



## Utvärdering av Ogawa diffusionsprovtagare för mätning av NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub> i inomhusmiljö, samt jämförelse mellan två diffusionsprovtagare för mätning av NO<sub>2</sub>

---

Rapport till Naturvårdsverket

Programområde: Hälsorelaterad miljöövervakning,

överenskommelse Nr 215 1140

*Annika Hagenbjörk Gustafsson*

Yrkes- och miljömedicin i Umeå rapporter 2012:5, ISSN 1654-7314

## Introduktion

Ogawa diffusionsprovtagare används i Sverige i olika projekt, bl. a. för personburna mätningar och stationära mätningar av kvävedioxid ( $\text{NO}_2$ ) i utomhusmiljö inom HÄMI-projektet "Cancerframkallande ämnen i tätortsluft, personlig exponering och bakgrundsmätningar". Provtagaren är validerad för utomhusmätningar av  $\text{NO}_2$  och  $\text{NO}_x$  (kväveoxider) i kallt klimat vid Yrkes- och miljömedicin, Umeå universitet (Hagenbjörk-Gustafsson et al., 2010). Föreliggande studie gjordes för att utvärdera provtagaren i inomhusmiljö, både stationärt och för personburen mätning vid tre olika halter.

En annan diffusionsprovtagare, Willems badge, användes tidigare för mätning av  $\text{NO}_2$  i ovan nämnda HÄMI-studie, men då Arbetslivsinstitutet lades ned 2007 försvann möjligheten för vår del att använda denna provtagare. Ogawaprovtagaren som har använts i en stor EU-studie (ESCAPE) började då användas för  $\text{NO}_2$ - och  $\text{NO}_x$ -mätningar i HÄMI-projektet. Willems badge är validerad i utomhusmiljö, arbetsmiljö, samt för personburen provtagning (Hagenbjörk-Gustafsson et al. 1999, 2002). I denna studie har parallella mätningar av  $\text{NO}_2$  gjorts med Ogawaprovtagaren och Willems badge både stationärt och personburet vid tre olika halter i en exponeringskammare.

Referensmetoden för mätning av  $\text{NO}_2$  och  $\text{NO}_x$  för kontroll av miljö kvalitetsnormer är den metod som beskrivs i SS-EN 14211:2005, automatisk mätning baserad på kemiluminiscens-teknik. Denna metod har i denna studie använts för att beskriva den "sanna" halten.

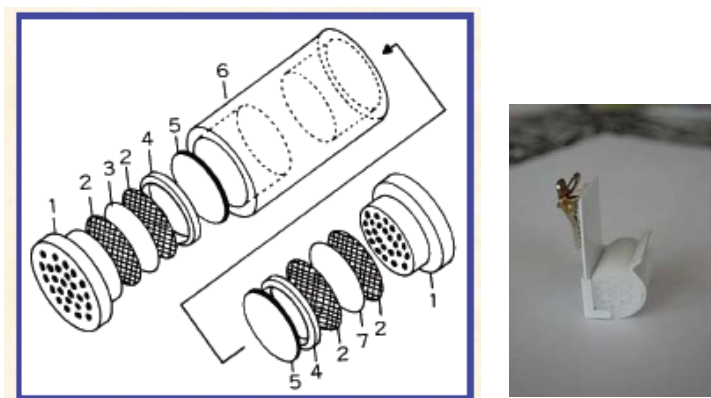
## Material och metoder

### Provtagare

#### Ogawa diffusionsprovtagare

Ogawa diffusionsprovtagare (fig. 1) består av ett 3 cm långt dubbelsidigt cylindriskt provtagarhus (6, fig.1) med en diameter på 2 cm. Ett provtagningsfilter 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. Vid samtidig mätning av  $\text{NO}_2$  och  $\text{NO}_x$  placeras respektive filter (3 resp. 7, fig.1) i vardera änden av provtagaren.

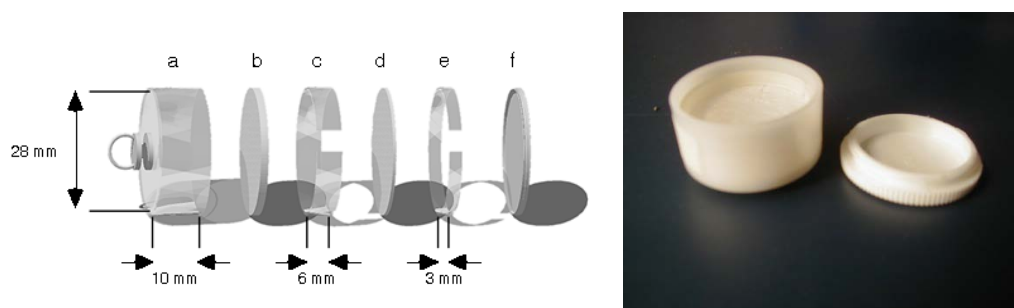
Provtagningsfiltret för  $\text{NO}_2$  är impregnerat med trietanolamin, filtret för  $\text{NO}_x$ -mätning är impregnerat med trietanolamin och en substans, PTIO, som oxiderar NO till  $\text{NO}_2$ . Filtren levereras av tillverkaren (Ogawa & Co., USA).



Figur 1. Ogawaprovtagare till vänster: Schematisk bild av Ogawaprovtagare, till höger: provtagare med provtagningsclips

### Willems badge diffusionsprovtagare

Willems badge består av en cylinder (a) av polystyren med en diameter av 28 mm (fig. 2). Provtagningsfiltret (b) (Whatman GF-A) impregneras med en lösning av trietanolamin/acetone och placeras i botten av provtagaren. Ett teflonfilter (d) fungerar som vindskydd och placeras på en 6 mm distansring (c) samt säkras med en 3 mm ring av polystyren. På så sätt bildas en turbulensfri diffusionssträcka i provtagaren. Ytterst sitter ett lock av polyetylen som avlägsnas vid provtagning (f). Filtren impregnerades i en lösning av trietanolamin i acetone 1:50 (v/v) vid Yrkes- och miljömedicin i Umeå. Provtagaren kan endast mäta  $\text{NO}_2$ .



