ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОБООТБОРА ВОЗДУХА
РЕШЕНИЯ КОМПАНИИ RESTEK

УДК 614.71-074
ВАК 02.00.02

Петрук Е.А., к.х.н., НИТУ "МИСИС", elena_petruk@mail.ru,
Петрук Е.С., МГУ им. М.В.Ломоносова, ekaterina-petruk@yandex.ru

Выбор метода пробоотбора при исследовании состава атмосферы, воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов зависит от концентрации анализируемых компонентов и последующего метода анализа. Один из самых современных способов пробоотбора воздуха – отбор в канистры из пассивированной нержавеющей стали с минимальной неконтролируемой сорбцией загрязняющих веществ на стенках. Этот метод рекомендуется использовать для летучих органических соединений (ЛОС), содержащихся в воздухе в значительных концентрациях, а также при применении высокочувствительного метода газовой хроматографии. В статье рассматриваются современные тенденции производства канистр, а также полезные практические советы по их эксплуатации.

История использования канистр для отбора воздуха началась с середины 80-х годов прошлого века. Для определения ЛОС в городском воздухе и воздухе жилых помещений начали применять новую технологию газохроматографического анализа, основанную на отборе проб воздуха в канистры [1, 2]. В настоящее время эта методология положена в основу серии стандартных методик Агентства по охране окружающей среды США (EPA) [3, 4], предназначенных для количественного определения загрязнителей городского воздуха. Американское общество по испытанию материалов (ASTM) опубликовало собственные аналогичные методики, предназначенные для определения ЛОС в атмосфере, воздухе жилых домов и рабочей зоны промышленных предприятий [5].

Табл.1. *Применение канистр*

Методы	US EPA TO-14A, TO-15; ASTM D5466 OSHA PV2120; NIOSH Protocol Draft
Анализируемые объекты	Атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, воздух в помещениях, выбросы
Диапазон	От $<C_3$ до $\sim C_{10}$
Тип пробоотбора	Однократный и интегрированный пробоотбор
Чувствительность	ppt-ppm

Отбор проб атмосферного воздуха включает сбор репрезентативной пробы для анализа. Существует два основных подхода: отбор проб целого воздуха с помощью канистр или мешков Tedlar и отбор проб с концентрированием с использованием сорбционных трубок или холодных ловушек. К типичным проблемам второго подхода с применением твердых сорбентов относятся проскок и недостаточная эффективность извлечения пробы, в то время как отбор проб целого воздуха с использованием канистр исключает эти недостатки, что заметно сокращает время анализа. Отбор воздуха в канистры – гибкая методика со многими приложениями, ее основные характеристики представлены в табл.1 [6].

ПАССИВНЫЙ И АКТИВНЫЙ ПРОБООТБОР

При отборе в канистры обычно используются два метода пробоотбора: пассивный или активный. В отличие от пассивного метода, активный отбор требует использования насосного устройства. При пассивном отборе пробы воздуха собираются через регулятор потока в вакуумированную канистру в течение выбранного периода времени от 5 минут до 24 часов. Период отбора проб и скорость потока определяет объем контейнера. При активном отборе проб для проталкивания пробы через регулятор расхода в канистру используется насос. Объем пробы можно дополнительно увеличить путем создания давления в канистре с образцом. Обычно образец находится под давлением до 15 фунтов/кв. дюйм, что фактически удваивает количество образца. Хотя активный отбор проб очень удобен, использование насоса накладывает дополнительные тре-

DOI: 10.32757/2619-0923.2020.2.12.72.79

бования к обеспечению качества для репрезентативности образца. Кроме того, для работы насоса требуется батарея или сетевой источник питания, что может быть затруднено при удаленном отборе проб.

