



Jämförande mätning av ozon utomhus med Ogawa diffusionsprovtagare och referensmetoden UV-fotometri

Rapport till Naturvårdsverket
Programområde: Hälsorelaterad miljöövervakning,
Överenskommelse Nr 215 1115

Annika Hagenbjörk Gustafsson

Yrkes- och miljömedicin i Umeå rapporterar 2012:2, ISSN 1654-7314

Bakgrund

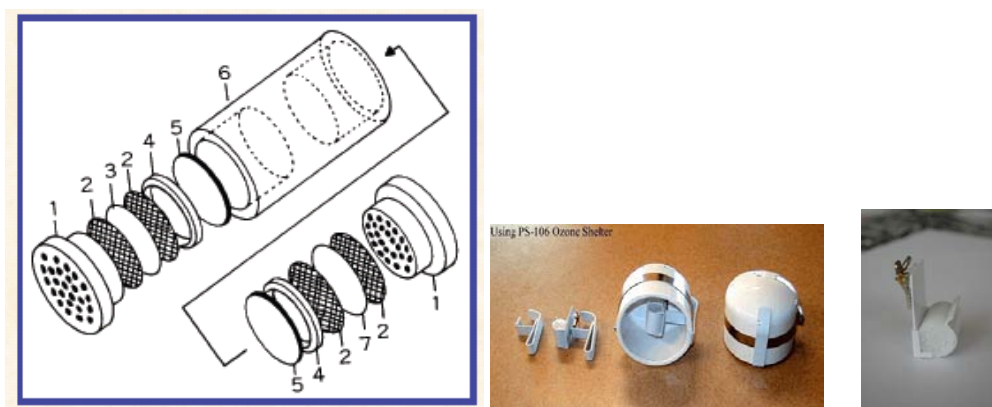
Ogawa diffusionsprovtagare används i Sverige i olika projekt och är validerad för utomhusmätningar av kvävedioxid och kväveoxider i kallt klimat av Yrkes- och miljömedicin, Umeå universitet (Hagenbjörk- Gustafsson et al., 2010). Föreliggande studie gjordes för att se hur provtagaren fungerar för ozonmätning. Referensmetoden för mätning av ozon för kontroll av miljö kvalitetsnormer är kontinuerlig registrering av ozonhalter med ett direktvisande instrument med UV-absorption. I denna studie har mätning av ozon med diffusionsprovtagare jämförts med referensmetoden. Syftet är att undersöka om provtagaren skulle kunna användas för att samtidigt mäta på många platser till en låg kostnad t ex inom miljöövervakning.

Studien är finansierad av Naturvårdsverket, överenskommelse Nr 2151115.