Figur 2. Willems badge diffusionsprovtagare till vänster: Schematisk bild av Ogawaprovtagare, till höger: provtagare med locket avtaget.

### Analys

Det  $\text{NO}_2$  som absorberats på filtret analyserades som nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) med jonkromatografi. Efter provtagning eluerades filtren i 5 ml Milli-Q-vatten, sonifierades i ultraljudsbad och extraktet filtrerades därefter genom ett 13 mm sprutfilter (IC acrodisc, PALL). 20  $\mu\text{l}$  av extraktet injicerades i ett suppresserat jonkromatografisystem (Metrohm 761 SD Compact IC) med en autosampler (838 sample processor) en kolonn (Metrosep A supp. 5 100/4.0 mm) en suppressor och en konduktivitetsdetektor. Eluenten bestod av 10 mM NaOH och suppressorlösningen 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Fyra blankprover och två kontrollprover med känd halt  $\text{NO}_2^-$  (0,5 och 2,5 mg/l) analyserades tillsammans med proverna vid varje körning.

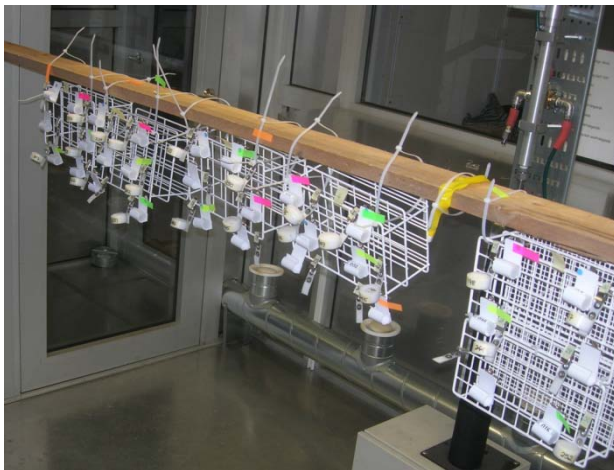
## Mätningar

### NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>- exponering

Olika koncentrationer av NO<sub>2</sub>-gas genererades i en exponeringskammare vid Energiteknik och termisk processkemi (ETPC) vid Umeå universitet. Kammaren har en volym av 18 m<sup>3</sup>.

NO<sub>2</sub>/NO-gas (32,8 molppm NO<sub>2</sub>, 98,9 molppm NO i nitrogen, AGA, Sverige) från en gasflaska, reglerad med en massflödesmätare, späddes med utomhusluft och genererades i kammaren via kanaler i kammarens tak. Gasen ventilerades ut genom frånluftsdon i kammarens golv. Luftomsättningen vid exponeringarna var 1 omsättning/timme och omröring av luften i kammaren skedde med en bordsfläkt. Temperaturen i kammaren var 22°C.

Halten NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub> i kammaren mättes med diffusionsprovtagare. Dessa placerades i provrörställ som var upphängda i en träribba i längdled i kammaren (fig 3). De två diffusionsprovtagarna som skulle jämföras, Ogawaprovtagaren och Willems badge, hängdes parvis bredvid varandra i respektive försök (fig. 4). Som referensmetod mättes halterna med



två kemiluminiscensinstrument samtidigt (ECO Physics CLD 700 AL, Dürnten, Schweiz) vars inlopp var placerad på en höjd av 1,7 meter från golvet. Halterna registrerades med en PC-logger (Intab Interface-teknik AB, Stenkullen, Sverige). Kalibrering av kemiluminiscensinstrumenten gjordes dagligen med en certifierad gas bestående av 8,10 molppm NO i nitrogen (AGA, Sverige).

Figur 3. Placering av diffusionsprovtagarna i exponeringskammaren



Figur 4. Parvis placering av Ogawa- och Willems badgeprovtagarna.

## Experimentell design

### Stationära mätningar

Tre mätomgångar genomfördes med olika halt av NO<sub>2</sub>; låg halt; den halt som fanns i kammaren, i samband med tillförsel av endast utomhusluft. Hög halt; den halt som erhöles med tillförsel av NO<sub>2</sub>-gas med ett flöde av 1 l/min. (ungefärlig målhalt 0,2 mg/m<sup>3</sup>) samt mellanhalt; den halt som erhöles med NO<sub>2</sub>-gas med ett flöde av 0,5 l/min (ungefärlig målhalt 0,1 mg/m<sup>3</sup>). Nivåerna av NO<sub>2</sub>-halterna valdes för att täcka intervallet av den NO<sub>2</sub>-koncentration som man mest troligt kan exponeras för i inomhusmiljö, från låg halt som ofta har uppmätts i kontorsmiljö till 1/10 av hygieniska gränsvärdet för 8 timmars exponering, som är 2 mg/m<sup>3</sup>. Vid varje mätomgång gjordes en parallellmätning med Ogawaprovtagare och Willems badge-provtagare. Sex provtagare av vardera sorten hängdes slumpmässigt parvis i provrörsställ. Medelvärdet av koncentrationen för de sex provtagarna gav halten för respektive mätperiod. Tabell 1 visar antal exponerade provtagare vid respektive halt och exponeringstid. Mätomgången med mellanhalt som genomfördes under 1 dygn misslyckades p.g.a. att dataloggern stannade, och halten uppmätt med referensinstrumentet gick inte att erhålla. En ny mätomgång genomfördes, då under 8 timmar.

Tabell 1. Antal exponerade provtagare vid stationära mätningar med låg halt, mellanhalt och hög halt vid olika exponeringstid.

Antal exponerade provtagare av vardera Willems badge och Ogawa			
	Låg halt	Mellanhalt	Hög halt
4 timmar		2 x 6 st.	6 x 6 st.
8 timmar	3 x 6 st.	1 x 6 st.	3 x 6 st.
1 dygn	3 x 6 st.		3 x 6 st.
2 dygn	1 x 6 st.		1 x 6 st.
3 dygn	1 x 6 st.		1 x 6 st.
<b>Totalt</b>	96 st.	36 st.	168 st.