ОДНОКРАТНЫЙ И ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ОТБОР ПРОБ

Если среда не меняется или требуется только качественный контроль, можно использовать однократный пробоотбор. Например, канистру под вакуумом можно открыть и, не контролируя скорость, в течение нескольких секунд собрать образец, пока давление в канистре не выровняется с атмосферным. Обычно этот подход используется для идентификации неизвестных аналитов, при содержании в воздухе высоких концентраций аналитов в определенные короткие промежутки времени или когда замечен выброс (запах) и необходимо быстро получить образец. Парные пробы (до/после или запах/отсутствие запаха) часто используются для качественной диагностики предполагаемой проблемы.

Для получения более репрезентативного образца требуется интегральная по времени выборка. Для распределения потока выборки в течение определенного периода времени и получения средней составной или взвешенной по времени выборки (time-weighted average, TWA) используется ограничитель потока. Образец TWA будет точно отражать средние параметры атмосферного воздуха в окружающей среде, он предпочтителен, когда по нормативным или медицинским профессиональным соображениям требуется типичная концентрация воздействия для ситуации, которая может иметь высокую изменчивость.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПАССИВНОГО ОТБОРА ПРОБ ВОЗДУХА

Для обеспечения достоверности выборки при использовании метода пассивного пробоотбора важно, чтобы скорость потока мало изменялась в течение выбранного интервала времени. Для этого применяют соответствующее пробоотборное оборудование из нержавеющей стали (рис.1, 2).

Вход для пробы в пробоотборную линию обычно представляет собой очищенную трубку из нержавеющей стали с наружным диаметром 1/4" или 1/8". В методе US EPA Method TO-14A/15 [3, 4] для уменьшения вероятности попадания частиц пыли в пробоотборную линию в районах с интенсивным движением отбор проб рекомендуется производить на высоте 2 метров над землей. Однако это требование не является обязательным, и часто входное отверстие размещают на высоте 30 см. EPA также рекомендует, чтобы входное отверстие для отбора проб было обращено вниз для предотвращения попадания в него капель дождя. В некоторых пробоотборных линиях гайка 1/8" или 1/4" на входе удерживает капли воды от края

