

Nationale Ozon-Normale stimmen immer besser überein

Nachdem das schweizerische Ozon-Normal SRP₁₄ im September 2007 in einem zweistufigen Prozess auf den neusten Stand der Technik aufgerüstet worden war, nahm METAS mit diesem Ultraviolett-Photometer erstmals ausserhalb des eigenen Labors an einem Messvergleich mit einem gleichartigen Gerät des Internationalen Büros für Mass und Gewicht (BIPM) teil. Es handelte sich um den ersten vom BIPM durchgeführten Schlüsselvergleich auf dem Gebiet der Stoffmenge mit dem Kürzel BIPM.QM-K1. METAS schnitt hervorragend ab: Das schweizerische Ozon-Normal SRP₁₄ stimmt mit anderen nationalen und internationalen Normalen bestens überein.

BERNHARD NIEDERHAUSER

Die Wichtigkeit der Ozonmessungen in der Schweiz ergibt sich aus der Tatsache, dass hohe Stoffmengenanteile von Ozon (O₃) erhebliche Kosten im Gesundheitswesen sowie Ernteaussfälle im Agrarsektor verursachen. Zudem wollen die ebenfalls teuren nationalen und kantonalen Massnahmenpläne zur Senkung der noch immer zu hohen Ozon-Immissionen durch genaue und zuverlässige Messreihen begründet und legitimiert sein. Deshalb ist es essenziell, dass das nationale Normal für Ozonkonzentrationsmessungen nicht nur stabil ist, sondern auch mit anderen nationalen und internationalen Normalen übereinstimmt.

Schlüsselvergleich für Ozonmessmöglichkeiten

In [1] berichtet METAS darüber, wie in Zusammenarbeit mit dem US-amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST), der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) und der Umweltbundesamt GmbH in Wien (UBA) fünf Standard Reference Photometer (SRP) in zwei Schritten auf den neusten Stand der Technik gebracht wurden. Damit konnten bei diesen Normalen die systematischen Abweichungen bei der Temperaturmessung und bei der Berechnung der optischen Länge massiv verkleinert werden (Bild 1). Die Entdeckung und Quantifizierung dieser Effekte war eine direkte Folge der ersten vom BIPM durchgeführten Studie P28, deren Erkenntnisse und Massnahmen in einer Publikation zusammengefasst wurden [2].

Obwohl die Auswirkungen der beiden Upgrades stufenweise durch Vergleichsmessungen mit dem Reisenormal SRP0 des NIST mitverfolgt wurden [3], verglich METAS das schweizerische Ozonnormal SRP₁₄ (Bild 2) Anfang Juli 2008 im Rahmen des ersten Schlüsselvergleichs für Ozonmessmöglichkeiten mit dem Akronym BIPM.QM-K1 mit einem international anerkannten Normal, um den Grad der Übereinstimmung zu ermitteln. Damit soll die Evidenz für die Fachkompetenz des METAS erbracht werden, um den Eintrag der Kalibrier- und Messmöglichkeiten (CMC) für Ozon-Messungen in der Datenbank des BIPM erneut zu rechtfertigen.



1 Messzelle des METAS-Ozon-Normals SRP₁₄.

Das Konzept des Vergleichs

Wie bereits bei der Pilotstudie P28 [4], koordinierte das BIPM den Schlüsselvergleich als kontinuierliches Programm: Im Zeitraum von Januar 2007 bis Dezember 2008 konnten sich die interessierten nationalen Metrologieinstitute (NMI) an einer bilateralen Vergleichsmessung in Paris beteiligen. Es wurden zwei Protokolle A und B ausgearbeitet, deren Unterschied im Wesentlichen darin bestand, ob das NMI direkt mit dem nationalen Normal ans BIPM reiste oder mit einem Reisenormal, das seinerseits vor und nach dem Vergleich mit dem nationalen Normal zu vergleichen war.

METAS entschied sich aus drei Gründen für den direkten Vergleich (Protokoll A): Erstens kann die Unsicherheit kleiner gehalten werden, als wenn der Vergleich über zwei Stufen erfolgt. Zweitens ist der experimentelle Aufwand geringer. Und drittens ist auch die Auswertung wesentlich einfacher. Diese Vorteile wiegen den Nachteil auf, das nationale Normal auf eine Reise zu schicken.



2 Das nationale Ozon-Normal des METAS ist ein hochempfindliches Ultraviolett-Photometer (Standard Reference Photometer, SRP) mit der Bezeichnung SRP14.