NO<sub>2</sub>-koncentrationen som mäts med en diffusionsprovtagare räknas ut enligt ekvation 1 som erhålls genom en modifikation av Fick's lag

$$C(\text{NO}_2) = \frac{L}{D \cdot A} \cdot \frac{m}{t} = \frac{m}{t \cdot UR} \cdot 10^6 \quad (1)$$

där C(NO<sub>2</sub>) är koncentrationen av NO<sub>2</sub> i ppb vid 20°C och 101.3 kPa, L är längden av diffusionssträckan i provtagaren (cm), D är diffusionskoefficienten för NO<sub>2</sub> i luft (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), A är tvärsnittsarean hos provtagaren (cm<sup>2</sup>), m är massan av nitrit på filtret (ng), t är provtagningstiden (min) och UR är upptagshastigheten hos provtagaren (ml min<sup>-1</sup>).



Upptagshastigheten beräknades för varje exponeringsset (4 timmar, 8 timmar 24, 48 resp. 72 timmar) enligt ekvation 1, genom att betrakta medelkoncentrationen under exponeringsperioden uppmätt med kemiluminiscensinstrumentet som den sanna halten.

### *Personburna mätningar*

Personburna mätningar genomfördes vid hög halt och mellanhalt. Två provtagare av vardera sorten placerades slumpmässigt parvis i brösthöjd på försökspersonen (fig. 5). Varje försöksperson bar 8 provtagare, 2 par för 4-timmars exponering och 2 par för 8-timmars exponering. Varje försöksperson exponerades 2 timmar och provtagarna överflyttades till nästa försöksperson alternativt avslutades så att totala exponeringstiden blev 4 respektive 8 timmar.

Vid hög halt genomfördes 6 st. 4-timmars exponeringar, samt 3 st. 8-timmars exponeringar på totalt 12 försökspersoner. Totalt exponerades 36 provtagare.

Vid mellanhalten genomfördes 2 st. 4-timmars exponeringar, samt 1 st. 8-timmars exponeringar på totalt 4 försökspersoner. Totalt exponerades 12 provtagare.



Figur 5. Parvis placering av Ogawa- och Willems badgeprovtagarna vid personburen mätning.

## **Resultat**

### **Stationära mätningar**

#### *Låg halt*

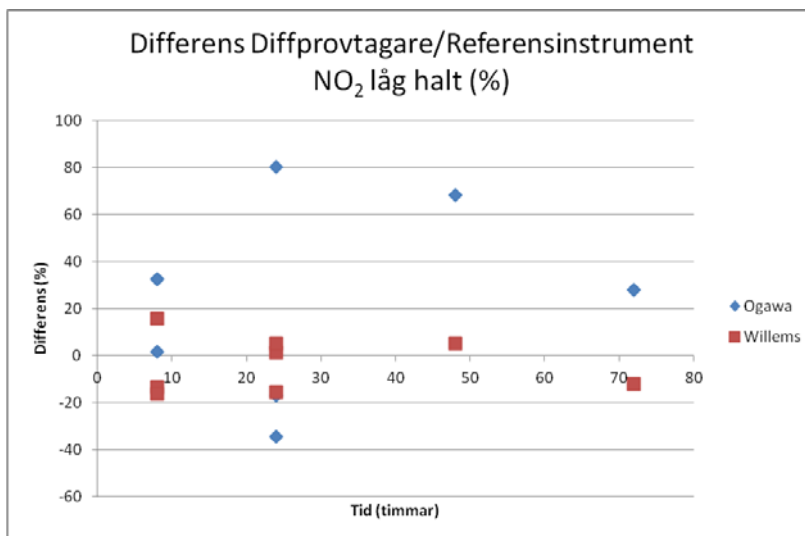
NO<sub>2</sub>

Halten NO<sub>2</sub> varierade under mätningarna mellan 11 µg/m<sup>3</sup> och 37 µg/m<sup>3</sup> uppmätt med kemiluminiscensinstrument. Medelvärdet för 3 dygns mätning var 16,3 µg/m<sup>3</sup>. Resultaten presenteras i figur 6 och tabell 2.

Differensen mellan halt uppmätt med Ogawaprovtagare och referensinstrumentet varierade mellan 1,8 och 33 % (N=3) (figur 6) vid 8 timmars exponering. För Willems badge låg motsvarande differens mellan -16 % och 15,6 %. Vid 24 timmars exponering (N=3) varierade differensen mellan halt med Ogawaprovtagare och referensinstrument mellan -34 % och 80

%, medan differens mellan halt uppmätt med Willems badge och referensinstrumentet varierade mellan -15 % och 5 %. Differensen mellan diffusionsprovtagare och referensinstrument var 68 % respektive 5 % för Ogawa och Willems badge vid 2 dygns exponering (N=1) och 28 % respektive -12 % vid 3 dygns exponering (N=1).

Medelvärdet av upptagshastigheten var 38,5 ml/min (RSD 12 %) för Willems badge. För Ogawaprovtagaren var upptagshastigheten 11,0 ml/min för 3 dygns exponering. Upptagshastighet kunde inte bestämmas för exponeringstider mellan 8 och 48 timmar eftersom differensen mellan halt mätt med diffusionsprovtagaren och referensinstrument, alternativt att den relativa spridningen mellan 6 provtagare i försöket var för stor.