Material och metoder

Provtagare

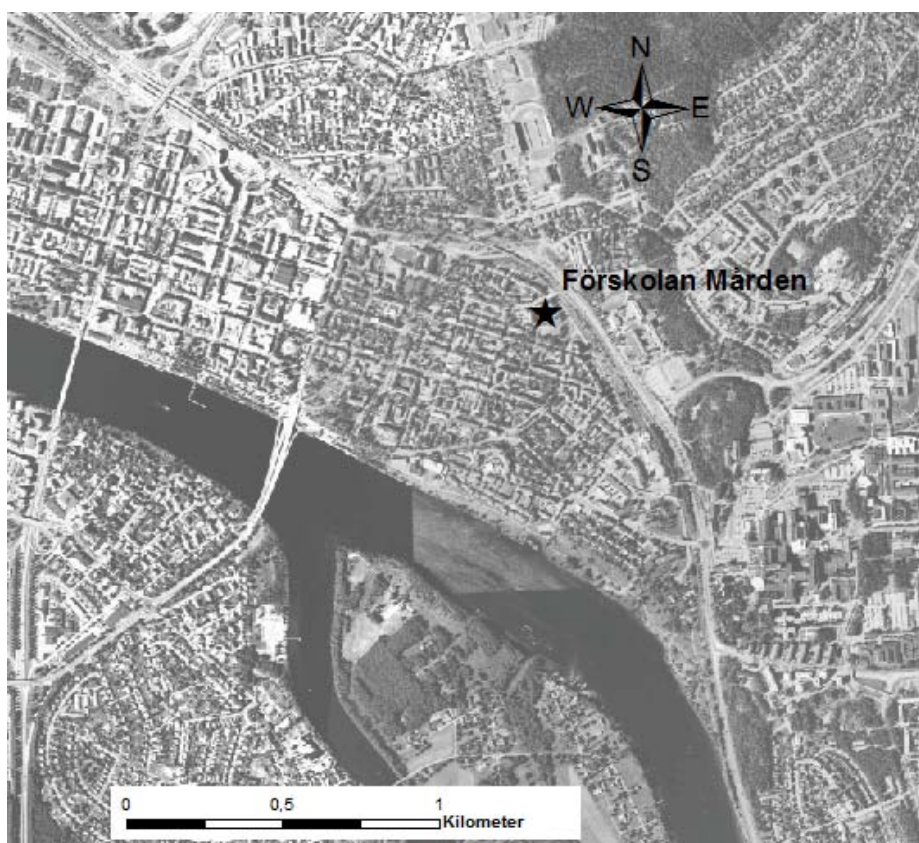
Ogawa diffusionsprovtagare (fig. 1) består av ett 3 cm långt dubbelsidigt cylindriskt provtagarhus (6, fig.1) med en diameter på 2 cm. Ett provtagningsfilter (3 resp. 7, fig.1) placeras mellan två nät av rostfritt stål (2, fig.1) på vardera sidan. Ytterst på vardera sidan sitter ett lock (1, fig.1) med 2 mm hål varigenom luften diffunderar in till filtret. Provtagningsfiltret är impregnerat med en nitritbaserad lösning och levereras av tillverkaren (Ogawa & Co., USA). Ozon oxiderar nitrit på filtret till nitrat. För ozonprovtagning rekommenderar tillverkaren att man placerar ett ozonfilter i vardera änden av provtagaren som sedan analyseras tillsammans.



Figur 1. Ogawaprovtagare från vänster: Schematisk bild av Ogawaprovtagare, provtagare med regn- och vindskydd för ozonmätning, provtagare med provtagningsclips

