измерения; фотометрический метод химического анализа проб; методы непараметрической статистики для анализа результатов измерений.

Научная новизна

- Впервые в условиях умеренно-континентального климата (диапазон значений относительной влажности воздуха от 16% до 100%) проведены систематические методические измерения содержания NO_2 в атмосферном воздухе методами пассивного отбора проб в широком диапазоне концентраций диоксида азота (от 20 мкг/м^3 до 138 мкг/м^3), с периодами усреднения от 3 дней до 4 недель.
- Впервые с помощью трубчатых диффузионных пробоотборников с использованием различных сорбентов диоксида азота - растворы триэаноламина (ТЭА) и иодида калия - проведены серии систематических измерений концентраций NO_2 в атмосферном воздухе.
- Экспериментально обнаружено систематическое статистически значимое различие между результатами измерений концентраций NO_2 методом пассивного отбора проб и контрольными методами при измерениях в условиях умеренно-континентального климата. Показано, что зафиксированное различие обусловлено тем, что используемая до настоящего времени модель пассивного пробоотбора не учитывает физико-химические особенности процесса взаимодействия диоксида азота с раствором сорбента.
- Предложена новая модель процесса пассивного отбора проб NO_2 с использованием сорбента на основе ТЭА, учитывающая физико-химические особенности взаимодействия NO_2 с раствором сорбента. Концентрации NO_2 , рассчитанные с использованием модели, хорошо согласуются с контрольными данными и не имеют статистически значимого отличия.

Защищаемые положения

- Обнаружено, что использование метода пассивного отбора проб для измерений концентраций NO_2 в условиях умеренно-континентального климата приводит к заниженным результатам по сравнению с данными методов, используемых в государственной системе экологического мониторинга. Различие составило от -11% до -71%.
- Экспериментально обнаружено статистически значимое различие в эффективности поглощения NO_2 растворами сорбентов на основе триэаноламина и иодида калия, которое составило, в среднем, 37%. Общепринятая модель процессов пассивного отбора проб не учитывает реальную эффективность используемых сорбентов и, таким образом, не в полной мере описывает физико-химические процессы, протекающие при пассивном пробоотборе.

- Разработана новая модель процесса пассивного пробоотбора диоксида азота, учитывающая физико-химические особенности взаимодействия NO_2 с раствором ТЭА, которая позволяет улучшить согласие результатов пассивного отбора проб и контрольных измерений, а также снимает статистическую значимость различия между ними.

Достоверность

Достоверность результатов модельных расчетов и натурных измерений обеспечивалась использованием известных методов для численного решения задач диффузии и гидродинамики (метод конечных элементов); использованием поверенных приборов для проведения химического анализа проб и химических реактивов требуемого качества; сопоставлением результатов измерений с результатами численных расчетов, выполненных в данной работе, а также с результатами измерений и расчетов, полученными другими авторами.

Практическая значимость

Оценки влияния скорости ветра на результаты пассивного отбора проб могут быть использованы для обработки результатов измерений, выполненных без ветровой защиты. Предложена модель для расчетов средних концентраций NO_2 по данным метода пассивного отбора проб с использованием водного раствора триэаноламина в качестве сорбента. Модель позволяет улучшить качество результатов измерений диоксида азота в условиях умеренно-континентального климата и может быть использована на практике для обработки результатов измерений, выполненных методом пассивного отбора проб.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Международная молодежная конференция «Экология-2007», Архангельск, 2007; Российская конференция «Седьмое сибирское совещание по климату-экологическому мониторингу», Томск, 2007; Sixth international symposium on modern principles of air monitoring and biomonitoring, AIRMON 2008, Гейло, Норвегия, 2008; VIII Всероссийская научно-практическая конференция «Экологические проблемы промышленных регионов», Екатеринбург, 2008; Международная конференция по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды, ENVIROMIS, Томск, 2008; V Международная конференция "Экологические и гидрометеорологические проблемы больших городов и промышленных зон", Санкт-Петербург, 2009; «Measuring air pollutants by diffusive sampling and other low cost monitoring techniques», Краков, Польша, 2009; Всероссийская научно-практическая конференция «Экологическая безопасность и современные технологии», Миасс, 2009; VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011», Архангельск, 2011.

Личный вклад автора

Постановка задач работы выполнена совместно с научным руководителем. Автором были выполнены численные расчеты при моделировании диффузионных и гидродинамических процессов, проведены натурные измерения, выполнен химический анализ отобранных проб, статистическая обработка экспериментальных данных. Совместно с научным руководителем разработана физико-химическая модель процесса пассивного отбора проб, обобщены полученные теоретические и экспериментальные данные.

Публикации

По материалам исследования опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и трех приложений. Общий объем работы составляет 127 страниц, включая 13 таблиц и 40 рисунков. Список литературы включает 138 источников.

Основное содержание диссертации

Во **введении** сформулирована актуальность темы работы, цели и задачи исследования, новизна, защищаемые положения, практическая значимость работы.

В **первой главе** рассмотрены экологические проблемы, связанные с загрязнением атмосферы NO_2 , роль оксидов азота в атмосферных химических процессах, приведены данные по загрязнению атмосферного воздуха диоксидом азота в г.Екатеринбурге и Свердловской области, описаны некоторые наиболее распространенные методы измерения концентраций NO_2 . Следующая часть главы посвящена методу пассивного отбора проб, общим принципам метода и области применения. Далее рассмотрено применение метода пассивного отбора проб для измерения концентраций диоксида азота в атмосферном воздухе, включая различные конструкции пробоотборников и методические проблемы, связанные с использованием пассивного пробоотбора.

Наиболее распространенным при пассивном отборе проб диоксида азота является использование пассивных пробоотборников трубчатого типа (диффузионная трубка) с растворами триэтаноламина в качестве сорбента. Количество накопленного диоксида азота определяется в виде нитрит-ионов (NO_2^-) по результатам химического анализа пробы. Схема процесса пассивного пробоотбора приведена на рис. 1.

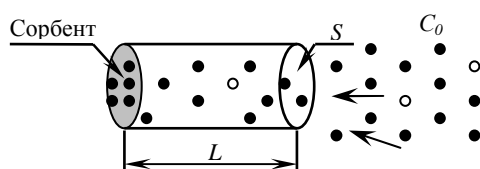


Рис. 1. Схема процесса пассивного пробоотбора. C_0 – концентрация загрязняющего вещества в воздухе, S – площадь поперечного сечения пробоотборника, L – длина пробоотборника

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 обладает 100%-ной эффективностью, т.е. поглощает все поступающие к его поверхности молекулы газа; 4) коэффициент перехода NO_2 в NO_2^- при поглощении раствором сорбента равен единице.

Из решения уравнения диффузии можно получить формулу для расчета средней концентрации NO_2 , г/м^3 , за период отбора проб $\Delta\tau$ с:

$$\bar{C} = \frac{\Delta m}{\Delta\tau} \cdot \frac{L}{D \cdot S}, \quad (1)$$

где Δm – масса NO_2^- , накопленная в сорбенте, г; D – коэффициент диффузии NO_2 , $\text{м}^2/\text{с}$.

Метод пассивного отбора проб в значительно большей степени по сравнению со стандартными методами подвержен влиянию внешних метеорологических (климатических) и других факторов: ветер, влажность воздуха, температура воздуха, колебание концентрации измеряемого вещества и др.

Сравнение результатов, полученных с помощью пассивных пробоотборников и автоматических газоанализаторов показывает наличие заметных различий как случайного, так и систематического характера. При измерении концентраций диоксида азота эти отличия, по данным работ [Kasper-Giebl A. et al, 1999, De Santis F. et al, 2000, Plaisance H. et al, 2004, Neal M.R. et al, 2000, Gerboles M. et al, 2006] колеблются от -50% до +27%.