Рис.1. *Набор для однократного пробоотбора*

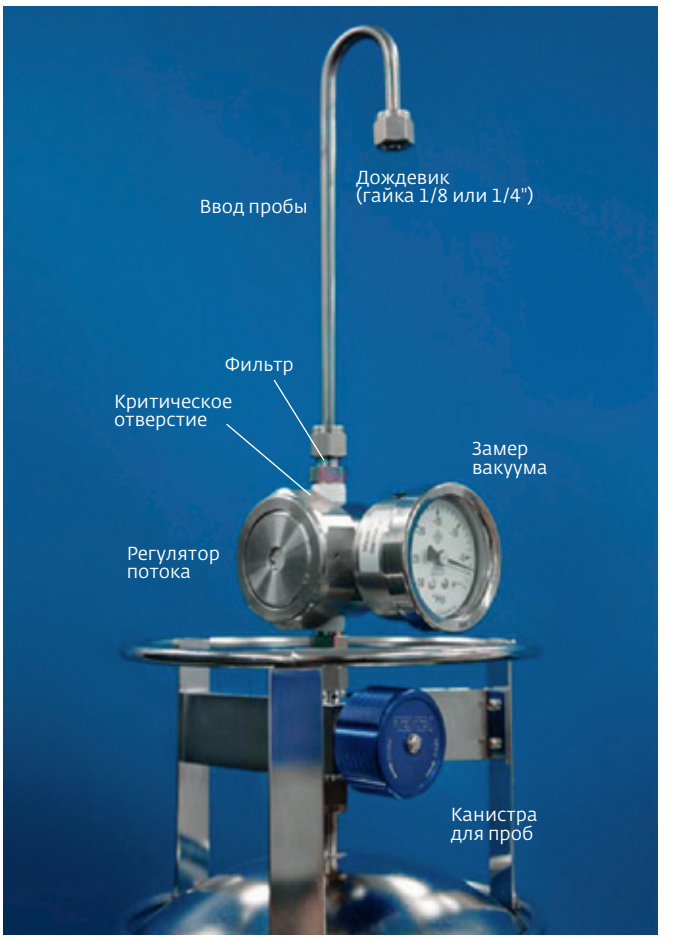

Рис.2. *Интегральный пробоотбор*

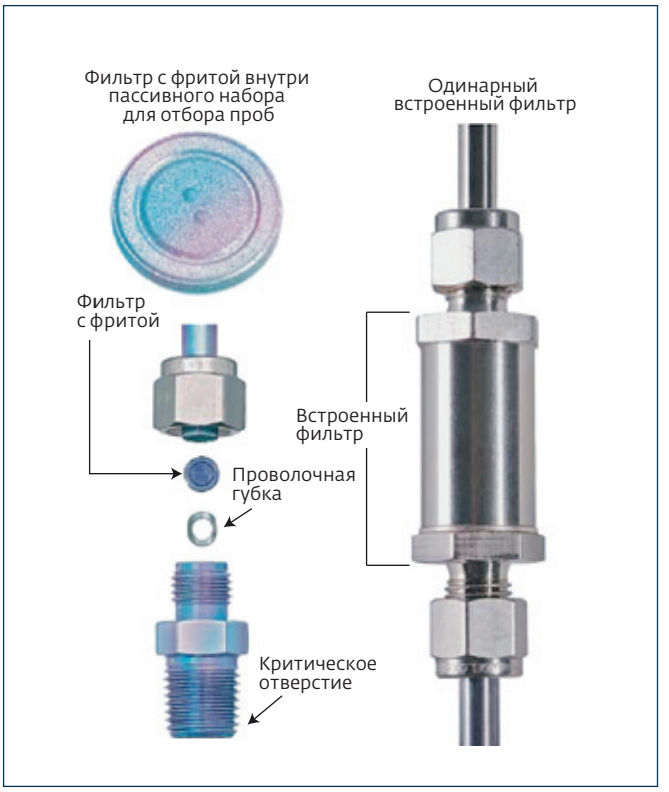

Рис.3. *Фильтры в пробоотборных линиях*

входного отверстия, где они могут быть втянуты в пробоотборник вместе с образцом.

Фильтр частиц для предотвращения попадания содержащихся в воздухе частиц в канал потока пробы устанавливается в линии отбора проб до устройства управления потоком (регулятора потока). Фильтр необходим, поскольку частицы могут затруднять движение потока и изменять его скорость, в критических случаях частицы могут перекрывать поток и останавливать забор пробы. Наименьшее отверстие, обычно используемое в пассивной системе отбора проб, составляет примерно 20,32 мкм. Без фильтра пылевые частицы могут накапливаться в фитинге отверстия и закрывать его. Они также могут повреждать клапан и влиять на его герметичность. Два типа используемых фильтров – фильтры с фритой и встроенные фильтры – изображены на рис.3. Доступны модели фильтров из спеченной нержавеющей стали с 2-, 5- или 7-микронными порами. Метод EPA TO-14A/15 рекомендует использовать фильтры с 2-микронными порами, поскольку применение таких фильтров уменьшает вероятность возникновения проблем из-за находящихся в воздухе частиц.

Критическое отверстие (рис.4) с функцией аварийного сброса ограничивает поток в указанном диапазоне (табл.2). В сочетании с регулятором потока это позволяет наполнять канистру с определенной скоростью в течение заданного периода времени. Наиболее распространенная конструкция критических отверстий – серия сменных штуцеров из нержавеющей стали со стандартной трубной резьбой от 1/8" до 1/4", каждый из которых содержит точно просверленное рубиновое отверстие, обеспечивающее определенный диапазон расхода (см. табл.2). Стабильность в широком диапазоне температур делает рубин оптимальным материалом. Как правило, во время последовательного отбора

