

Anforderungen an und Validierung von Verfahren zur Messung von Gefahrstoffen

Umsetzung der aktualisierten Norm DIN EN 1076 im IFA

D. Breuer

Zusammenfassung Messverfahren zur Bestimmung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen müssen hohe Qualitätsanforderungen erfüllen, denn auf der Grundlage der Messergebnisse werden Arbeitsplätze im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung bewertet und Maßnahmen eingeleitet. Das beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) zuständige Technische Komitee „Bewertung der chemischen und biologischen Stoffbelastung am Arbeitsplatz“ und die für grundlegende Normen zuständige Arbeitsgruppe 2 „Allgemeine Anforderungen an Messverfahren“ haben die grundlegenden Anforderungen an Messverfahren in DIN EN 482 neu festgelegt und die Folgenormen DIN EN 838, DIN EN 1076 und DIN EN 13890 vollständig überarbeitet. Die neuen Fassungen enthalten sowohl die Anforderungen an die Probenahmeeinrichtungen als auch die Anforderungen an Messmethoden, um Grundlagen für ein europaweit einheitliches Bewertungskonzept für Messverfahren von Gefahrstoffen zu schaffen und eine verbesserte Vergleichbarkeit von Messverfahren zu gewährleisten. Zum Gesamtkonzept der neuen Normen gehören auch erstmals Abschätzungen der Messunsicherheit bei der Probenahme von einatembaren und alveolengängigen Partikeln. Am Beispiel der DIN EN 1076 wird das neue Konzept vorgestellt und an einem im Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) erarbeiteten Messverfahren für 2-Methylpentan die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit erläutert.

Requirements relating to and validation of methods for the measurement of hazardous substances – implementation of the updated standard DIN EN 1076 at the IFA

Abstract Measuring methods for hazardous substances in work areas have to satisfy high quality requirements, because, on the basis of the measurement results, workplaces are evaluated in the course of risk assessment and measures initiated. The Technical Committee “Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents” responsible at the European Committee for Standardization and Working Group 2 “General requirements relating to measuring methods” responsible for umbrella standards have redefined the basic requirements relating to measuring methods in EN 482 and completely revised the derivative standards EN 838, EN 1076 and EN 13890. The new versions contain the requirements relating to both sampling devices and measuring methods in order to create the preconditions for a Europe-wide uniform assessment strategy for measuring methods for hazardous substances and improve the comparability of measuring methods. The overall approach of the new standards also includes, for the first time, estimates of measurement uncertainty in the sampling of inhalable and respirable particles. The new approach is presented with reference to the example of EN 1076 and the calculation of the extended measurement uncertainty is explained with reference to a measuring method for 2-methylpentane developed at the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA).

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

1 Einleitung

Messverfahren zur Bestimmung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen müssen hohe Qualitätsanforderungen erfüllen, denn auf der Grundlage der Messergebnisse werden Arbeitsplätze im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung bewertet und Maßnahmen eingeleitet. Die Grundanforderungen an Messverfahren sind für Deutschland in Anlage 3 der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 niedergelegt [1]. Die TRGS 402 wiederum verweist dazu auf die Norm DIN EN 482 [2], in der die grundlegenden Anforderungen an Messverfahren festgeschrieben sind. Konkret nennt diese Norm aber nur den Mindestmessbereich eines Messverfahrens und verweist für weitere Anforderungen auf Folgenormen.

In den Jahren 2003 bis 2005 wurde unter Federführung des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) – damals noch BGIA – ein europäisches Projekt durchgeführt, das zwei Zielsetzungen hatte [3]:

- Zusammenstellung einer Liste geeigneter Messverfahren für Gefahrstoffe und die
- Überarbeitung der DIN EN 482, um die Forderung der Chemical Agents Directive 98/24/EG [4] nach geeigneten Messverfahren zu erfüllen. Diese Liste ist mittlerweile auf den Internetseiten des IFA abrufbar [5]. Eine große Schwierigkeit bei der Zusammenstellung der geeigneten Messverfahren war, dass die von verschiedenen Instituten oder Organisationen herausgegebenen Sammlungen auf uneinheitlichen Validiergrundlagen beruhten und somit eine vergleichende Bewertung nur eingeschränkt möglich war. Das beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) zuständige Technische Komitee 157 „Bewertung der chemischen und biologischen Stoffbelastung am Arbeitsplatz“ und die für grundlegende Normen zuständige Arbeitsgruppe 2 „Allgemeine Anforderungen an Messverfahren“ haben sich daraufhin zum Ziel gesetzt, die Grundlagen für Messverfahren in Europa zu vereinheitlichen.

Nachdem die Arbeiten an der Norm DIN EN 482 abgeschlossen waren, mussten die Folgenormen DIN EN 838 [6], DIN EN 1076 [7] und DIN EN 13890 [8] überarbeitet werden. Aus den Erfahrungen im Projekt wurde deren Ausrichtung verändert. Während die bisherigen Normen Prüfnormen waren – z. B. für die Eignung von Sorptionsröhrchen und Diffusionssammlern – und nur wenig Beachtung fanden, sollten die neuen Fassungen die Anforderungen sowohl an Probenahmeeinrichtungen als auch an Messmethoden enthalten. Ziel dieser Änderung war es, die Grundlage für ein europaweit einheitliches Bewertungskonzept für Messverfahren von Gefahrstoffen zu schaffen und deren bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

2 Validierungskonzept der DIN EN 1076

Die beiden Normen DIN EN 1076 und DIN EN 838 sind weitestgehend gleich strukturiert. Dabei enthält DIN EN 1076 die Anforderungen an pumpenbetriebene Probenahmeeinrichtungen, DIN EN 838 die an Diffusionsammler. Am Beispiel der Norm für die in Deutschland wesentlich häufiger eingesetzten pumpenbetriebenen Sammler wird das neue Konzept im Detail erläutert.

