

# Gemodificeerde methode voor het persoonsgebonden meten van stikstofdioxide met diffusie-badges

M. Verboeket\*

## Summary

A badge-type personal sampler has been developed for measuring personal exposure to nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) at the workplace. With this badge, which is an adapted version of a commercially available badge an 8 hour time weighted average NO<sub>2</sub> concentrations between 0.015 and 1 mg/m<sup>3</sup> (0,008-0,5 ppm) can be measured. This measuring range, which extends beyond the measuring range of the so-called Palmes tubes for nitrogen dioxide, makes it suitable for use in industrial hygiene and epidemiological investigations, covering the concentration range between 2 and 200% of the current Dutch MAC. The measuring results were found to be unaffected by air velocity, air humidity and concentration.

## Inleiding

In 1986 is door de werkgroep van deskundigen aan de Nationale MAC-commissie geadviseerd de MAC-TGG over 8 uur voor stikstofdioxide te verlagen van 9 mg/m<sup>3</sup> naar 0,5 mg/m<sup>3</sup> (0,25 ppm) en daarnaast een 15 minuten TGG van 1 mg/m<sup>3</sup> (0,5 ppm) te hanteren.

Van de bestaande methoden voor het meten van stikstofdioxide heeft de NIOSH-methode met actieve monsternamen op geïmpregneerde moleculair zeef in buisjes het laagste detectiebereik (0,10 ppm).

Daarnaast de methode van de Palmes tubes, deze bestaan uit een rechte acrylbuis van 7,1 cm lengte en een oppervlak van 0,71 cm<sup>2</sup>. De adsorptie vindt plaats op een roestvrij stalen zeefje, geïmpregneerd met triethanolamine. Het toepassingsgebied van de Palmes tubes is beperkt door de relatief hoge detectiegrens en wordt bovendien beperkt door invloed van de windsnelheid waardoor de luchtkolom in de buis niet constant en stabiel is.

\* Arbeidshygiënist bij DSM-Research.

De hier beschreven methode maakt gebruik van een diffusie-badje met een groot diffusie-oppervlak, waardoor lage concentraties gemeten kunnen worden (Yanagisawa, 1982). De gewenste detectiegrens is 0,02 mg/m<sup>3</sup> of lager.

## Materiaal en methode

### 1. Methodes

De diffusie-gasbadje voor stikstofdioxide bestaat uit een membraan en een absorbens op enige afstand daarvan in een door het membraan afgesloten ruimte (figuur 1). Het transport van de te meten stof vindt plaats door diffusie in de laag stilstaande lucht tussen membraan en absorbens. Volgens de eerste diffusiewet van Fick geldt bij een constante concentratiegradiënt over de weglengte *d*, waarover de diffusie plaatsvindt, de volgende vergelijking

$$m = D \frac{A}{d} (C_u - C_i) \cdot t \quad (1)$$

waarin:

*m* = massa opgenomen component (mg)

*D* = diffusie coëfficiënt (cm<sup>2</sup>/s)

*A* = oppervlak waardoor de diffusie plaatsvindt (cm<sup>2</sup>)

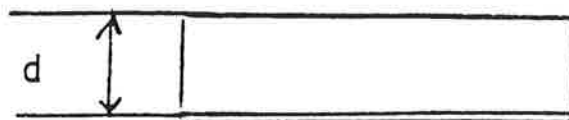
*d* = afstand tussen membraan en absorbens (cm)

*C<sub>u</sub>* = concentratie van de component bij het membraan (mg/cm<sup>3</sup>)

*C<sub>i</sub>* = concentratie van de component bij het absorbens (mg/cm<sup>3</sup>)

*t* = expositie duur (s)

Figuur 1. Schematische weergave gasbadje



membraan  
diffusielaag ·  
absorptielaag

Volgens de literatuur (Tomkins en Goldsmith, 1977) mag bij een geschikt absorbens worden aangenomen dat:

- de concentratie nul is bij de absorptielaag (*C<sub>i</sub>* = 0), d.w.z. de component wordt direct en volledig opgenomen in de absorptielaag
  - de concentratie component aan het oppervlak van de badge gelijk is aan de omgevingsconcentratie (*C*)
- De vergelijking wordt dan:

$$m = D \frac{A}{d} \cdot C \cdot t \quad (2)$$

Uit deze vergelijking volgt dat de hoeveelheid opgenomen damp evenredig is met het produkt van concentratie en expositieduur. De diffusiecoëfficiënt *D* is een voor elke component karakteristieke grootte die verder alleen afhankelijk is van temperatuur en druk.

De factor  $\frac{A}{d}$  is een constante voor de badge en afhankelijk van de constructie van de badge.

De factor  $D \frac{A}{d} = \alpha$  wordt het diffusiedebiet genoemd.