«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. В связи с этим, для получения корректных результатов при использовании данного метода необходимо провести серии методических измерений для выявления и оценки влияющих факторов, которые действуют в данных климатических условиях.

Во второй главе выполнен анализ влияющих факторов, даны их количественные оценки на основе результатов математического моделирования диффузионных и гидродинамических процессов, выполненного в настоящей работе, и известных данных (публикации других исследователей).

Для оценки влияния геометрии пробоотборника и колебания концентрации загрязняющего вещества решены серии диффузионных задач в стационарном и нестационарном приближениях. Получено, что для пробоотборников с разным соотношением длина/радиус (L/r) погрешность определения концентрации, обусловленная геометрическим фактором, варьируется от 53% до 2% для случаев L/r от 0,5 до 25 соответственно. Для используемой модели пробоотборника ($L/r = 12,9$) погрешность составляет не более 4%.

Моделирование нестационарных диффузионных процессов для оценки влияния колебания измеряемой концентрации показало, что при продолжительности пробоотбора, превышающей период изменений внешней концентрации, равный 1 час, погрешность значения осредненной концентрации, полученной пассивным пробоотборником, составляет менее 1% по сравнению с истинным значением средней концентрации загрязняющего вещества.

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:

$$\left. \begin{aligned} \rho \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \cdot (\vec{v} \nabla) \vec{v} &= -\nabla p + \eta \Delta \vec{v}, \\ \operatorname{div} \vec{v} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где \vec{v} – скорость движения среды, м/с, ρ – плотность среды, кг/м³; η – динамическая вязкость, Па·с, p – давление, Па.

Расчеты выполнены для пробоотборников разных геометрических размеров и для нескольких скоростей внешнего потока воздуха. На рис. 2 показана структура в виде линий тока и направление течения воздуха в пробоотборнике.

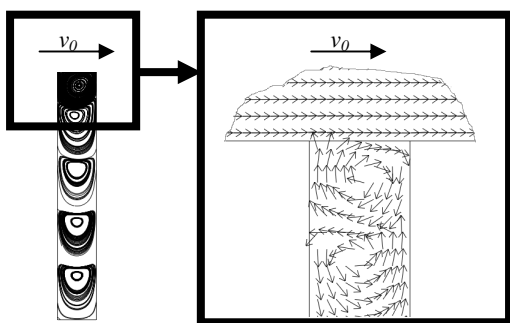


Рис. 2. Структура движения воздуха в пробоотборнике

По результатам моделирования получено, что при обтекании пробоотборника горизонтальным потоком воздуха внутри пробоотборного устройства по всей его длине формируется вихревая структура движения газа. Количество вихрей зависит от длины пробоотборника. Течение воздуха в соседних вихрях имеет противоположное направление. При отсутствии гидродинамических течений перенос вещества в пробоотборнике осуществляется за счет молекулярной диффузии под действием градиента концентрации отбираемого вещества. В этом случае длина пути диффузии равна геометрической длине пробоотборника. При наличии вихрей перенос может также осуществляться за счет гидродинамического движения воздуха. По результатам выполненных расчетов были сделаны оценки скорости движения воздуха в вихрях и оценки эффективной длины диффузии, т.е. расстояния, на котором скорость гидродинамического переноса вещества меньше скорости молекулярной диффузии. На рис. 3 представлены зависимости

эффективной длины пути диффузии (в процентах от геометрической длины) от размеров пробоотборника (отношение L/r) для разных скоростей внешнего потока воздуха.

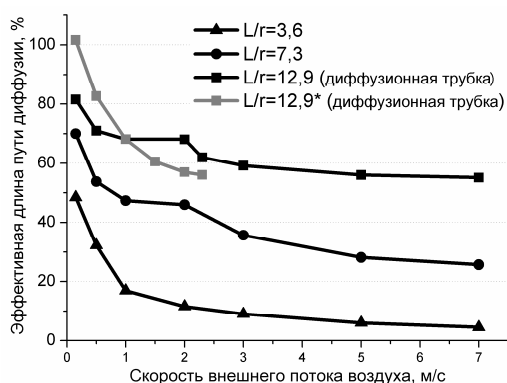


Рис. 3. Зависимость эффективной длины пути диффузии от размеров пробоотборника и скорости внешнего потока воздуха; * - экспериментальные данные [Plaisance H. et al, 2004]

Для модели пробоотборника, использованной в данной работе, отношение L/r составляет 12,9. Согласно результатам расчета для данной модели пробоотборника в диапазоне скоростей 0,15-5 м/с сокращение эффективной длины пути диффузии составляет от 17 до 44%. Для сравнения на рисунке показана аналогичная зависимость, полученная для данной модели пробоотборника в лабораторном эксперименте [Plaisance H. et al, 2004]. В диапазоне скоростей 0,5-2,3 м/с результаты численных расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Третья глава посвящена экспериментальной части работы, которая заключалась в проведении натурных измерений концентраций NO_2 в условиях умеренно-континентального климата. Натурные измерения концентраций NO_2 проводились в городах Екатеринбург, Первоуральск и Верхняя Пышма в 2007-2009 гг. Точки отбора проб показаны на карте (рис. 4). Специальными символами обозначены пункты пассивного отбора проб, в которых проводились параллельные измерения с помощью контрольных методов.

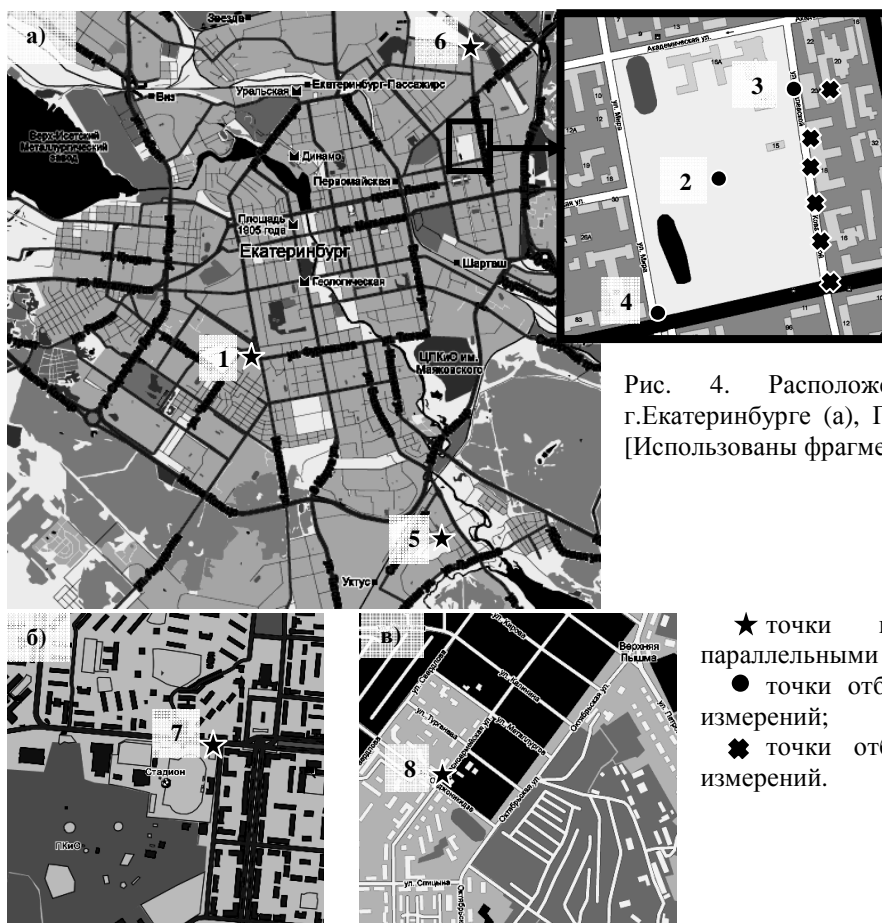


Рис. 4. Расположение точек отбора проб в г.Екатеринбурге (а), Первоуральске (б) и В. Пышме (в) [Использованы фрагменты карты Google maps]

★ точки пассивного отбора проб с параллельными контрольными измерениями;
● точки отбора проб с длительными рядами измерений;
■ точки отбора проб с короткими рядами измерений.