Die erste augenfällige Änderung betrifft den Titel: Während er sich bei der alten EN 1076 (Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpenbetriebene Sammelröhrchen zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen – Anforderungen und Prüfverfahren) ausschließlich auf Sammelröhrchen beschränkte, wurde der Gültigkeitsbereich auf alle pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen, also z. B. auch auf imprägnierte Filter, erweitert. Wie bisher gibt es zwei Gruppen:

- Typ A fasst nun alle Sammler zusammen, bei denen die Desorption mit einem Lösemittel erfolgt,
- Sammler des Typs B werden thermisch desorbiert.

Weiterhin berücksichtigt die Norm keine Prüfröhrchen und Probenahmesysteme, die auf flüssigen Sammelphasen beruhen.

Die Kriterien zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von Gasen und Dämpfen mussten an die in DIN EN 482 festgelegten allgemeinen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von Gefahrstoffen in der Arbeitsplatzatmosphäre angepasst werden. Die dort beschriebene grundlegende Abschätzung der Messunsicherheit nach GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) [9] wurde für die Probenahme von Gasen und Dämpfen im Detail ausgearbeitet.

2.1 Anforderungen an den Sammler

Die Anforderungen sind in zwei Gruppen gegliedert:

- Grundanforderungen an den Sammler und
- Anforderungen, die er bei Verwendung für einen bestimmten Gefahrstoff erfüllen muss.

2.1.1 Grundanforderungen

Diese Anforderungen richten sich an den Hersteller. Dabei gibt es drei technische Grundanforderungen:

- Der Strömungswiderstand ist für alle Sammler eine wesentliche Kenngröße; ein zu hoher Strömungswiderstand führt im schlimmsten Fall zum Abschalten der Pumpe. Er darf bei Typ-A-Sammlern 10 kPa und bei Typ-B-Sammlern 3,5 kPa nicht überschreiten.
- Die Dichtigkeit ist bei allen Sammlern, die nicht thermisch versiegelt sind, zu überprüfen.
- Die Lagerfähigkeit vor einer Probenahme kann insbesondere bei imprägnierten Sammlern deutlich eingeschränkt sein. Der Hersteller muss nachweisen, dass sein Sammler für die angegebene Lagerzeit geeignet ist.

Weitere Anforderungen betreffen die Identifizierung, Kennzeichnung und Gebrauchsanleitung. Der Hersteller muss sicherstellen, dass der Sammler gut zu identifizieren ist, eindeutig gekennzeichnet werden kann und bestimmungsgemäß verwendet wird. Hierzu gehören:

- Name des Herstellers,
- Typbezeichnung des Produktes,
- falls erforderlich: Richtungsangabe des Luftdurchflusses,
- Identifizierung der Charge,
- gegebenenfalls die Lagerbeständigkeit,

- vorgesehene Anwendung,
- Blindwert,
- Angaben zur richtigen Handhabung des Sammlers, einschließlich Angaben zum Öffnen und Verschließen,
- Angaben zur Lagerung und zum Transport,
- allgemeine Angaben zum Anwendungsprinzip, z. B. zum Typ des Sorptionsmittels, zur Reaktion der festen Phase mit dem Reagens, zum Desorptionsverfahren sowie zu
- Gesundheits- oder Umweltrisiken und zum Entsorgungsverfahren.

2.1.2 Anforderungen an die Verwendung eines Sammlers für einen bestimmten Gefahrstoff

Während der Hersteller sicherzustellen hat, dass sein Sammler grundlegend geeignet ist, muss der Anwender zeigen, dass sich der gewählte Sammler für einen bestimmten Gefahrstoff eignet, um die Einhaltung des Grenzwertes zu überwachen. Viele Adsorbentien, wie z. B. Aktivkohle, Silicagel oder Tenax®, werden für eine große Anzahl von Stoffen eingesetzt, die sich in ihren chemischen Eigenschaften zum Teil deutlich unterscheiden. Hierbei ist die Validierung der Messverfahren vollständig durchzuführen. Für chemisch sehr ähnliche homologe Reihen kann der Umfang der Validierung beschränkt werden, hier ist nur für die wesentlichen Vertreter der Reihe eine vollständige Validierung erforderlich, während man für weitere Homologe nur nachweisen muss, dass sie sich wie die Mustersubstanz verhalten. Für imprägnierte, auf chemischen Reaktionen beruhende Probenahmemethoden muss besonders berücksichtigt werden, dass die Kapazität von der Menge an Reagenz abhängt. Bei der Entwicklung des Messverfahrens und bei der Dokumentation (Beschreibung des Messverfahrens) sind zu ermitteln bzw. festzulegen:

