

Utveckling av en dosimeter för mätning av ozon i arbetsmiljö

Etapp 1

Martin Ferm

Göteborg, april 1997
B 1259

Utveckling av en dosimeter för mätning av ozon i arbetsmiljö. Etapp 1.

Bakgrund

Ozon (O_3) är en reaktiv form av syre och ett starkt oxidationsmedel. Ozon bildas av syrgas (O_2) och solljus huvudsakligen på hög höjd (i stratosfären på 10-30 km höjd). En liten del av detta ozon transporteras ned till marken. I marknivå är bakgrundshalten ca 0,01-0,015 ppm. Ozon bildas även av solljus och förorenad luft i marknivå. I Europa ligger därför halterna kring 0,03 ppm. Ozon är den oxidant som har högst halt i omgivningsluft. Andra oxidanter är H_2O_2 , PAN (peroxyacetylnitrat), $O(^3P)$ (triplett syre), $O(^1D)$ (singlett syre), HO radikaler och HO_2 radikaler. Ozon sätter ned lungfunktionen och skadar all växtlighet. I Sverige mäter man ozonhalten kontinuerligt på flera platser och går ut med larm i radio när halten överskrider 0,09 ppm (information) och 0,18 ppm (varning).

Ozon kan även brytas ned av luftföroreningar (t.ex. av partiklar kväveoxid, sulfidjoner) halterna är därför störst i utkanten av städer och industriområden.

Omgivningens ozon bryts lyckligtvis även ned av byggnadsmaterial, ventilationssystem etc. varför halterna inomhus blir en bråkdel av utomhushalterna.

Ozon kan även bildas inomhus av elektriska motorer, kopieringsapparater, laserskrivare etc. I industrin används ozon mer och mer som kemikalie. Som exempel kan nämnas blekning av pappersmassa, vattenrening, luktsanering, sterilisering av luft, gasrening samt vid tillverkning av vissa kemikalier. Det bildas även vid MIG-svetsning. Ozon är visserligen mycket giftigt, men är ovanligt lätt att bryta ned till ofarlig syrgas. Om nedbrytningen av någon anledning inte fungerar tillfredsställande så kan människor lätt komma till skada eftersom luktsinnet snabbt avtrubbas. Människor kan även utsättas för stratosfärisk ozon i samband med flygning med jetplan som saknar reningsutrustning för ozon. Nivågränsvärdet för ozon är 0,1 ppm och takgränsvärdet 0,3 ppm.

Mätmetoder för ozon

Ozonhalten kan mätas kontinuerligt med direktvisande instrument baserat på UV absorption. Tekniken är tillförlitlig men instrumenten är kostsamma. Förutom UV-instrument krävs en kalibreringsutrustning samt en datalogger. Instrumentet är otympligt och lämpar sig inte för personburen mätning.

Diffusiv (passiv) provtagning används mer och mer för arbetsmiljömätningar. Diffusionsprovtagare är små, lätta, ljudlösa och billiga. De kan användas för att mäta medelhalten av gaser under exempelvis en arbetsdag. De kan även användas för personburen mätning. De behöver inte kalibreras på plats. IVL har utvecklat en mycket känslig provtagare som baseras på ett teoretiskt samband mellan sorberad mängd och omgivningshalt (Ferm m.fl. 1994). Denna provtagare har främst använts för SO_2 , NH_3 och NO_2 i yttre miljön. Provtagaren kan även användas i arbetsmiljön. Diffusiv provtagning kan ske av samtliga gaser som man kvantitativt kan fånga upp på ett filter och analysera specifikt, förutsatt att gasen inte växelverkar med provtagarens väggar (bildas eller absorberas). Att ta fram ett sådant filter kan vara mycket kostsamt. En genomgång av litteraturen visade att det fanns fyra olika filterimpregneringar att välja på för ozon.

Adsorbenter för ozon

Den äldsta metoden för att absorbera ozon baseras på en reaktion mellan ozon och jodid varvid jod (egentligen I_3) bildas. Metoden har använts sedan början på 1900-talet. Man vet idag att andra ämnen såsom SO_2 och NO_2 kan interferera varför denna metod inte är intressant.

