

Ringversuche zu Gefahrstoffmessungen 2012

**Ringversuche für innerbetriebliche und
außerbetriebliche Messstellen**

Information für Teilnehmer



Verfasser: Dietmar Breuer, Brigitte Maybaum
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin

Herausgeber: Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin
Telefon: 02241 231-02
Telefax: 02241 231-2234
Internet: www.dguv.de/ifa/ringversuche

– Dezember 2011 –

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Organisation der Ringversuche	5
3	Bereitstellen der Proben	7
3.1	Metalle	7
3.2	Lösungsmittel	7
3.2.1	Herstellung der Sammelröhrchen	7
3.2.2	Belegung der Sammelröhrchen	8
3.3	Anorganische Säuren (HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄)	9
3.3.1	Ringversuch mit Probenahme	9
3.3.2	Ringversuch ohne Probenahme	10
3.4	Aldehyde	11
3.4.1	Ringversuch mit Probenahme	11
3.4.2	Ringversuch ohne Probenahme	11
3.5	Organische Stoffe mit Thermodesorption (Tenax)	11
3.5.1	Ringversuch mit Probenahme	12
3.5.2	Ringversuch ohne Probenahme	12
3.6	Lösungsmittel mit Probenahme	14
4	Bearbeitung und Dokumentation der Analysenresultate	16
5	Auswertung	17
5.1	Vorbemerkung zur Auswertesoftware	17
5.2	Allgemeine statistische Größen	17
5.3	Ausreißertest nach GRUBBS	18
5.4	z-score-Auswertung	19
5.5	Zertifikat	20
6	Literatur	21
7	Anhang	23

1 Einleitung

Im Rahmen einer Gefährdungsbeurteilung ist es häufig notwendig, die Konzentration eines gefährlichen Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz festzustellen. Nach § 5 des Arbeitsschutzgesetzes (ArbSchG) obliegt die Gesamtverantwortung für die Ermittlung und Beurteilung der Gefährdungen am Arbeitsplatz durch Gefahrstoffe dem Unternehmer [1]. Die hierzu erforderlichen Gefahrstoffmessungen können von innerbetrieblichen und außerbetrieblichen Messstellen ausgeführt werden.

Eine Messstelle kann als geeignet angesehen werden, wenn sie über die notwendige Sachkunde und die erforderlichen Einrichtungen verfügt. Für außerbetriebliche Messstellen wird die Eignung durch eine Akkreditierung gewährleistet. Für innerbetriebliche Messstellen (IMS) ist keine förmliche Akkreditierung vorgesehen. Sie müssen aber die Anforderungen nach Anlage 1 der TRGS 402 erfüllen [2]. Sowohl innerbetriebliche als auch außerbetriebliche Messstellen müssen zur Einhaltung der Qualitätsparameter von Analyseverfahren Methoden der Qualitätssicherung einsetzen, die dem Stand der Technik entsprechen.

Zur Unterstützung der Qualitätssicherung für Messstellen können Ringversuche dienen, hierzu bietet das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) die Teilnahme an Ringversuchen an. Das IFA kooperiert bei den Ringversuchen mit dem Bundesverband der Messstellen für Umwelt- und Arbeitsschutz e. V. (BUA). Der BUA empfiehlt die regelmäßige Teilnahme an den Ringversuchen des IFA.

Soweit wie möglich werden Ringversuche angeboten, bei denen das gesamte Messverfahren geprüft werden kann. Alle Ringversuche werden nach den Vorgaben des ISO-Guide 43 und der DIN EN ISO/IEC 17043 [3, 4] durchgeführt. Teilnehmer erhalten neben einer ausführlichen Auswertung ein Teilnahmezertifikat (siehe Anhang, S. 23).

2 Organisation der Ringversuche

Die Organisation und Durchführung der Ringversuche einschließlich der Auswertung und Dokumentation der Ergebnisse übernimmt das IFA. Für das Jahr 2012 werden sechs verschiedene Ringversuche angeboten, die eine möglichst breite Palette an Gefahrstoffen abdecken sollen. In der Regel werden den Teilnehmern fertig beaufschlagte Proben zugeschickt, seit 2002 gibt es jedoch auch Ringversuche mit Probenahme an einer dynamischen Prüfgasstrecke sowie einen Ringversuch, bei dem die Teilnehmer präparierte (konditionierte) Thermodesorptionsröhrchen vorbereiten müssen.

Die entstehenden Kosten rechnet das IFA direkt mit den Teilnehmern ab.

Für 2012 wird die Abfolge der Ringversuche angepasst. Der Ringversuch Metalle wird in die Sommermonate verlegt und die Teilnehmer erhalten eine längere Bearbeitungszeit von acht Wochen für diesen Ringversuch.