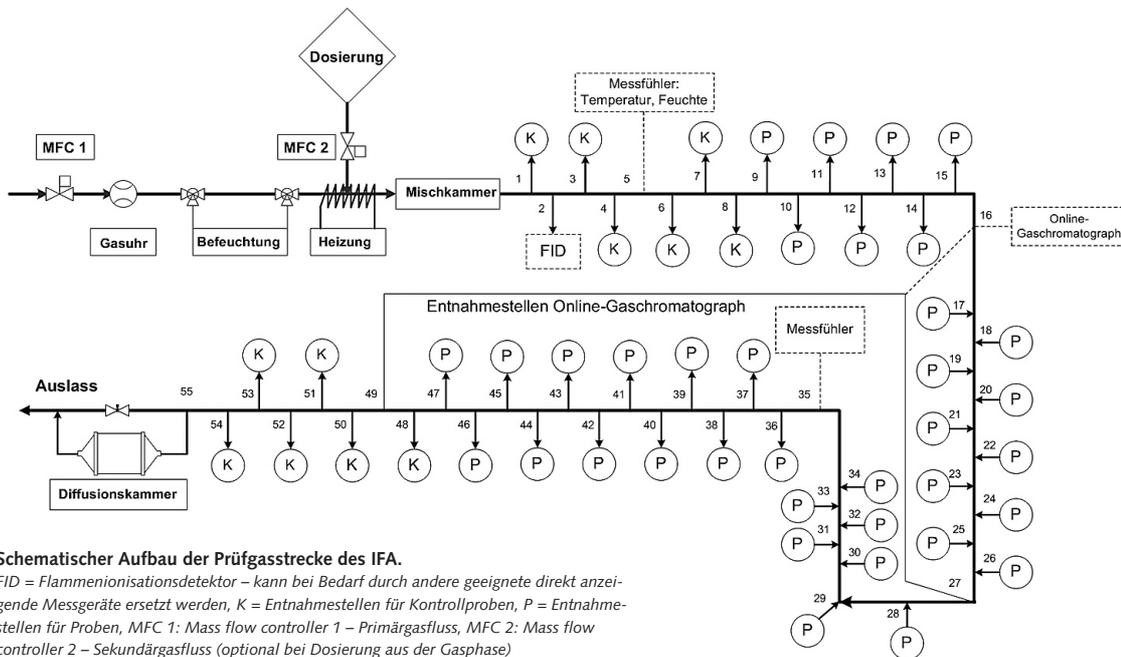
- Prinzip des Verfahrens,
- die durch das Messverfahren abgedeckten Gefahrstoffe und die Gefahrstoffe, für die das Messverfahren zwar geeignet, aber nicht vollständig validiert ist (homologe Reihen),
- Leistungsmerkmale von Probenahme- und Analysengeräten,
- Qualität der zu verwendenden Chemikalien,
- die angewandte Analysetechnik,
- die Konzentrationsbereiche der Gefahrstoffe in der Luft, das Probenvolumen und der Bereich der Umweltbedingungen, bei denen das Messverfahren den in DIN EN 482 festgelegten Leistungskriterien für die erweiterte Messunsicherheit entspricht
- Gefahrstoffe, für die das Messverfahren bekanntermaßen ungeeignet ist, und
- alle bekannten Störeinflüsse.

3 Validierung

Eine Validierung kann nur erfolgen, wenn die Ausrüstung des Labors bestimmte Anforderungen erfüllt. Für gas- und dampfförmige Stoffe wird der Validierung unter Einsatz einer dynamischen Prüfgasstrecke der Vorrang eingeräumt. Steht keine dynamische Prüfgasstrecke zur Verfügung, können alternative Verfahren eingesetzt werden.

3.1 Herstellung eines Prüfgesetzes an einer dynamischen Prüfgasstrecke

Die dynamische Prüfgasstrecke muss aus einem inerten Material gefertigt sein, besonders geeignet sind Glas und



Schematischer Aufbau der Prüfgasstrecke des IFA.

FID = Flammenionisationsdetektor – kann bei Bedarf durch andere geeignete direkt anzeigende Messgeräte ersetzt werden, K = Entnahmestellen für Kontrollproben, P = Entnahmestellen für Proben, MFC 1: Mass flow controller 1 – Primärgasfluss, MFC 2: Mass flow controller 2 – Sekundärgasfluss (optional bei Dosierung aus der Gasphase)

Polytetrafluorethen (PTFE). Ihre Kammer sollte ausreichend groß sein, um sechs Prüf- sowie sechs Kontrollsammler anschließen zu können, ohne dass Prüf- und Kontrollsammler sich gegenseitig beeinflussen können. Bei kleineren Kammern sind so viele Wiederholversuche erforderlich, bis mindestens sechs Datenpaare vorliegen. Kontrollsammler sind notwendig, da die Konzentration des untersuchten Stoffes mit einer unabhängigen Methode zu überwachen ist; dies kann aber auch z. B. mit direkt anzeigenden Messgeräten geschehen.

Die Probenahme hat mit Probenahmepumpen zu erfolgen, die den Anforderungen der DIN EN 1232 [10] entsprechen. Zur Einstellung der Probenahmepumpen sind Volumstrommessgeräte zu verwenden, deren Messunsicherheit unter $\pm 2\%$ liegt.

3.1.1 Dynamische Prüfgasstrecke des IFA

Zum Betrieb einer dynamischen Prüfgasstrecke sind zahlreiche Regel- und Kontrolleinheiten notwendig. Neben dem Luftdurchfluss müssen die Temperatur und Luftfeuchte regel- und kontrollierbar sein. Die dynamische Prüfgasstrecke des IFA (siehe Bild) erfüllt alle Anforderungen nach DIN EN 1076.

Zur Herstellung des Prüfgas wird das Grundgas (hausinterne gereinigte Druckluft) mit einer oder mehreren Beimengungen gemischt. Die Dimensionierung der Anlage erlaubt einen Durchfluss von 1 bis 6 m^3 Luft/Stunde, die Prüfgaszerzeugung wird über Massendurchflussmesser, Steuerventile und eine Gasuhr geregelt. Die relative Luftfeuchte kann in einem Bereich von ca. 5 % (Restfeuchte der hausinternen Druckluft) bis zu ca. 90 % eingestellt werden. Die gesamte Prüfgasstrecke ist mit Beginn der Mischkammer vollständig thermisch isoliert und im Bereich von ca. 10 bis 40 °C thermostatisierbar. Sie ist flexibel einsetzbar – so wurden bereits Prüfgas für organische Lösemittel oder flüchtige organische Verbindungen in Konzentrationsbereichen von 0,001 bis 1 000 mg/m^3 , flüchtige anorganische Säuren, Amine, Aldehyde, Ethen, Propen oder Ammoniak erzeugt. Zur Dosierung stehen verschiedene Systeme zur Verfügung. Mit Spritzendosierern oder automatischen Büretten können

Lösungen unmittelbar in den beheizten Bereich der Dosierkammer gegeben und dort verdampft werden. Diese Dosierverfahren werden für organische Stoffe wie z. B. Lösemittel bei Konzentrationen von mehr als 1 mg/m^3 eingesetzt.