Vergelijking (2) kan dan als volgt worden geschreven:

$$m = \alpha \cdot C \cdot t, \text{ waarin } C \text{ de omgevingsconcentratie is in mg/cm}^3 \quad (3)$$

Voor de commercieel verkrijgbare badges wordt voor veel componenten door de fabrikanten opgegeven het diffusiedebiet (bijv. in cm<sup>3</sup>/min) of de badgeconstante *A/d* in cm en de diffusiecoëfficiënt *D* in cm<sup>2</sup>/s.

### 2. Materiaal

Voor het onderzoek zijn reeds bestaande badges (3 M type 3500) aangepast (figuur 2).

De badges bestaan uit een huis met bevestigingsclip, een koolstofmatje (absorptiemiddel), een afstandhouder, een diffusiemembraan, en een klemring. Het gebruikte koolstofmatje is verwijderd en vervangen door een met een absorptiemiddel geïmpregneerd cellulose filter.

In eerste instantie zijn dikke filters (Millipore AP 30 034 PO) gebruikt. Deze filters bleken ongeschikt, de

filters zijn te dik, waardoor de desorptievloeistof niet goed tot de kern kan doordringen en te lage resultaten worden gevonden. De filters zijn vervangen door het type AP 10 03700. De filters worden met een 30 mm holpijp op de juiste maat gebracht. In de literatuur wordt voor het membraan een fluor bevattend polymeer aanbevolen (Yanagisawa et al, 1982). Gekozen is voor Millipore (type LS WP 03700) teflon filters poriëndiameter 5,0  $\mu\text{m}$ .

De badge weegt ca. 12 gram. Het absorptieoppervlak bedraagt ca. 707  $\text{mm}^2$  en de afstand tussen membraan en absorptie laag is 8,3 mm. De factor A/d bedraagt 8,52 cm. Wordt een diffusiecoëfficiënt van 0,1  $\text{cm}^2/\text{s}$  gebruikt (Palmes et al, 1976; Boley et al, 1986) dan kan een diffusiedebet  $\alpha$  van 0,852  $\text{cm}/\text{s}$  worden berekend.

De op maat gemaakte cellulose filters zijn eerst bij 105°C gedurende 24 uur gedroogd om eventueel in het filter aanwezige  $\text{NO}_2$  te verwijderen. Alle volgende handelingen zijn voor zover mogelijk in een kast met stikstof uitgevoerd.

In het midden van het filter is 0,25 ml van het absorptiereagens gebracht. Het absorptiereagens is een 20%-ige triethanolamine (TEA) oplossing in water. Na ca. 40 minuten is het reagens gelijkmatig over het filter verspreid. Het filter wordt in een exicator (zonder droogmiddel) bij 3 tot 5 mm kwikdruk gedroogd. Het filter wordt in de houder geplaatst, de afstandhouder wordt geplaatst en afgedekt met het teflon membraan, dat met de klemring wordt vastgezet. De geprepareerde badge wordt in een gesloten polyetheenzak, in een exicator opgeslagen.

Na de expositie periode wordt de badge geopend. Het geprepareerde filter wordt overgebracht in een afsluitbare kolfje, waarin 10 ml kleurvormend reagens toegevoegd wordt. Het geheel wordt met water aangevuld tot 25 ml en na 40 minuten wordt de extinctie gemeten bij 545 nm in een 10 mm cuvet t.o.v. een blanco oplossing. Voor de metingen is een spectrofotometer (Perkin Elmer 551) gebruikt. Uit een ijkgrafiek wordt de bij de extinctie behorende massa afgelezen. Met de formule (3) kan de hoeveelheid opgenomen component worden berekend.

Het testen van de badges is uitgevoerd in een windtunnel met instelbare luchtsnelheid, waaraan continu standaardgas is toegevoerd. Het standaardgas wordt gemaakt door verdunning van 209 ppm ijkgas  $\text{NO}_2$  uit een cilinder (Matheson) met lucht.

Voor de verdunning wordt gebruikt een flow meter (Brooks Mass). Het standaardgas heeft een concentratie van 0,2 ppm resp. 0,4 ppm (0,36-0,72  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). De opstelling van de windtunnel is schematisch weergegeven in figuur 3. De windtunnel is van glas. De inwendige diameter van de buitenbuis is 165 mm, de binnenbuis heeft een diameter van 115 mm met een wanddikte van 3 mm. De lengte van de buizen is resp. 560 en 500 mm. Het ene uiteinde is afgesloten met een glazen deksel met daarin een aansluiting naar de  $\text{NO}_2$ -monitor. Het andere eind is afgesloten met een teflondeksel waarin een lager van de aandrijving van de ventilator.

