

# Upgrades verbessern Ozonmessgeräte

Als eines der ersten Institute hat METAS kürzlich zusammen mit dem National Institute of Standards and Technology (NIST) an eigenen und fremden primären Ozonmessgeräten (Ultraviolett-Photometer) Upgrades vorgenommen. Der anschliessend durchgeführte Messvergleich mit den umgebauten Geräten zeigt, dass die Upgrades wesentliche Verbesserungen mit sich brachten. Ein internationaler Schlüsselvergleich (Key Comparison) der Ozonnormale der nationalen Metrologieinstitute ist gegenwärtig im Gang.

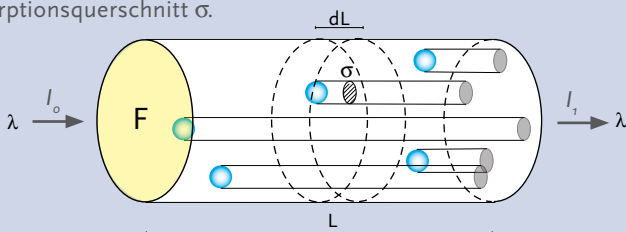
DANIEL SCHWALLER, BERNHARD NIEDERHAUSER



1 Messvergleiche von Ozonnormalen im METAS: Im Vordergrund befindet sich eines der fünf umgebauten Ultraviolett-Photometer (Standard Reference Photometer, SRP), im Hintergrund das Referenzgerät SRP0 des National Institute of Standards and Technology (NIST).

## UV-Photometrie

Ein monochromatischer Lichtstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  durchdringt ein Gasvolumen mit der geometrischen Länge  $L$ . Im durchstrahlten Volumen  $V$  befinden sich  $n$  Ozonmoleküle. Jedes Molekül hat bei der gegebenen Wellenlänge einen Absorptionsquerschnitt  $\sigma$ .



Trifft nun das einfallende Licht mit der Lichtstärke (Intensität)  $I_0$  auf die Moleküle, wird es geschwächt und eine geringere Lichtstärke  $I_1$  tritt aus dem Gasvolumen aus. Der Abschwächungsvorgang wird durch den experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  bei einem Druck von  $p_n = 101.325$  kPa und einer Temperatur von  $T_n = 0$  °C des durchstrahlten Gases charakterisiert. Die Unsicherheit dieses Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  dominiert die Unsicherheit der Ozonmessresultate von  $>1.7$  % relativ.

2 Prinzip der UV-Photometrie.

Ozon ( $O_3$ ) ist ein aus drei Sauerstoffatomen bestehendes, instabiles Molekül, das innerhalb kürzester Zeit zu Sauerstoff ( $O_2$ ) zerfällt. Auf der Erdoberfläche bildet sich Ozon aus Luftschadstoffen wie Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ), Kohlenmonoxid ( $CO$ ) und flüchtigen organischen Komponenten ( $VOC$ ) unter dem Einfluss ultravioletter Strahlung. Ozon dringt tief in die Lungen ein und kann zu Entzündungen und Atemwegserkrankungen führen. Deshalb wird Ozon in der Schweiz im Rahmen der Luftreinhalteverordnung zum Schutz von Mensch und Umwelt kontinuierlich gemessen.

## Ultraviolett-Photometer als Ozonnormale

Das nationale Normal für Ozonmessungen des METAS ist ein hochempfindliches Ultraviolett-Photometer spezieller Bauart, das durch das NIST in Gaithersburg (USA) hergestellt wurde (siehe Bild 1 und Kasten 2). Zurzeit stehen weltweit 39 solche Geräte im Einsatz. Sie werden als Standard Reference Photometer (SRP) bezeichnet. Seit 1994 besitzt METAS das SRP14 und verwendet es als nationales Normal. Ein weiteres Gerät, das SRP18, steht seit 1998 als Versuchsgerät zur Verfügung.