Ein kontinuierliches Doppelspritzendosiersystem, das die Flüssigkeiten in einem Wirbelstromverdampfer verdampft, kann für organische Stoffe im Konzentrationsbereich von 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bis ca. 1 mg/m^3 eingesetzt werden. Hierbei wird das Gas-Dampf-Gemisch nach der Verdampfung weiter verdünnt, dem Sekundärgasstrom nur ein kleiner Anteil entnommen und in die Prüfgasstrecke eingeleitet. Mithilfe dieser Technik kann das ursprüngliche Gemisch bis zu einem Faktor von 1 : 10 000 verdünnt werden.

Schwer flüchtige Stoffe werden in thermostatisierten Kammern verdampft. Die Substanzen sind dabei in kleine Glasgefäße mit einer Kapillaröffnung gefüllt. Die Verdampfungsrate kann über die Verdampfungstemperatur, den Kapillardurchmesser und die Länge der Kapillare eingestellt werden. Die gesamte Einheit umfasst fünf dieser Kammern, deren Temperatur und Durchfluss individuell geregelt werden können. Die Ströme werden in einer geheizten Kammer vereinigt, gemischt und ein Teilstrom des Gemisches wird in die Prüfgasstrecke eingeleitet. Sämtliche Leitungen dieses Prüfgasgenerators müssen geheizt sein, um Kondensationen zu vermeiden.

Für die Verdampfung wässriger Lösungen steht ein Wirbelstromverdampfer zur Verfügung, der über eine Schlauchpumpe versorgt wird. Mit dieser Technik können z. B. Prüfgas von flüchtigen anorganischen Säuren, wie Chlorwasserstoff oder Salpetersäure, hergestellt werden.

Gase wie z. B. Ethen oder Propen werden unter Verwendung eines entsprechenden Massendurchflussmessers unmittelbar in die Dosiereinheit der Prüfgasstrecke gegeben.

3.2 Alternative Verfahren

Nicht jedes Labor verfügt über die Möglichkeit, eine recht aufwendig zu betreuende und kostenintensive dynamische Prüfgasstrecke zu nutzen. In diesem Fall können die Proben mit Alternativverfahren hergestellt werden.

3.2.1 Probenahme aus der Gasphase

Eine bekannte Menge an zu untersuchendem Stoff oder Stoffgemisch wird mit einer Mikropipette oder einer Injektionspritze in ein kleines Gefäß (z. B. Gasmaus) gegeben und dort verdampft. Der Analyt kann rein oder in einem Lösemittel – üblicherweise das Desorptionslösemittel – verdünnt sein. Die Luft wird mit dem empfohlenen Durchfluss und der empfohlenen Probenahmedauer durch das Gefäß gepumpt und auf dem Probenahmemedium gesammelt.

Dieses Verfahren kommt dem Einsatz in einer Prüfgasstrecke recht nahe, insbesondere wenn die verwendete Luft hinsichtlich der Luftfeuchte konditioniert wurde. Die Probenahmetemperatur kann mit dieser Technik nur bedingt nachgestellt werden, denn in vielen Fällen muss das Verdampfungsgefäß erwärmt werden, um eine möglichst vollständige Verdampfung zu erreichen.

3.2.2 Direktaufgabe einer Flüssigkeit auf das Probenahmemedium

Eine bekannte Menge an zu untersuchendem Stoff oder Stoffgemisch wird mit einer Mikropipette oder einer Injektionspritze direkt auf das Probenahmemedium aufgegeben. Um sicherzustellen, dass der Analyt ordnungsgemäß adsorbiert wird, muss Luft durch den Sammler gesaugt werden, sobald die Substanzen in das Sorptionsröhrchen gegeben wurden. Die Luft sollte, wenn möglich, hinsichtlich der Luftfeuchte konditioniert sein.

Dieses Verfahren ist insbesondere anzuwenden, wenn die Stoffe schwierig zu verdampfen sind.

3.3 Validierungsumfang

Der Validierungsumfang nach DIN EN 1076 scheint zu Anfang recht hoch zu sein, unter bestimmten Bedingungen kann er aber reduziert werden.

Klasse-1-Prüfungen entsprechen in vollem Umfang den Vorgaben der Norm. Klasse-2-Prüfungen sind für Analyten möglich, die als analoge Substanz innerhalb einer homologen Reihe anzusehen sind. Homologe Reihen erfordern eine Klasse-1-Prüfung nur für ihren ersten und letzten Vertreter. Für die anderen Mitglieder dieser Reihe sind nur die Faktoren zu überprüfen, die einen Einfluss haben können. In einigen Fällen, wie z. B. bei den Xyloolen, reicht bei derartigen Stoffen eine vollständige Validierung nur für eins der Isomere aus.

Für die zahlreichen Einzeltests einer vollständigen Validierung wird zunächst der geeignete Probenträger ausgewählt. Wird ein käuflicher Probenträger verwendet, obliegt die Sicherstellung der Grundeigenschaften dem Hersteller. Der Anwender kann bei normenkonformen Probenträgern davon ausgehen, dass Strömungswiderstand, Dichtigkeit und Lagerstabilität den Vorgaben entsprechen. Verwendet man selbst hergestellte Probenträger, so sind auch diese Einflussgrößen zu überprüfen.