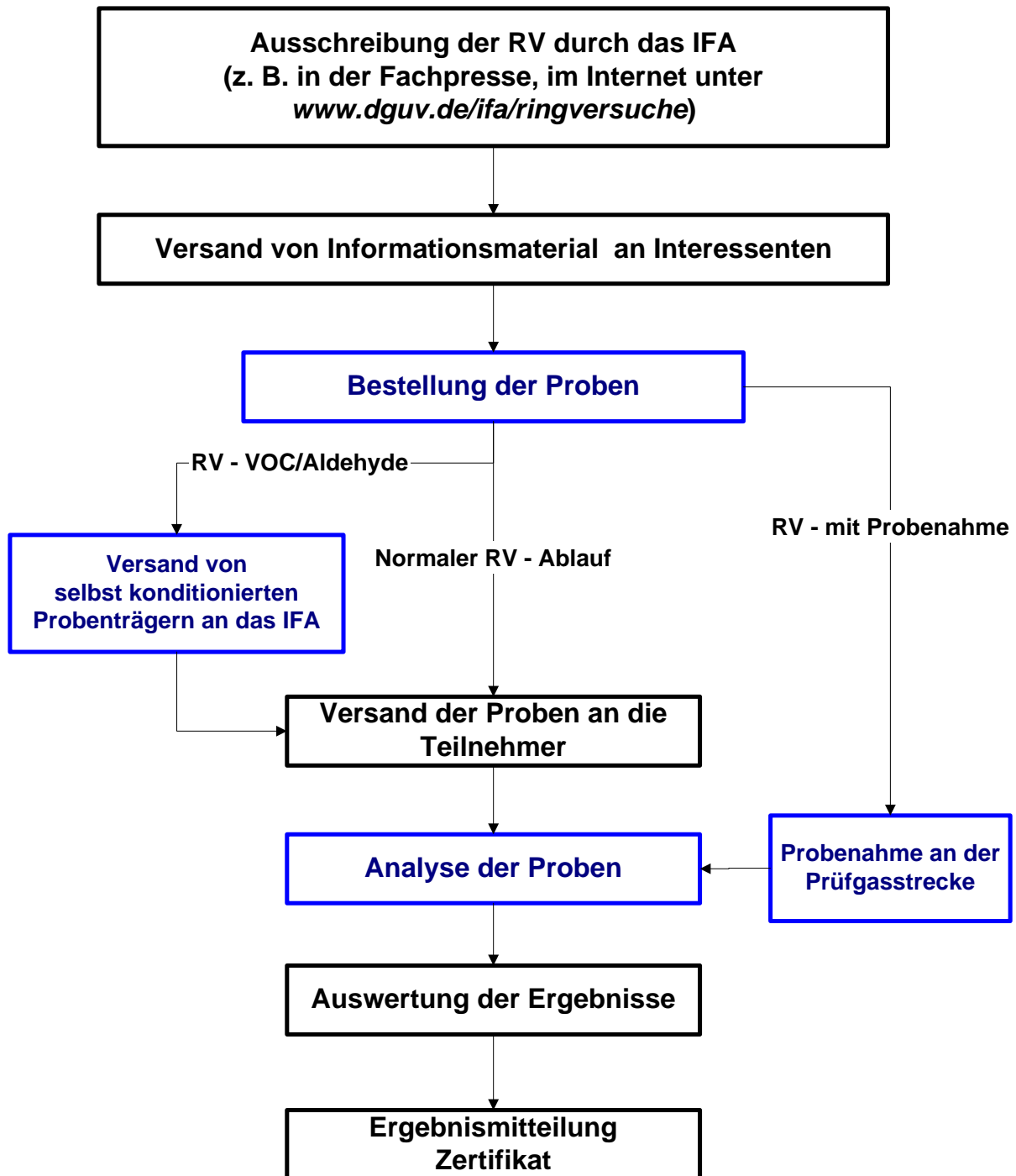
Folgende Ringversuche sind für 2012 vorgesehen:

1. Lösungsmittel auf Aktivkohle (Februar/März 2012)
2. Anorganische Säuren (März/April 2012), wahlweise mit Probenahme (06./07. März 2012 im IFA in Sankt Augustin)
3. Organische Stoffe mit Thermodesorption (Mai/Juni 2012), wahlweise mit Probenahme (08./09. Mai 2012 im IFA in Sankt Augustin)
4. Metallstäube (Juli/August 2012)
5. Aldehyde (September 2012), wahlweise mit Probenahme im IFA in Sankt Augustin
 1. Termin: 11./12. September 2012
 2. Termin: 13./14. September 2012
6. Lösungsmittel mit Probenahme im IFA in Sankt Augustin
 1. Termin: 23./24. Oktober 2012
 2. Termin: 24./25. Oktober 2012

Diese Ringversuche werden einmal jährlich durchgeführt. Ihr Ablauf ist stets vergleichbar (siehe Abbildung 1). Besonderheiten ergeben sich nur, wenn z. B. die Stabilität der Proben eingeschränkt ist oder wenn die Teilnehmer die Probenahme selbst durchführen.

Ein Internetangebot des IFA hält sämtliche Informationen für Interessenten und Teilnehmer bereit. Unter www.dguv.de/IFA/ringversuche können u. a. auch Bestellformulare heruntergeladen werden und den Teilnehmern sollen alle aktuellen Informationen kurzfristig zur Verfügung gestellt werden. Parallel zur deutschsprachigen Internetseite gibt es eine englischsprachige Seite (www.dguv.de/IFA/proficiency-testing).

Abbildung 1: Ablaufdiagramm für Ringversuche des IFA, RV: Ringversuche



3 Bereitstellen der Proben

3.1 Metalle

Die Teilnehmer erhalten ca. 1 g eines Staubes, der auf fünf Metalle (z. B. Ni, Pb, Co, Cu und As) zu untersuchen ist. Die Auswahl der Metalle wird den Teilnehmern rechtzeitig mitgeteilt. Das Bestimmungsverfahren (AAS-Methoden, ICP) ist frei wählbar.

Als Aufschlussmethode wird die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft [5] und vom IFA [6] publizierte Methode zum Aufschluss von Metallstäuben empfohlen.