Für Grundlagenarbeiten und um unabhängig vom NIST zu werden, hat METAS bereits 2003 eine eigene Software entwickelt [1]. Sie ermöglichte es, Hardwareanpassungen am SRP18 durchzuführen. Durch vielfältige Validierungsarbeiten wurden kleinere, systematische Fehler bereits früh erkannt und beseitigt. Die Umbauarbeiten umfassten im Wesentlichen eine neue Elektronik, den Ersatz von Kapillaren durch Massendurchflussregler, neue Temperatur- und Druckmessungen und das Beseitigen des Temperaturgradienten in der Messzelle. Das nationale Normal SRP14 wurde dabei im Originalzustand belassen.

## NIST-Upgrades bringen wesentliche Verbesserungen

Auch dem NIST waren kleine systematische Fehler bekannt bzw. wurden durch einen koreanischen Photometer-Eigenbau bestätigt. Seit 2007 bietet deshalb das NIST seinen Kunden zwei Upgrades an [2]. Das Upgrade 1 beinhaltet neue Messzellen mit leicht abgewinkelten Messzellenfenstern, um Multireflexionen in der Messzelle zu verhindern. Das Upgrade 2 bringt eine thermische Entkoppelung der optischen Komponenten von der Heizung und der Strahlungswärme der Lampe. Wie beim modifizierten SRP18 reduziert das zweite Up-

grade den bestehenden Temperaturgradienten in der Messzelle massiv.

Als eines der ersten Institute führte METAS zusammen mit dem NIST im September 2007 die Upgrades durch. Gleichzeitig mit den METAS-Geräten SRP14 und SRP18 wurden beide Upgrades auch an den SRP15 und SRP23 der EMPA und am SRP26 des österreichischen Umwelt-Bundesamtes (UBA) vorgenommen (Bild 3).

### Upgrades verschieben Kennlinie

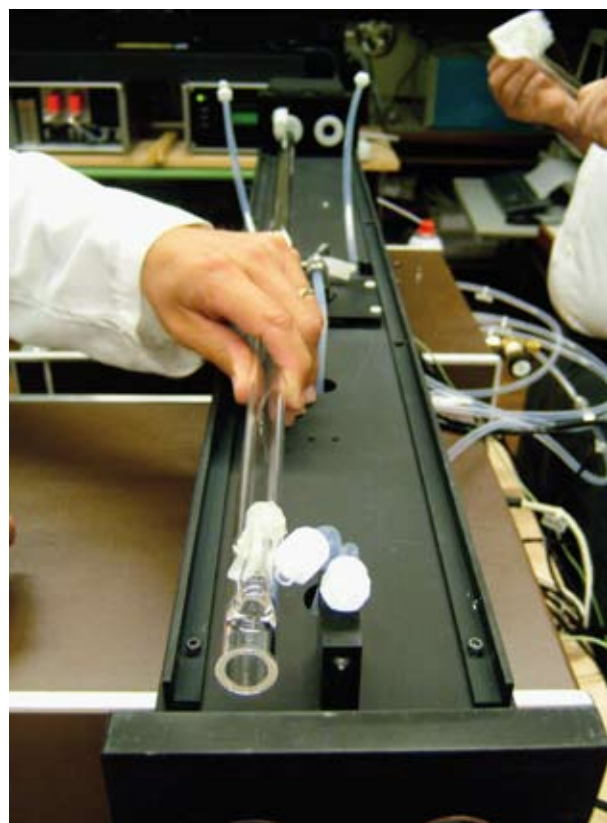
Nach theoretischen Betrachtungen des BIPM und des NIST [3] ist eine relative Veränderung der Kennlinie durch Upgrade 1 von -0.5 % und durch Upgrade 2 von +0.4 % zu erwarten. Die durch Messvergleiche mit dem SRP0 des NIST als Referenznormal experimentell erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die ersten Resultate mit Bezug auf SRP0 lassen vermuten, dass sich durch die beiden Upgrades die Differenzen unter den SRP gegenüber der Studie CCQM-P28 [4], maximal 0.5 %, wesentlich vermindern lassen.