Табл.2. *Диаметр критического отверстия в зависимости от скорости потока*

Диаметр, дюймы	Скорость потока, мл/мин	Время пробоотбора (ч), необходимое для заполнение канистры объемом				
		0,4 л	1 л	3 л	6 л	15 л
0,0008	0,5 – 2	8	24	48	125	–
0,0012	2 – 4	2	4	12	24	60
0,0016	4 – 8	1	2	6	12	30
0,0020	8 – 15	–	1	4	8	20
0,0030	15 – 30	–	–	2	3	8
0,0060	30 – 80	–	–	–	1,5	4
0,0090	80 – 340	–	–	–	0,5	1

проб в полевых условиях происходят температурные колебания, которые могут привести к сжатию или расширению металлов, что, в свою очередь, будет влиять на диаметр отверстия и поток. Рубин не будет расширяться или сжиматься даже при экстремальных температурах окружающей среды.

Критическое отверстие может использоваться как единственное ограничивающее поток устройство, но оно не может обеспечить равномерный поток. Поскольку давление источника потока меняется во время отбора пробы, скорость потока через отверстие также может изменяться, что приводит к неправильной выборке, интегрированной по времени. Высокая согласованность скоростей потока во время пассивного отбора проб достигается регулятором потока.

Регулятор потока (рис.4) поддерживает постоянный поток пробы в течение интегрированного периода времени, несмотря на изменения вакуума в канистре или температуры окружающей среды. В регуляторе потока критическое отверстие действует как ограничитель потока от постоянного противодавления. Постоянное противодавление задается балансом между скоростью механической пружины диафрагмы и перепадом давления на диафрагме. Последнее определяется разностью давлений между атмосферным давлением и вакуумом в канистре и расходом через критическое отверстие.

Критическое отверстие определяет диапазон расхода и действует как ограничитель потока. Регулируемый поршень используется для установки определенного фиксированного расхода в пределах определенного диапазона. Регулировка положения поршня изменяет противодавление, которое меняет перепад давления на критическом отверстии. Если поршень будет опущен в сторону от диафрагмы, скорость потока увеличится, если поршень поднят к диафрагме – уменьшится. Регулятор потока поддерживает поток постоянным, несмотря на изменения вакуума от 30 мм рт.ст. до 7 мм рт.ст. вплоть до превышения указанного диапазона.

Вакуумметры для отбора проб в полевых условиях и лабораториях. Вакуумметр, показанный на рис.5а, позволяет персоналу, производящему отбор проб в полевых условиях, визуально отслеживать изменения вакуума в канистре в процессе пробоотбора. Если скорость потока неожиданно изменяется (например, из-за утечки или неправильной настройки), вакуумметр укажет непропорционально высокий или низкий вакуум в канистре, и персонал вовремя сможет предпринять корректирующие действия для получения репрезентативного образца. Вакуумметры Restek имеют точность