Ultraviolett-Photometer SRP27 als Referenz

Auch für diesen Schlüsselvergleich wurde das UV-Photometer SRP27 des BIPM als Referenz bestimmt. Dieses Gerät wurde aus Gründen der Kontinuität und der Vergleichbarkeit mit der Studie P28 nicht auf den neusten Stand gebracht. Stattdessen hat man den abgeschätzten Fehler in der optischen Länge der Messzelle mit einem Korrekturfaktor mit entsprechender Unsicherheit korrigiert. Die Abweichungen aufgrund der Temperaturgradienten innerhalb des Gerätes hat das BIPM bei all seinen SRP mit einem thermo-elektrischen Kühlgerät behoben, das die Wärme des Strahlers sofort abführt, damit die Messzellen nicht aufgeheizt werden.

Im Grunde genommen zeichnet sich dieses Gerät nicht speziell für die Aufgabe als Referenz aus, doch hat es den Vorteil, dass es nicht transportiert werden muss und periodisch mit zwei anderen SRP (Nr. 28 und 31) verglichen wird, um seine Stabilität zu bestätigen.

Abweichung innerhalb der Unsicherheit

In Diagramm 3 sind die Resultate des SRP14 mit Referenz zu SRP27 dargestellt [5]. Als Vergleich ist auch SRP28 aufgetragen. Die METAS-Resultate stimmen, wie bereits im Jahr 2003, immer noch mit der Referenz überein, obwohl das schweizerische Normal SRP14 in der Zwischenzeit auf den neusten Stand gebracht wurde, im Gegensatz zum SRP27.

Es lässt sich eine Abweichung von -0.4% gegenüber dem Referenzwert feststellen, die allerdings immer noch innerhalb der Unsicherheiten liegt. Die Stabilität des SRP14 wurde natürlich vor und nach der Reise nach Paris durch Vergleiche mit dem SRP18 verfolgt. Die Differenzen der Abweichungen vor und nach dem Vergleich bewegen sich im Bereich von 0.02% .

Eine systematische Betrachtung der noch nicht veröffentlichten Daten aller teilnehmenden NMI [6] zeigt, dass die rein

rechnerische Korrektur der optischen Länge beim SRP27 den Ansprüchen an eine Referenz nicht mehr länger stand hält, denn die Abweichung aller Teilnehmer ist negativ im Bereich zwischen 0.1% und 0.5% . Deshalb wird das BIPM vor der nächsten Zweijahresperiode des Schlüsselvergleichs das SRP27 mit dem optischen Upgrade ausrüsten und sämtliche Resultate der ersten Phase des Schlüsselvergleichs 2007/2008 auf die neu zu definierenden Referenzwerte umrechnen.

Es ist vorauszusehen, dass sich die Messwerte des Normals SRP27 durch diesen Upgrade nach unten verschieben und die jetzt bestimmte Abweichung dadurch noch abnehmen wird. Bis dahin kann vermerkt werden, dass die Gruppe der als nationale Normale bestimmten Ozon-Photometer geringere Unterschiede zeigt, als das noch vor fünf Jahren der Fall war. Das ist so, weil zum einen zwei bekannte systematische Effekte wirkungsvoll vermindert und zum anderen auch die Unsicherheiten realistischer eingeschätzt wurden. Allgemein kann festgestellt werden, dass die Lehren aus der CCQM-Studie P28 gezogen wurden und gegenwärtig keine diskrepanten Resultate mehr existieren.

Messunsicherheiten der verschiedenen Geräte

Seit etwa zwei Jahren wird in der Gas Working Group (GAWG) des Comité Consultatif de Quantité de Matière (CCQM) das Thema der Ermittlung der Messunsicherheiten und deren Harmonisierung diskutiert. Speziell am Budget der UV-Photometrie ist die Tatsache, dass die Unsicherheit des linearen Absorptionskoeffizienten die bei weitem dominante Komponente darstellt. Bei dieser Komponente, die allen auf UV-Photometrie basierenden Geräten gemein ist, macht es wenig Sinn, unterschiedliche Werte und unterschiedliche Unsicherheiten zu verwenden, wie es bis anhin vorkam.

