

Eignung von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen zur Gefahrstoffmessung an Arbeitsplätzen

K.-E. Buchwald, H. Siekmann, M. Fastnacht

1 Einleitung

Sind an Arbeitsplätzen Gefahrstoffe in der Atemluft vorhanden, dann ist es häufig notwendig, schnell eine Information über die Höhe der Gefahrstoffkonzentration zu erhalten. Es kommt z. B. beim Einstieg in Silos für landwirtschaftliche Produkte oder beim Einstieg in Entgasungs- und Wartungsschächte von Deponien immer wieder zu schweren Unfällen – z. T. mit Todesfolge – weil den Beschäftigten die Gefahr durch toxische Gase und Dämpfe oder durch Sauerstoffmangel nicht bekannt ist. Eine Messung der Gefahrstoffkonzentration vor Beginn der Arbeiten ist hier unabdingbar. In Krankenhäusern werden häufig Räume mit Formaldehyd desinfiziert. Die Räume sind anschließend ausreichend zu lüften. Vor einer weiteren Nutzung muss die restliche Formaldehyd-Konzentration gemessen werden, bevor die Räume wieder für den Aufenthalt von Personen freigegeben werden können [1]. Auch in diesem Fall muss das Messergebnis unmittelbar nach der Durchführung der Messung vorliegen. Bei Arbeiten an ständig wechselnden Einsatzorten sollte eine mögliche Gefahrstoffkonzentration noch während der Ausführung der Arbeit bekannt sein. Dies gilt z. B. für Maler- und Klebearbeiten im Baubereich, wo die einzelnen Arbeitsstätten nur tage- oder gar stundenweise existieren [2].

An den genannten Arbeitsplätzen macht die übliche Gefahrstoffmessung mit Probenahme vor Ort und späterer Analyse im Labor keinen Sinn, da das Messergebnis zu spät vorliegt. Es werden vielmehr Messverfahren gebraucht, die das Ergebnis direkt oder nur mit geringer zeitlicher Verzögerung zur Verfügung stellen. Neben den direkt anzeigenden, elektrisch betriebenen Gasmessgeräten kommen hierzu auch Prüfröhrchen-Messeinrichtungen in Frage. Eine funktionsfähige Prüfröhrchen-Messeinrichtung besteht aus einem Prüfröhrchen (Glasröhrchen) und einer geeigneten Pumpe. Zur Messung wird ein definiertes Luftvolumen durch das Prüfröhrchen gesaugt. Das Prüfröhrchen enthält ein chemisches Reagenz, das mit dem zu messenden Stoff unter Farbänderung reagiert. Die Länge der verfärbten Schichtzone im Röhrchen ist ein Maß für die Konzentration des zu messenden Stoffes. Anhand einer auf dem Prüfröhrchen angebrachten Skale kann die Stoffkonzentration nach der Messung direkt abgelesen werden.

Prüfröhrchen-Messeinrichtungen sind als Messsysteme weit verbreitet. Es gibt eine Reihe von Herstellern, die solche Systeme weltweit vermarkten. Die Meinungen sind jedoch darüber geteilt, ob Prüfröhrchen-Messeinrichtungen immer die Genauigkeitsanforderungen erfüllen, die an Gefahrstoff-Messverfahren zu stellen sind. Es stellt sich die Frage, ob eine Prüfröhrchen-Messung nur eine eher qualitative Information über das Vorhandensein eines Stoffes in der Luft und über seine ungefähre Konzentration liefert, oder ob ein genaueres quantitatives Ergebnis geliefert wird, das die Anforderungen

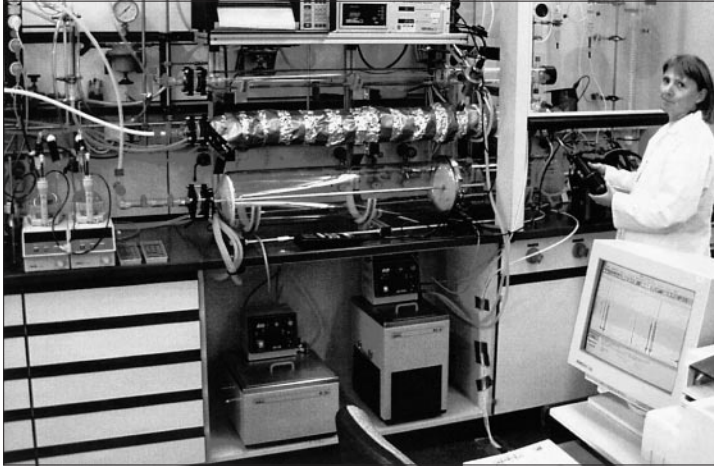
Zusammenfassung Prüfröhrchen-Messeinrichtungen können an Arbeitsplätzen eingesetzt werden, um schnell eine Information über die Konzentration von chemischen Stoffen in der Luft zu bekommen. Dabei stellt sich die Frage, ob ihre Genauigkeit ausreicht, nicht nur ein grobes, eher qualitatives Ergebnis zu erhalten, sondern auch Messungen durchzuführen, die den Anforderungen an Messverfahren zum Vergleich mit Expositions-Grenzwerten nach TRGS 402 und DIN EN 482 entsprechen. Um dies herauszufinden, hat das BIA für eine Reihe von Prüfröhrchentypen in Laborversuchen die Messunsicherheit im Neuzustand und am Ende des Verwendungszeitraums bestimmt und die Abhängigkeit von Umgebungsfaktoren und den Einfluss von Störkomponenten untersucht. Dabei zeigte sich, dass nur wenige der untersuchten Prüfröhrchentypen die Anforderungen für Expositions-messungen erfüllen. Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse werden Hinweise für die Auswahl und die Anwendung von Prüfröhrchen gegeben und Vorschläge für eine Überarbeitung der Prüfröhrchen-Norm DIN EN 1231 gemacht.