3.2 Lösungsmittel

3.2.1 Herstellung der Sammelröhrchen

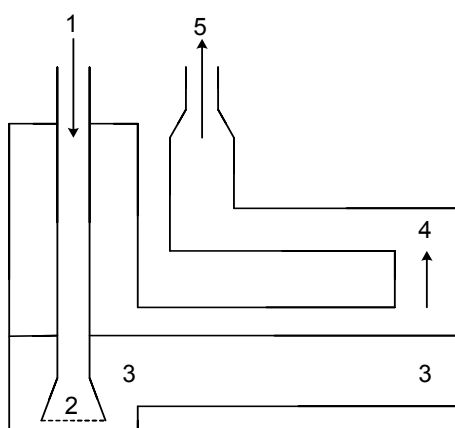
Die Herstellung der Proben für organische Lösungsmittel übernimmt ein externes Laboratorium.

Die Belegung der Sammelröhrchen erfolgt mithilfe einer dynamischen Prüfgasapparatur. Die Apparatur ist in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Es wird jeweils nur ein Sammelröhrchen beladen. Die zur Beaufschlagung der Sammelröhrchen verwendete Pumpe muss kalibriert sein. Während der Probenahme wird bei Konstantflowpumpen mit einer Gaszähluhr das durch das Röhrchen gesaugte Volumen gemessen.

Bei Verwendung einer diskontinuierlichen Pumpe (Hubpumpe) wird vor Versuchsbeginn das Volumen des Einzelhubes bestimmt. Während der Probenahme wird mit einer Zählvorrichtung die Gesamthubzahl festgehalten, sodass durch Multiplikation der Gesamthubzahl mit dem Einzelhubvolumen eine Bestimmung des Gesamtvolumens möglich ist.

Nach Beaufschlagung des Sammelröhrchens wird dieses mit den zugehörigen Polyethylenkappen verschlossen und kann der Analyse zugeführt werden.

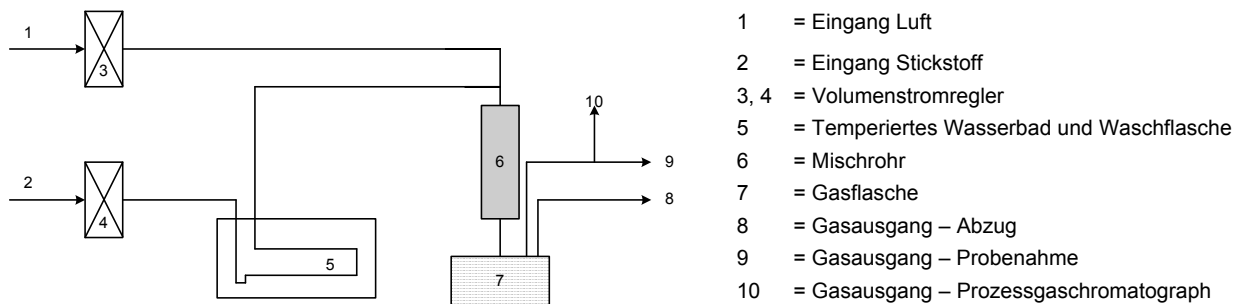
Abbildung 2: Waschflasche zur Sättigung des Gasstromes mit verdampfbaren Stoffen



- 1= Gaseingang – Stickstoff
- 2= Glasfritte
- 3= Lösungsmittel
- 4= Umlenkrohr zur Vermeidung von Aerosolbildung
- 5= Gasausgang – Lösungsmittelgesättigter Stickstoff

Die Waschflasche ist vollständig in ein temperiertes Wasserbad eingetaucht.

Abbildung 3: Apparatur zur Belegung der Probenröhrchen



3.2.2 Belegung der Sammelröhrchen

Als Probenträger dienen Aktivkohleröhrchen TYP B und NIOSH der Firma Dräger. Zwischen diesen beiden Probenröhrchen kann frei gewählt werden. Die absolute Belegung bezieht sich auf den Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) des jeweiligen Schadstoffes (siehe Tabelle 1). Zur Berechnung wurden folgende Randbedingungen angenommen:

1. Konzentrationsbereich: 0,01-facher bis 2-facher AGW¹
2. Volumenstrom: a) für TYP-B-Röhrchen: 20 l/h
b) für NIOSH-Röhrchen: 8 l/h
3. Probenahmedauer: zwei Stunden.

Es wird jeweils ein Probensatz bestehend aus

- einem Paket ungeöffneter Röhrchen der gleichen Herstellungsladung sowie
- drei Probenröhrchen mit im Allgemeinen je drei bis fünf zu bestimmenden Schadstoffen von unterschiedlicher Konzentration (siehe Tabelle 1)

ausgeliefert.

Für die 13 ausgewählten Substanzen werden die Belegungen in folgenden Bereichen liegen (siehe Tabelle 1):

¹ Für krebserzeugende Stoffe und Stoffe ohne AGW wird die Datenbank „GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen“ (www.dguv.de/IFA/gestis-limit-values) herangezogen.

Tabelle 1: Auswahl der Lösungsmittel

Schadstoff	Belegung TYP-B-Röhrchen in mg/Röhrchen		Belegung NIOSH-Röhrchen in mg/Röhrchen	
	min	max	min	max
i-Butylacetat	0,192	38,4	0,077	15,36
n-Butylacetat	0,192	38,4	0,077	15,36
Cyclohexan	0,280	56,0	0,112	22,40
Ethylacetat	0,600	120,0	0,240	48,00
Ethylbenzol	0,176	35,2	0,070	14,08
n-Heptan	0,840	168,0	0,336	67,20
n-Hexan	0,072	14,4	0,029	5,76
n-Octan	0,960	192,0	0,384	76,80
i-Propylacetat	0,168	33,6	0,067	13,44
n-Propylacetat	0,168	33,6	0,067	13,44
Toluol	0,076	15,2	0,030	6,08
m-/p-Xylol	0,176	35,2	0,070	14,08
o-Xylol	0,176	35,2	0,070	14,08

Die aktuellen Luftgrenzwerte aus verschiedenen Staaten können in der Datenbank GESTIS International Limit Values (www.dguv.de/ifa/gestis-limit-values) nachgesehen werden.