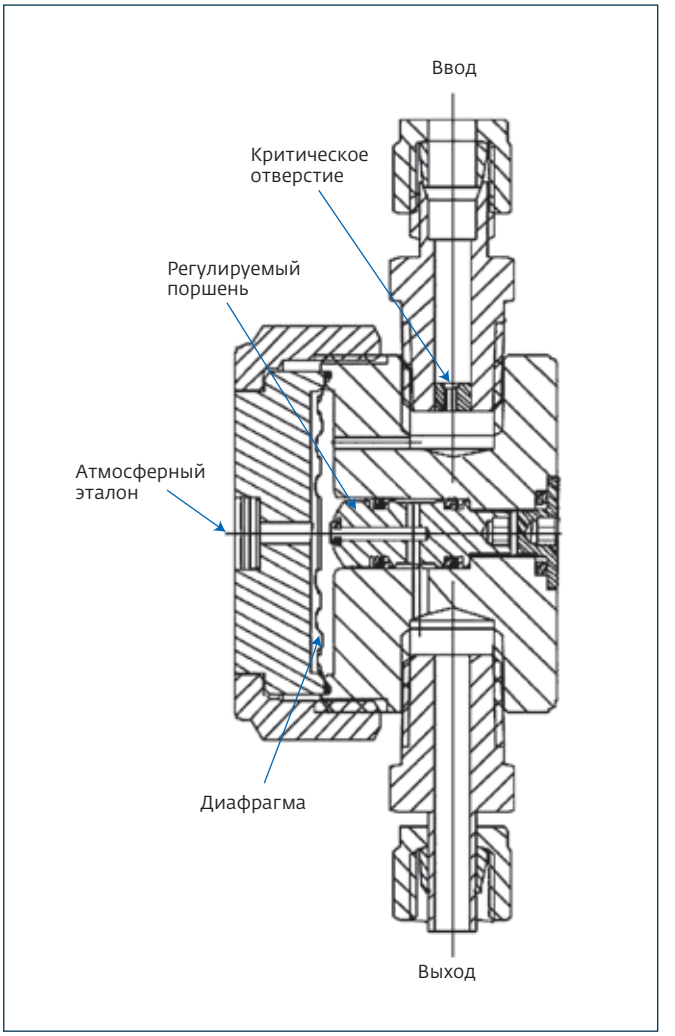

Рис.4. *Регулятор потока и критическое отверстие*

до 1% от полной шкалы. Чтобы не допустить попадания загрязняющих веществ в образец, необходим вакуумметр высокого качества, все смачиваемые детали должны быть изготовлены из нержавеющей стали. После использования для отбора проб вакуумметр следует очистить и сертифицировать как чистый.

Для контроля давления в канистре до и после отбора проб применяют более точные измерительные приборы, например, контрольно-измерительные вакуумметры Ashcroft (рис.5б), с точностью +/-0,25%, доступные в аналоговом и цифровом форматах. Эти чувствительные вакуумметры не должны использоваться в полевых условиях – они, как правило, монтируются на стену в лаборатории и обеспечивают точное измерение вакуума до 30 мм рт.ст. и давления до 60 фунтов/кв. дюйм с таймерами автоотключения.

Таймер для отбора проб воздуха в канистры позволяет осуществлять программирование на 12 событий

Рис.5. *Вакуумметр отбора проб в полях (а) и высокоточный лабораторный вакуумметр (б, в)*

на 7 дней вперед при однократном или интегральном отборе проб, при этом существует возможность как ручного, так и автоматического управления. Таймер имеет длительное время автономной работы и удобно заряжается через USB-порт. Весь путь потока пробы выполнен из инертной нержавеющей стали.

Канистры (рис.6) представляют собой сосуды из нержавеющей стали, предназначенные для поддержания вакуума до уровня менее 0,1 мм рт.ст. и выдерживающие давление до 2063 мм рт.ст. (40 фунтов/кв. дюйм). Канистры доступны в объемах 400 мл (мини-канистры), 1,0, 3,0, 6,0 и 15 л. Выбор размера зависит от концентрации анализируемых веществ в образце, времени отбора пробы, скорости потока и необходимого объема пробы (см. табл.2). Как правило, канистры небольшого размера используют для концентрированных проб, например, сбора почвенного газа, канистры объемом 3 и 6 л используются для получения интегрированных (TWA) проб атмосферного воздуха при времени отбора до 24 часов, большие 15-литровые канистры служат в качестве эталонов. Время отбора определяется размером канистры и скоростью потока при отборе пробы.

Для репрезентативного отбора проб важна оптимальная конструкция канистры. Во-первых, она должна быть изготовлена из нержавеющей стали, чтобы собранный образец не просачивался через стенку сосуда и не разрушался из-за воздействия света по пути в аналитическую лабораторию. Во-вторых, внутренняя поверхность канистры должна быть инертной, чтобы снизить вероятность взаимодействия с анализируемыми веществами в образце. В-третьих, все канистры, используемые в конкретном анализе, должны иметь одинаковый объем; это упрощает расчет объемов выборки. Наконец, канистра должна быть оборудована высококачественным клапаном, который противостоит неправильному использованию в полевых условиях. Например, при чрезмерном затягивании клапан нижнего уровня может выйти из строя, что приведет к потере образца и необходимости его замены. Это повлечет за собой существенные материальные потери, связанные с повторным отбором пробы и заменой клапана.