● Kapazität der Sammler

Die Probenträgerkapazität kann als Durchbruchvolumen klassisch bestimmt werden. Der Nachweis, dass der Probenträger eine ausreichende Kapazität für die empfohlene Probenahmedauer hat, ist allerdings auch möglich. Hierbei wird der Probenträger bei Langzeitmessungen eine Stunde länger als die empfohlene Probenahmedauer bzw. bei Kurzzeitmessungen für die Dauer der zweifachen Referenzperiode mit einer Konzentration beaufschlagt, die dem zweifachen Luftgrenzwert entspricht.

● Blindwert

Zur Bestimmung des Blindwertes ist eine ausreichende Zahl unbenutzter Sammler (sechs) zu untersuchen.

● Analytische Bestimmungsgrenze

Bei Typ-A-Sammlern werden zur Ermittlung der analytischen Bestimmungsgrenze zehn unbenutzte Sammler mit geeigneten Massen des zu untersuchenden Analyten dotiert und unter Wiederholbedingungen analysiert. Die nach der Extraktion hergestellten Prüflösungen müssen Massenkonzentrationen nahe der zu erwartenden Bestimmungsgrenze aufweisen.

Bei Typ-B-Sammlern werden die Sammler mit geeigneten Massen des zu untersuchenden Analyten nahe dessen zu erwartender Bestimmungsgrenze dotiert und unter Wiederholbedingungen analysiert. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird die Bestimmungsgrenze für jeden zu untersuchenden Analyten als das Zehnfache der Standardabweichung des mittleren Ergebnisses abgeschätzt.

● Wiederfindungsrate

Steht dem Labor eine Prüfgasstrecke zur Verfügung, kann die Wiederfindungsrate über das Gesamtverfahren bestimmt werden. Diese Vorgehensweise fasst die Versuche zur Bestimmung der analytischen Wiederfindung und zum Einfluss der Expositionskonzentration zusammen.

Die Wiederfindungsrate ist bei vier verschiedenen Konzentrationen über den Arbeitsbereich des Verfahrens zu ermitteln, wobei der Mindestmessbereich nach DIN EN 482 zu berücksichtigen ist. Bei Messverfahren, deren Arbeitsbereich über den Mindestmessbereich hinausgeht, sollten die vier gewählten Konzentrationen den vollständigen Bereich umfassen, insbesondere für Stoffe mit recht hohen Luftgrenzwerten. Bei einem Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von z. B. 100 mg/m³ würde sich ein Mindestmessbereich von 10 bis 200 mg/m³ ergeben. Wenn das gewählte Verfahren dies ermöglicht, wird der Arbeitsbereich deutlich nach unten ausgeweitet (z. B. bis 1 mg/m³). In einem solchen Fall wären Konzentrationen von 1, 10, 50 und 200 mg/m³ sicherlich eine gute Wahl.

● Lagerung

Die Probenlagerung ist für zwei Konzentrationen im oberen und unteren Messbereich zu überprüfen. Als Mindestprüfzeitraum werden zwei Wochen empfohlen. Je nach Handhabung der Methode oder nach den Möglichkeiten der Messstelle kann dieser Zeitraum variieren, es muss jedoch eine eindeutige Aussage vorhanden sein.

● Einfluss der relativen Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte ist für die Grenzen des Arbeitsbereiches sowohl bei hoher (~ 80 %) als auch bei niedriger Luftfeuchte (~ 20 %) zu untersuchen.

● Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur ist bei ca. 10 und 40 °C an der oberen Arbeitsbereichsgrenze zu untersuchen.

3.4 Validierungsumfang im IFA

Im IFA ist die Validierung von Messverfahren für flüchtige Stoffe eng an die Vorgaben der DIN EN 1076 angelehnt, einzig bei der Untersuchung des Temperatureinflusses wird davon abgewichen. Dieser wird nur dann näher untersucht, wenn bekannt ist, dass höhere oder geringere Temperaturen an den zu untersuchenden Arbeitsplätzen auftreten.

Tabelle 1 führt die im IFA bei einer Validierung durchzuführenden Einzelversuche für den Mindestmessbereich auf.

Tabelle 1. Einzelversuche bei der Validierung von Messverfahren; AGW = Arbeitsplatzgrenzwert.

Versuchsziel	Konzentration	Durchfluss und Probenahmedauer	Anzahl der Proben	relative Luftfeuchte in %
Blindwert	–	–	6 (unbenutzt)	–
Bestimmungsgrenze	–	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6 bzw. 10 ¹	40 bis 60
Reproduzierbarkeit und Wiederfindung im Messbereich	0,1 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	40 bis 60
	0,3 bis 0,7 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	40 bis 60
	0,8 bis 1,5 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	40 bis 60
	2 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	40 bis 60
Einfluss der Luftfeuchte	0,1 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	10 bis 30
	2 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	10 bis 30
	0,1 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	70 bis 90
	2 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer	6	70 bis 90
Kapazität des Proben-trägers	2 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer plus eine Stunde ²	3	70 bis 90
Lagerfähigkeit	0,1 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer ³	3 pro Tag	70 bis 90
	2 AGW	Nennvolumenstrom und empfohlene Probenahmedauer ³	3 pro Tag	70 bis 90

¹ Ist die Dosierung aus einem Prüfgas bei der Konzentration nicht möglich, werden die Lösungen direkt auf den Sammler aufgegeben.

² Wird für 8 h ein reduzierter Fluss empfohlen, ist für diesen ein entsprechender Versuch durchzuführen.

³ Mindestprüfzeitraum zwei Wochen, die Versuche sollten aber auf vier Wochen ausgelegt sein, mit Analysen z. B. an den Tagen 1, 3, 7, 14, 28.