3.3 Anorganische Säuren (HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄)

Der Ringversuch für flüchtige anorganische Säuren wird alternativ mit Probenahme und ohne Probenahme angeboten. Die Teilnehmer können also wählen, ob sie die Probenahme auf flüchtige anorganische Säuren selbst durchführen oder sich die Probenträger zusenden lassen.

3.3.1 Ringversuch mit Probenahme

- Flüchtige anorganische Säuren: HCl, HNO₃

Im IFA befindet sich eine große dynamische Prüfgasstrecke. Sie eignet sich für parallele Probenahmen von bis zu zwölf Teilnehmern (siehe Abbildung 4).

Abbildung 4: Prüfgasstrecke im IFA



Die zu ermittelnden Konzentrationen werden im Bereich von 1/10 bis 2 AGW für HCl , H_2SO_4 und H_3PO_4 und 0,5 bis 1 AGW für HNO_3 liegen. Die Versuchsdauer pro Versuchsreihe beträgt ca. zwei Stunden, es sind drei Versuchsreihen vorgesehen.

Die Teilnehmer erhalten rechtzeitig eine Beschreibung der Apparatur, insbesondere der Anschlüsse für die Probennehmergeräte.

- Schwerflüchtige anorganische Säuren (siehe 3.3.2.)

Die Teilnehmer erhalten darüber hinaus das Probenset für H_2SO_4 und H_3PO_4 , siehe Ringversuch ohne Probenahme.

3.3.2 Ringversuch ohne Probenahme

- Flüchtige anorganische Säuren

Die Herstellung der Proben für flüchtige anorganische Säuren wird parallel zum Ringversuch mit Probenahme durchgeführt. Die Beaufschlagung der Probenröhrchen erfolgt an der dynamischen Prüfgasstrecke des IFA. Als Probenträger werden imprägnierte Quarzfaserfilter oder Silicagelröhrchen Orbo 53 der Firma Supelco verwendet.

Jeder Teilnehmer erhält einen Probensatz bestehend aus

- drei beaufschlagten Probenträgern (Quarzfaserfilter oder Orbo 53) und
- zwei unbeaufschlagten Probenträgern zur Blindwertkorrektur.

- Schwerflüchtige anorganische Säuren

Für die Proben auf Schwefelsäure und Phosphorsäure werden Quarzfaserfilter dotiert. Die Probenherstellung erfolgt über die Aufgabe mittels Mikroliterspitzen auf den Filter. Die Teilnehmer können das Angebot ohne zusätzliche Kosten in Anspruch nehmen. Es besteht aus:

- drei beaufschlagten Filtern, die unmittelbar nach der Belegung stabilisiert werden, und
- zwei unbeaufschlagten Filtern (Probenträger zur Blindwertkorrektur).

Das IFA empfiehlt für HCl und HNO₃ die Aufarbeitung entsprechend dem Messverfahren für Gefahrstoffe nach der IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6172 [7] bzw. DFG [8]. Für H₂SO₄ und H₃PO₄ wird eine Aufarbeitung nach der IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6173 [9] bzw. nach dem DFG-Verfahren empfohlen [10]. Die Analyse sollte mittels Ionenchromatographie erfolgen.

3.4 Aldehyde

Der Ringversuch wird alternativ mit Probenahme und ohne Probenahme angeboten. Die Teilnehmer können wählen, ob sie die Probenahme auf Aldehyde selbst durchführen oder sich die zuvor selbst konditionierten Probenahmeröhrchen zusenden lassen.

Die Belegungen werden für Formaldehyd in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 mg/m³ und für Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acrolein und Butyraldehyd im Bereich von 0,1 bis 3 mg/m³ liegen.

Die aktuelle Auswahl der Aldehyde, einschließlich der zu erwartenden Konzentrationen, wird rechtzeitig über die IFA-Internetseiten bekannt gegeben.

3.4.1 Ringversuch mit Probenahme

Im IFA befindet sich eine große dynamische Prüfgasstrecke. Sie eignet sich für parallele Probenahmen von bis zu zwölf Teilnehmern (siehe Abbildung 4). Die Analyse sollte flüsigchromatographisch nach IFA-Arbeitsmappe Blatt 6045 [11] erfolgen.

3.4.2 Ringversuch ohne Probenahme

Die Herstellung der Proben erfolgt parallel zum Ringversuch mit Probenahme durch Beaufschlagung der Probenträger an der dynamischen Prüfgasstrecke des IFA. Die Probenträger sind vom jeweiligen Analysenlabor an das IFA zu senden. Im IFA werden ausschließlich Personal Air Sampler eingesetzt. Der Probenträger darf unter den vorgegebenen Bedingungen keinen höheren Gegendruck als 5,0 kPa erzeugen. Bei selbst hergestellten Probenträgern bitten wir, Adapter für unsere Anschlüsse (GL14 oder GL25) an die Prüfgasstrecke beizufügen. Das Labor schickt fünf Probenahmeröhrchen an das IFA, die belegt an die Teilnehmer zurückgeschickt werden.

Jeder Teilnehmer erhält einen Probensatz bestehend aus

- drei beaufschlagten Probenträgern und
- zwei unbeaufschlagten Probenträgern zur Blindwertkorrektur.