Beim Versuchsgerät SRP18 bestätigt sich ausserdem die Richtigkeit der am METAS in den letzten Jahren durchgeführten Modifikationen. Durch das Upgrade 2 wurde keine bedeutende Verschiebung des Signals mehr festgestellt, da die Problematik mit dem Temperaturgradienten schon weitgehend entschärft war. Durch den Umbau verringerte sich die Differenz der beiden Schweizer Normale SRP14 und SRP18 von +0.34 % auf -0.12 %, wie ein zusätzlicher Direktvergleich der beiden Geräte zeigte.

Für die Weitergabe der Referenzwerte wurde immer das SRP14 benutzt. Da sich nach den beiden Upgrades die Verschiebungen im Promillebereich praktisch kompensieren, sind alle in der Schweiz auf das nationale Normal rückverfolgbaren Werte innerhalb der angegebenen Messunsicherheit mit dem umgebauten SRP14 kompatibel. Diese Resultate zeigen, wie wichtig es ist, die Normale und Referenzmethoden ständig weiter zu entwickeln und regelmässig Messvergleiche durchzuführen.

### International anerkannte Kalibrierungen

METAS organisiert im Frühling und im Herbst jeden Jahres Kalibrierkampagnen, welche Bundesstellen wie Meteo-



3 Einbau der neuen Messzellen ins nationale Ozonnormal SRP14 des METAS.

Schweiz und der Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART), kantonalen Ämtern für Luftreinhaltung, Lüfthygiene und Umweltschutz sowie privaten Messlaboratorien die Möglichkeit bieten, ihre Transferrnormale mit dem nationalen Normal SRP14 zu kalibrieren. Alle SRP, die durch regelmässige Messvergleiche überprüft werden, gelten als Primärnormale. Bis heute gibt es keine Vergleichsmethode mit besserer Reproduzierbarkeit.

Um die internationale Anerkennung der Kalibrierungen mit dem nationalen Ozonnormal SRP14 sicherzustellen, nimmt METAS regelmässig an Schlüsselvergleichen (Key Comparison) des Internationalen Büros für Mass und Gewicht (BIPM) in Paris teil. Über die Resultate des laufenden Messvergleichs BIPM-QM-K1, den das Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM) mit Bezug auf das SRP27 des BIPM als Referenznormal zum gegenwärtigen Zeitpunkt durchführt, wird METAS informieren, sobald die Ergebnisse vorliegen.

	Verschiebung durch Upgrade 1	Verschiebung durch Upgrade 2	Verschiebung total	Abweichung zu SRP0 nach Upgrades
SRP14 (METAS)	-0.63 %	+0.50 %	-0.13 %	+0.05 %
SRP15 (EMPA)	-0.60 %	+0.45 %	-0.15 %	+0.03 %
SRP18 (METAS)	-0.85 %	+0.12 %	-0.73 %	-0.06 %
SRP23 (EMPA)	-0.68 %	+0.58 %	-0.10 %	+0.06 %
SRP26 (UBA)	-0.53 %	+0.46 %	-0.07 %	-0.02 %

4 Weil die Upgrades 1 und 2 die Kennlinie der vom NIST hergestellten Ozonnormale in gegensätzlichen Richtungen verschieben, ist der Gesamteffekt klein. Die Differenz zum Referenznormal SRP0 des NIST ist ebenfalls sehr klein (< 0.1 %).

### Referenzen

- [1] Primary Standard Optimised with METAS Software, metINFO, Vol. 11, Nr. 2, 2004.
- [2] Letter of October 23, 2006, J. E. Norris, NIST.
- [3] J. Viallon et al., Metrologia 43, pp 441-450 doi: 10.1088/0026-1394/43/5/016, 2006.
- [4] J. Viallon et al., Metrologia 43 08010 doi: 10.1088/0026-1394/43/1A/08010, 2006.