Задачи этой части работы состояли в следующем: (1) проведение измерений в местах с различными характерными уровнями содержания NO_2 ; (2) экспериментальная оценка влияния длительности пробоотбора на накопление NO_2 в пробоотборнике; (3) экспериментальная оценка влияния ветра; (4) оценка эффективности разных сорбентов (растворы ТЭА и иодида калия) для поглощения NO_2 ; (5) сравнение результатов пассивного отбора проб с результатами контрольных методов.

В Екатеринбурге отбор проб проводился нескольких районах города, в местах с различной интенсивностью автомобильной нагрузки: перекрестки (точки 1, 4, 6), жилая зона (точка 5), дендропарк (точка 2), участок дороги со средней интенсивностью движения транспорта (точка 3). В Первоуральске отбор проб проводился на территории расположенного в центральной части города стадиона, к которому прилегают основные автодороги. В Верхней Пышме пробоотборники размещались на территории жилой зоны, расположенной вблизи центра города и основных автомобильных дорог. За трехлетний период проведения измерений было отобрано 716 проб, из них 320 проб отобрано при параллельных измерениях концентрации диоксида азота контрольными методами.

Измерения в точках с различной интенсивностью движения транспорта

Поскольку одним из основных источников загрязнения воздуха диоксидом азота являются автомобильные выбросы, оценка уровней концентраций диоксида азота в точках, характеризующихся разной интенсивностью движения транспорта, и сравнение динамики изменения концентраций представляют собой интересную экологическую задачу и имеет прикладное значение.

На рис. 5-6 представлены результаты измерений двухнедельных средних концентраций NO_2 , выполненных в Екатеринбурге в точках, расположенных относительно близко друг от друга: дендропарк - точка 2, прилегающий к дендропарку участок дороги - точка 3 и перекресток - точка 4 (см. рис. 4). На рис. 5а и 6а данные представлены в виде временного хода в сравнении со значением ПДК_{СС}, на рисунках 5б и 6б приведены статистические характеристики ряда данных: минимальные и максимальные значения концентраций NO_2 за период измерений, 1-й квартиль, медиана, 3-й квартиль, точками обозначены средние значения концентраций. Наименьшие значения концентраций диоксида азота были зафиксированы в дендропарке, наибольшие уровни диоксида азота наблюдались на перекрестке. На перекрестке для всех периодов пробоотбора измеренные концентрации диоксида азота превышали значение ПДК_{СС}, наибольшее значение концентрации зафиксировано в точке 3 (участок дороги) и составило 2,7 ПДК_{СС}. Изменение концентраций в точках измерений имеет согласованный ход. Коэффициенты корреляции концентраций диоксида азота в точках отбора проб имеют значения от 0,76 и выше.

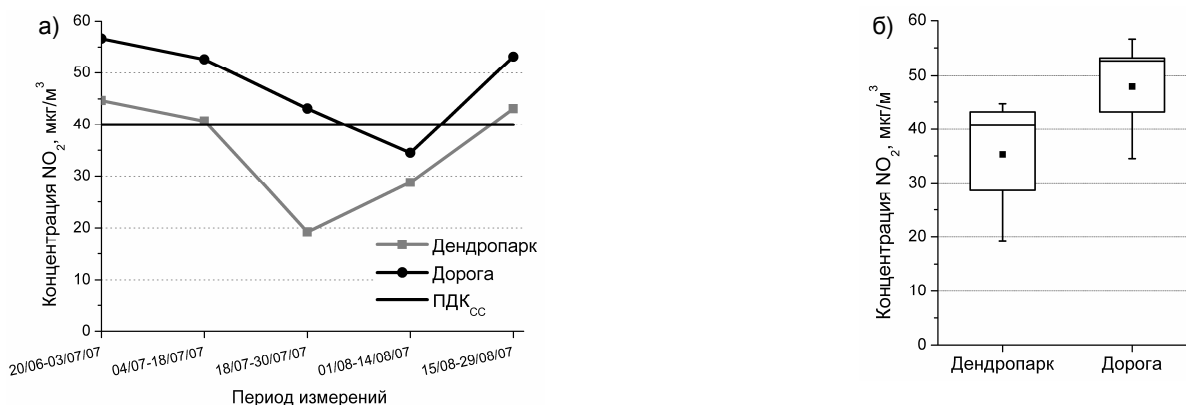


Рис. 5. Результаты измерений концентраций NO_2 в дендропарке и на участке дороги в 2007 г.

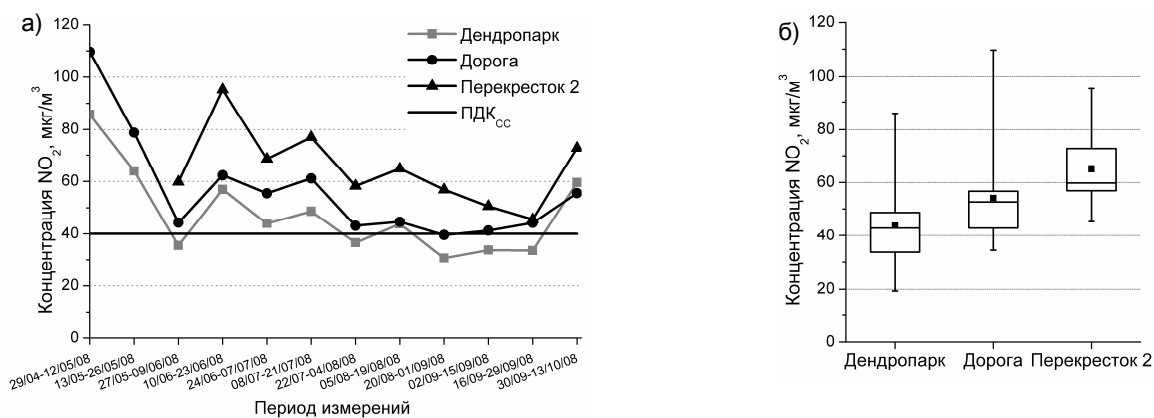


Рис. 6. Результаты измерений концентраций NO₂ в дендропарке, на участке дороги и перекрестке в 2008 г.

По результатам выполненных измерений было также проведено сравнение концентраций NO₂, измеренных в точках, расположенных в разных частях города на большом удалении друг от друга. На рис.7 представлены результаты измерений двухнедельных средних концентраций NO₂, выполненных в 2008 году в Екатеринбурге на перекрестке - точках 1 и в жилой зоне - точка 5, расположенных на расстоянии около 5,3 км друг от друга.