De ventilator wordt aangedreven door een variabele pompaandrijving (Multifix Constant MC 1000). (De ventilator is hierdoor continu variabel en kan zowel links- als rechtsom draaien. Bij linksom draaiende ventilator is de luchtstroming in de tunnel zoals aangegeven in figuur 3.)

Het standaardgas wordt bij de ventilator toegevoerd en via het rechterdeksel afgevoerd.

De concentratie  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  wordt continu gemeten via chemoluminescentie (2-kanaals monitor, model 8840 van Monitor Labs Inc).

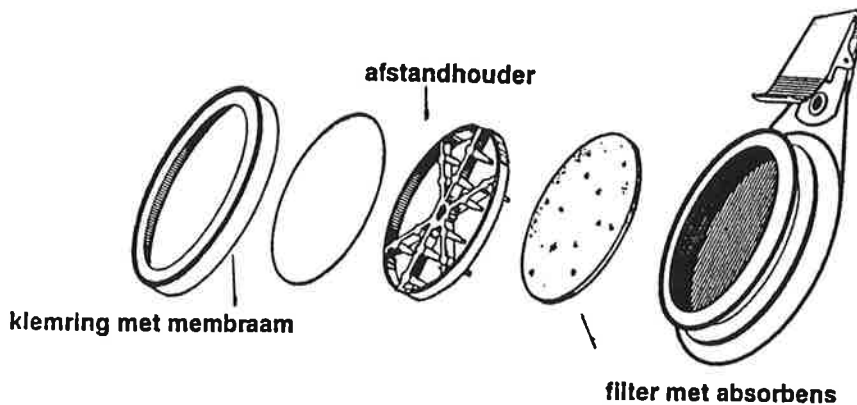
In de binnenbuis wordt de luchtsnelheid gemeten met de thermische anemometer (Lambrecht 624). De temperatuur en relatieve vochtigheid wordt gemeten met een vochtigheidsmeter (Vaisala HMI 33).

De badges kunnen m.b.v. glazen statiefjes evenwijdig of loodrecht op de stromingsrichting worden geplaatst.

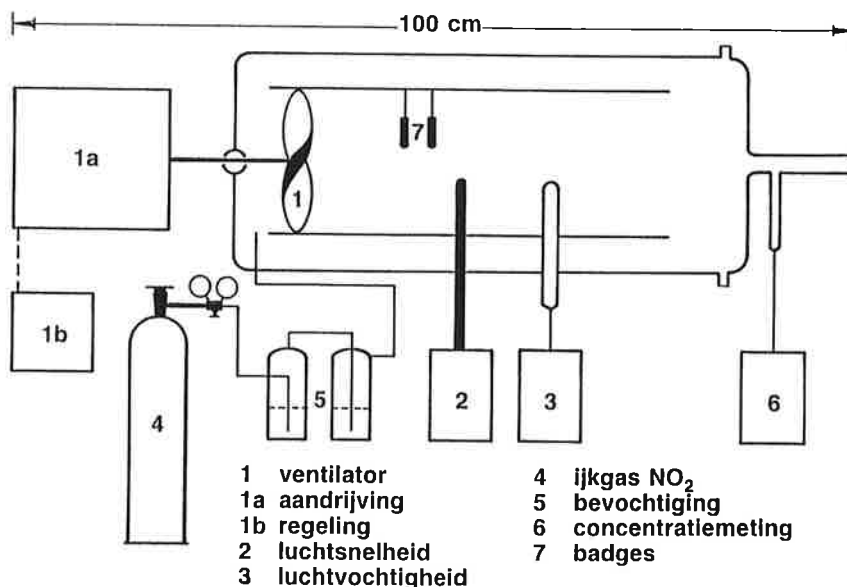
Het natrium nitriet ( $\text{NaNO}_2$ ) p.a. werd 1 uur gedroogd bij 100°C.

De absorptievloeistof is een 20%-ige

**Figuur 2**



**Figuur 3. Laboratorium windtunnel**



triethanolamine (TEA) oplossing in water. Kleurreagens is gemaakt door 5,0 sulfanilzuur op te lossen in 700 ml gedestilleerd water, waaraan wordt toegevoegd 50 ml geconcentreerd fosforzuur (85%) en 50 ml NEDA-oplossing. Na mengen wordt de oplossing aangevuld tot 1 liter.

NEDA-oplossing bestaat uit 0,1 g N-(1-naftyl)-ethyleen diamine-dihydrochloride in 100 ml gedestilleerd water.

De nitrietstandaardoplossing wordt bereid door 0,150 gram gedroogd natriumnitriet op te lossen in 1 liter

gedestilleerd water (standaard A). Deze standaardoplossing is slechts beperkt houdbaar (1 dag). Door gebruik van gesteriliseerde flessen, vers gekookt water en het toevoegen van 1 ml chloroform per liter wordt de houdbaarheid ca. 0,5 jaar (NEN 6474, 1981).