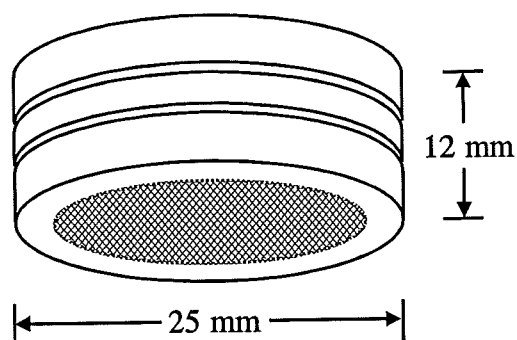
En annan metod baseras på att ett färgämne (indigo karmin) avfärgas av ozon. NO_2 interfererar med en effekt som motsvarar 15% av kvävedioxidhalten. Detektionsgränsen uppges vara 0,03 ppm för 24 timmar vilket motsvarar 0,09 ppm för 8 timmar (Grosjean och Hisham 1992) vilket är för högt för arbetsmiljömätningar.

Hangartner m.fl. (1989) och Monn och Hangartner (1990) har presenterat en metod i vilken ozon reagerar med 1,2 di(4-pyridyl)etylen (DPE) varvid en aldehyd bildas som kan kvantifieras spektrofotometriskt. Reaktionen uppges inte vara stökiometrisk. Detektionsgränsen uppges vara ca 0,03 ppm för 8 timmar (i en provtagare med en låg provtagningshastighet). Lagringsbarheten är inte så bra. 25% uppges förloras under en månad vid 4°C. Analysen har i mer detalj beskrivits av Hauser och Bradley (1966).

I den sista metoden reagerar ozon med basisk nitrit varvid nitrat bildas kvantitativt (Koutrakis m.fl. 1993). Nitratmängden bestäms med jonkromatografi. Detektionsgränsen omräknad till 8 timmar blir 0,024 ppm.

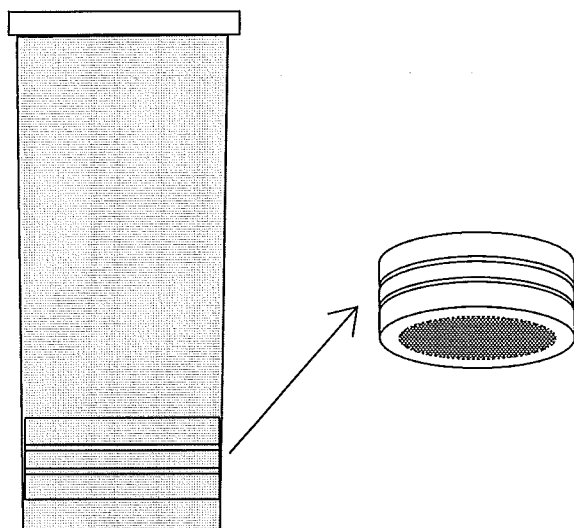
Beskrivning av IVL's provtagare

Provtagaren består av en ring med spår för snäpplock på fram- och baksidan. Ett impregnerat filter placeras i det ena snäpplocket som sedan sätts fast på ringen. Ett hål med samma diameter som ringens innerdiameter görs i ett annat snäpplock. Ett membranfilter och ett stål nät placeras i detta snäpplock som sedan sätts ringens framsida. En bild av provtagaren visas i figur 1.



Figur 1. Diffusionsprovtagaren som använts för ozonmätning i detta projekt.

Provtagningshastigheten beräknas på vanligt sätt ur Fick's första lag om diffusion. Provtagaren förvaras i en sluten burk när den inte används, se figur 2.



Figur 2. Provtagare med förvaringsburk.

Provtagningen startar så snart burkens lock öppnas och provtagaren plockas ur. Efter exponeringen stoppas provtagaren tillbaka i burken och skickas till laboratoriet för analys.