3.5 Organische Stoffe mit Thermodesorption (Tenax)

Der Ringversuch wird alternativ mit Probenahme und ohne Probenahme angeboten. Die Teilnehmer können wählen, ob sie die Probenahme auf flüchtige organische Stoffe (VOC) selbst durchführen oder sich die zuvor selbst konditionierten Tenax-Röhrchen zusenden lassen.

3.5.1 Ringversuch mit Probenahme

- Flüchtige organische Stoffe (VOC)

Im IFA befindet sich eine große dynamische Prüfgasstrecke. Sie eignet sich für die parallele Probenahme von bis zu zwölf Teilnehmern (siehe Abbildung 4). Die Belegungen werden in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen. Die Analyse hat gaschromatographisch mit Thermodesorption nach DIN EN ISO 16017-1 [12] zu erfolgen.

3.5.2 Ringversuch ohne Probenahme

- Flüchtige organische Stoffe

Die Herstellung der Proben erfolgt parallel zum Ringversuch mit Probenahme durch Beaufschlagung der Probenröhrchen an der dynamischen Prüfgasstrecke des IFA. Als Probenträger werden vom jeweiligen Analysenlabor selbst konditionierte Tenax-TA-Röhrchen verwendet. Das Labor schickt sieben Tenax-Röhrchen an das IFA, die dort parallel zum Ringversuch mit Probenahme belegt und an die Teilnehmer zurückgeschickt werden. Im IFA werden ausschließlich Personal Air Sampler eingesetzt. Der Probenträger darf unter den vorgegebenen Bedingungen keinen höheren Gegendruck als 5,0 kPa erzeugen. Bei selbst hergestellten Probenträgern bitten wir, ein Übergangsstück (Anschluss GL14/ GL25) für die Prüfgasstrecke beizufügen.

Jeder Teilnehmer erhält einen Probensatz bestehend aus

- vier (je zwei Doppelbestimmungen) beaufschlagten Tenax-TA-Röhrchen (drei bis sechs Einzelstoffe) und
- zwei Anlagenblindwertproben zur Blindwertkorrektur, die vor den jeweiligen Probenahmen aus dem reinen Grundgas der Prüfgasstrecke entnommen wurden, und
- einem Blindwertröhrchen.

Die Belegungen werden in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen. Die Proben und die Anlagenblindwerte werden mit einem Probeluftvolumen von 2 l beaufschlagt. Die Analyse hat gaschromatographisch mit Thermodesorption nach DIN EN ISO 16017-1 [12] zu erfolgen.

Blindwertkorrektur:

Nach den Erfahrungen des IFA ist der Anlagenblindwert in der Regel zu vernachlässigen. Erfahrungen haben jedoch gezeigt, dass bei Tenax-Röhrchen vereinzelt und nicht reproduzierbar Stoffe nachgewiesen werden, die einen Blindwert vortäuschen können. Das IFA entnimmt je Versuch mindestens acht Blindwertproben, sollte dabei ein signifikanter Anlagenblindwert auftreten, werden die Teilnehmer umgehend per E-Mail informiert.

Eine Blindwertkorrektur anhand der eigenen Blindwertproben sollte nur erfolgen, wenn die aufgetretenen Stoffkonzentrationen eindeutig auf die eigenen Röhrchen zurückgeführt werden können.

Die Stoffauswahl ist der Innenraumproblematik angepasst (siehe Tabelle 2). Da bei einigen dieser Stoffe die Beschaffung von Standardsubstanzen recht problematisch ist, kann die quantitative Auswertung sowohl stoffbezogen als auch als Toluoläquivalent erfolgen (Für die Prüfgasherstellung verwendete Chemikalien siehe Tabelle 3).

Tabelle 2: Beispiele für die Stoffauswahl im Ringversuch Thermodesorption

Stoffgruppe	Stoffe
Alkane	n-Heptan, n-Octan, n-Decan, n-Dodecan, n-Pentadecan
Alkohole	Propylenglycol, 1-Butanol, 2-Butoxyethanol, 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, 2-Ethyl-1-hexanol, 2-Phenoxyethanol
Aromaten	Toluol, o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol, Trimethylbenzole
Ester	n-Butylacetat, 2-Butoxyethylacetat, 2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat
Ketone und Aldehyde	2-Butanon, Hexanal, Octanal, Acetophenon
Terpene	3-Caren, Limonen, α -Pinen

Tabelle 3: Beispiele der für die Herstellung der Proben verwendeten Chemikalien

Stoff	Reinheit in %	CAS-Nr.	Produkt- Nummer	Bezugs- quelle
alpha-Pinene	98	80-56-8	14,752-4	Aldrich
Limonene R(+)	99	5989-27-5	62118	Fluka
3-Caren	90	13466-78-9	11,557-6	Aldrich
Toluene	99,9	108-88-3	1.08331	Merck
o-Xylene	99	95-47-6	30576	BDH
m-Xylene	99	108-38-3	98672	Fluka
p-Xylene	99	106-42-3	95682	Fluka
Ethylbenzene	99	100-41-4	03080	Fluka
1,3,5-Trimethylbenzene	99	108-67-8	63910	Fluka
2-Butoxyethyl acetate	99	112-07-2	30,728-9	Aldrich
2-(2-Butoxyethoxy)ethyl acetate	97	124-17-4	821014	Merck
n-Butyl acetate	99,5	123-86-4	109652	Merck
Hexanal	99	66-25-1	21520	Fluka
Octanal	98	124-13-0	806901	Merck
Butan-2-one	99,5	78-93-3	04380	Fluka
Acetophenone	98	98-86-2	800028	Merck
2-Ethyl-1-hexanol	98	104-76-7	800990	Merck
Propylene glycol	99	57-55-6	8222324	Merck
2-Butoxyethanol	99,8	111-76-2	20398	Fluka
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	99	112-34-5	53,764-0	Aldrich
2-Phenoxyethanol	98	122-99-6	P1,560-9	Aldrich
Butan-1-ol	99,7	71-36-3	1988	Merck