Die Versuche finden soweit möglich an der dynamischen Prüfgasstrecke statt.

Die Bedingungen der Validierung müssen den jeweils zu untersuchenden Analyten angepasst werden. Ein wesentlicher Aspekt ist der verfügbare AGW. Bei chromatographischen Methoden werden Messverfahren in der Regel für eine Gruppe chemisch verwandter Stoffe erarbeitet und es gibt in Deutschland bei Weitem nicht für alle Stoffe, für die das Messverfahren geeignet ist, einen AGW. Im IFA hat sich folgende Vorgehensweise bewährt:

- Liegt ein AGW vor, gibt DIN EN 482 den Mindestmessbereich vor.
- Gibt es keinen AGW, aber einen Indicative Occupational Exposure Limit Value (IOELV) der Europäischen Union [11], so dient dieser als Grundlage für die Festlegung des Mindestmessbereiches.
- Liegt eine Exposition-Risiko-Beziehung (ERB) für krebs-erzeugende Gefahrstoffe nach Bekanntmachung 910 [12] vor, so wird zunächst das Akzeptanzrisiko 4 : 10 000 als Grundlage für die Festlegung des Mindestmessbereiches angenommen.
- Gibt es keinen AGW, aber eine Grenzwertempfehlung der MAK-Kommission, so dient diese als Grundlage für die Festlegung des Mindestmessbereiches.
- Gibt es keinen AGW, ein ausländischer Grenzwert [15] ist jedoch verfügbar, so wird dieser für die Festlegung des Mindestmessbereiches genutzt.
- Sollte es in all diesen Quellen keinen Luftgrenzwert geben, wird der Grenzwert eines chemisch möglichst ähnlichen Stoffes als Vergleichswert zur Festlegung des Mindestmessbereiches herangezogen.

Da die Methoden des IFA vorwiegend im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) eingesetzt werden, sind dessen Randbedingungen zu beachten. Insbesondere legt das MGU/IFA Wert auf die Lagerfähigkeit der Sammler, daher sind die Methoden grundsätzlich zunächst auf eine Lagerzeit von vier Wochen ausgelegt. Nur bei Verlusten an Analyt in diesem Zeitraum wird eine eingeschränkte Lagerzeit ausgewiesen.

4 Berechnung der Messunsicherheit

Die Berechnung der Messunsicherheit wurde bei der Überarbeitung der Normen den Anforderungen der ENV 13005 [9] angepasst. Dabei sind die zufälligen und nicht zufälligen Komponenten der Messunsicherheit zu identifizieren und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Zur Berechnung der Messunsicherheit sind folgende Unsicherheitskomponenten zu ermitteln:

- Messunsicherheit der Probenahme,
- Messunsicherheit durch Lagerung und Transport,
- Messunsicherheit bezüglich der Wiederfindung,
- Messunsicherheit bezüglich der Variabilität.

Aus den zufälligen und nicht zufälligen Beträgen der Messunsicherheit wird die kombinierte Messunsicherheit berechnet:

$$u_c = \sqrt{\sum (u_{nr}^2 + u_r^2)}$$

mit

u_c = kombinierte Messunsicherheit

u_{nr} = Messunsicherheit aller nicht zufälligen (non-random) Komponenten

u_r = Messunsicherheit aller zufälligen (random) Komponenten

Aus der kombinierten Messunsicherheit berechnet man die erweiterte Messunsicherheit durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor (coverage factor). Dieser hat einen Wert zwischen 3 und 2 und ist aus den Freiheitsgraden der durchgeführten Experimente zu berechnen, bei ausreichender Zahl unabhängiger Experimente nähert er sich einem Wert von 2 an. Da bei einer Validierung im Sinne des neuen Konzeptes nach DIN EN 482 genügend unabhängige Experimente durchgeführt werden, wurde ein Erweiterungsfaktor von 2 zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit U angenommen:

$$U = 2 \cdot u_c$$

Tabelle 2. Validierdaten für 2-Methylpentan.

Versuchsziel	Konzentration in mg/m ³	Durchfluss in ml/min	T _{pn} in h	n	F _{rel} in %	Variationskoeffizient in %	Wiederfindung in %
Blindwert	–	–	–	6	–	–	Kein Blindwert
Bestimmungsgrenze	0,81	333	2	6	50	1,4	97,4
Reproduzierbarkeit und Wiederfindung im Messbereich	78	333	2	6	50	3,2	97,8
	358	333	2	6	50	2,3	97,8
	715	333	2	6	50	3,2	92,1
	1463	333	2	6	50	4,1	95,0
Einfluss der Luftfeuchte	73,1	333	2	6	20	–	100,0
	1463	333	2	6	20	–	98,4
	73,1	333	2	6	80	–	90,0
	1463	333	2	6	80	–	99,5
Kapazität des Proben-trägers	1463	83	8	3	80	–	96,8
	1463	333	3	6	80	Kein Durchbruch	–
Lagerfähigkeit	73,1	333	2	3	50	–	98,4 (ein Tag)
				3			99,0 (sieben Tage)
				3			97,1 (14 Tage)
				3			98,0 (28 Tage)
	731	333	2	3	50	–	101,0 (ein Tag)
				3			100,8 (sieben Tage)
				3			99,7 (14 Tage)
				3			105,5 (28 Tage)

T_{pn} = Probenahmedauer in Stunden; n = Anzahl der Einzelmessungen, F_{rel} = relative Luftfeuchte

4.1 Beispiel für die Messunsicherheit bei gas- oder dampfförmigen Stoffen

Die Vorgehensweise zur Berechnung der Messunsicherheit erscheint zunächst sehr abstrakt. Am Beispiel des Messverfahrens für 2-Methylpentan – eine Methode, die kürzlich im IFA überarbeitet wurde – soll die Berechnung der Messunsicherheit für einen dampfförmigen Stoff daher erläutert werden. Die Ergebnisse der Methodvalidierung sind in **Tabelle 2** zusammengestellt. Für 2-Methylpentan liegt ein AGW von 720 mg/m³ (200 ppm) vor, die Methodvalidierung umfasste den erweiterten Bereich von 1 bis 1 500 mg/m³. Bei dieser Methode zur Bestimmung von isomeren Hexanen erfolgt die Probenahme auf Aktivkohle. Die beaufschlagten Röhrchen werden mit einem ternären Gemisch aus Schwefelkohlenstoff, Dichlormethan und Methanol extrahiert und gaschromatographisch mit Flammenionisationsdetektor analysiert [14].