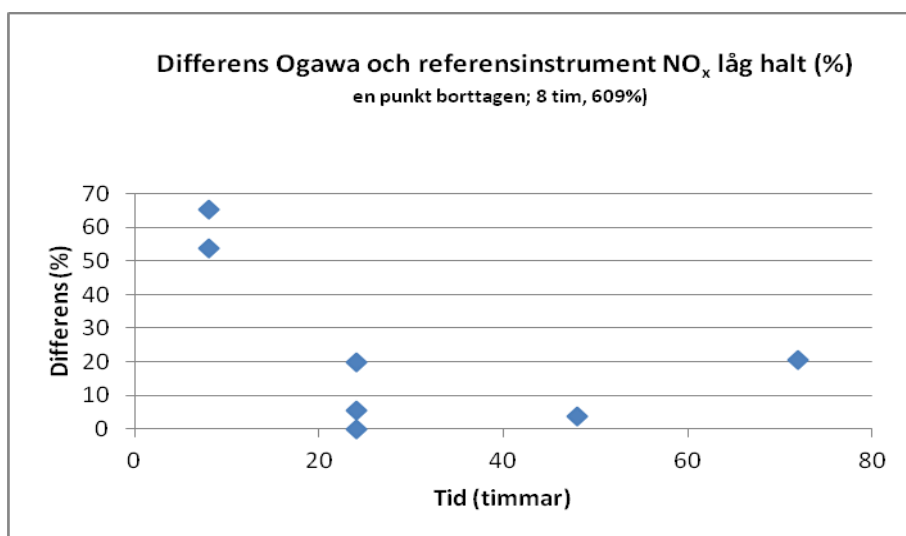
Figur 6. Differens mellan halt NO<sub>2</sub> med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid olika exponeringstider vid låg halt.

Tabell 2. Upptagshastighet för Ogawaprovtagaren och Willems badge (n=6) vid låga NO<sub>2</sub>-halter och olika provtagningstider med kemiluminiscens som referensmetod. RSD, relativ standarddeviation.

Medelkoncentration NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Tid (tim)	Ogawa		Willems badge	
		Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)	Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)
13,6	8	11,4	135	46,2	38
20,2	8	16,5	119	34,6	21
37,2	8	8,8	101	33,6	12
10,9	24	5,7	17	40,6	13
15,2	24	7,1	43	42,1	16
22,7	24	15,5	47	33,8	1
13,1	48	14,5	40	42,0	6
16,3	72	11,0	26	35,2	7
Medelvärde				38,5	
RSD (%)				13	

## NO<sub>x</sub>

Resultaten visas i figur 7 och tabell 3. Medelhalten NO<sub>x</sub> varierade under försöken mellan 16 µg/m<sup>3</sup> och 120 µg/m<sup>3</sup>. Under en 8-timmars exponering kom en topp och NO<sub>x</sub>-halten under denna period kom upp till 120 µg/m<sup>3</sup>, i övrigt låg halten betydligt lägre (tabell 3). Under 3-dygnsexponeringen var medelhalten 33,1 µg/m<sup>3</sup>. Differensen mellan halten uppmätt med Ogawa diffusionsprovtagare och referensinstrument varierade mellan 54 och 609 % vid 8 timmars exponering (N=3) (figur 7), mellan 0 och 20 % vid 24 timmars exponering (N=3). Differensen var 4 % respektive 20 % vid 2 dygns respektive 3 dygns exponering (N=1).



Figur 7. Differens mellan halt NO<sub>x</sub> med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid olika exponeringstider vid låg halt. En mätpunkt har uteslutits i figuren, ( 8 tim, 609 %).

Upptagshastigheten kunde inte bestämmas för 8 timmars exponering eftersom differensen mellan halt mätt med diffusionsprovtagaren och referensinstrument, var för stor. Medelvärdet för upptagshastigheten vid 1-3 dygns exponering var 10,9 ml/min (RSD 9 %).



Tabell 3. Upptagshastighet för Ogawaprovtagaren (n=6) vid låga NO<sub>x</sub>-halter och olika provtagningstider med kemiluminiscens som referensmetod. RSD, relativ standarddeviation.

Medelkoncentration NO <sub>x</sub> uppmätt med referensinstrument (µg/m <sup>3</sup> )	Tid (tim)	Ogawa	
		Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)
19,4	8	70,0*	73
36,8	8	16,4*	70
120,9	8	15,2*	32
15,8	24	10,4	6
25,3	24	11,8	43
57,7	24	9,9	20
20,6	48	10,3	28
33,1	72	11,9	30
Medelvärde		10,9	
RSD (%)		9	

\* Ej inkluderade i medelvärdet

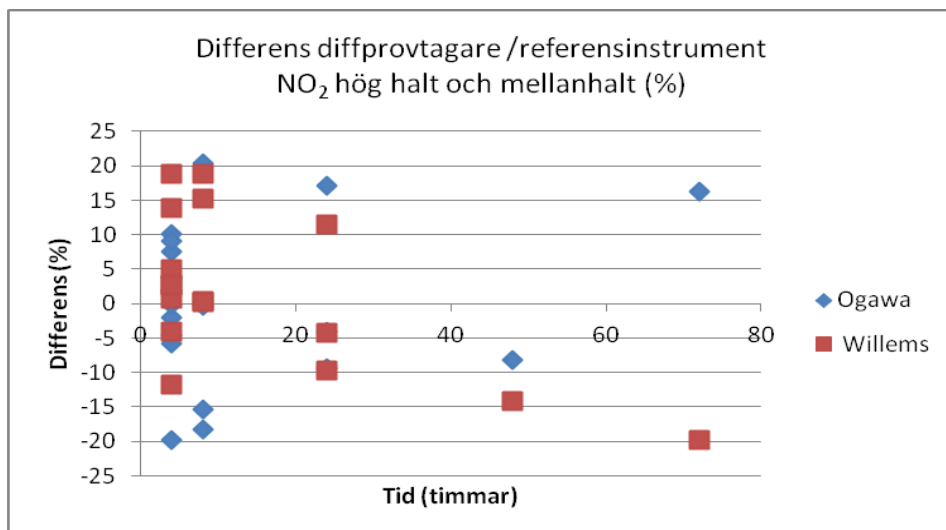
### Hög halt och mellanhalt

Under de första fyra timmarna kom halten i exponeringskammaren inte upp i förväntad nivå. Ett spjäll var felaktigt öppet och stängdes. Halten ökade då mycket snabbt och stabiliserade sig sedan på förväntad nivå.