Stoff	Reinheit in %	CAS-Nr.	Produkt-Nummer	Bezugsquelle
n-Decane	98	124-18-5	30550	Fluka
Dodecane	99	112-40-3	D22,110-4	Aldrich
Pentadecane	99	629-62-9	P7385	Sigma
n-Heptane	99	142-82-5	104365	Merck
n-Octane	95	111-65-9	74823	Fluka

3.6 Lösungsmittel mit Probenahme

Die Ringversuche mit Probenahme werden an der dynamischen Prüfgasstrecke im IFA in Sankt Augustin durchgeführt, die es ermöglicht, bis zu zwölf Teilnehmern simultan ein homogenes Prüfgas anzubieten (siehe Abbildung 4).

Die Konzentration der Lösungsmittel-Prüfgase richtet sich nach den Arbeitsplatzgrenzwerten der Lösungsmittel, sie liegt in der Regel im Bereich vom 0,01- bis 2-fachen des jeweiligen Grenzwertes. Die in Tabelle 4 aufgeführten Stoffe können mit den beschriebenen Messverfahren analysiert werden [13 bis 16].

Weiterhin besteht die Möglichkeit, Passivsammler einzusetzen (siehe Abbildung 5). Teilnehmer, die Passivsammler einsetzen, bitten wir, dies auf dem Bestellformular zu vermerken.

Tabelle 4: Beispiele für die Stoffauswahl – Ringversuche Lösungsmittel mit Probenahme

Stoffgruppe	Stoffe
Alkane	n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, Methylcyclohexan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan,
Alkohole	Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-2-propanol, Cyclohexanol
Aromaten	Toluol, Ethylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Propylbenzol, Cumol, 1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol
Ester	Methylacetat, Ethylacetat, n-Propylacetat, i-Propylacetat, n-Butylacetat, i-Butylacetat
Ether	1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Ethoxyethylacetat, 2-Methoxy-1-methylethylacetat, Butoxyethanol, Butoxyethylacetat
Ketone	Aceton, Butanon, Cyclopentanon, Hexan-2-on, 4-Methylpentan-2-on, Cyclohexanon, 2,6-Dimethylheptan-4-on

Die zu untersuchenden Stoffgruppen werden den Teilnehmern bekannt gegeben.



Abbildung 5: Diffusionskammer der Prüfgasstrecke

4 Bearbeitung und Dokumentation der Analysenresultate

Mit Erhalt der Proben wird der Bearbeitungszeitraum genannt, der in der Regel ca. vier Wochen beträgt.

Mit den Proben wird ein USB-Stick (2.0) zur Datenerfassung geliefert.

Die Datenerfassung erfolgt durch Eingabe der Ergebnisse in ein spezielles Eingabeprogramm (RingDat der Fa. Prodata, Dresden). Das zweisprachige Programm (deutsch oder englisch) läuft unter allen MS Windows-Versionen ab Windows 2000. Die Teilnehmer haben von ihren Eingaben einen Ausdruck anzufertigen, ihn zu unterschreiben und **zusammen mit dem Datenträger** an das IFA zurückzuschicken. Die Angaben werden sofort in eine Datenbank eingelesen und für weitere Auswertungen anonymisiert. Anschließend erfolgt die Auswertung und graphische Darstellung mithilfe der Software ProLab Plus. Die statistische Auswertung erfolgt durch das IFA.

Nach Abschluss der Auswertung erhält jede Messstelle eine Teilnahmebestätigung mit folgenden Angaben

- Laboratoriumsnummer
- eigenes Laborresultat und $|z|$ -score
- Sollwert der Probenröhrchen
- „wahrer Wert“ der Proben nach Ausreißereliminierung (GRUBBS-Test)
- Standardabweichung

sowie ein Ringversuchsprotokoll mit folgenden Angaben

- tabellarische und graphische Darstellung der gesamten Analyseergebnisse und der Ausreißer
- tabellarische und graphische Darstellung der $|z|$ -score-Auswertung
- alphabetische Liste aller Teilnehmer
- Liste der von den Teilnehmern eingesetzten Analysemethoden.

5 Auswertung

5.1 Vorbemerkung zur Auswertesoftware

Seit 2011 wird zur Auswertung der Ringversuche die Software Prolab Plus der Fa. Quo data eingesetzt (quo data, Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH, D-01187 Dresden, <http://www.quodata.de/index.php?id=10>). Die in der Software verwendeten Auswertemethoden erfüllen in vollem Umfang die Anforderungen der Normen ISO 5725-2, -3, -5; DIN 38402 A 45 und ISO 13528 [17 bis 21], die Software bietet darüber hinaus zahlreiche weitere Möglichkeiten. Selbstverständlich werden auch die bisher von uns angewendeten Auswerteverfahren von dieser Software unterstützt.

5.2 Allgemeine statistische Größen

Die Ringversuche werden entsprechend dem ISO Guide 43 Anhang A ausgewertet. Grundlage der Teilnehmerbewertung dieses ISO Guides ist die Auswertung anhand des sogenannten „z-score“ [3]. Geben Teilnehmer mehr als ein Ergebnis (in der Regel drei) an, werden die Einzelergebnisse je Schadstoff gemittelt.