Aus den Daten der Methodvalidierung wird die kombinierte Standardmessunsicherheit und die erweiterte Messunsicherheit nach DIN EN 482 bzw. DIN EN 1076 berechnet. Dies ist in **Tabelle 3** am Beispiel von 2-Methylpentan ausführlich dargestellt. Einige dort getroffene Annahmen, wie z. B. die Beiträge zur Messunsicherheit bei der Probenahme oder die Stabilität von Prüfgasen, entstammen den jeweiligen Kapiteln der Normen. Diese Beträge sind für alle Methoden identisch, sie müssen nicht individuell für jede Methode neu berechnet werden. Daraus ergibt sich, dass die Berechnung der Messunsicherheit z. B. mithilfe eines Makros in MS EXCEL® gut vereinfacht werden kann.

Bei der Berechnung nach dem beschriebenen Muster ist auch die Probenahme berücksichtigt. Für gas- und dampfförmige Stoffe ist nur die Messunsicherheit des gesammelten Probenluftvolumens zu berücksichtigen; dabei ergibt sich bei Verwendung von Probenahmepumpen gemäß DIN EN 1232 und den heute sehr gebräuchlichen Massen-

durchflussmessern sowie unter der Annahme, dass z. B. Aktivkohleröhrchen eine Probenahmewirkungsgrad von 100 % haben, ein Betrag von 3,6 %.

4.2 Messunsicherheit bei der Probenahme von Partikeln nach DIN EN 13890

Der Messunsicherheit kommt eine wesentlich höhere Bedeutung bei der Messung von partikulären Gefahrstoffen zu. Bei der Probenahme von Partikeln ist die Charakteristik der Sammler mit zu berücksichtigen, diese haben für die zu sammelnde Partikelfraktion in keinem Fall eine Sammeleffizienz von 100 %. Bei der Erarbeitung der DIN EN 13890 wurde die Messunsicherheit der Probenahme von einatembaren und alveolengängigen Partikeln abgeschätzt. Für einatembare Partikel ergeben sich folgende Einzelbeträge:

- Kalibrierung der Probenahmeprüfanlage: 0,5 %
 - Fehler in der Versuchsanordnung: 4,0 %
 - Abweichung von der Probenahmekonvention: 7,5 %
- Daraus ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zur Messunsicherheit durch das Probenahmesystem von 8,5 %. Zusammen mit der Messunsicherheit bezüglich des Probeluftvolumens ergibt sich für eine 2-h-Messung von einatembaren Partikeln ein Beitrag zur Messunsicherheit der Probenahme von 9,2 %.
- Auch für alveolengängige Partikel wurden die Einzelbeträge abgeschätzt:
- Kalibrierung des Prüfsystems des Probenahmegeräts: 1 %
 - Abschätzung der beprobten Konzentration: 1 %
 - Abweichung von der Probenahmekonvention: 8 %
 - Abweichung von der Nenn-Durchflussrate
 - wenn das Probenvolumen aus der Nenn-Durchflussrate berechnet wird: 3 %
 - wenn das Probenvolumen aus der mittleren Durchflussrate berechnet wird: 6 %
 - individuelle Variabilität des Probenahmegeräts: 7 %

Tabelle 3. Berechnung der Messunsicherheit aus den Validierdaten für 2-Methylpentan¹.