Vid exponeringen för hög halt slutade dataloggern registrera data från referensinstrumentet under första dygnets natt. 8 timmars NO<sub>2</sub>- och NO<sub>x</sub> -resultat saknas därför för 3-dygns-, 2-dygnsexponering samt för den första 24 timmars exponeringen. Halten uppmätt med referensinstrumentet 4 timmar före och 4 timmar efter dataloggerstopp har extrapolerats, och en bedömd halt har erhållits under dessa 8 timmar. Andra exponeringar som är berörda, saknar registrerade halter från referensinstrumentet under 31 till 49 minuter. Bedömda halter har modellerats på samma sätt som beskrivs ovan. Dessa exponeringar har markerats i tabell 3, 4, 5 och 6.

### NO<sub>2</sub>

Resultaten presenteras i figur 8 och tabell 4. NO<sub>2</sub>-halten varierade under försöken mellan 86 och 268 µg/m<sup>3</sup>. Medelhalten vid 3-dygnsexponeringen för hög halt var 249,2 µg/m<sup>3</sup>. Differensen mellan halt uppmätt med Ogawaprovtagare och referensinstrumentet varierade mellan -20 % och 10 % (N=8) (figur 8) vid 4 timmars exponering. För Willems badge låg motsvarande differens mellan -12 % och 19 %. Vid 8 timmars exponering (N=4) varierade differensen mellan halt med Ogawaprovtagare och referensinstrument mellan -18 % till 20 % och motsvarande differens för Willems badge var 0 till 19 %. Vid 24 timmars exponering (N=3) varierade differensen mellan halt med Ogawaprovtagare och referensinstrument mellan -9 % och 17 %, medan differens mellan halt uppmätt med Willems badge och referensinstrumentet varierade mellan -10 % och 11 %. Differensen mellan diffusionsprovtagare och referensinstrument var -8 % respektive -14 % för Ogawa och Willems badge vid 2 dygns exponering (N=1) och 16 % respektive -20 % vid 3 dygns exponering (N=1). Medelvärdet av upptagshastigheten var 8,6 ml/min (RSD 12 %) för Ogawa och 40,6 (RSD 11 %) för Willems badge.



Figur 8. Differens mellan halt NO<sub>2</sub> med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid hög halt och mellanhalt, olika exponeringstider

Tabell 4. Upptagshastighet för Ogawaprovtagaren och Willems badge (n=6) vid mellanhöga och höga NO<sub>2</sub>-halter och olika provtagningsstider med kemiluminiscens som referensmetod. RSD, relativ standarddeviation.

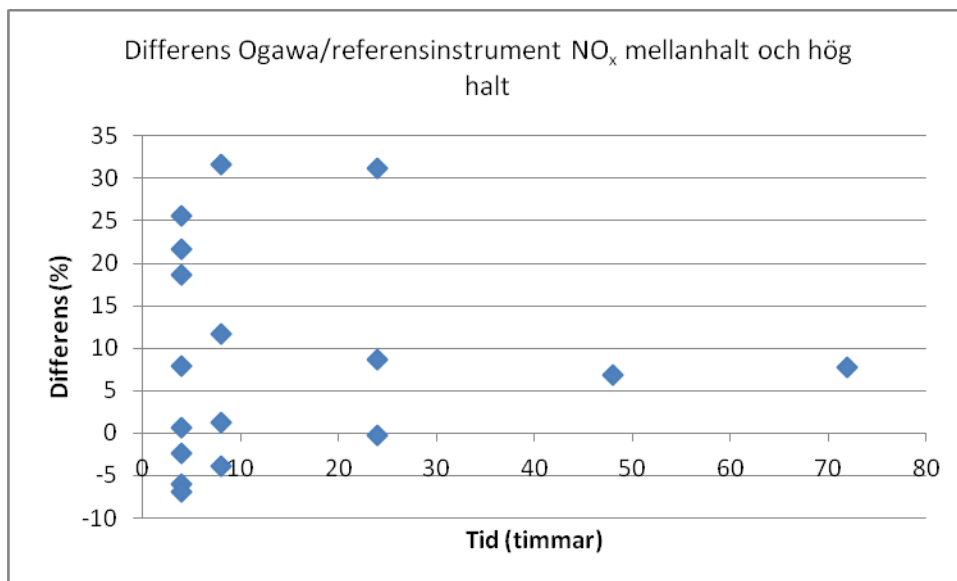
Medelkoncentration NO <sub>2</sub> uppmätt med referensinstrument (µg/m <sup>3</sup> )	Tid (tim)	N	Ogawa		Willems badge	
			Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)	Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)
86,0	4	6	9,3	17	47,5	11
96,1	4	6	9,5	22	45,6	7
100,6	4	6	8,4	19	42,0	13
210,4	4	6	8,6	22	40,3	8
229,7*	4	6	6,9	10	35,3	7
228,0	4	6	8,1	18	38,4	13
244,5	4	6	8,2	9	41,0	5
231,4	4	6	9,4	19	41,1	7
90,9	8	6	8,6	4	47,6	8
156,5	8	6	7,0	11	40,2	6
228,6*	8	6	7,3	4	40,1	6
238,0	8	6	10,4	11	46,1	11
221,4**	24	6	8,2	5	38,2	9
257,2*	24	6	7,8	5	36,1	5
267,7	24	6	10,1	5	44,6	5
239,7**	48	6	7,9	4	34,3	7
249,2**	72	6	10,0	7	32,1	4
	Medelvärde		8,6		40,6	
	RSD (%)		12		11	

\* Registrerade mätvärden saknas för 34 till 49 minuter

\*\* Registrerade mätvärden saknas för 8 timmar

### NO<sub>x</sub>

Resultaten för NO<sub>x</sub>-mätningar vid mellanhalt och hög halt visas i figur 9 och tabell 5. NO<sub>x</sub>-halten i försöken varierade mellan 353 och 995 µg/m<sup>3</sup>. Medelhalten vid 3-dygnsexponeringen för hög halt var 941 µg/m<sup>3</sup>. I ett av de åtta 4-timmarsexponeringsförsöken samt i en av de fyra 8-timmarsexponeringarna blev differensen mellan halt uppmätt med Ogawa och referensinstrumentet större än 25 %. För en av de tre 24-timmarsexponeringarna blev motsvarande differens större än 25 %. Vid 2 dygns respektive 3 dygns exponering var differensen 7 % respektive 8 %. Medelvärdet av upptagshastigheten var 10,8 ml/min (RSD 12 %).