Einzelmittelwert:

$$C_{jk} = \frac{1}{n_{jk}} \sum_{i=1}^{n_{jk}} C_j$$

i	=	Index für Einzelwert	n	=	Anzahl der Messungen
j	=	Index für Labor	C_{jk}	=	Einzelmittelwert
k	=	Index für Merkmalsniveau	C_j	=	Einzelwert

Anschließend erfolgt die Berechnung des Gesamtmittelwertes C_k , der in der Regel bei der Auswertung als Sollwert verwendet wird. Bei Ringversuchen mit Probenahme kann auch die im Rahmen der Qualitätskontrolle ermittelte Konzentration als Sollwert verwendet werden. Werden zertifizierte Materialien eingesetzt, wird die im Zertifikat angegebene Konzentration als Sollwert definiert.

Der Sollwert wird für weitere statistische Auswertungen wie Gesamtstandardabweichung S_k , GRUBBS-Test und z-score benötigt. Aus den Daten werden Gesamtmittelwert und Gesamtstandardabweichung berechnet.

Gesamtmittelwert:

$$C_k = \left(\frac{1}{N_k} \right) \sum_{i=1}^{N_k} C_{jk}$$

Gesamtstandardabweichung

$$S_k = \sqrt{\left(\frac{1}{N_k - 1} \right) \sum_{i=1}^{N_k} (C_{jk} - C_k)^2}$$

N_k	=	Anzahl der Einzelmittelwerte für das Merkmalsniveau k
S_k	=	Gesamtstandardabweichung
C_{jk}	=	Einzelmittelwert
C_k	=	Gesamtmittelwert

5.3 Ausreißertest nach GRUBBS

Im Allgemeinen wird angenommen, dass das Datenmaterial der Normalverteilung unterliegt. Der Ausreißertest wird dann auf dem 95%-Niveau (beidseitig $\alpha = 2,5 \%$) durchgeführt. Durch die Eliminierung von Ausreißern wird schließlich ein Mittelwert gefunden, der dem „*wahren Wert*“ der Probe sehr nahe kommt.

Mithilfe des ausreißerfreien Mittelwertes und der ausreißerfreien Standardabweichung wird der z-score aller beteiligten Labore, auch derjenigen, die als Ausreißer eliminiert wurden, berechnet. Der z-score kann als *Qualitätsmerkmal* des Mittelwertes der Einzellabore betrachtet werden (s. u.).

Bei dem Ausreißertest nach GRUBBS werden zunächst alle Labormittelwerte gebildet und daraus der Gesamtmittelwert und die Gesamtstandardabweichung bestimmt. Anschließend wird die Differenz zwischen den Einzelmittelwerten und dem Sollwert/Gesamtmittelwert gebildet, wobei der Einzelmittelwert mit der größten Differenz zum Sollwert/Gesamtmittelwert mit einem * gekennzeichnet in die Formel des GRUBBS-Ausreißertests eingesetzt wird. Die Prüfgröße t wird mit dem Tabellenwert für ein Signifikanzniveau von $\alpha = 2,5 \%$ bei beidseitiger Betrachtung verglichen (s. o.).

Bestätigt sich der Verdacht, dass es sich um einen Ausreißer handelt, so wird dieser aus dem Datenkollektiv entfernt und der Gesamtmittelwert und die Gesamtstandardabweichung werden erneut berechnet. Wiederum wird die Differenz zwischen dem neuen Gesamtmittelwert bzw. dem Sollwert und den Einzelmittelwerten gebildet und die größte Differenz in die GRUBBS-Formel eingesetzt. Bestätigt sich erneut der Verdacht, dass es sich um einen Ausreißer handelt, wird auch dieser entfernt. Diese Rechenschleife wiederholt sich solange, bis kein Ausreißer mehr eliminiert werden kann.

Grubbs-Ausreißertest:

$$t = \left| \frac{C_{jk}^* - C_k}{S_k} \right|$$

C_{jk}^*	=	Einzelmittelwert
C_k	=	Gesamtmittelwert/Sollwert
S_k	=	Gesamtstandardabweichung
t	=	Prüfgröße

Streut das Datenmaterial so stark, dass mit dem GRUBBS-Test keine Ausreißer ermittelt werden können, werden diese über die Abweichung vom Sollwert definiert. Ein Ausreißer wird dann erkannt, wenn die Abweichung $> \pm 36 \%$ beträgt. Bei inhomogenem Datenmaterial kann die Grenze auf 50 % erhöht werden oder es wird auf eine Ausreißerermittlung verzichtet.

5.4 z-score-Auswertung

Bei der z-score-Auswertung werden alle Einzelmittelwerte, auch die durch den GRUBBS-Test als Ausreißer erkannten Werte, berücksichtigt. Die für die Berechnung notwendige Gesamtstandardabweichung und der Gesamtmittelwert/Sollwert sind jedoch ausreißerbereinigt.

Der z-score-Auswertung liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$\text{z-score} \quad z = \frac{(c_{jk}^* - c_k)}{s}$$

c_{jk}^* = Einzelmittelwert

c_k = Gesamtmittelwert/Sollwert

s = maximal zulässige Abweichung vom Sollwert (in der Regel 10 %)

Bei der Auswertung der Ringversuche wird für s eine zulässige Abweichung von 10 % angenommen. Bei stark streuendem Datenmaterial kann die zulässige Abweichung auf bis zu 20 % erhöht werden.