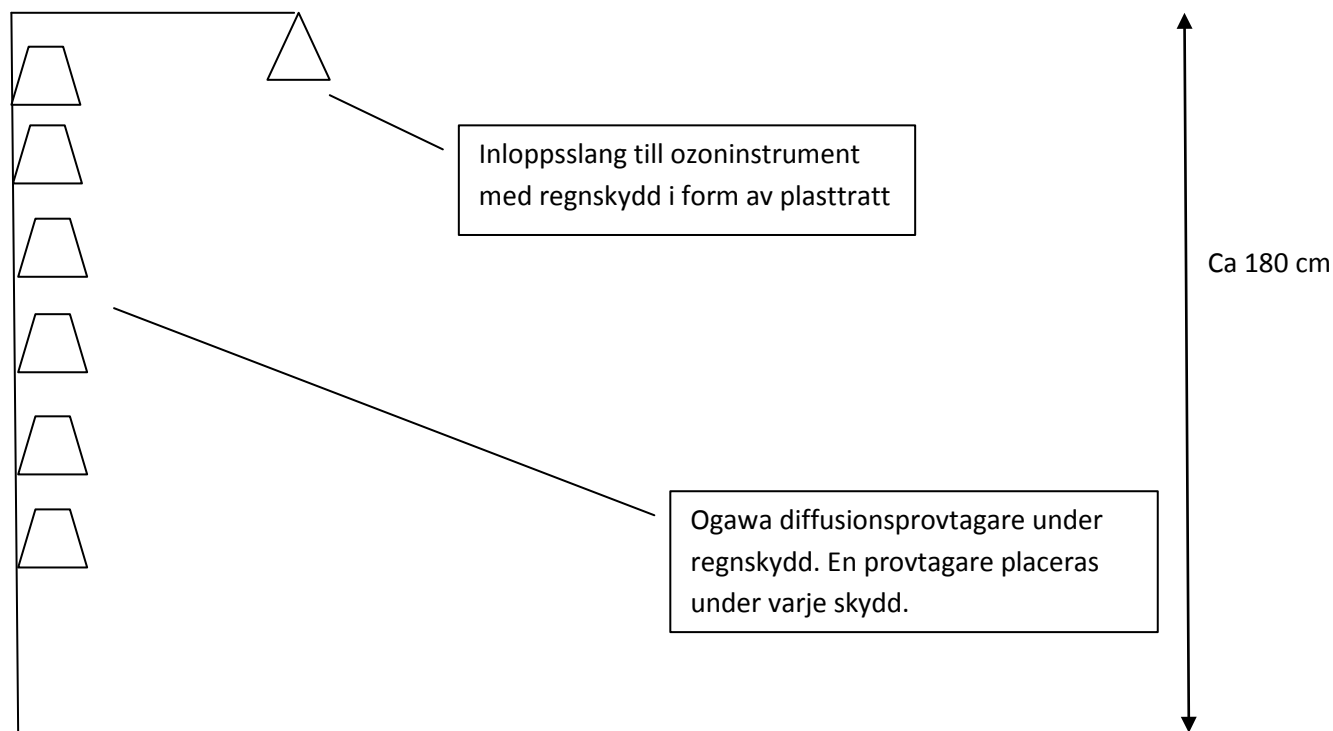
Mätningar

Under perioden 110411–110622 utfördes parallella mätningar av ozon med direktvisande UV-instrument (Monitor Europe, 9810, Casella Measurement, Bedford, UK) och Ogawa diffusionsprovtagare i urban bakgrund vid Mårdens förskola i Umeå (se karta fig. 2). Mätningarna utfördes i takhöjd på ca 4 meters höjd. Figur 3 visar försöksupställningen.



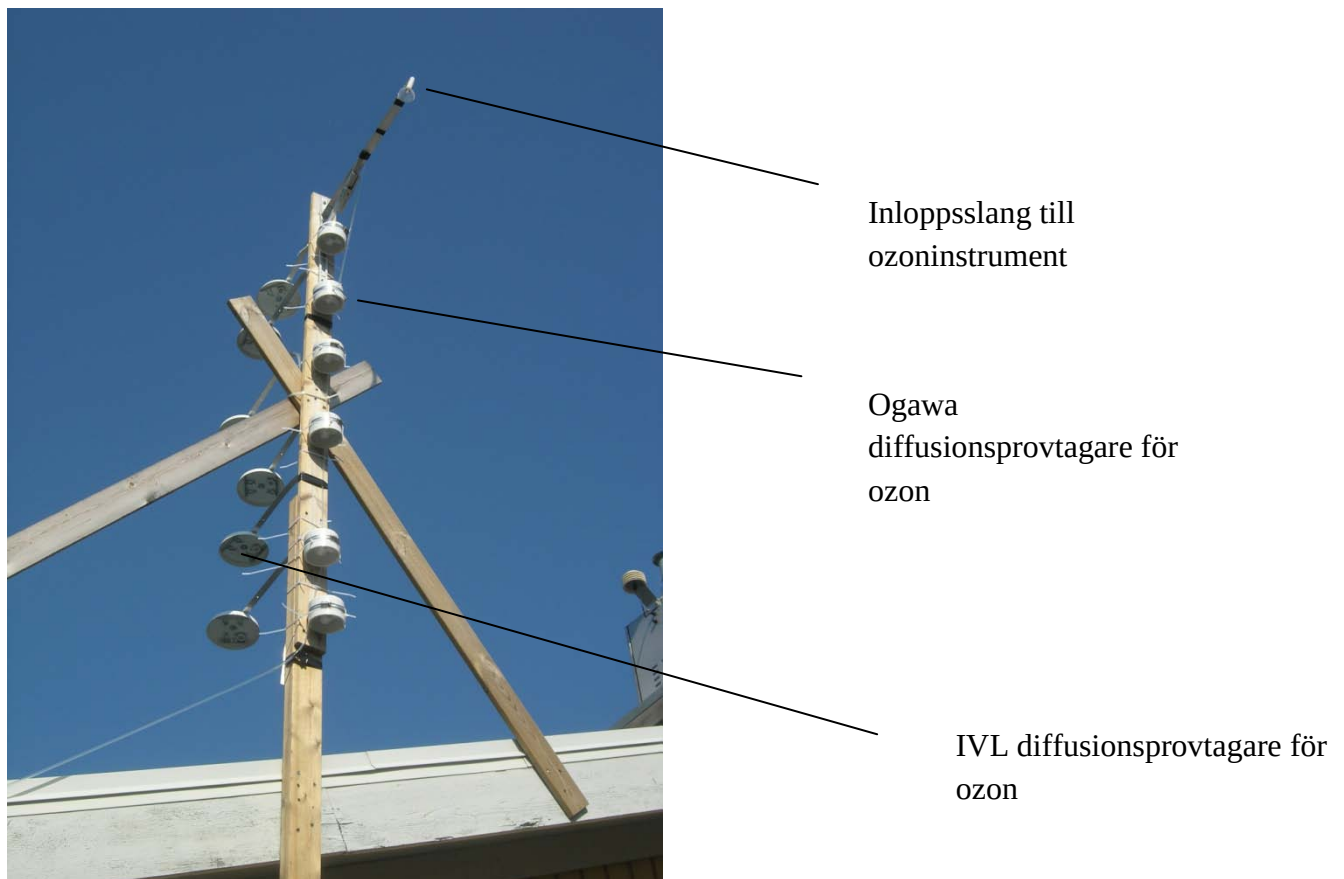
Figur 2. Förskolan Mårdens lokalisering i Umeå.