Figur 9. Differens mellan halt NO<sub>x</sub> med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid olika exponeringstider vid hög halt och mellanhalt.

Tabell 5. Upptagshastighet för Ogawaprovtagaren (n=6) vid mellanhöga och höga NO<sub>x</sub>-halter olika provtagningstider och med kemiluminiscens som referensmetod. RSD, relativ standarddeviation.

Medelkoncentration NO <sub>x</sub> uppmätt med referensinstrument (µg/m <sup>3</sup> )	Tid (tim)	N	Ogawa	
			Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)
353,1	4	6	11,7	14
868,7	4	6	10,7	5
954,2*	4	6	9,3	4
937,6	4	6	9,6	11
956,1	4	6	9,2	2
940,5	4	6	12,4***	9
399,9	4	6	12,0	15
433,4	4	6	9,9	5
416,5	8	6	11,0	4
615,7	8	6	10,0	5
947,2*	8	6	9,5	4
947,7	8	6	13,0***	7
849,0**	24	6	10,7	5
973,2*	24	6	9,9	2
994,6	24	6	13,0***	2
913,4**	48	6	10,6	4
941,0**	72	6	10,6	3
	Medelvärde		10,3	
	RSD (%)		8	

\* Registrerade mätvärden saknas för 34 till 49 minuter

\*\* Registrerade mätvärden saknas för 8 timmar

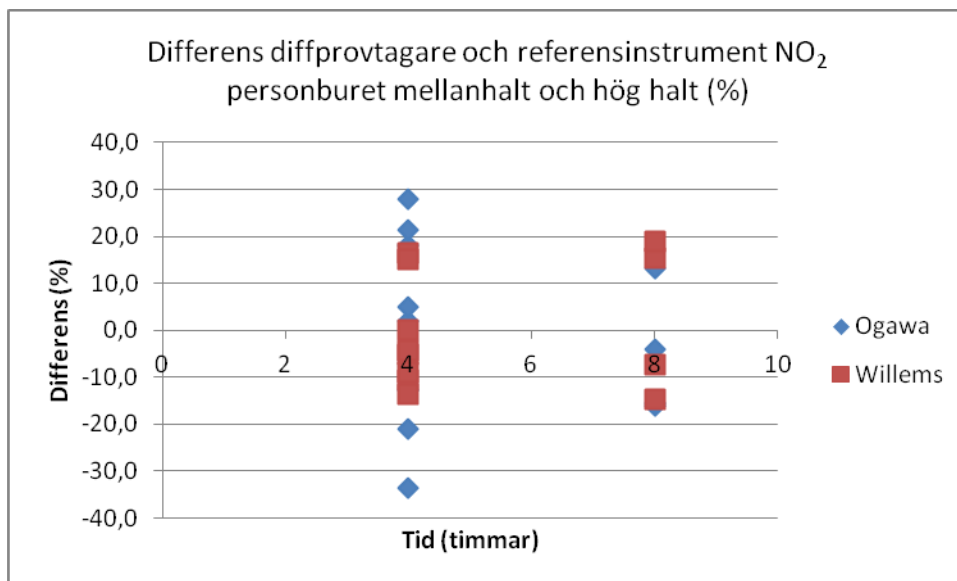
\*\*\* Ej inkluderade i medelvärdet

## Personburna mätningar

### Hög halt och mellanhalt

#### NO<sub>2</sub>

Vid 4 timmars personburen exponering varierade differensen mellan halt uppmätt med Ogawa och referensinstrumentet mellan 28 % och -34 % för de 8 försöken. I två av de åtta exponeringarna blev differensen mellan halt uppmätt med Ogawa och referensinstrumentet större än 25 %. Motsvarande differens för Willems badge låg mellan -14 % till 16 %. Resultaten presenteras i figur 10 och tabell 6. För 8 timmars personburen mätning varierade differensen mellan halt mätt med Ogawa och referensinstrumentet mellan -16 % och 13 %. Motsvarande differens för Willems badge låg mellan -15 % och 19 % för de fyra försöken.



Figur 10. Differens mellan halt NO<sub>2</sub> med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid personburen mätning vid hög halt och mellanhalt samt olika exponeringstider.

Medelvärde av upptagshastigheten var 8,3 ml/min. för Ogawa (RSD 15 %) och 39,5 ml/min (RSD 13 %) för Willems badge.

Tabell 6. Upptagshastighet för Ogawaprovtagaren och Willems badge vid personburna mätningar vid mellanhöga och höga NO<sub>2</sub>-halter, olika provtagningstider och med kemiluminiscens som referensmetod. RSD, relativ standarddeviation.