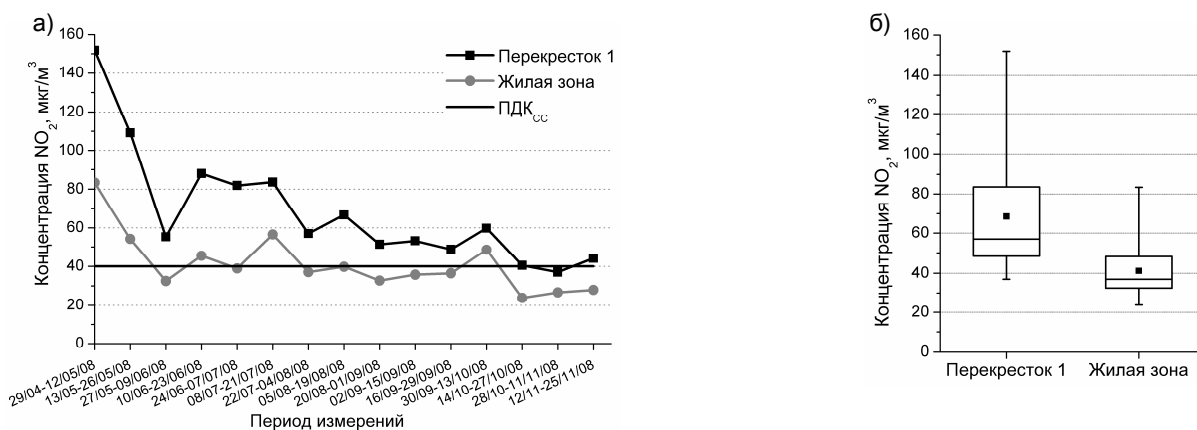


Рис. 7. Результаты измерений двухнедельных средних концентраций NO₂ на перекрестке (точках 1) и в жилой зоне (точка 5)

Как можно было ожидать, концентрации диоксида азота, измеренные на перекрестке, были систематически выше по сравнению с жилой зоной. Превышение значений ПДК_{СС} на перекрестке наблюдалось в 93% случаев, максимальная концентрация составила 3,8 ПДК_{СС}. Следует отметить, что, несмотря на удаленность, изменение концентраций в точках имеет согласованный ход. Коэффициент корреляции измеренных значений составил 0,91.

Оценка длительности пробоотбора на накопление диоксида азота

Авторами [Neal M.R. et al, 2000] высказано предположение о насыщения сорбента или потери части накопленной массы диоксида азота во время отбора проб. Для оценки этой гипотезы проведены серии параллельных измерений с периодами экспозиции от 3 дней до 4 недель. При отборе проб с использованием сорбента на основе ТЭА эксперимент проводился с периодами экспозиции 3-4 дня, 7 дней, 2 недели и 4 недели. При отборе проб с раствором иодида калия измерения проводились с продолжительностью 1 и 2 недели.

На рис. 8 представлены результаты анализа проб, полученных при параллельных измерениях с продолжительностью 3-4 дня и 7 дней (рис. 8а), а также 1 и 2 недели (рис. 8б),

при измерениях с раствором ТЭА. В целом получено, что суммарные массы нитрит-ионов, накопленные за короткие периоды не имеют систематического и статистически значимого отличия от масс нитрит-ионов, накопленных за соответствующие длительные периоды экспозиции. Таким образом, полученные результаты не позволяют утверждать, что в процессе пробоотбора происходит насыщение сорбента (раствора ТЭА или раствора иодида калия) или потеря части накопленного диоксида азота.

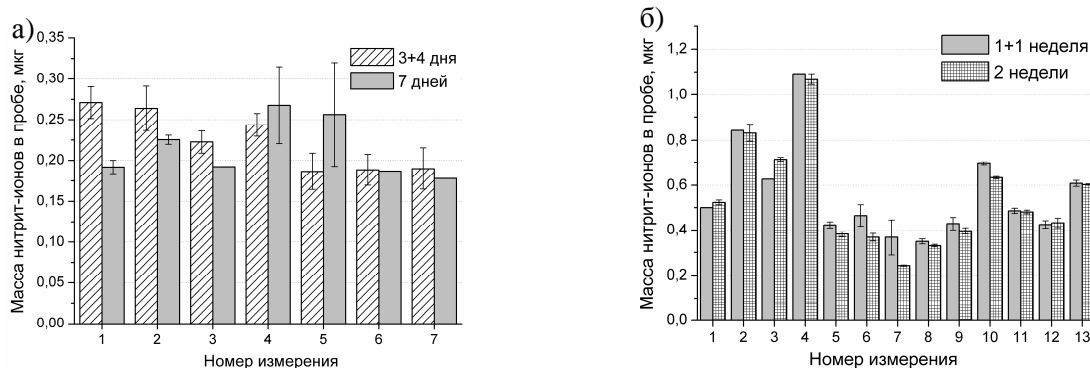


Рис. 8. Результаты параллельных измерений при разной продолжительности отбора проб

Экспериментальная оценка влияния ветра

Для оценки влияния ветра проведены серии одновременных измерений пробоотборниками без защиты и пробоотборниками, помещенными в специальный защитный контейнер. В течение одного периода экспозиции проводился отбор двух единичных проб при наличии защиты и двух единичных проб при отсутствии ветровой защиты. Результаты измерений в виде массы нитрит-ионов (средней по результатам двух единичных измерений), найденной в пробах, представлены в виде диаграмме рассеяния (рис.9). Количество нитрит-ионов, которое накапливалось в пробоотборниках, не имеющих ветровую защиту, было систематически выше количества нитрит-ионов, которое накапливалось в пробоотборниках, помещенных в контейнер в среднем, на 12%. Различие между накопленными массами было статистически значимым (тест Манна-Уитни, $\alpha=0,05$). Абсолютная разница между найденными массами варьировалась от -0,024 до 0,168 мкг. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими представлениями о влиянии ветра.

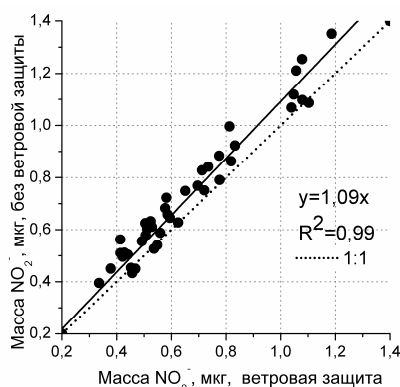


Рис. 9. Результаты отбора проб при наличии и отсутствии защитных укрытий

Сравнение сорбентов для поглощения диоксида азота

В качестве основного сорбента для поглощения диоксида азота в настоящей работе был использован раствор триэаноламина. Для сравнения и оценки его эффективности была проведена серия измерений, в которой отбор проб осуществлялся одновременно с другим сорбентом – раствором на основе иодида калия (KI). Выбор второго сорбента обусловлен тем, что раствор на основе иодида калия используется в сети Росгидромета для отбора

разовых проб диоксида азота с использованием сорбционных трубок. Результаты измерений в виде масс нитрит-ионов, найденных в пробах, представлены в виде диаграмме рассеяния (рис. 10).

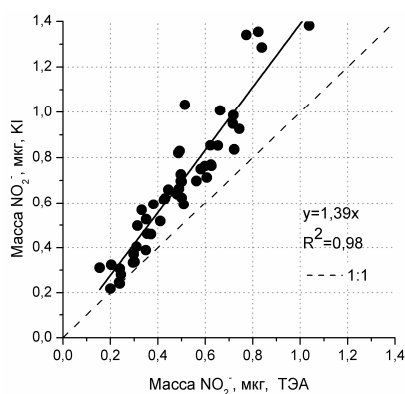


Рис. 10. Результаты отбора проб при использовании сорбентов на основе ТЭА и иодида калия

Получено, что при отборе проб с использованием раствора иодида калия в пробоотборнике накапливается большее количество нитрит-ионов, чем при отборе проб с раствором ТЭА, различие является систематически значимым. В среднем, относительная разница составила 37%, абсолютная разница варьировалась от 0,0 до 0,57 мкг. В простейшем подходе описания процесса пассивного отбора проб предполагается, что любой используемый сорбент обладает 100%-ной эффективностью. 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 с контрольными методами

Одной из основных задач экспериментальной части работы было проведение сравнений результатов измерений, полученных методом пассивного отбора проб, и контрольными методами. В качестве контрольных данных в работе использованы результаты измерений разовых концентраций диоксида азота с использованием сорбционных трубок (посты Росгидромета) и непрерывных измерений с помощью хемилюминесцентного газоанализатора (посты СОГУ «Центр экологического мониторинга и контроля»). При измерениях параллельно с контрольными методами пробоотборники размещались на крыше павильона с измерительным оборудованием на уровне воздухозаборных трубок.