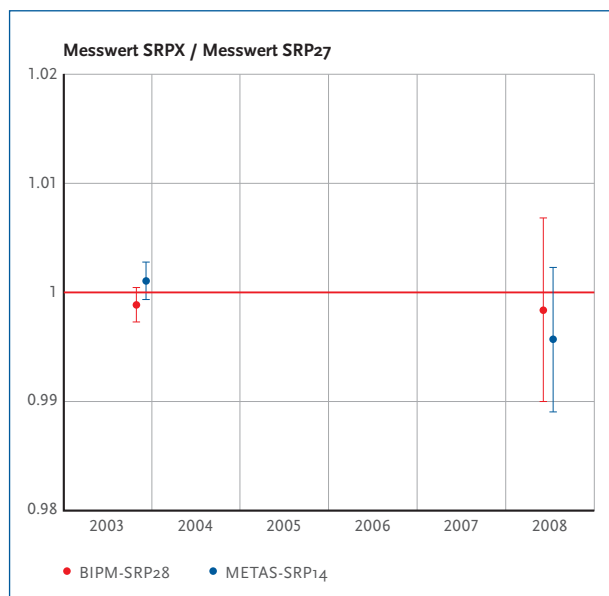
Der lineare Absorptionskoeffizient ist ein ausgewählter Literaturwert nach Hearn [7], der in [2] genauer analysiert wird. Der

bestehende, per ungeschriebener Konvention verwendete Wert wurde mit einer neu ermittelten, höheren Unsicherheit versehen. Diesen harmonisierten Wertebereich des linearen Absorptionskoeffizienten bei einem Vertrauensniveau von 95 % $\alpha_x = 308.32 (1 \pm 2.12 \%) \text{ cm}^{-1}$ zu verwenden, wurde in der GAWG vereinbart. Wenn alle Teilnehmer in einem Vergleich den vereinbarten Wertebereich benutzen, kann diese dominante Unsicherheitsquelle bei der Ermittlung der Übereinstimmung zwischen den Geräten ausgeklammert werden; das ermöglicht es, sich auf die anderen, kleineren Unsicherheitsbeiträge von optischer Länge, Temperatur, Druck und Verhältnis der Strahlungsintensität zu konzentrieren.

Diese Beiträge sind jeweils individuell für typische Messungen eines Gerätes zu evaluieren und können je nach Rückverfolgbarkeit und Tiefe der Charakterisierung sowie der eingesetzten Komponenten (Photodioden, Temperatursteuerungen) recht unterschiedlich sein. Ein typisches Budget des BIPM für die herkömmlichen SRP ist in Tabelle 4 dargestellt.

METAS präsentiert für das schweizerische Normal SRP14 ein revidiertes Unsicherheitsbudget, das der veränderten Situation in Bezug auf die optische Länge und die Temperaturmessung Rechnung trägt und in Tabelle 5 gezeigt ist.

Wesentlich für die Deklaration der Messmöglichkeiten sind aber neben dem Unsicherheitsbudget eines SRP immer auch noch die Eigenschaften des Prüflings, die sich bezüglich Streuung, Auflösung und Linearität sehr stark unterscheiden können.



3 Resultate der Messvergleiche CCQM-P28 und BIPM.QM-K1. Als Kontrolle zur Stabilitätsüberwachung der Referenz SRP27 sind auch die Resultate des SRP28 (alter Stand) aufgetragen. Die Unsicherheiten wurden mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$ berechnet nach dem zum betreffenden Zeitpunkt gültigen Budget.

Komponente (y)	Unsicherheit $u(y)$ für SRP27 (BIPM)				Sensitivitätskoeffizient $c_i = \frac{\partial X}{\partial y}$	Beitrag zu $u(x)$ $ c_i \cdot u_c(y)$ / (nmol/mol)
	Quelle	Verteilung	Standardunsicherheit	Kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y)$		
Optische Länge L_{opt}	Messgerät	Rechteck	0.0006 cm	0.52 cm	$-\frac{x}{L_{opt}}$	$2.89 \cdot 10^{-3} x$
	Wiederholbarkeit	Normal	0.01 cm			
	Korrekturfaktor	Rechteck	0.52 cm			
Druck P	Drucksensor	Rechteck	0.029 kPa	0.034 kPa	$-\frac{x}{P}$	$3.37 \cdot 10^{-4} x$
	Unterschied zwischen Messzellen	Rechteck	0.017 kPa			
Temperatur T	Temperaturfühler	Rechteck	0.03 K	0.07 K	$\frac{x}{T}$	$2.29 \cdot 10^{-4} x$
	Temperaturgradient	Rechteck	0.058 K			
Verhältnis der Intensitäten D	Auflösung Zähler	Rechteck	$8 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$\frac{x}{D \cdot \ln(D)}$	0.28
	Wiederholbarkeit	Dreieck	$1.1 \cdot 10^{-5}$			
Absorptionsquerschnitt σ	Hearn-Wert		$1.22 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$	$1.22 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$	$-\frac{x}{\sigma}$	$1.06 \cdot 10^{-2} x$