Van standaard A wordt 2 ml in een maatkolfje aangevuld tot 100 ml (standaard B); 1 ml van standaard B bevat  $2 \mu\text{g NO}_2^-$ .

In 5 maatkolfjes van 25 ml wordt 0,25 ml absorptievloeistof gebracht.

Aan de vijf kolfjes wordt respectieve-

lijke toegevoegd 0, 1, 3, 5 en 7 ml van standaardoplossing B. Vervolgens wordt 10 ml kleurreagens toegevoegd. De afgemeten extinctie wordt grafisch uitgezet tegen de massa  $\text{NO}_2^-$  per kolfje, zie figuur 4.

De tot nu langste opslagperiode van vers bereide badges was 1 week.

Beladen badges zijn indien mogelijk nog dezelfde dag geanalyseerd, anders de volgende dag. De langste bewaartijd was ca. 16 uur (1 nacht).

### Resultaten

De detectiegrens kan niet praktisch worden vastgesteld, met de gebruikte verdunningsapparatuur kan een zodanig lage concentratie niet worden gemaakt. Uit berekening kan op grond van de extinctie voor de blanco een detectiegrens worden vastgesteld. Uitgegaan wordt van een extinctie voor de detectiegrens van  $3 \times$  de blanco extinctie d.i.  $E_0 = 0,015$ .

De detectiegrens wordt dan  $0,033 \text{ mg/m}^3 = 0,02 \text{ ppm NO}_2^-$ .

Bij de berekening is uitgegaan van een 1 cm cuvet voor de fotometrische bepaling. Door gebruik te maken van een 2 of 4 cm cuvet kan de detectiegrens theoretisch met een factor 2 respectievelijk 4 worden verlaagd. Praktisch zal echter als detectiegrens  $0,016 \text{ mg/m}^3 = 0,01 \text{ ppm}$  haalbaar zijn.

In tabel 1 zijn de resultaten vermeld van metingen met de verschillende absorptiefilters.

Bij het gebruik van type AP 30 cellulose filters en aanname van bovenstaande diffusiedebiet is slechts 37-47% van de uitgangconcentratie teruggevonden. De AP 30 filters zijn ca. 1,6 mm dik.

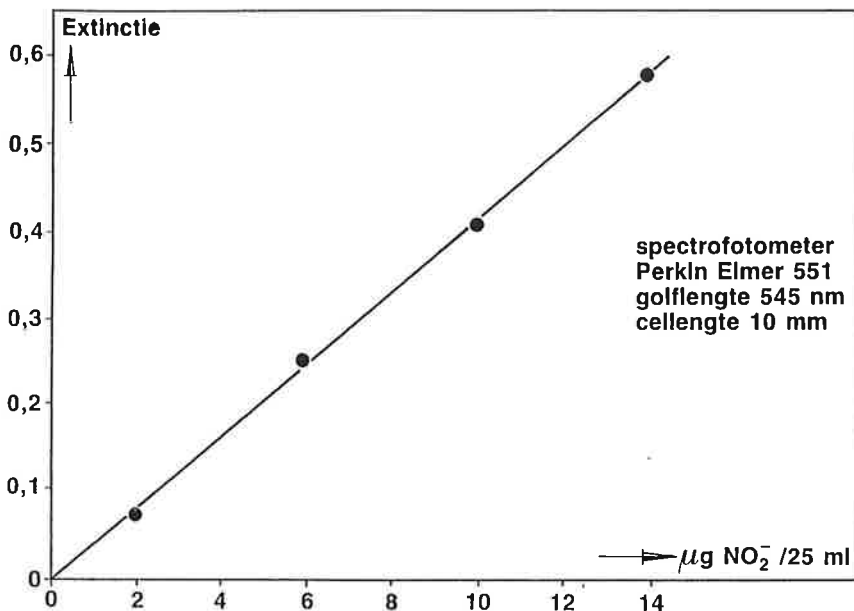
Het absorptiereagens verdeelt zich heel moeilijk over het filteroppervlak en bij het toevoegen van het kleurreagens is de kleur zeer intens in het midden van de filter.

De cellulose filters AP 10 zijn ca. 0,8 mm dik. De absorptievloeistof verdeelt goed over het gehele oppervlak. De uitgangconcentratie wordt bij deze filters vrijwel volledig teruggevonden.

Naast de gedefinieerde diffusie membranen (Millipore) zijn enkele metingen uitgevoerd waarbij een membraan van de badge (3M) is gebruikt. Reeds gebruikte membranen zijn vaak beschadigd, zodat slechts een beperkt aantal metingen is uitgevoerd. Er is geen verschil in de resultaten gevonden.