На рис. 11 приведены результаты измерений двухнедельных средних концентраций диоксида азота, выполненных методом пассивного отбора проб с использованием разных сорбентов и контрольными методами, в Екатеринбурге (а, в), Первоуральске (б) и Верхней Пышме (г). Результатам измерений показали, что концентрации диоксида азота, полученные по данным пассивного отбора проб, были систематически ниже по сравнению с результатами измерений, выполненных контрольными методами. Систематическое занижение зафиксировано для всех пунктов отбора проб и для двух типов использованных контрольных методов. Наибольшее различие между результатами наблюдалось для точки 1 (см. рис. 4) в 2008 г. и составило в среднем -49% и -33% при измерениях с использованием растворов ТЭА и иодида калия соответственно.

Результаты решения диффузионных и гидродинамических задач, а также результаты специальных методических измерений показывают, что такие факторы как геометрия пробоотборника, колебание измеряемой концентрации, ветер и насыщение сорбента не могут объяснить полученного систематического различия. В то же время результаты параллельных измерений с растворами сорбентов на основе ТЭА и иодида калия показывают необходимость учета свойств используемых сорбентов и рассмотрение физико-химических особенностей процесса пассивного отбора проб. Таким образом, эти 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.

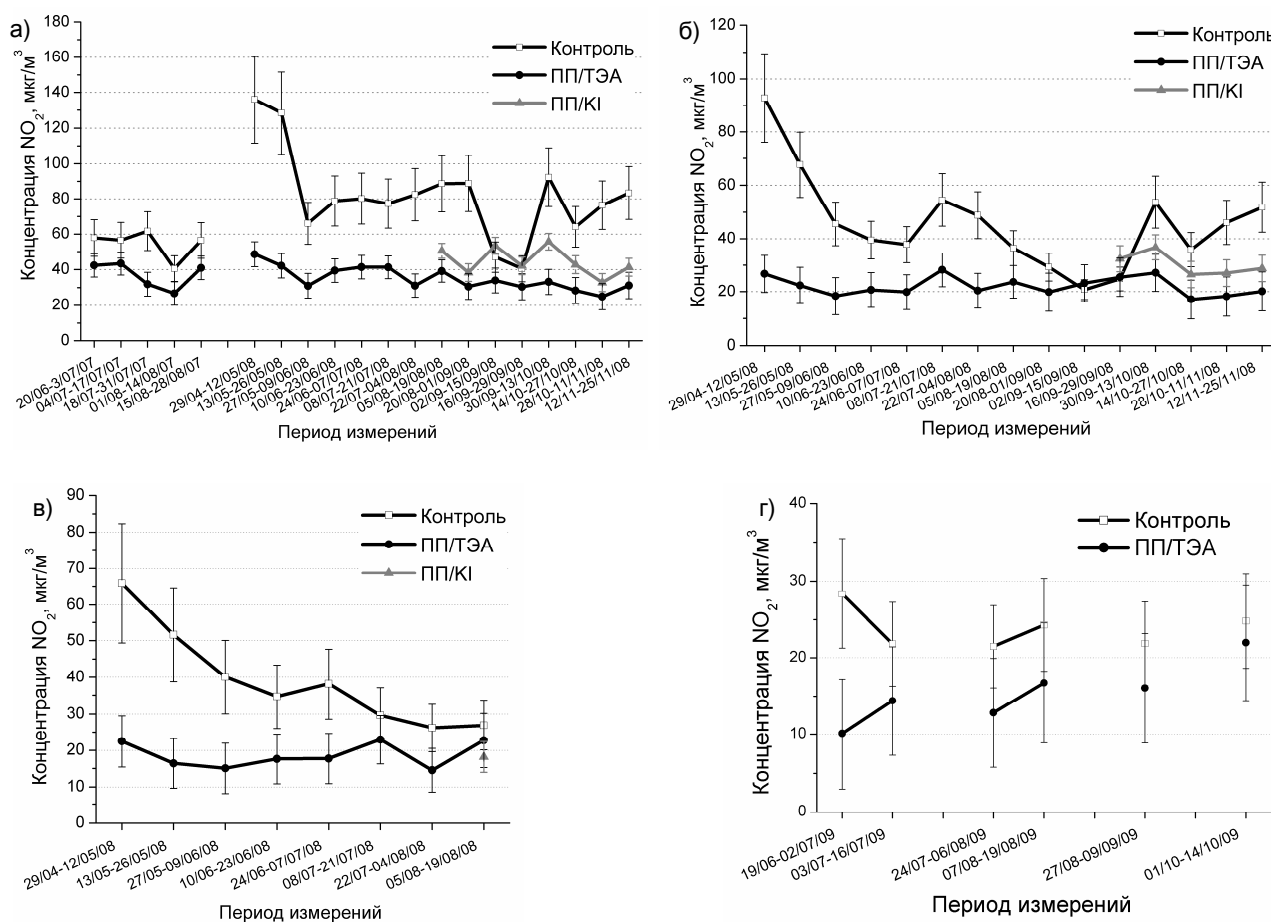


Рис. 11. Результаты измерений концентрации диоксида азота методом пассивного отбора проб и контрольными методами: перекресток, Екатеринбург - точка 1 (а), стадион, Первоуральск - точка 7 (б), жилая зона, Екатеринбург - точка 5 (в) и жилая зона, Верхняя Пышма - точка 8 (г). ПП – пассивный пробоотбор

Зафиксированное различие между количеством нитрит-ионов, накапливаемых при использовании разных сорбентов, может быть обусловлено 1) различной эффективностью сорбентов к поглощению диоксида азота; 2) различными коэффициентами перехода диоксида азота в нитрит-ион при поглощении раствором сорбента. Существующая общепринятая модель описания процесса пассивного пробоотбора должна быть доработана с учетом этих факторов.

В четвертой главе предложены модели процесса пассивного отбора проб 1) с учетом эффективности сорбентов и 2) с учетом особенностей физико-химических процессов при поглощении диоксида азота растворами ТЭА.

Модель, учитывающая эффективность сорбентов

Предполагается, что сорбент не является 100%-но эффективным, поэтому только доля молекул, падающих на поверхность сорбента, будет поглощаться раствором сорбента. Поток молекул вещества, перешедших в раствор сорбента, j_1 , г/с, равен:

$$j_1 = \frac{I}{4} \cdot v_T \cdot \hat{k} \cdot C_L \cdot S, \quad (3)$$

где $v_T = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$ – тепловая скорость молекул вещества, м/с, $R=8,31$ Дж/мольК – универсальная газовая постоянная, T – температура, К, M – молекулярная масса вещества, г/моль, C_L –

концентрации NO_2 у поверхности сорбента, г/м^3 , \hat{k} - коэффициент, учитывающий эффективность сорбента, равен доле поглощенных молекул из общего количества молекул, падающих на поверхность сорбента.

Диффузионный поток молекул вещества к сорбенту равен:

$$j_2 = \frac{D \cdot (C_0 - C_L)}{L} \cdot S, \quad (4)$$

C_0 – концентрации NO_2 в окружающей среде, г/м^3 .