4 Unsicherheitsbudget des Ozon-Normals SRP27 des BIPM.

Komponente (y)	Unsicherheit u(y) für SRP14 (METAS)				Sensitivitätskoeffizient $c_i = \frac{\partial x}{\partial y}$	Beitrag zu u(x) $ c_i \cdot u_c(y) / ((\text{nmol/mol})$
	Quelle	Verteilung	Standardunsicherheit	Kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y)$		
Optische Länge L_{opt}	Messgerät	Rechteck	0.0006 cm	0.116 cm	$-\frac{x}{L_{opt}}$	$1.30 \cdot 10^{-3} x$
	Wiederholbarkeit	Normal	0.004 cm			
	Strahldivergenz	Rechteck	0.115 cm			
Druck P	Drucksensor	Rechteck	0.015 kPa	0.023 kPa	$-\frac{x}{P}$	$2.3 \cdot 10^{-4} x$
	Unterschied zwischen Messzellen	Rechteck	0.018 kPa			
Temperatur T	Temperaturfühler	Rechteck	0.05 K	0.13 K	$\frac{x}{T}$	$4.4 \cdot 10^{-4} x$
	Temperaturgradient	Rechteck	0.115 K			
Verhältnis der Intensitäten D	Auflösung Zähler	Rechteck	$6 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$\frac{1}{2\alpha_x L_{opt}} \cdot \frac{TP_s}{T_s P}$	0.24
	Wiederholbarkeit	Dreieck	$1.0 \cdot 10^{-5}$			
Linearer Absorptionskoeffizient α_x	Hearn-Wert	Normal	3.27 cm^{-1}	3.27 cm^{-1}	$-\frac{x}{\alpha_x}$	$1.06 \cdot 10^{-2} x$

5 Unsicherheitsbudget des METAS-Ozon-Normals SRP14 verglichen mit jenem des SRP27. Die Differenzen sind rot markiert.

Ausblick

Es gilt nun, die Einträge der Messmöglichkeiten der einzelnen NMI im Anhang C des Abkommens zur gegenseitigen Anerkennung von nationalen Normalen und Kalibrierzertifikaten (CIPM-MRA) wieder auf den neusten Stand zu bringen. Wir profitieren dabei von den ausgiebigen Diskussionen über die Harmonisierung der Unsicherheitsangaben in Bezug auf Schreibweise, Bereichsuntergrenze, Einbezug des Prüflings und die Matrix und den eingespielten Mechanismen für die Begutachtung der Anträge. Im Weiteren sollen die Erkenntnisse auch auf Stufe Normierung eingebracht werden. Vor allem im ISO TC 146/SC 3 soll die Norm für die Ozonmessung mittels UV-Photometrie [8] einer gründlichen Revision unterzogen werden.

Die definitive Auswertung des BIPM abwartend, kann jetzt schon das Fazit gezogen werden, dass das schweizerische Ozon-Normal SRP14 mit anderen nationalen und internationalen Normalen bestens übereinstimmt. Die abgeschlossenen Entwicklungsarbeiten am Backup-Gerät SRP18 des METAS sichern den technischen Stand und garantieren, dass METAS auch unabhängig vom SRP-Hersteller die instrumentelle Infrastruktur für die Bereitstellung und Weitergabe von hochgenauen Ozonwerten stets garantieren kann. Aus diesem Grund wird METAS den nächsten Schlüsselvergleich BIPM.QM-K1 auslassen und sich frühestens ab 2011 wieder an internationalen Vergleichen beteiligen.

Referenzen

- [1] Daniel Schwaller, Bernhard Niederhauser: Upgrades verbessern Ozonmessgeräte, METInfo, Vol. 14, Nr. 3, 2007.
- [2] J. Viallon et al., A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer, Metrologia 43, pp. 441–450, 2006, doi: 10.1088/0026-1394/43/5/016.
- [3] J. E. Norris, Report of Analysis No. 839.03-08-048 Bias Upgrade and Validation of NIST Standard Reference Photometer, serial number 14, 17.1.2008.
- [4] J. Viallon et al., International Comparison CCQM-P28: Ozone at ambient level, Metrologia 43, 08010, 2006, doi: 10.1088/0026-1394/43/1A/08010.
- [5] J. Viallon, P. Moussay, R. Wielgosz, B. Niederhauser, Final report of the On-going Key Comparison BIPM. QM-K1, Ozone at ambient level, comparison with METAS, to be published.
- [6] Persönliche Mitteilung J. Viallon, J. Norris.
- [7] Hearn AG, The absorption of ozone in the ultra-violet and visible regions of the spectrum, Proc. Phys. Soc., 78, pp. 932–940, 1961.
- [8] ISO 13964:1998 Air quality – Determination of ozone in ambient air – Ultraviolet photometric method.