Åtta parallella mätomgångar genomfördes under perioden med UV-instrument och sex Ogawaprovtagare placerade under varandra vid respektive mätomgång. Mätperioderna varierade mellan 2 och 10 dygn. Under två mätomgångar (mätomgång 7 och 8) gjordes parallellmätning med Ogawaprovtagare och diffusionsprovtagare från IVL Svenska Miljöinstitutet AB samt direktvisande ozoninstrument under 6 respektive 7 dygn.



Figur 3. Försökuppställning med Ogawaprovtagare under Ogawas regnskydd för ozonmätningar.

I figur 4 visas hur placeringen av provtagarna såg ut i fält. På grund av sen leverans av ozonfilter till Ogawaprovtagaren användes i mätomgång 7 dubbla filter i fem av de sex provtagarna, medan den sjätte provtagaren hade ett enkelt ozonfilter. I mätomgång 8 användes dubbla filter i två av provtagarna medan övriga fyra provtagare hade ett enkelt ozonfilter. Utvärdering av användande av enkelt filter respektive dubbla filter gjordes under studiens gång (tabell 2).



Figur 4. Provtagning på Mårdens förskolas tak, Umeå.

Analys

Nitrit (NO_2^-) på filtret oxideras av ozon i luften till nitrat (NO_3^-). Efter provtagning eluerades de båda filtren i 5 ml Milli-Q-vatten i en och samma vial och analyserades i ett jonkromatografisystem med avseende på nitrat. Detta ger ozonhalten för provet. Jonkromatografisystemet bestod av en kolonn (Metrosep A supp 5 100/4.0 mm), en suppressor och en konduktivitetsdetektor.

För att utvärdera om det går att använda endast ett filter i den ena änden av provtagaren, gjordes följande. Av de sex provtagarna i varje försöksomgång analyserades fem av dessa enligt instruktionen med de båda filtren i en vial. Det sjätte provet d v s de två filtren i provtagaren delades upp till var sin vial och analyserades var för sig. Halten i respektive prov med enkelt filter multiplicerades sedan med två.

Resultat

Parallellmätningar Ogawa -referensinstrument

Medeltemperaturen över mätperioderna varierade mellan 5,4 och 18,9°C och medelhalten ozon mätt med ozoninstrument varierade mellan 62,8 och 94,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabell 1). Halterna uppmätta med Ogawaprovtagaren varierade mellan 54,2 och 88,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Den största differensen mellan halten ozon uppmätt med Ogawaprovtagaren och referensinstrumentet var -14 % och den minsta differensen var -3 % (variationsvidd -14 % till 10 %). Den relativa spridningen (CV) mellan fem parallella provtagare varierade mellan 1 och 4 % i de åtta försöken. Medelupptagshastigheten för provtagaren beräknades till 27,3 ml/min, med en relativ standarddeviation på 9 % för de 8 försöksomgångarna. Provtagningsanvisningarna (Ogawa protocol for ozone measurement using the ozone passive sampler badge) modifierade av Ogawa & Co., USA, Inc. Januari 2001, anger upptagshastigheten till 21,8 ml/min. Andra studier (Koutrakis et al 1993 och Lee et al 2004), anger upptagshastigheten till 29,0 ml/min respektive 21,6 ml/min för utomhusmätningar.