Для стационарного процесса потоки j_1 и j_2 равны:

$$\frac{D \cdot (C_0 - C_L)}{L} = \hat{k} \cdot \frac{1}{4} v_T \cdot C_L. \quad (5)$$

Данная модель позволяет оценить значение коэффициента эффективности сорбции, если эксперимент проведен в контролируемых условиях и известны истинные значения концентрации диоксида азота и массы нитрит-ионов в пробах:

$$\hat{k} = \frac{\Delta m \cdot D/L}{(D/L) \cdot S \cdot C_0 \cdot \Delta \tau - \Delta m} \cdot \frac{4}{v_T}, \quad (6)$$

При известном значении коэффициента \hat{k} расчет неизвестной концентрации в соответствии с моделью выполняется по формуле:

$$\hat{C} = \frac{\Delta m \cdot L}{D \cdot S \cdot \Delta \tau} \cdot \left(1 + \frac{4 \cdot D}{L \cdot v_T \cdot \hat{k}} \right). \quad (7)$$

На рис. 12 и 13 представлены средние двухнедельные концентрации NO_2 , измеренные с помощью контрольного метода и рассчитанные по результатам пассивного отбора проб с использованием «нулевой» модели (уравнение (1)) и предложенной модели (уравнение (7)) при измерениях с растворами ТЭА (рис. 12) и раствора иодида калия (рис. 13) в качестве сорбентов. Применение предложенной модели привело к лучшему согласию результатов пассивного отбора проб и контрольных измерений, устранению систематического различия между ними. Относительная разница между концентрациями диоксида азота, рассчитанными по данным пассивного отбора проб, и контрольными значениями уменьшилась с -45% до -12% в случае отбора проб с раствором ТЭА.

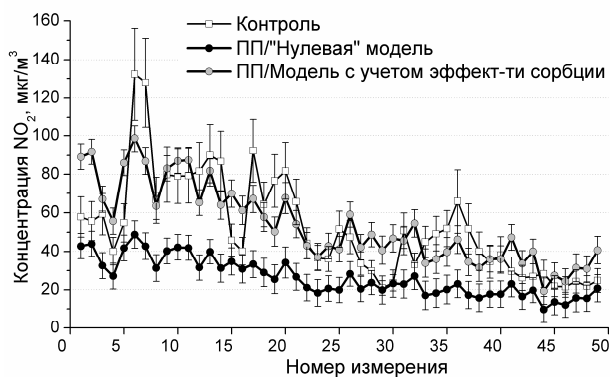


Рис. 12. Средние двухнедельные концентрации NO_2 , найденные по данным контрольных измерений и рассчитанные по результатам пассивного отбора проб с раствором ТЭА

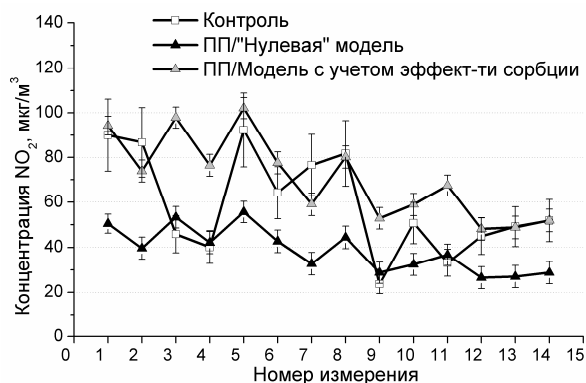


Рис. 13. Средние двухнедельные концентрации NO_2 , найденные по данным контрольных измерений и рассчитанные по результатам пассивного отбора проб с раствором иодида калия

Тем не менее, значения коэффициентов эффективности сорбции, найденные с использованием эмпирических данных (контрольные измерения) для растворов ТЭА и иодида калия, составили $2,23 \cdot 10^{-6}$ и $2,79 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Полученные значения не согласуются с известными представлениями об использованных растворах как эффективных сорбентах диоксида азота. Поэтому данная модель не может быть использована для объяснения различия между результатами пассивного отбора проб и контрольных измерений. Таким образом, для выяснения причин зафиксированного различия необходимо рассмотреть особенности физико-химического взаимодействия диоксида азота с раствором сорбента. В настоящей работе эта задача была решена для случая отбора проб с раствором ТЭА в качестве сорбента.

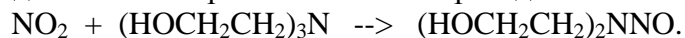
Модель, учитывающая особенности физико-химического взаимодействия диоксида азота с раствором триэтанолamina

Модель основывается на том, что раствор сорбента обладает 100%-ной эффективностью, однако коэффициент перехода диоксида азота в нитрит-ион варьируется от нуля до единицы, и его значение, т.е. вероятность образования нитрит-ионов, зависит от внешних условий, в которых протекает реакция взаимодействия диоксида азота с раствором триэтанолamina.

Анализ известных данных о физико-химическом взаимодействии диоксида азота с растворами ТЭА показывает, что для вступления в реакцию с образованием нитрит-ионов триэтанолamin должен находиться в ионной форме (гидратированном виде). Поэтому в этих процессах критическую роль играет количество воды в растворе сорбента [Kirby 2001].

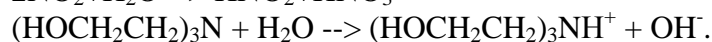
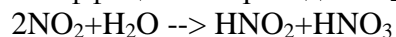
В зависимости от количества воды в растворе ТЭА (степени гидратированности ТЭА) существуют три предельных случая протекания химической реакции с различными коэффициентами перехода диоксида азота в нитрит-ион.

1. Отсутствие воды в растворе – ТЭА (негидратированный) взаимодействует с диоксидом азота с образованием N-нитрозодиэтанолamina [Aoyama, Yashiro 1983]

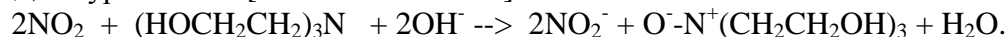


Коэффициент перехода диоксида азота в нитрит-ион равен 0.

2. Избыток воды в растворе – образуются нитрат- и нитрит-ионы приблизительно в одинаковых количествах [Wei, Oshima et al. 2002]. В этом случае роль триэтанолamina заключается в создании щелочной среды раствора и обеспечении устойчивости нитрит-ионов. Коэффициент перехода NO_2 в нитрит-ион равен 0,5.



3. Некоторые оптимальные условия, обеспечивающие полную гидратацию ТЭА – реакция с диоксидом азота протекает с коэффициентом перехода NO_2 в NO_2^- равном единице, по уравнению [Glasius et al. 1999]:



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 (степени гидратированности ТЭА) можно записать:

$$k_{eff} = \begin{cases} \frac{\beta}{\beta^*}, & \beta < \beta^* \text{ недостаток воды;} \\ 1, & \beta = \beta^*; \\ \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{\beta}{\beta^*}\right), & \beta > \beta^* \text{ избыток воды,} \end{cases} \quad (8)$$

где $\beta = \frac{N_{H_2O}}{N_{TЭА}}$ – текущее мольное отношение количества воды в растворе сорбента к количеству ТЭА; β^* – мольное 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 неизбежен обмен молекулами воды между раствором сорбента и окружающим атмосферным воздухом, поэтому 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.

Для реального раствора закон Рауля имеет вид:

$$e = x_1 \cdot E \cdot \gamma, \quad (9)$$

где e – парциальное давление водяного пара над раствором, Па; E – давление насыщенного водяного пара при данной температуре, Па; $x_1 = \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_{TЭА}}$ – мольная доля воды в растворе; γ – поправочный коэффициент.

Для 20%-ного водного раствора при температуре $t=26^\circ C$ и относительной влажности $f=75\%$ значение поправочного коэффициента, рассчитанного по экспериментальным данным [Palmes, Johnson 1987], равно 0,96.

Корректность использования закона Рауля в данной модели подтверждена результатами экспериментов по оценке равновесного состава водного раствора ТЭА при различных влажностях воздуха при комнатной температуре. На рис. 13 приведены графики изменения мольной доли воды в растворе ТЭА в зависимости от влажности воздуха, построенные на основе закона Рауля и по экспериментальным данным разных авторов. Используя закон Рауля, для каждого момента времени, когда известна относительная влажность воздуха, можно определить текущее значение β :

$$\beta = \frac{(a \cdot T \cdot R/M \cdot E \cdot \gamma)}{1 - (a \cdot T \cdot R/M \cdot E \cdot \gamma)}, \quad (10)$$

где a – влагосодержание, $г/м^3$, M – молярная масса воздуха, $г/моль$.