Beitrag zur Messunsicherheit	Messunsicherheit in %		Annahme oder Berechnung
	Zufällig	Nicht zufällig	
Probeluftvolumen, Transport und Lagerung			
Messung des Durchflusses u_{fr}	2,0		Massendurchflussmesser siehe DIN EN 482, Anhang C2.1.2
Kalibrierung des Durchflusses u_{fc}		0,6	Massendurchflussmesser siehe DIN EN 482, Anhang C2.1.2
Stabilität des Durchflusses u_{pfs}		2,9	Maximal zulässige Abweichung nach DIN EN 1232: $\pm 5\%$, $u_{pfs} = 5/\sqrt{3}$
Probenahmedauer u_{ts}	0,4		Probenahmedauer 2 h, maximale Abweichung: 1% , $u_{ts} = 1/\sqrt{6}$
Probenahmewirkungsgrad		0,0	Annahme bei Sammelröhrchen: 100 %
Lagerung und Transport		-0,1	Mittlere Wiederfindung nach vier Wochen Lagerung: 99,9 %
$u_{sr} = \sqrt{\sum_{i=1}^{i_{sr}} u_{sr_i}^2}$	2,0		
$u_{s_{nr}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{i_{s_{nr}}} u_{s_{nr_i}}^2}$		3,0	
$u_s = \sqrt{u_{sr}^2 + u_{s_{nr}}^2}$		3,6	
Analysenverfahren			
Systematische Messabweichung B_m		-3,4	Mittlere systematische Messabweichung aus den Versuchen zur Vergleichpräzision
Variationskoeffizient K_v	3,2		Mittlerer Variationskoeffizient aus den Versuchen zur Vergleichpräzision
Referenzkonzentration in der Prüfgas- strecke		1,7	Annahme gemäß Abschnitt B5.4 nach DIN EN 1076: $\pm 3\%$, $u_{pfs} = 3/\sqrt{3}$
Einfluss der Luftfeuchte		-3,0	Mittlere systematische Messabweichung aus den Versuchen zur Luftfeuchte
Einfluss der Temperatur			Nicht untersucht
Präzision des Verfahrens	4,4		Berechnet nach Anhang B6.2, DIN EN 1076
Kalibrierlösungen		1,2	Annahme der Abweichung der Kalibrierlösungen: $\pm 2\%$, $u_{kl} = 2/\sqrt{3}$
Kalibrierfunktion	1,2		Schätzwert nach Anhang B6.5, DIN EN 1076: $\pm 2\%$, $u_{kl} = 2/\sqrt{3}$
Dosiereinheit für das Elutionsmittel	0,6	0,2	Angaben des Herstellers
Analytische Präzision			Der Betrag ist in der Wiederholpräzision bereits berücksichtigt.
$u_{ar} = \sqrt{\sum_{i=1}^{i_{ar}} u_{ar_i}^2}$	4,6		
$u_{a_{nr}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{i_{a_{nr}}} u_{a_{nr_i}}^2}$		5,0	
$u_a = \sqrt{u_{ar}^2 + u_{a_{nr}}^2}$		6,8	
Kombinierte Standardmessunsicherheit			
$u_c = \sqrt{u_s^2 + u_a^2}$		7,7	
Erweiterte Messunsicherheit			
$U = 2 \cdot u_c$		15,4	

¹ Die Berechnung entspricht der in DIN EN 1076, Anhang C beschriebenen Vorgehensweise.

Daraus ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zur Messunsicherheit durch das Probennahmesystem von 11,1 bzw. 12,3 %, bei Berechnung des Probeluftvolumens aus der mittleren Durchflussrate. Zusammen mit der Messunsicherheit des Probeluftvolumens ergibt sich für eine 2-h-Messung von alveolengängigen Partikeln ein Beitrag zur Messunsicherheit der Probenahme von 11,7 bzw. 12,8 %.

Solange keine Daten für individuelle Probennahmesysteme vorliegen, sollten diese Werte bei der Berechnung der Messunsicherheit von Messverfahren für partikuläre Gefahrstoffe verwendet werden.

5 Fazit und Ausblick

Die Neuausrichtung der Normen gibt Methodenentwicklern nun die Möglichkeit, einheitlich vorzugehen. Die seit 2007 im IFA-Ratgeber Gefahrstoffe – Gefährdungsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen (bis Juni 2010

BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen) publizierten Verfahren für organische Stoffe wurden bereits weitestgehend nach DIN EN 1076 erarbeitet. In Zukunft sollte es einfacher sein, die von europäischen Arbeitsschutzorganisationen veröffentlichten Messverfahren für Gefahrstoffe zu vergleichen und zu übernehmen, da nun auch die neuen in Frankreich, Spanien und Großbritannien veröffentlichten Verfahren den Anforderungen genügen.

Derzeit arbeitet das Normungskomitee an einer Norm für Partikel-Dampf-Gemische. Eine nicht unbeträchtliche Zahl von Stoffen, wie z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe oder längerkettige Kohlenwasserstoffe, können an Arbeitsplätzen sowohl partikulär als auch dampfförmig auftreten. In einigen Fragestellungen sind bei der Validierung von Messverfahren für derartige Stoffe besondere Bedingungen zu berücksichtigen. Nach derzeitigem Stand sind die Grundlagen für die Validierung für diese Stoffe noch nicht ausreichend beschrieben, sodass diese Norm eine bestehende Lücke schließen würde.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). *Ausg. 2/2010. GMBI.* (2010) Nr. 12, S. 231-253.
- [2] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2006.
- [3] Breuer, D.; Quintana, A.; Howe, A.; Demange, M.; Lützenkirchen, C. et al.: Analytische Methoden für chemische Stoffe: Ergebnisse des EU-Projektes „Analytical Methods for Chemical Agents“ zur Bewertung von Verfahren zur Messung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 65 (2005) Nr. 10, S. 407-414.
- [4] Richtlinie 98/24/EG des Rates vom 7. April 1998 zum Schutz von Gesundheit und Sicherheit der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische Arbeitsstoffe bei der Arbeit (vierzehnte Einzelrichtlinie im Sinne des Artikels 16 Absatz 1 der Richtlinie 89/391/EWG). *ABl. EG* (1998) Nr. L 131, S. 11-23.
- [5] GESTIS-Analysenverfahren für chemische Substanzen, Informationssystem zu Gefahrstoffen der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. www.dguv.de/ifa/gestis-methods
- [6] DIN EN 838: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit Diffusionssammlern – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [7] DIN EN 1076: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [8] DIN EN 13890: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [9] DIN V ENV 13005: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen. Berlin: Beuth 1999.
- [10] DIN EN 1232: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 1997.
- [11] How the EU establishes exposure limits for chemicals – The work of the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL). http://osha.europa.eu/data/links/Newoshinfo_3835/?searchterm=SCOEL
- [12] Bekanntmachung zu Gefahrstoffen, Bekanntmachung 910: Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen. In der jeweils gültigen Fassung.
- [13] GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen, Informationssystem zu Gefahrstoffen der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. www.dguv.de/ifa/gestis-limit-values
- [14] *iso*-Hexane und Methylcyclopentan (Kennzahl 7628). In: IFA-Ratgeber Gefahrstoffe – Gefährdungsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin. Berlin: Erich Schmidt 2010 – Losebl.-Ausg. (in Vorbereitung).