Доступны два типа канистр с различными внутренними поверхностями.

Внутренняя поверхность традиционных канистр SUMMA или TO-Can из нержавеющей стали (рис.6а) электрополирована и обогащена никелем и хромом. Это делает поверхность более инертной по сравнению с необработанной нержавеющей сталью.

Канистры нового поколения SilcoCan (рис.6б) также изготовлены из нержавеющей стали с электрополированной внутренней частью. На дополнительном этапе происходит обработка внутренней поверхности по технологии Siltek, при этом образуется инертный слой плавленого кварца, химически связанный с внутренней металлической поверхностью канистры. Обработка Siltek делает поверхность инертной не только по отношению к относительно неактивным органическим соединениям, но и к высокоактивным серосодержащим и бромсодержащим веществам. Такие канистры выдерживают жесткие условия эксплуатации в поле или во время транспортировки. Канистры SilcoCan рекомендованы для анализа объектов с содержанием серы 5–20 ppb по методам TO-14A и TO-15. Мини-канистры SilcoCan (400 мл) рекомендованы для отбора проб воздуха внутри помещений, воздуха рабочей зоны, аварийных выбросов или отбора почвенного газа.

Рис.6. *Канистры SUMMA или TO-Can и мини-канистры SilcoCan*

Клапан на канистре для отбора проб должен быть высокого качества и обладать следующими характеристиками: герметичность, металлическое седло, смачиваемые поверхности из нержавеющей стали. Решающее значение имеет соединение клапана с канистрой, оно должно быть герметичным и обеспечивать правильную скорость потока пробы. При этом необходимо соблюдать предельную осторожность, чтобы не допустить перетягивания компрессионных фитингов трубки. Для предотвращения повреждения седла клапана рекомендуется использовать предварительный (например, встроенный) фильтр.

Оригинальные 2- и 3-портовые мембранные клапаны Restek Air Valve Excellence (RAVE) (рис.7а) отличаются долгим сроком службы без утечек (проверка на утечку гелия до 1×10^{-6} мл/с), просты в эксплуатации и применяются для полной линейки канистр SilcoCan, TO-Can и миниатюрных канистр для отбора проб воздуха [7]. Клапаны имеют повышенную устойчивость к повреждениям: седла клапанов W-типа закалены, а смачиваемые поверхности не содержат движущихся частей. Новые быстроразъемные клапаны RAVEqc (рис.7б) удобны как в полевых условиях, так и в лаборатории. Установка клапана на канистру не требует применения инструментов, что продлевает срок службы канистры и клапана, т.к. исключает чрезмерное затягивание или повреждение резьбы гаечным ключом. Все клапаны могут быть поставлены как с обработкой Siltek, так и без нее.

Канистры служат золотым стандартом для мониторинга ЛОС в окружающей среде. Каждая канистра имеет серийный номер для быстрой и надежной идентификации (рис.8). Уникальный держатель прикрепляет ручку