Undersökning av metoderna

DPE metoden

Impregneringslösningen består av 1,2 di(4-pyridyl)etylen löst i etylenglykol och ättiksyra. Eftersom ättiksyra har ett relativt högt ångtryck förloras det delvis under provtagningen, dessutom luktar den. I ett försök ersattes ättiksyran med svavelsyra. Responsen blev då något högre. I nästa försök testades olika längd på provtagaren. Provtagaren med kortast diffusionssträcka fick lägst mängd, vilket kan bero på att den bildade aldehyden kan förångas under provtagningen. En lång diffusionssträcka kan därför vara en förutsättning för metoden. På IVL har vi strävat efter att hitta kvantitativa reaktioner för sorptionen för att halten ska kunna erhållas ur Fick's lag utan några korrektionstermer samt stabila sorptionsmedel och slutprodukter för att provtagningen ska kunna utföras av personal på platsen och att proven inte behöver förvaras i kylskåp. Receptet med nitrit verkar därför vara mer attraktivt och testades därefter.

Nitrit metoden

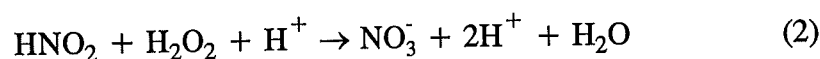
I denna metod består reagenset av alkalisk nitrit som övergår till nitrat vid kontakt med ozon. Nitratmängden bestäms med jonkromatografi. Vid ett tidigare försök i ett blekeri i vilket en kommersiell provtagare användes erhöles mycket högre ozonhalter med den passiva provtagaren än med ett direktvisande instrument, vilket antogs bero på interferens av väteperoxid. Reaktionen mellan O_3 och NO_2^- antas ske i vattenfas (Koutrakis m.fl. 1993). Lösligheten av ozon är mycket liten i vatten. Henrys lag konstanten är enligt Nebel (1981) $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$ vid 25°C . Lösligheten av väteperoxid är nästan tio miljoner gånger större. Enligt Lind och Kok (1986) är Henrys lag konstanten för väteperoxid i vatten $7.4 \cdot 10^4 \text{ M atm}^{-1}$. Damschen och Martin (1983) har bestämt hastighetskonstanterna för oxidationen av

nitrit till nitrat för syrgas, ozon och väteperoxid i pH intervallet 0-4. Motsvarande hastighetskonstanter för högre pH har tyvärr inte hittats i litteraturen.

För reaktionen:



är konstanten $5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ och för reaktionen:



är konstanten $4,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Med hjälp av Henrys lag konstanterna och hastigheterna för de bägge ovanstående reaktionerna kan man räkna ut att lika mycket nitrat kommer att bildas per tidsenhet i båda reaktionerna om man antar att ozonhalten och väteperoxidhalten är lika höga i luften när pH är lika med 4,8. När pH är högre än 4,8 så går reaktionen med ozon fortare än väteperoxid. Hastigheten för ozons reaktion med nitrit påverkas inte av lösningens pH. Att Koutrakis tillsatt K_2CO_3 kan således vara för att minska interferensen från H_2O_2 . Eftersom ovanstående hastighetsberäkningar är extrapolerade utanför pH området samt att jonkoncentrationen på filtret är nära mättnad så gjordes några praktiska försök att bestämma interferensen från väteperoxid. Tre olika basiska salter användes, nämligen KOH vilket långsamt tar upp CO_2 från luften, K_2CO_3 samt NaHCO_3 . O_3 och H_2O_2 tillsattes till en luftström som inte innehöll CO_2 . Diffusionsprovtagare monterades på en roterande skiva i en exponeringskammare. Ozonhalten registrerades med ett UV instrument och väteperoxidhalten mättes med en våtkemisk metod (Ferm 1988). Luften befuktades. Resultaten redovisas i tabell 1.