Согласно выполненным в данной работе оценкам, количество ТЭА в растворе сорбента находится в значительном избытке по отношению к количеству диоксида азота, которое потенциально поступит в раствор, поэтому расходом ТЭА на связывание NO_2 можно пренебречь и величину $N_{TЭА}$ можно принять постоянной.

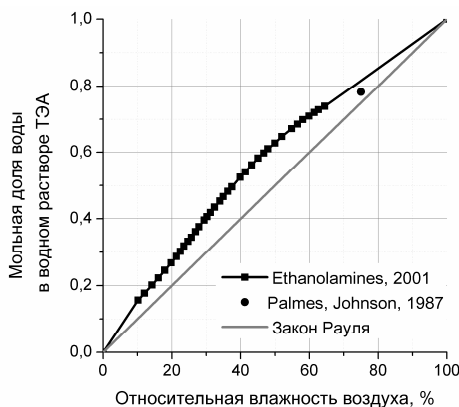


Рис. 13. Зависимость мольной доли воды в растворе ТЭА от влажности воздуха по закону Рауля и экспериментальным данным

Обработка данных пассивного отбора проб диоксида азота для расчета концентрации в соответствии с предлагаемой моделью проводится следующим образом.

Средняя концентрация \tilde{C} оценивается по формуле (10), в которой интеграл аппроксимируется конечной суммой:

$$\tilde{C} = \frac{\Delta m}{\frac{S}{L} \cdot \int_0^{\Delta \tau} D(T) \cdot k_{eff}(f) \cdot d\tau} \approx \frac{\Delta m}{\frac{S}{L} \cdot \sum_{i=1}^n D(T_i) \cdot k_{eff}(f_i) \cdot \Delta \tau_i}, \quad (10)$$

где $\Delta\tau_i$ – временной интервал с известными значениями относительной влажности и температуры, c , n – число временных интервалов с известными значениями относительной влажности и температуры.

Значение параметра β_i для оценки значения коэффициента k_{eff} в каждый интервал времени $\Delta\tau_i$ рассчитывается по формуле:

$$\beta_i = \frac{N_{H2O_i}}{N_{TEA}} = \frac{f_i}{1-f_i}. \quad (11)$$

Для проверки предложенной модели была решена задача оценки значения коэффициента β^* с использованием экспериментальных данных (контрольные измерения, результаты измерений концентрации диоксида азота, результаты измерений влажности воздуха) и его сопоставление с известными значениями. С этой целью результаты пассивного отбора проб были многократно обработаны в соответствии с предложенной моделью по формуле (10) при различных значениях коэффициента β^* . Значения β^* задавались в интервале от 1 до 5,5 с шагом 0,5. После этого рассчитанные концентрации диоксида азота были сравнены с результатами контрольных измерений. График зависимости сумм квадратов разниц концентраций NO_2 , измеренных контрольными методами, и рассчитанных по данным пассивного отбора проб с использованием предложенной модели от величины β^* представлен на рис. 14.

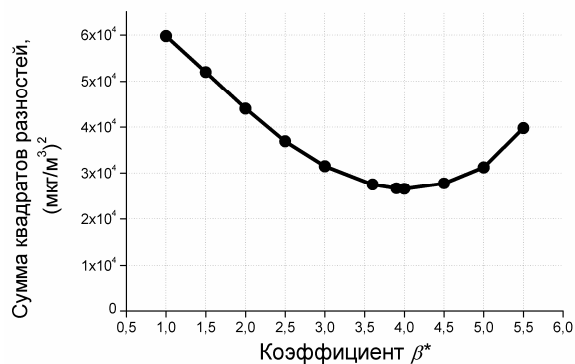


Рис. 14. Оценка величины коэффициента β^*

Минимум суммы квадратов разниц, который соответствует наилучшему согласию результатов контрольных измерений и данных пассивного отбора проб, получен для значения $\beta^*=3,9$. Найденное значение хорошо согласуется с теоретическими представлениями о процессе гидратации ТЭА и экспериментальной величиной мольного отношения вода/ТЭА, равного 3,6 [Palmes, Johnson 1987].

Таким образом, результат проверки показал, что данная модель адекватно отражает физико-химические процессы, протекающие при пассивном отборе диоксида азота с поглощением раствором ТЭА.

На рис. 15 представлены результаты использования модели для обработки данных пассивного отбора проб. На рисунке представлены средние двухнедельные концентрации диоксида азота, измеренные контрольными методами и рассчитанные по данным пассивного отбора проб с использованием «нулевой» и предлагаемой модели, для различных периодов измерений и пунктов отбора проб.

Применение предложенной модели позволяет существенно улучшить согласие результатов пассивного отбора проб с данными контрольных измерений по сравнению с «нулевой» моделью. Обработка данных пассивного отбора проб с использованием данной модели привела к уменьшению среднего различия между контрольными результатами и результатами измерений с помощью метода пассивного отбора проб с -46,2% до -2,5%. Концентрации NO_2 , рассчитанные по данным пассивного отбора проб с использованием

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

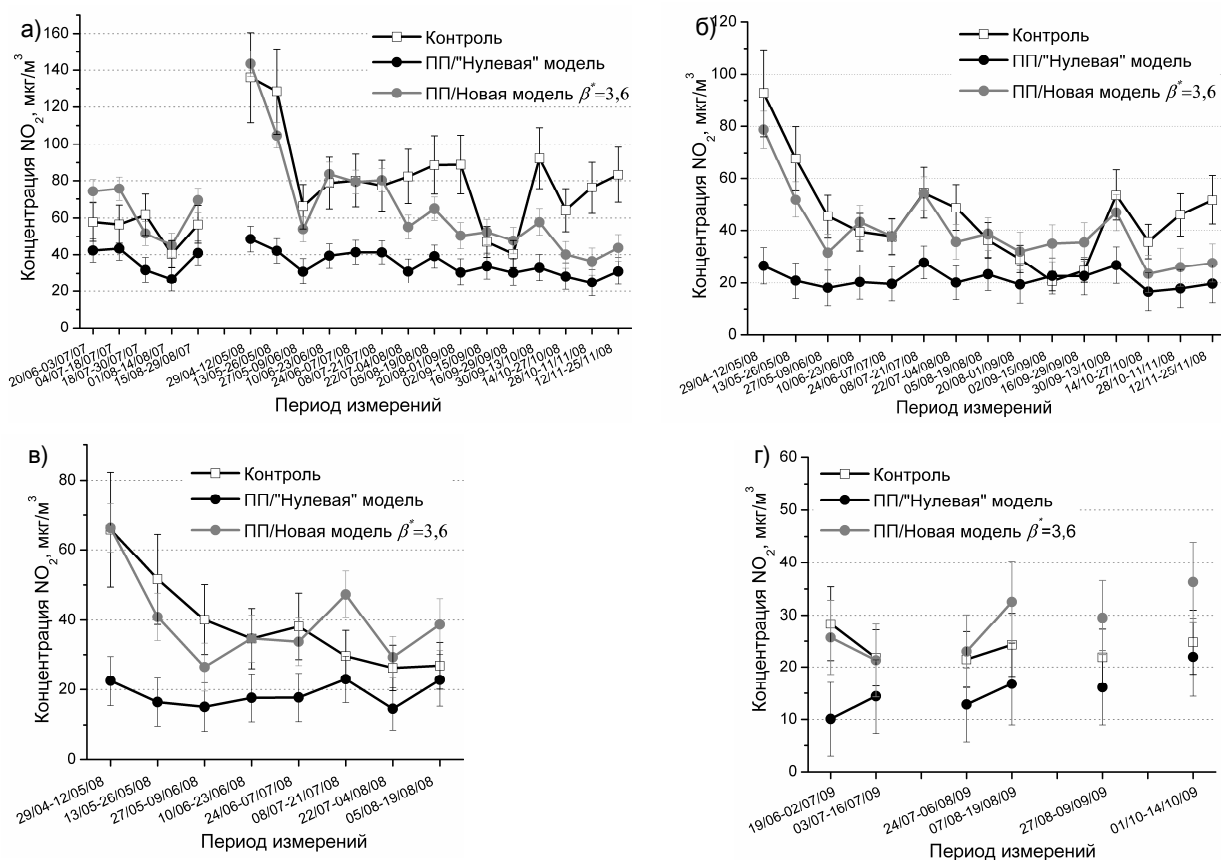


Рис. 15. Концентрации диоксида азота, измеренные с помощью контрольных методов и рассчитанные по данным пассивного пробоотбора с использованием «нулевой» и предлагаемой модели: перекресток, Екатеринбург - точка 1 (а), стадион, Первоуральск - точка 7 (б), жилая зона, Екатеринбург - точка 5 (в) и жилая зона, Верхняя Пышма - точка 8 (г)