Uit de literatuur is bekend dat bij zeer lage luchtsnelheden te lage concentraties worden gevonden (Blome, 1985). Een andere publikatie stelt (Levaggi, 1973) dat tot snelheden

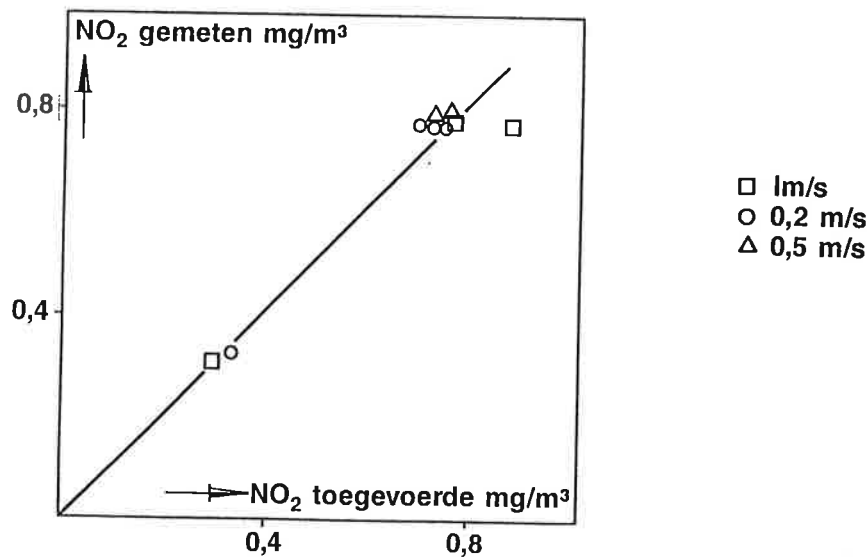
Figuur 4. IJklijn voor  $\text{NO}_2^-$



Tabel 1. Invloed van het absorptiefilter

filtertype	concentratie in $\text{mg/m}^3$	
	toegevoerd	gemeten
AP 30	0,32	0,15
AP 30	0,77	0,35
AP 30	0,77	0,29
AP 30	0,76	0,29
AP 30	0,76	0,30
AP 10	0,76	0,70
AP 10	0,76	0,86
AP 10	0,76	0,67
AP 10	0,76	0,70

**Figuur 5. Invloed van de luchtsnelheid op de concentratie**



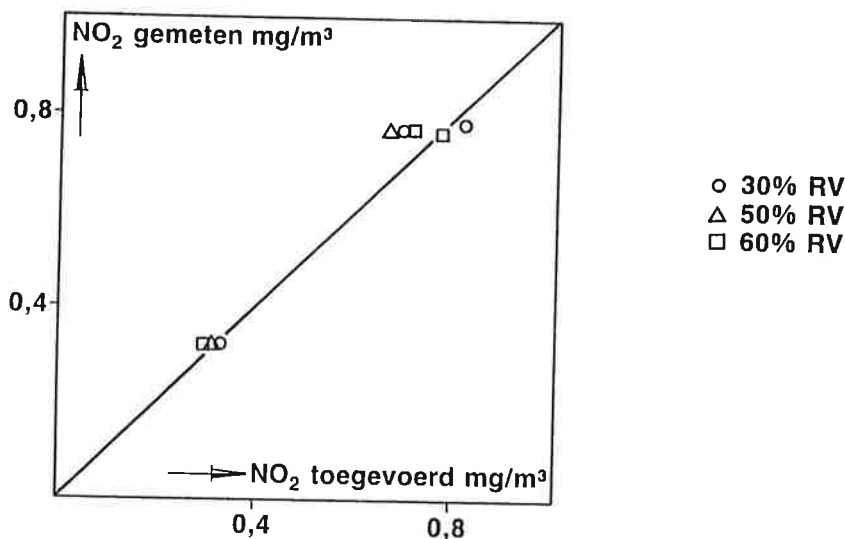
van 0,05 m/s geen problemen optreden. Een meting is uitgevoerd bij een stilstaande ventilator, waarbij alleen de toevoer van het standaardgas voor enige luchtbeveiliging zorgt, berekend is hiervoor 0,2 cm/s. De resultaten van de metingen bij verschillende luchtsnelheden zijn weergegeven in figuur 5 en laten zien dat er geen invloed van de luchtsnelheid bestaat.

Onder normale omstandigheden is de relatieve luchtvochtigheid van het aangeboden standaardgas, ca. 30%. Om de invloed van vocht op de meting te testen is de relatieve vochtigheid opgevoerd tot ca. 60%. Om praktische redenen, vochtafzetting t.g.v. temperatuurverschillen, is niet boven 60% relatieve vochtigheid gewerkt.

De resultaten zijn grafisch weergegeven in figuur 6 en laten zien dat er geen invloed van de luchtvochtigheid wordt ondervonden.