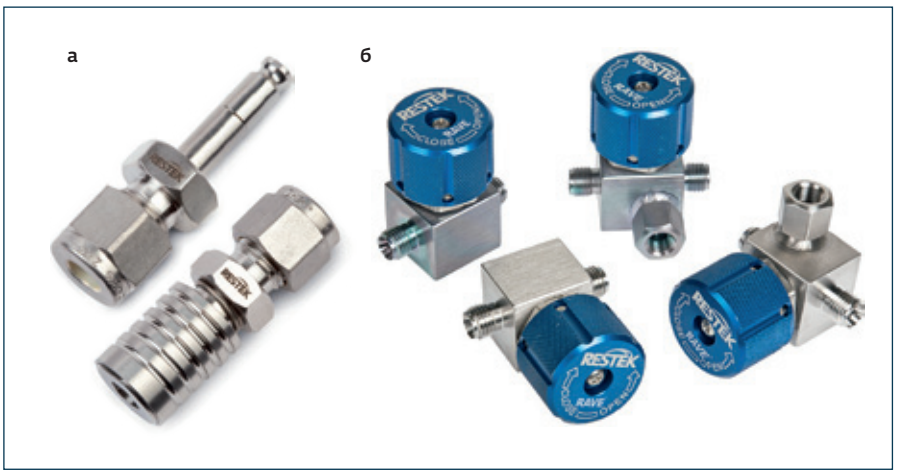

Рис.7. *2- и 3-портовые мембранные клапаны RAVE (а), быстроразъемные клапаны RAVEqc (б)*

Рис.8. *Канистры SilcoCan*

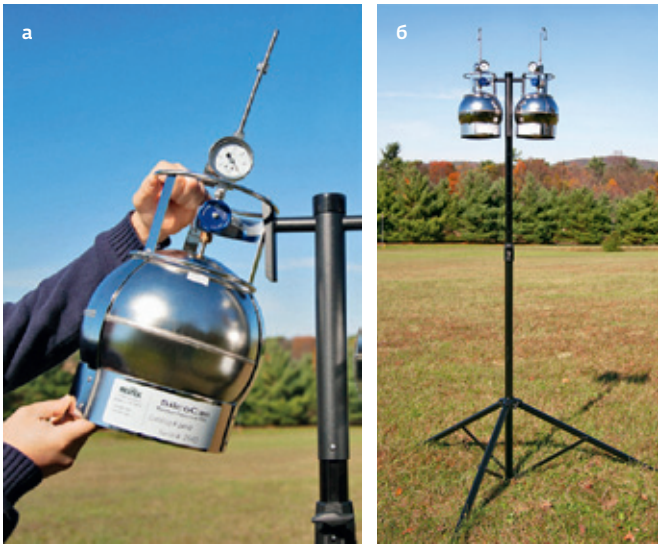

Рис.9. *Отбор проб воздуха в канистры*

Ри.10. Система очистки канистр TO-Clean

и основание к канистре без сварных швов. Держатель и кронштейн клапана защищают канистру, заглушку трубки и клапан. Все канистры и клапаны проверены на утечку до 1×10^{-6} мл/с. Перед отправкой в каждую канистру SilcoCan закачивается чистый азот под давлением 0,1 Мпа, его удаляют перед первым применением.

ОТБОР ПРОБ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Пробоотборная линия и канистра должны быть проверены на утечку и сертифицированы как чистые перед использованием. Чтобы правильно начать отбор проб в полевых условиях, рекомендуется взять с собой практически вакуумированную канистру и устройство для измерения расхода. Эту канистру используют как тренировочную для проверки скорости потока методом пассивного отбора перед взятием реальных образцов. Для проверки скорости потока пассивную систему отбора проб подключают к тренировочной канистре. Ко входу в пробоотборную линию присоединяют расходомер, а затем открывают канистру и измеряют скорость потока через пробоотборную линию. Если скорость потока находится в пределах ±10% скорости потока, установленной в лаборатории, пробоотборное устройство готово к использованию в канистре для отбора проб. Если скорость потока отклоняется от установленного диапазона, ее можно отрегулировать с помощью винта поршневого зазора.

Легкий (4 кг) и компактный металлический штатив Air Canister компании Restek (рис.9а) одновременно удерживает две канистры емкостью 1, 3 или 6 л без каких-либо инструментов. Работа с мини-канистрами также удобна в полевых условиях (рис.9б).