Die Beurteilung der Einzelergebnisse erfolgt nun nach folgendem Schema:

	$ z \leq 1$	gutes Ergebnis
1	$< z \leq 2$	zufriedenstellendes Ergebnis
2	$< z < 3$	fragwürdiges Ergebnis
3	$\leq z $	äußerst fragwürdiges Ergebnis

Ein Ergebnis mit $|z| \leq 2$ gilt als zufriedenstellend, d. h. der Ringversuch gilt als bestanden. Liegt der $|z|$ -score oberhalb von 2, ist es ratsam, die angewandte Analysenmethode zu überprüfen.

Mithilfe des z-scores können noch weitere statistisch wichtige Kenngrößen ermittelt werden, auf die an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

5.5 Zertifikat

Aus den Ergebnissen eines Teilnehmers wird für alle Ringversuche individuell das Teilnahmezertifikat erstellt. Das Zertifikat wird nach folgenden Regeln erstellt:

- Auf dem Zertifikat werden alle Stoffe angegeben, für die, gemittelt über alle Proben, ein z-score ≤ 2 erreicht wurde.

Berechnung für den Einzelstoff:

Bei drei Proben müssen mindestens zwei Einzel-z-scores < 2 sein, eine z-score-Verteilung wie „2,9“; „2,8“; „0“, die rein rechnerisch einen Mittelwert von 1,9 ergäbe, gilt für den jeweiligen Stoff als nicht erfolgreich teilgenommen.

Kein z-score einer einzelnen Probe darf > 3 sein.

- Die Teilnahme am Ringversuch gilt als erfolgreich, wenn für mehr als 50 % der analysierten Stoffe ein z-score ≤ 2 (s. o.) ermittelt wurde.
- Wird für weniger als 50 % der untersuchten Stoffe ein z-score ≤ 2 erreicht, so wird auf dem Zertifikat nur die Teilnahme an dem Ringversuch bestätigt.

6 Literatur

- [1] Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG) vom 7. August 1996 (BGBl. I, S. 1246). Zuletzt geändert am 5. Februar 2009 (BGBl. I, S. 160)
- [2] TRGS 402: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (02.2010). http://www.baua.de/cln_135/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-402.html
- [3] ISO Guide 43 Annex A: Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. Genf 1996
- [4] DIN EN ISO/IEC 17043: Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen (ISO/IEC 17043:2010). Beuth, Berlin 2010
- [5] Aufarbeitsverfahren für Stäube zur Bestimmung des „Gesamtmetallgehaltes“. In: DFG, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Band 1: Spezielle Vorbemerkungen, Abschnitt 4 „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“. 14. Lfg. Verlag Chemie, Weinheim 2005, S. 31-32
- [6] Aufschlussverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube – Methodik zur Bestimmung des „Gesamtmetallgehaltes“ (Kennzahl 6015). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Sankt Augustin. Erich Schmidt, Berlin 2011 – Losebl.-Ausg. www.IFA-arbeitsmappdigital.de/6015
- [7] Anorganische Säuren, flüchtig: Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Salpetersäure (Kennzahl 6172). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 38. Lfg. IV/07. www.IFA-arbeitsmappdigital.de/6172
- [8] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Volatile inorganic acids (HCl, HBr, HNO₃). In: Analyses of hazardous substances in air. Volume 6. Hrsg.: Kettrup, A.. Wiley-VCH, Weinheim 2002
- [9] Anorganische Säuren, partikulär: Phosphorsäure, Schwefelsäure (Kennzahl 6173). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 37. Lfg. IV/07. www.IFA-Arbeitsmappdigital.de/6173
- [10] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Inorganic acid mists (H₂SO₄, H₃PO₄). In: Analyses of hazardous substances in air. Volume 6. Hrsg.: A. Kettrup. Wiley-VCH, Weinheim 2002
- [11] Aldehyde (Kennzahl 6045). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 39. Lfg. XI/07. www.IFA-arbeitsmappdigital.de/6045
- [12] DIN EN ISO 16017-1: Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz: Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie. Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe (10.01). Beuth, Berlin 2001
- [13] Essigsäureester (Kennzahl 7322). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 40. Lfg. IV/08. www.IFA-arbeitsmappdigital.de/7322
- [14] Kohlenwasserstoffe, aliphatisch (Kennzahl 7732). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. www.IFA-arbeitsmappdigital.de/7732

- [15] Kohlenwasserstoffe, aromatisch (Kennzahl 7733). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. www.IFA-arbeitsmappedital.de/7733
- [16] Ketone (Kennzahl 7708). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. www.IFA-arbeitsmappedital.de/7708
- [17] DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (12.02). Beuth, Berlin 2002
- [18] DIN ISO 5725-3: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter (02.03). Beuth, Berlin 2003
- [19] DIN ISO 5725-5: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (11.02). Beuth, Berlin 2002
- [20] DIN ISO 13528: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (01.09). Beuth, Berlin 2009
- [21] DIN 38402-45: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 45: Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45) (09.03). Beuth, Berlin 2003

7 Anhang



Firma mit Ort

hat am

**Ringversuch
„Organische Lösungsmittel
mit Probenahme“**

am 14. und 15. Oktober 2010
im Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
in Sankt Augustin

für folgende Lösungsmittel

Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon
Cyclopentanon, Cyclohexanon, n-Octan
n-Nonan, Toluol, Ethylbenzol

erfolgreich teilgenommen.

Referatsleiter Chemische
Arbeitsstoffe II

A handwritten signature in black ink, appearing to read "D. Breuer", is positioned above the printed name.

Dr. D. Breuer