De proeven zijn uitgevoerd met de badges loodrecht op de stroomrichting van de lucht in de windtunnel. Om de invloed van de stand van het badge t.o.v. de stroomrichting na te gaan is een proef uitgevoerd met een badge loodrecht op de stroomrichting, een badge evenwijdig aan de stroomrichting en een badge 180°C gedraaid (met de gesloten kant naar de stroomrichting). Zie tabel 2.

**Figuur 6. Invloed van de luchtvochtigheid op de concentratie**



Van andere luchtverontreinigende componenten zijn oriënterende testen uitgevoerd voor NO en SO<sub>2</sub>.

Aan het standaardgas in de windtunnel is een bekende hoeveelheid NO gas toegevoerd. De achter de windtunnel geplaatste NO<sub>x</sub> monitor is een tweekanaals uitvoering waarbij de concentratie NO en NO<sub>2</sub> evenals de som kan worden gemeten en geregistreerd.

De geregistreerde concentratie NO<sub>2</sub> bedraagt 0,40 ppm = 0,72 mg/m<sup>3</sup> en de concentratie NO bedraagt 0,32 ppm = 0,38 mg/m<sup>3</sup>. De verdere proefomstandigheden zijn: luchtsnelheid 0,4 m/s, temperatuur ca. 29°C en relatieve luchtvochtigheid 30%. De resultaten zijn vermeld in tabel 3.

De gevonden concentraties zijn in tegenstelling tot voorgaande proeven hoger. Hiervoor zijn verschillende mogelijke oorzaken aan te wijzen: a) er heeft omzetting van NO naar NO<sub>2</sub> plaats; b) in aanwezigheid van NO verbetert het absorptierendement van NO<sub>2</sub>; c) NO reageert eveneens met het absorptiemiddel en het kleurreagens.

Om een uitspraak te kunnen doen over een daadwerkelijk positief effect van NO op de gemeten concentratie

**Tabel 2. Effect van de stroomrichting op het meetrendement van badges**

stand badge	concentratie NO <sub>2</sub> in mg/m <sup>3</sup>	
	toegevoerd	gemeten
loodrecht	0,32	0,29
evenwijdig	0,32	0,30
gedraaid	0,32	0,32

van NO<sub>2</sub> met badges is verder onderzoek over een breder concentratiegebied nodig.

Op dezelfde wijze als bij NO is ook een hoeveelheid SO<sub>2</sub> aan het toegevoerde standaardgas toegevoegd.

De concentratie van het toegevoerde NO<sub>2</sub> in het standaardgas bedraagt 0,40 ppm = 0,72 mg/m<sup>3</sup> en de concentratie SO<sub>2</sub> bedraagt 0,40 ppm = 1,04 mg/m<sup>3</sup>. De proefomstandigheden zijn verder: luchtsnelheid 0,5 m/s, temperatuur 28°C en de relatieve luchtvochtigheid 32%.

De onder deze condities beladen badges geven een absorptiesignaal dat zeer instabiel (d.w.z. het meet-signaal blijft variëren en neemt langzaam toe) is, maar waarvan de uit de ijkgrafiek afgelezen concentraties overeenkomen met de concentraties van NO<sub>2</sub> alleen.

In de literatuur (Levaggi, 1973) wordt het gebruik van waterstofperoxide aangegeven om het effect van SO<sub>2</sub> op de NO<sub>2</sub> bepaling te reduceren. Onduidelijk is op welke wijze dit wordt toegepast en met welk resultaat. Een tweetal badges blootgesteld aan NO<sub>2</sub> en SO<sub>2</sub> en waarbij de analyse waterstofperoxide is toegevoegd geven te lage resultaten (ca. 35%). Ook voor SO<sub>2</sub> interferenties geldt dat verder onderzoek nodig is. Opgemerkt moet nog worden dat zowel de NO- als de SO<sub>2</sub> concentraties toegepast bij de proeven veel hoger zijn dan de gemiddeld voorkomende concentraties in de buitenlucht. NO in de buitenlucht gemiddeld 30 ppb = 36 µg/m<sup>3</sup> en SO<sub>2</sub> 10 ppb = 26 µg/m<sup>3</sup>.

De gemiddelde diffusiecoëfficiënt en het diffusiedebiet kan worden berekend. Voor elk van de laboratoriumexperimenten kan het diffusiedebiet en de diffusiecoëfficiënt worden berekend ervan uitgaande dat de gemeten en ingestelde waarden dezelfde moeten zijn. De resultaten zijn vermeld in tabel 4.

Om het desorptierendement van de filters te bepalen is op de met TEA geïmpregneerde filters een bekende hoeveelheid van een nitrietstandaardoplossing gebracht.

In een afgesloten exicator zijn deze gedurende ca. 20 uur bewaard. Vervolgens zijn de filters gedesorbeerd op dezelfde wijze als bij de analyse. De resultaten zijn grafisch weergegeven in figuur 7.