Tabell 1. Jämförelse mellan halt ozon mätt med Ogawa diffusionsprovtagare och ozoninstrument under åtta parallella mätomgångar samt beräknad upptagshastighet för diffusionsprovtagaren i respektive omgång.

Försök	Tid	Medeltemperatur	Medelhalt i luft med Ogawaprovtagare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N*	CV (%)	Medelhalt i luft med Ozoninstrument ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Differens mellan halt Ogawa och Ozoninstrument (%)	Upptagshastighet (ml/min)	Medelupptagshastighet (ml/min)	sd	CV (%)
Omgång 1; 110503-110509	6 dygn	5,4	70	5	1	72,3	-3	26,9			
Omgång 2; 110509-110511	2 dygn	11,7	88,8	5	2	94,2	-6	26,2			
Omgång 3; 110511-110520	9 dygn	9,1	81	5	3	73,5	10	31,1			
Omgång 4; 110520-110523	3 dygn	10,9	86,2	5	2	82,8	4	28,9	27,3	2,48	9,1
Omgång 5; 110523-110527	4 dygn	9,8	71,5	5	4	66,5	8	29,8			
Omgång 6; 110527-110608	10 dygn	11,9	65,5	5	3	73,6	-11	24,7			
Omgång 7; 110608-110614	6 dygn	18,9	76,1	5	3	78,9	-4	26,8			
Omgång 8; 110614-110621	7 dygn	14,0	54,2	2	2	62,8	-14	24,0			
* Endast Ogawa-provtagare med 2 filter analyserade tillsammans är medräknade											

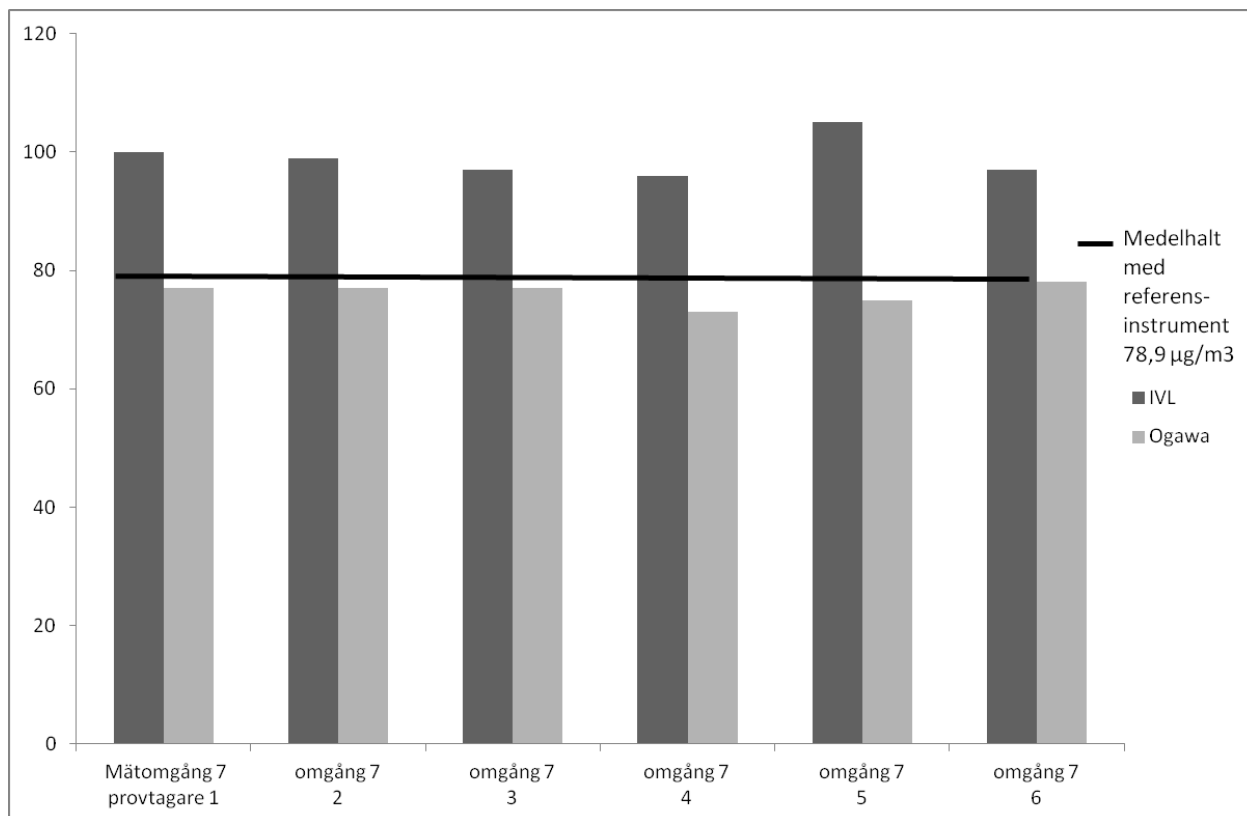
Av tabell 2 framgår att halten ozon i medeltal blir 7 % (variationsvidd -3 till -13 %) lägre om man använder ett filter i jämförelse med om man använder två filter vid provtagningen.