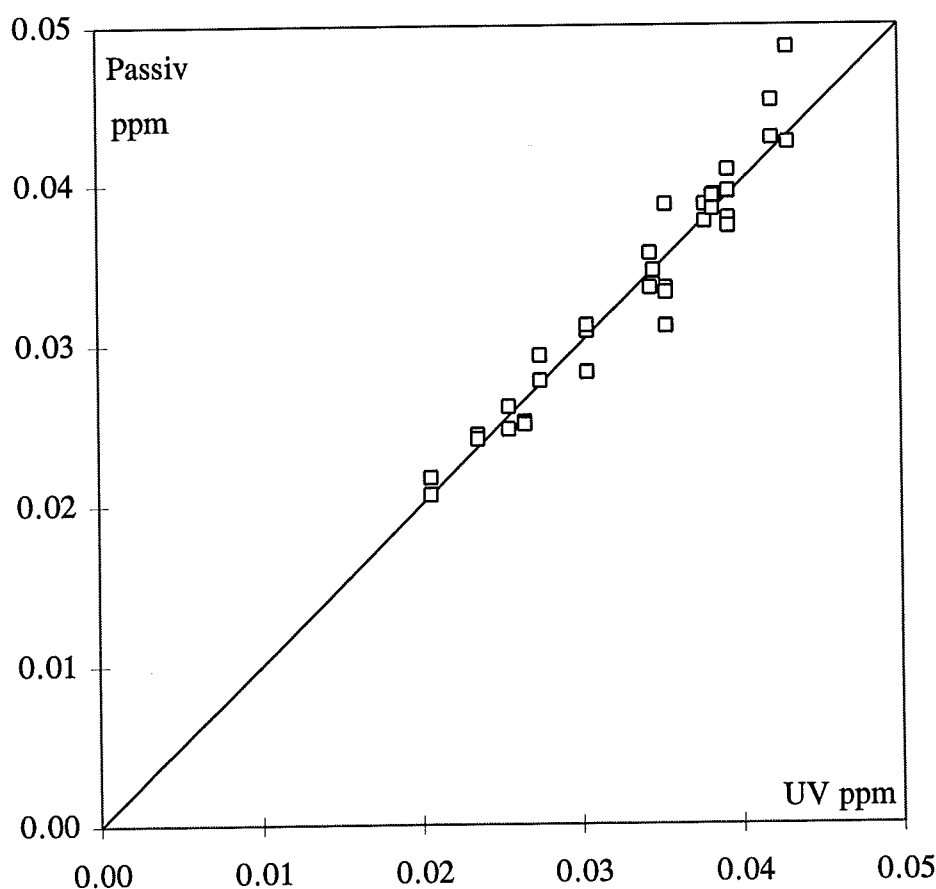
Tabell 1. Doserade ozon- och väteperoxid halter samt relativ fuktighet samt återfunnen O_3 -halt i diffusionsprovtagarna. Temperaturen var 22°C och lufthastigheten $0,5 \text{ m s}^{-1}$. Tre olika recept användes. Förutom NO_2^- har KOH, K_2CO_3 och NaHCO_3 använts. Alla halter är givna i ppm.

-----doserat-----			-----återfunnen O_3 halt-----		
O_3	H_2O_2	r.h. %	KOH	K_2CO_3	NaHCO_3
0,15	0	73	0,15	0,14	0,14
0,17	0,19	73	0,18	0,16	0,16
0	0,25	73	0,01	0,00	0,01
0,17	0	73	0,18		
0,18	0	0	0,12		

Ett försök gjordes även för att testa om reaktionen enligt formel 1 ovan sker i vätskefas eller fast fas. Diffusionsprovtagare exponerades därför för luft utan fukt (syntetisk luft bestående av 20% O_2 och 80% N_2), se sista försöket i tabell 1. En betydligt lägre halt erhöles med diffusionsprovtagaren (0,12 jämfört med 0,18). Exponeringen pågick i 15 timmar. En del fukt fanns sannolikt på det impregnerade

filtret från början och det tar relativt lång tid för fukten att diffundera ut. När fuktigheten på filtret kommit i jämvikt med den torra luften kan reaktionen därför gå ännu långsammare. Det är därför inte otroligt att reaktionen huvudsakligen sker i vätskefas. Diffusiv provtagning av NO_2 genom reaktion med jodid (Ferm och Rodhe 1997) är ett liknande fall. Reaktionen går långsamt vid låg relativ fuktighet. Lösligheten av NO_2 i vatten liknar ozonets, $K_H = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$ enligt Schwartz och White (1981). Den reaktionen sker endast i vattenfas, varför det verkar troligt att även ozon reagerar med nitrit endast i vattenfas.