De grote verschillen bij de lagere concentraties zijn te verklaren doordat het effect van de blanco hier relatief groot is (verschil tussen twee getallen in dezelfde orde grootte). Nagegaan is ook of het desorptierendement bij de hogere concentraties

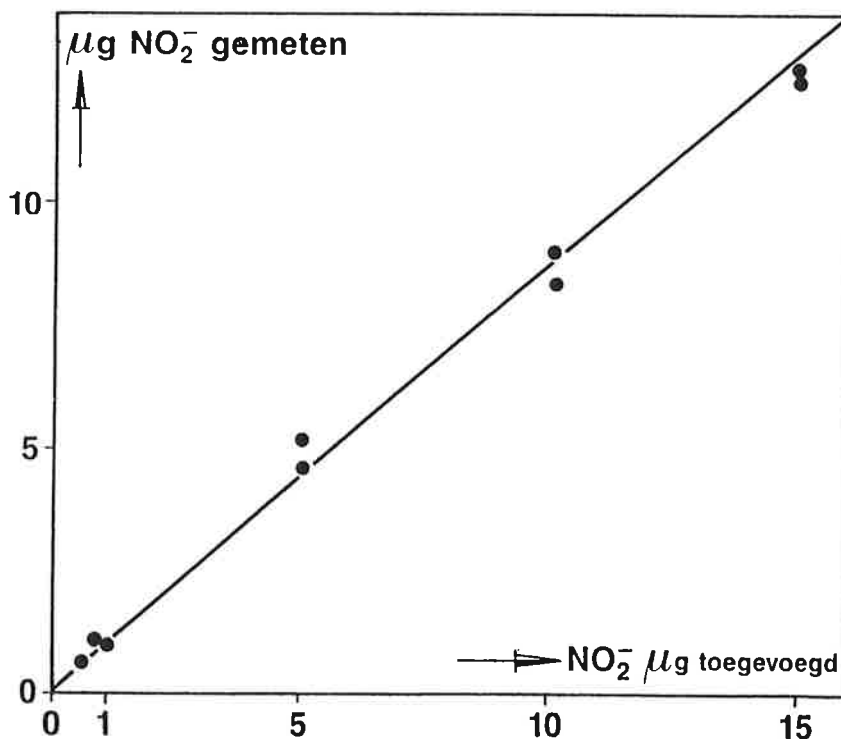
**Tabel 3. Resultaten NO<sub>2</sub> metingen bij aanwezigheid van NO**

proefnr.	aangeboden µg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	µg NO/m <sup>3</sup>	terugggevonden µg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
1	0,72	0,38	0,79
2	0,72	0,38	0,81

**Tabel 4. Berekende diffusiecoëfficiënt en diffusiedebiet**

proefnr.	concentratie mg/m <sup>3</sup>	diffusiecoëfficiënt D cm <sup>2</sup> /s	diffusiedebiet α cm <sup>3</sup> /s
1	0,70	0,115	0,982
	0,86	0,094	0,799
2	0,67	0,120	1,026
	0,70	0,115	0,982
3	0,29	0,119	1,018
	0,29	0,119	1,018
	0,32	0,108	0,922
4	0,32	0,108	0,922
	0,32	0,108	0,922
5	0,25	0,138	1,180
	0,25	0,138	1,180
gemiddeld		0,12	1,0
standaardafwijking		0,01	0,11

**Figuur 7. Desorptie rendement**



verbetert door toevoegen van 25 ml kleurreegens i.p.v. 10 ml reagens. Er is geen verschil waargenomen. Het gemiddelde desorptierendement is te berekenen uit

$$D_{\text{gem}} = \frac{\sum m_g}{\sum m_b}$$

D = desorptierendement

$m_g$  = massa gevonden, afgelezen uit de ijkgrafiek

$m_b$  = massa belading, berekend uit concentratie kalibratie oplossing.

De uit de resultaten van tabel 8 berekende gemiddelde desorptie bedraagt 0,88.

### Conclusies

De beschreven methode is toepasbaar voor het meten van  $\text{NO}_2$  concentraties in de werkplek atmosfeer in de range van  $0,015 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$  tot ca.  $1 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$  over een periode van 8 uur. Op grond van het beperkte aantal metingen zijn geen statistische berekeningen uitgevoerd.

De te gebruiken cellulose filters dienen voldoende dun te zijn om de geabsorbeerde  $\text{NO}_2$  volledig te kunnen desorberen. De luchtsnelheid en de luchtvochtigheid hebben geen invloed op de metingen in het onderzochte gebied. Bij nagenoeg stilstaande lucht kunnen te lage resultaten worden gevonden. Gedurende de meeste werkzaamheden zal ten gevolge van arbeidsbewegingen voldoende luchtbeweging aanwezig zijn. De plaats en de stand t.o.v. de stroomrichting heeft geen invloed op de meetresultaten.