Tabell 2. Jämförelse mellan halt med enkelt ozonfilter i Ogawaprovtagaren och halt med ozoninstrument, samt haltdifferens med enkla respektive dubbla filter.

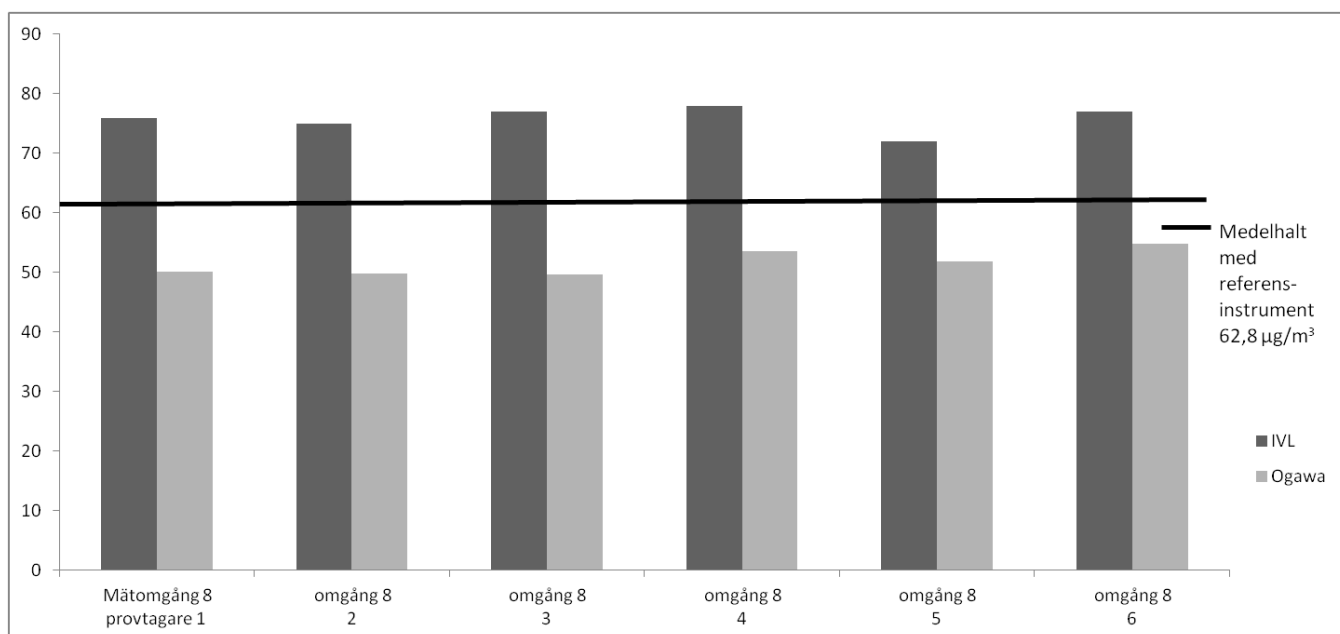
Försök	Tid	Medelhalt i luft med dubbelt filter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Medelhalt i luft med enkelt filter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	CV (%)	Halt enl Ozon-instr. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Differens mellan halt enkla filter och dubbla filter (%)	Differens mellan halt med Ogawa och Ozon-instrument dubbla filter (%)
Omgång 1; 110503-110509	6 dygn	70,0	65,0	2	1	72,3	-7	-3
Omgång 2; 110509-110511	2 dygn	88,8	81,9	2	1	94,2	-8	-6
Omgång 3; 110511-110520	9 dygn	81,0	77,5	2	2	73,5	-4	10
Omgång 4; 110520-110523	3 dygn	86,2	80,5	2	7	82,8	-7	4
Omgång 5; 110523-110527	4 dygn	71,5	65,5	2	1	66,5	-8	8
Omgång 6; 110527-110608	10 dygn	65,5	63,4	2	3	73,6	-3	-11
Omgång 7; 110608-110614	6 dygn	76,1	72,2	2	10	78,9	-5	-4
Omgång 8; 110614-110621	7 dygn	54,2	47,1	4	2	62,8	-13	-14
						medel	-7	-2