Medelkoncentration NO <sub>2</sub> uppmätt med referensinstrument (µg/m <sup>3</sup> )	Tid (tim)	N	Ogawa		Willems badge	
			Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)	Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)
86,2	4	2	10,2	45	38,0	2
95,5	4	2	8,8	19	40,0	4
100,3	4	2	5,7**	13	35,8	3
210,6	4	2	9,0	9	36,4	7
229,5*	4	2	6,8	5	34,5	7
229,9	4	2	7,5	12	38,2	4
245,2	4	2	9,2	17	46,6	8
230,8	4	2	12,4**	18	46,0	7
90,9	8	2	8,3	13	46,1	5
155,9	8	2	7,2	13	34,1	4
228,3*	8	2	7,3	11	37,1	3
238,0	8	2	10,3	8	47,6	1
	Medelvärde		8,5		39,5	
	RSD (%)		15		13	

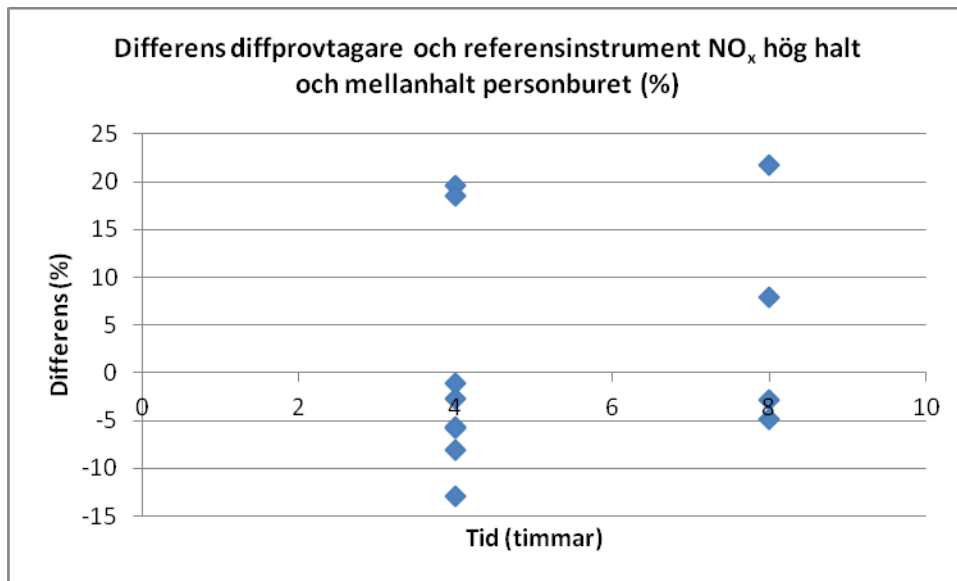
\* Registrerade mätvärden saknas för mellan 31 och 33 minuter

\*\* Ej inkluderade i medelvärdet



## NO<sub>x</sub>

Resultat för personburen mätning av NO<sub>x</sub> presenteras i figur 11 och tabell 7. Halten vid de 12 exponeringarna varierade mellan 350 µg/m<sup>3</sup> och 958 µg/m<sup>3</sup>. För de åtta 4-timmarsexponeringarna varierade differensen mellan halt med Ogawa och referensinstrument mellan -13 % och 20 %. För de fyra 8-timmarsexponeringarna varierade differensen från -5 till 22 %.



Figur 11. Differens mellan halt NO<sub>x</sub> med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid personburen mätning vid hög halt och mellanhalt samt olika exponeringstider.

Tabell 7. Upptagshastighet för Ogawaprovtagaren och Willems badge vid personburna mätningar vid mellanhöga och höga NO<sub>2</sub>-halter, vid olika provtagningstider och med kemiluminiscens som referensmetod. RSD, relativ standarddeviation.

Medelkoncentration NO <sub>x</sub> uppmätt med referensinstrument (µg/m <sup>3</sup> )	Tid (tim)	N	Ogawa	
			Medelvärde av upptagshastigheten (ml/min.)	RSD (%)
400,8	4	2	8,6	3
431,4	4	2	9,8	4
350,0	4	2	9,3	7
869,9	4	2	9,6	6
956,5*	4	2	9,1	1
936,0	4	2	9,3	2
958,2	4	2	11,8	3
937,7	4	2	11,7	7
416,2	8	2	10,7	5
612,5	8	2	9,6	2
948,1*	8	2	9,4	2
947,9	8	2	12,0	2
Medelvärde			10,1	
RSD (%)			12	

\*Registrerade mätvärden saknas för mellan 31 och 33 minuter

## Diskussion

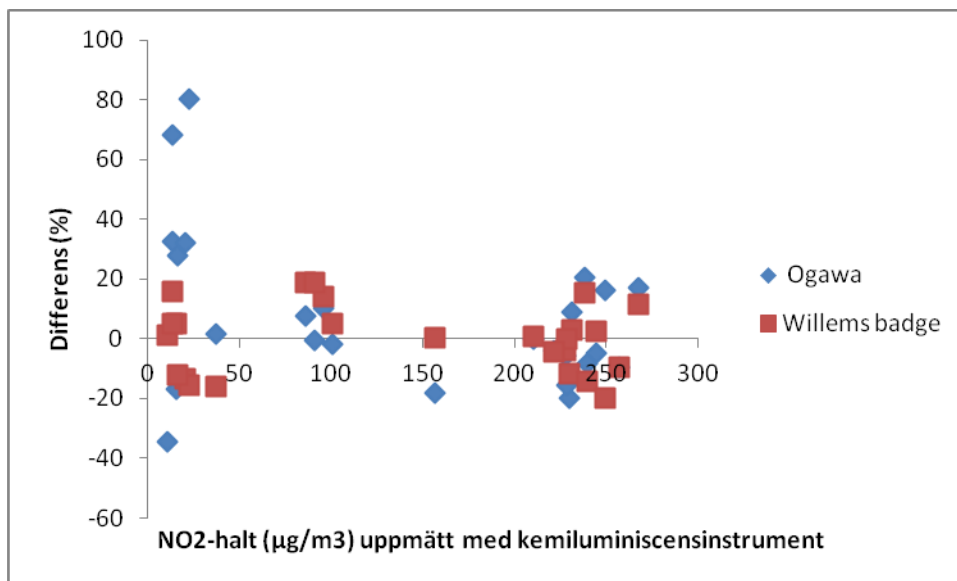
### Stationära mätningar

#### NO<sub>2</sub>

Utformningen av Ogawaprovtagaren gör att den har lägre upptagshastighet än Willems badge. Vid låga halter NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub> krävs därför att man provtar under längre tider för att få tillförlitliga mätvärden. I figur 12 ser man att precisionen är bättre vid mätning vid högre halter än vid låga halter speciellt vad gäller Ogawaprovtagaren. De högsta differenserna mot referensinstrumentet uppvisas vid låga halter och korta provtagningstider.