Metoden har även testats utomhus och jämförts med UV absorptions-instrument, vilket anses vara den bästa tekniken för kontinuerlig mätning av ozonhalten. Resultatet visas i Figur 3. Som synes är överensstämmelsen med diffusionsprovtagaren mycket god. Sambandet mellan metoderna kan skrivas: $[\text{passiv}] = 1,04 \cdot [\text{UV-instrument}] - 0,001 \text{ ppm}$ ($N=36$, $r=0,968$)



Figur 3. Jämförelse mellan diffusiv provtagning och UV-instrument. Proven är tagna utomhus vid Rörvik, Vindeln och Esrange under januari till september 1996. En 1:1 linje är inlagd för jämförelse.

Mätområde

Den undre detektionsgränsen har uppskattats ur 3x variationen i blankvärdet på filtren och är 0,02 ppm för 8 timmar. Den övre detektionsgränsen är mycket hög. För 8 timmars provtagning är den 9 ppm om man räknar stökiometriskt och sedan använder en säkerhetsfaktor 2.

Slutsatser

Resultaten från testen av nitrit metoden ser så bra ut att man borde gå vidare och validera metoden i en ny etapp. Det bör dock påpekas att metoden ännu inte testats i arbetsmiljöer samt att ozon-halten vid utomhustestet var lägre än halva nivågränsvärdet. Fördelarna med diffusionsprovtagarna är att de är kostnadseffektiva, har god lagringsbarhet, ej behöver kalibreras, är lätta och ljudlösa och därför kan placeras nästan var som helst samt att de fungerar hela tiden utan databortfall. Nackdelen är en dålig tidsupplösning. Metoden kan i många sammanhang ersätta ett ozoninstrument. Som exempel kan nämnas när man vill mäta i många punkter långt från varandra samtidigt, göra personburna mätningar samt mätningar i flygplan. Andra fördelar är att man inte behöver ha några ekonomiska betänkligheter för mätningarna. Mätningarna är mycket kostnadseffektiva och kan tillgå så att man sänder provtagarna med brev till en industri där de exponeras och sänds tillbaka till labbet.

Tack

Projektet har finansierats av Rådet för Arbetslivsforskning (Diarie nr 94-1161).

Litteratur

Damschen D. E. and Martin L. R. (1983) Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by O_2 , O_3 and H_2O_2 . *Atmospheric Environment* 17, 2005-2011

Ferm M. (1988) A simple volumetric technique for determination of atmospheric H_2O_2 . Proc. of Expert meeting on sampling, chemical analysis and quality assurance. Arona (Italy) 11 to 14 October 1988. EMEP-CCC-Report 4/88, 139-150

Ferm M., Lindskog A., Svanberg P.-A. och Boström C.-Å. (1994) Ny mätteknik för luftföroreningar. *Kemisk Tidskrift* 1, 30-32

Ferm M. and Rodhe H. (1997) Measurements of air concentrations of SO_2 , NO_2 and NH_3 at rural and remote sites in Asia. *Journal of Atmospheric Chemistry* (in press)

Grosjean D. and Hisham M. W. M. (1992) A passive sampler for atmospheric ozone. *J. Air & Waste Management Association* 42, 169-173

Hangartner M., Burri P., and Monn C. (1989) Passive sampling of nitrogen dioxide, sulfur dioxide and ozone in ambient air.

Hauser T. R. and Bradley D. W. (1966) Specific spectrophotometric determination of ozone in the atmosphere using 1,2-di(4-pyridyl)ethylene. *Analytical Chemistry* 38, 1529-1532

Koutrakis P., Wolfson J. M., Bunyaviroch A., Froehlich S. E. Hirano K. and Mulik J. D. (1993) Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. *Analytical Chemistry* **65**, 209-214

Lind J. A. and Kok G. L. (1986) Henry's law determination for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid. *J. Geophysical Research* **91**, 7889-7895

Monn C. and Hangartner M. (1990) Passiv sampling for ozone. *J. Air & Waste Management Association* **40**, 357-358.

Nebel (1981) Ozone. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 16, pp 687-713, John Wiley, New York.

Schwartz S. E. and White (1981) Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution. In *Advances in Environmental Sciences and Technology*