Jämförelse mellan Ogawa och IVL diffusionsprovtagare samt ozoninstrument

Två jämförande mätomgångar gjordes med Ogawas och diffusionsprovtagare från IVL Svenska Miljöinstitutet AB. Resultatet visas i figur 5 och 6. Ozonhalten uppmätt med ozoninstrument under de två mätperioderna var 78,9 respektive 62,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. För de Ogawaprovtagare som hade ett filter räknades halten upp med 7 % enligt resultat av utvärdering av användande av ett respektive två filter (tabell 2). Differensen mellan halt uppmätt med Ogawaprovtagare och ozoninstrument var -3 % respektive -14 % med en spridning på 2 % mellan sex provtagare i de båda mätomgångarna. För IVLs provtagare var motsvarande differens 26 % respektive 21 %, och spridningen var 3 % i båda mätomgångarna.



Figur 5. Jämförelse mellan ozonhalt med Ogawa diffusionsprovtagare och IVL diffusionsprovtagare samt ozonhalt uppmätt med referensinstrument, mätomgång 7, 110608-110614.



Figur 6. Jämförelse mellan ozonhalt med Ogawa diffusionsprovtagare och IVL diffusionsprovtagare samt ozonhalt uppmätt med referensinstrument, mätomgång 8, 110614-110621.

Slutsats

Ogawaprovtagaren ger tillförlitliga resultat för utomhusmätning av ozon. Provtagningshastigheten beräknades till 27,3 ml/min (i denna studie). Den största differensen mellan halten ozon uppmätt med Ogawaprovtagaren och referensinstrumentet var -14 % (variationsvidd -14 % till 10 %). Analysmetoden som innebär analys av nitritjoner med jonkromatografi är känslig, dvs. har en låg detektionsgräns och ger pålitliga resultat. Det går att använda ett provtagningsfilter i provtagaren i stället för tillverkarens rekommenderade två filter. Ozonhalten ska då räknas upp med 7 %. Studien visar att provtagaren går att använda i miljöövervakning t ex i studier av geografisk variation i ozonhalterna i utomhusluft inom en region.

Referenser

Hagenbjörk- Gustafsson A., Tonevi A., Forsberg B., Eriksson K. Field validation of the Ogawa diffusive sampler for NO₂ and NO_x in a cold climate, J. Environ. Monit., 2010, 12, 1315-1325.

Koutrakis P., Wolfson J.M., Bunyaviroch A., Froelich S.E., Hirano K., Mulik J.D. Measurement of ambient ozone using nitrite-coated filter. Anal. Chem. 1993, 65, 209-214.

Lee K., Parkhurst W.P., Xue J., Özkaynak A.H., Neuberger D., Spengler J. D. Outdoor/indoor personal exposure of children in Nashville, Tennessee. J. Air & waste Manage. Assoc. 2004, 54, 352-359),

Ogawa protocol for ozone measurement using the ozone passive sampler badge.
<http://www.ogawausa.com/protocols.html>