Ett annat problem som har kommit fram under studien är att blankproverna för vissa Ogawafilter (oexponerade filter) ibland kan vara väldigt höga (upp till en faktor 6 högre än normalt). Vissa exponerade prover har visat oförklarligt högre halter än de övriga fem proverna i samma exponeringsomgång, vilket troligtvis beror på en förhöjd bakgrundshalt i filtret. För dessa prover med förhöjda halter har i studien använts en blank med högre koncentration, dvs halten NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> i blanken har dragits ifrån provet. Att det finns förhöjda koncentrationer i blankerna får stor effekt i prover med låg halt.

Ogawaprovtagaren kräver en exponeringstid på minst 3 dygn för NO<sub>2</sub> vid de låga halter (11 till 37 µg/m<sup>3</sup>) som vi genererat i studien. Willems badge klarar däremot att mäta NO<sub>2</sub> tillförlitligt (inom ±25 % differens mot referensinstrumentet) vid 8 timmars exponering för samma låga halter.



Figur 12. Differens mellan halt uppmätt med diffusionsprovtagare och referensinstrument vid olika NO<sub>2</sub>-halter i exponeringskammare.

För höga halter NO<sub>2</sub> (i studien mellan 86 och 268 µg/m<sup>3</sup>) är 4 timmars exponering tillräckligt med både Ogawaprovtagaren och Willems badge för att få tillförlitliga resultat (inom ±20 % differens mot referensinstrumentet).

### NO<sub>x</sub>

För mätning av låga halter (i denna studie 16-58 µg/m<sup>3</sup>) NO<sub>x</sub> med Ogawaprovtagaren är 24 timmars exponering tillräckligt för att få tillförlitliga halter (alla differenser mot referensinstrumentet mindre än 25 %)

För NO<sub>x</sub>-mätningarna vid höga halter (i studien mellan 350 och 958 µg/m<sup>3</sup>) avviker en av fyra 8 timmars exponeringsomgångar och ger högre differens mot referensinstrumentet, likaså avviker en av tre exponeringsomgångar för 24 timmars exponering. Det finns ingen naturlig förklaring för dessa avvikande resultat, men i och med att man får tillförlitliga resultat vid 24 timmars mätning vid låg halt måste det anses räcka att mäta 24 timmar även vid mellanhöga och höga halter. Troligtvis räcker det också med 8 timmars exponering.

### Personburna mätningar

För att mäta NO<sub>2</sub> med tillfredsställande resultat (inom ±25 % differens mot referensinstrumentet) vid halter från ca 86 µg/m<sup>3</sup> krävs att man mäter minst 8 timmar med Ogawaprovtagaren. Med Willems badge görs bedömningen att det räcker med 4 timmars mätning. För lägre halter krävs längre provtagningstid.

För NO<sub>x</sub>-mätning med Ogawaprovtagaren visar resultaten att det är tillräckligt att mäta 4 timmar vid halter högre än ca 350 µg/m<sup>3</sup>. Vid lägre halter krävs längre provtagningstid.

## Slutsats

Ogawaprovtagaren går bra att använda för att mäta NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub> i inomhusmiljö. Minsta exponeringstid bör dock vara 3 dygn för NO<sub>2</sub>-mätning och 1 dygn för NO<sub>x</sub>-mätning vid låg halt. Vid hög halt (från ca 86 µg/m<sup>3</sup> för NO<sub>2</sub>) räcker 4 timmars exponering för NO<sub>2</sub>. För NO<sub>x</sub> krävs däremot minst 8 timmars exponering även vid hög halt. Medelvärdet av upptagshastigheten för alla exponeringar (stationära och personburna) beräknades till 8,62 ml/min (RSD 14 %) för NO<sub>2</sub> (N=127) och 10,32 ml/min (RSD 10 %) för NO<sub>x</sub> (N= 156) för Ogawaprovtagaren. För Willems badge beräknades medelvärdet av upptagshastigheten till 40,20 ml/min (RSD 12 %) för de 174 exponeringarna. Vid tidigare valideringsstudie för mätning av NO<sub>2</sub> med Willems badge i exponeringsbox (Hagenbjörk-Gustafsson et al.1999) bestämdes upptagshastigheten till 40,0 ml/min.

Ogawaprovtagaren såväl som Willems badge fungerar bra även för personburen provtagning. Minst 8 timmars provtagning rekommenderas för både NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub> med Ogawaprovtagaren. För Willems badge rekommenderas också minst 8 timmars provtagning även om det kan räcka med 4 timmars exponering vid högre halter.

Fördelen med att använda Willems badge är att man kan mäta under kortare tider, eftersom den har en högre upptagshastighet. Nackdelen är att det inte går att mäta NO<sub>x</sub> med denna.

Fördelen med att använda Ogawaprovtagaren är att den kan mäta NO<sub>2</sub> och NO<sub>x</sub> parallellt, medan den har den nackdelen att man behöver mäta under lite längre tid. Den är också mer robust och inte lika känslig för att man av misstag eller nyfikenhet kommer åt provtagningsfiltret. Ett annat skäl till att använda Ogawaprovtagaren är att den används vid ett flertal studier i framförallt Europa och USA.

## Referenser

Hagenbjörk- Gustafsson A., Tornevi A., Forsberg B., Eriksson K. Field validation of the Ogawa diffusive sampler for NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in a cold climate, J. Environ. Monit., 2010, 12, 1315-1325.

Hagenbjörk-Gustafsson A, Lindahl R, Levin JO, Karlsson D. Validation of a diffusive sampler for NO<sub>2</sub>. J Environ Monit. 1999 Aug;1(4):349-52.

Hagenbjörk-Gustafsson A, Lindahl R, Levin JO, Karlsson D. Validation of the Willems badge diffusive sampler for nitrogen dioxide determinations in occupational environments. Analyst. 2002 Jan;127(1):163-8.