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

Проведена серия длительных (2007-2009 гг.) методических измерений концентраций диоксида азота в зоне умеренно-континентального климата в условиях различной антропогенной нагрузки, с периодами измерения от 3 дней до 4 недель. Получены значения концентрации диоксида азота в точках с различными характерными уровнями автомобильной нагрузки: дендропарк, участок дороги со средней интенсивностью движения транспорта, жилая зона, крупный дорожный перекресток.

По результатам методических измерений обнаружено, что использование метода пассивного отбора проб для измерений концентраций NO_2 в условиях умеренно-континентального климата приводит к статистически значимому занижению результатов по сравнению с контрольными данными.

На основе численного решения серии диффузионных задач и задач гидродинамики, а также с помощью специальных методических измерений выполнена оценка факторов, влияющих на процесс пассивного отбора проб: ветер, геометрия пробоотборника, колебание концентрации отбираемого вещества, колебание температуры, насыщение сорбента, потеря накопленной массы NO_2 . Показано, что рассмотренные факторы не могут объяснить зафиксированного систематического различия между результатами пассивного пробоотбора и контрольных измерений.

Проведена серия методических измерений с одновременным отбором проб с использованием для поглощения диоксида азота сорбентов на основе триэтаноламина и иодида калия. Зафиксировано статистически значимое различие в результирующей эффективности сорбентов к поглощению диоксида азота. Показано, что раствор иодида калия является более эффективным сорбентом, чем раствор триэтаноламина. Полученный результат свидетельствует о необходимости учета свойств используемых сорбентов и особенностей физико-химических процессов, протекающих при пассивном отборе проб, в алгоритме обработки данных измерений, полученных методом пассивного пробоотбора.

Предложена физико-химическая модель пассивного пробоотбора, основанная на известных данных об особенностях взаимодействия диоксида азота с растворами ТЭА. Ключевым параметром модели является степень гидратированности ТЭА в растворе сорбента, определяющая коэффициент перехода диоксида азота в нитрит-ион при поглощении раствором ТЭА, которая зависит от влажности воздуха. Концентрации NO₂, рассчитанные по данным пассивного отбора проб с использованием предложенной модели, лучше согласуются с результатами контрольных измерений, чем при использовании «нулевой» модели; не имеют систематического и статистически значимого отличия от контрольных данных.

Цитируемая литература

1. 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 // *Journal of Chromatography*. 1983. № 265. P. 69-78.

2. De Santis F., Fino A., Tiwari S. et al. A performance of the open end tube diffusion sampler (Palmes sampler) for monitoring nitrogen dioxide // *Air Pollution VIII*. Boston. WIT Press. 2000. Eds.: Longhurst J.W.S., Brebbia C.A., Power H. P.419-429.

3. Ethanolamines. The Dow chemical company. 2001. 24 p. URL: <http://www.amine-gas-treatment.com/dbimg/66996348.pdf> (1 июня 2012).

1. 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 // *Journal of Environmental Monitoring*. 2006. №8. P. 112-119.

2. Glasius M., Carlsen M. F., Hansen T.S., Lohse C. Measurement of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes // *Atmospheric Environment*. 1999. Vol. 33. P. 1177-1185.

3. Heal M.R., Kirby C., Cape J.N. Systematic biases in measurement of urban nitrogen dioxide using passive diffusion samplers // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2000. Vol.62. P. 39-54.

4. Kasper-Giebl A., Puxbaum H. Deposition of particulate matter in diffusion tube samplers for the determination of NO₂ and SO₂ // *Atmospheric Environment*. 1999. Vol. 33. P. 1323-1326.

5. Kirby C., Fox M., Waterhouse J., Drye T. Influence of environmental parameters on accuracy of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement // *Journal of Environmental Monitoring*. 2001. № 3. P. 150-158.

6. Palmes E.D., Johnson E.R. Explanation of pressure effects on a nitrogen dioxide (NO₂) sampler // *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1987. № 48 (1). P. 73-76.

7. Plaisance H., Piechocki-Minguy A., Garcia-Fouque S., Galloo J.C. Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube // *Atmospheric Environment*. 2004. Vol. 38. P. 573-580.

8. 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. Vol. 57. P. 355-364.

Список публикаций по теме работы

1. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Часть 1. Теоретические основы (обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. №2. С. 3-10.
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. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А. Оценка коэффициентов эффективности сорбции при пассивном отборе проб диоксида азота // Журнал прикладной химии. 2012. Т.85. №7. С. 1078-1083.
4. **Poddubny V.A., Yushketova N.A.** A physicochemical model of sorption processes in NO₂ passive sampling with air humidity effects. Environmental monitoring and assessment. 2012. On-line First. DOI: 10.1007/s10661-012-2830-7
5. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А., Александрович И.П. Математическое моделирование влияния факторов внешней среды на работу пассивных пробоотборников//Экология-2007: Материалы докл. Междунар. молодежной конф. Архангельск, 18-21 июня 2007. С. 142-143.
6. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А. Использование метода пассивного отбора проб при проведении мониторинга объектов окружающей среды//Седьмое сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу: Мат-лы рос. конф. Томск, 8-7 октября 2007 г. С. 198-200.
7. **Yushketova N., Poddubny V., Markelov Yu.** Pilot studies of passive sampling method for ambient NO₂ measurements in Yekaterinburg, Russia //AIRMON 2008: Program and book of abstracts of Sixth international symposium on modern principles of air monitoring and biomonitoring, January 28 - 31, Geilo, Norway. P. 47.
8. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А., Маркелов Ю.И. Мониторинг атмосферного воздуха с использованием метода пассивного отбора проб // Экологические проблемы промышленных регионов: Мат-лыVIII Всерос. научн.-практ. конф., Екатеринбург 22 - 24 апреля 2008 г. С. 64-66.
9. **Yushketova N., Poddubny V., Markelov Yu.** Measurements of ambient NO₂ concentration in the urban area using passive samplers // Enviromis 2008: Программа и сборник тезисов Международной конференции по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды, Томск 28 июня - 5 июля 2008 г. С. 23.
10. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А., Маркелов Ю.И. Сравнение методов пассивного пробоотбора для измерения концентраций NO₂ в атмосферном воздухе промышленного города. //Материалы V Международной конференции "Экологические и гидрометеорологические проблемы больших городов и промышленных зон". Санкт-Петербург, 7-9 июля 2009. С. 99-100.
11. **Yushketova N., Poddubny V., Markelov Yu.** Evaluation of NO₂ passive sampling method for air quality assessment in Russia (poster) // Abstracts & program of International conference "Measuring air pollutants by diffusive sampling and other low cost monitoring techniques". Krakow, Poland, 15-17 September 2009. P17.
12. **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. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Миасс, 22-25 декабря 2009. С. 176.
13. **Юшкетова Н.А.**, Поддубный В.А., Маркелов Ю.И. Физико-химические модели процессов пассивного отбора проб диоксида азота при мониторинге атмосферного воздуха // VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011», Архангельск, 26 июня-2 июля 2011. С.306.