ОЧИСТКА КАНИСТР

Каждая канистра для отбора проб воздуха, новая или использованная, должна быть очищена и сертифицирована перед использованием для отбора проб.

Для этого используют систему TO-Clean – высокопроизводительный, полностью автоматизированный, простой в использовании шкаф для очистки канистр (рис.10), основные характеристики которого представлены ниже:

- производительность – 12 6-литровых канистр, возможно изготовление на заказ лотков для разных размеров канистр;
- соответствие методам TO-14A/15 [1, 2];
- небольшой размер печи 122×69×112 см;
- встроенный контроллер сенсорного экрана;
- сохранение до 10 пользовательских методов;
- автоматическая проверка системы на герметичность;
- более полная очистка канистры и клапана по сравнению с ленточными нагревателями;
- вакуумный насос Edwards RV-8 снижает риск загрязнения и обеспечивает давление 0,5 мм рт.ст. за 25 мин для 12 6-литровых канистр;
- увлажненный продувочный газ для улучшения процесса очистки;
- гарантия один год.

При поставке шкаф полностью собран и готов к использованию.

ОЧИСТКА ПРОБООТБОРНОЙ ЛИНИИ

Для очистки используют многочасовую продувку пути отбора проб увлажненным азотом или воздухом с нагревом или без, разборку каждого компонента и обработку ультразвуком деталей в растворителе (за исключением критического отверстия) или очистку составных частей

в шкафах или печах до повторной сборки. Наиболее подходящий режим очистки зависит от концентрации интересующего вещества и загрязняющих веществ в предыдущем собранном образце [4].

* * * *

Хорошо спроектированная и должным образом подготовленная интегральная (пассивная) система отбора проб помогает обеспечить получение и стабильное хранение репрезентативного образца, что является залогом получения правильных результатов анализа. В работе [8] показана удовлетворительная стабильность при хранении 66 ЛОС в канистрах в течение 30 дней. Многочисленные экологические приложения методов TO-14A/15 представлены в работах [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Oliver K.D.**, **Pleil J.D.**, **McClenny W.A.** Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA polished canisters // Atmospheric Environment. 1986. V. 20. P. 1403.
2. **Jayanty R.K.M.** Evaluation of sampling and analytical methods for monitoring toxic organics in air // Atmospheric Environment. 1989. V. 23. P. 777.
3. U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-14A, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, 1999.
4. U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), 1999.
5. **Другов Ю.С.**, **Родин А.А.** Пробоподготовка в экологическом анализе. Санкт-Петербург, 2002. 755 с.
6. A Guide to Whole Air Canister Sampling. Equipment Needed and Practical Techniques for Collecting Air Sample // Application Note EVTG1073A. Restek Corporation. 2010.
7. The RAVE Family of Air Sampling Valves // Application Note EVSS2105C-UNV. Restek Corporation. 2019.
8. **Herrington J.S.** Storage Stability of 66 Volatile Organic Compounds (VOCs) in Silicon-Lined Air Canisters for 30 Days // Application Note EVAN 2066-UNV. Restek Corporation. 2015.

РЕКЛАМА

11-й Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии
посвященный 125-летней годовщине со дня рождения А.Н.Фрумкина

19-23 октября 2020 года, Москва, Россия

ОРГАНИЗАТОРЫ: Отделение химии и материаловедения РАН, Министерство науки и высшего образования РФ, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, редакционная коллегия Russian Journal of Electrochemistry.

СЕКЦИИ
Фундаментальные аспекты электрохимии
Электрохимия материалов
Электрохимическое преобразование и накопление энергии
Биоэлектрохимия и биомедицинские приложения электрохимии
Электроанализ
Электрохимия ионно-проводящих сред
Электрохимические методы в ядерной химии: проблемы и решения
Электрохимическая коррозия и защита металлов
Студенческая секция

ЯЗЫК СИМПОЗИУМА: английский

Подробная информация на сайте: **www.frumkinsymp.ru**