Een vergelijking met de actieve monsternamen methode is op dit moment niet mogelijk. Hiervoor dient eerst onderzoek aan de actieve methode te worden uitgevoerd. De uit de resultaten berekende diffusiecoëfficiënt  $D = 0,116 \text{ cm}^2/\text{s}$  komt redelijk overeen met de waarde in de literatuur.

Het verschil met de theoretische waarde  $D = 0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$  kan uit de zgn. stoichiometrische factor worden verklaard, die voor de actieve methode varieert tussen 0,5 en 1,0.

De NIOSH methode is toepasbaar voor de range 1 tot  $5,75 \text{ mg/m}^3$  (0,5-11,5 ppm). Door de hoge blanco absorptie is de reproduceerbaarheid van de methode niet hoog. De NIOSH methode is een methode met actieve monsternamen waarvoor men de beschikking moet hebben over een 'low flow' pomp (geadviseerd  $0,05 \text{ l/min}$ ), die bij de PAS-metingen een belasting voor de werknemers geven.

De Palmes tubes zijn diffusie buisjes, die geen belasting voor de werk-

nemers vormen en geschikt zijn voor de range  $0,2-2,5 \text{ mg/m}^3$  bij 8 uur monsternen ( $0,1\text{-ca. } 5 \text{ ppm}$ ). Ervaringen binnen ons bedrijf tonen aan dat voor relatief kortdurende metingen het onderscheidend vermogen beneden  $0,5 \text{ mg/m}^3$  ( $0,28 \text{ ppm}$ ) gering is. Voor langdurige metingen (dagen/week) (waarvoor deze Palmes tubes regelmatig worden gebruikt) zijn de Palmes tubes zeer geschikt.

De gemodificeerde methode is een aanvulling op de NIOSH methode en op de Palmes tubes.

### Literatuur

- Yanagisawa, Y. and Nishimura, H.; A badge type personal sampler for measurement of personal exposure to  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$  in ambient air. *Environmental International* 3 (1982) p. 235-242.
- Tomkins, F.C. and Goldsmith, R. L.; A new personal dosimeter for the Monitoring of industrial pollutants. *Am. Ind. Hyg. Ass. J* 38 (1977) p. 371-377.
- Palmes, E. D., Gunnison, A.F., Dimatthio, J. and Tomczyk, C.; Personal sampler for nitrogen dioxide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (37) Oktober 1976, 570-577.
- Nederlandse norm NEN 6474. November 1981 NNI Delft.
- Boley, J., Lebret, E., Hoek, F., Noy, D., Bunekreef, B.; The use of Palmes diffusion tubes for measuring  $\text{NO}_2$  in homes. *Atmospheric Environment* 20 3 1986 p. 597-600.
- Lindvall, T.; Health effects of nitrogen dioxide and oxidants. *Scand. J. Work Environm. Health* 11 (1985) suppl. 3; 10-28.
- VDI Richtlijnen VDI 2310 März 1984.
- Woebkenberg, M.L.; A comparison of three passive personal sampling methods for  $\text{NO}_2$ . *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (43) 1982 p. 553-561.
- Saltzman, B.E.; Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere. *Analytical Chemistry* vol. 26 no. 12 (1954) p. 1949-1955.
- NIOSH, Manual of analytical methods. U.S. Department of Health and Human Services Second edition 1981. Cincinnati U.S.A.
- Willey, M.A., Mc Cammon, C.S., Doemeny, J.L.; A solid sorbent personal sampling method for the simultaneous collection of nitrogen dioxide and nitric oxide in air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 38 (1977) 358-369.
- Wal, J. v.d.; Onderzoek naar het gedrag van diffusie gasbadges. Rapport F1857, 1981 TNO Delft.
- United Nations Economic and Social Council; Health effects of some major air pollutants. EB.AIR/WG 1/R.18 1986.
- Stresemann, E. und von Niedung, G.; Akute Wirkung von  $5 \text{ ppm NO}_2$  auf den Atemwegswiderstand des Menschen. *Staub-Reinhalt Luft* 30 (1970) p. 259-260.
- Rose, V.E. and Perkins, J.L.; Passive dosimetry - state of the art review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 43 (1982) 605-621.
- Blome, H. und Hennig, M.; Leistungsdaten Ausgewählter Passivsammler. Staub-Reinhalt der Luft. Band 45 (1985) 505-508.

Staub-Reinhalt der Luft. Band 45 (1985) 505-508.

Levaggi, D.A., Sin, W., Feldstein, M.; A new method for measuring average 24 hour. Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere. *Journal of the Air pollution Control Association* 23 (1973) p. 30-33.