Suitability of measuring systems on the basis of direct-reading tubes for the measurement of hazardous workplace atmospheres

Abstract Measuring systems on the basis of direct-reading tubes can be used at the workplace to get quick information on concentrations of hazardous substances in the air. In this context, the question is raised whether or not these systems are sufficiently precise to provide more than a rough, more qualitative result, i.e. whether they could be employed to conduct measurements that meet the requirements for measuring methods used to check compliance with exposure limits as defined in TRGS 402 and DIN EN 482. To investigate this question, a couple of direct-reading tubes were tested under laboratory conditions. The aim was to determine the measurement uncertainty at the beginning and the end of a tube's working life and to analyse the effect of environmental factors and disturbing components. It could be shown that only very few of the tube types actually fulfil the requirements underlying exposure measurements. The results are used to provide information on the selection and use of direct-reading tubes and to elaborate suggestions for a revision of the concerned standard DIN EN 1231.

der TRGS 402 [3] und der DIN EN 482 [4] erfüllt und mit dem man feststellen kann, ob ein Expositionsgrenzwert eingehalten oder überschritten wird [5]. Hinweise auf die Anwendbarkeit von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen, die auf Erfahrungen in der Praxis beruhen, enthält die BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen [6]. Wünschenswert sind aber auch Kenntnisse über die Genauigkeit von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen, die auf exakten Laboruntersuchungen nach standardisierten Verfahren beruhen. Das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitssicherheit – BIA hat deshalb im Rahmen eines Forschungsprojektes eine Reihe von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen für verschiedene Gefahrstoffe untersucht (**Bild**). Im Vordergrund standen hierbei Messeinrichtungen, die im Baubereich an wechselnden Arbeitsplätzen eingesetzt werden können. Die Untersuchungen sollten zeigen, für welche Gefahrstoffe Prüfröhrchen-Messeinrichtungen mit ausreichender Genauigkeit verfügbar sind. Die Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an die Europäische Norm DIN EN 1231 [7], in der standardisierte Prüfverfahren für Prüfröhrchen-Messeinrichtungen festgelegt sind.

Dipl.-Ing. Karl-Ernst Buchwald, Dr. rer. nat. Harald Siekmann, Marion Fastnacht, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin.



- Verfügbarkeit von Prüfröhrchentypen verschiedener Hersteller mit gleichen oder ähnlichen Messbereichen. Die Prüfröhrchentypen wurden dabei so ausgewählt, dass ihr Messbereich möglichst den Konzentrationsbereich zwischen einem Zehntel und dem zweifachen bzw. fünffachen des Expositionsgrenzwertes (MAK-, TRK-Wert) für den jeweiligen Gefahrstoff umfasst.
- Für die zu untersuchenden Gefahrstoffe sollten erprobte Vergleichsmessverfahren (z. B. BIA-Standardverfahren [8], kalibrierte direktanzeigende Messgeräte usw.) zur Verfügung stehen.

Aufgrund dieser Kriterien wurden Prüfröhrchen für folgende Gefahrstoffe in die Untersuchung einbezogen: Aceton, Xylol, Toluol, Formaldehyd, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. In **Tabelle 1** sind die untersuchten Prüfröhrchentypen zusammengestellt. Dabei handelt es sich ausschließlich um Kurzzeitprüfröhrchen mit Längenanzeige.

Die in Tabelle 1 angegebenen Messbereiche ergeben sich aus der jeweiligen Anzahl der Pumpenhübe und der auf das Röhrchen aufgedruckten Skale zur Ablesung der Stoffkonzentration.

Es wurden Prüfröhrchen möglichst vieler Hersteller aus- gesucht. Wurden von einem Her- steller mehrere Prüfröhrchentypen für einen Stoff angeboten, dann wurde dasjenige Röhrchen aus- gewählt, bei dem der empfind- lichste Messbereich möglichst voll- ständig den in die Untersuchungen einbezogenen Konzentrations- bereich abdeckte.

2.2 Einzeluntersuchungen

Die Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an die Europäische Norm für Prüfröhrchen-Messein- richtungen DIN EN 1231 [7]. Dabei wurden folgende Einzelunter- suchungen durchgeführt:

- Bestimmung der Messunsicher- heit nach Abschnitt 6.1.1 der Norm bei Gefahrstoffkonzentrationen, die dem 0,1fachen, 0,5fa- chen, 1fachen und 2fachen bzw. 5fachen des jeweiligen Gefahr- stoff-Expositionsgrenzwertes (MAK-, TRK-Wert) entsprechen.
- Untersuchung der Verzerrung der Anzeige. Hierbei wurde qualitativ festgestellt, ob die Anzeigeverzerrung klein oder groß ist und ob sie evtl. einen Einfluss auf die Messunsicher- heit hat.
- Untersuchung der Lagerfähigkeit der Prüfröhrchen nach 6.1.5 der DIN EN 1231. Innerhalb der letzten drei Monate der vom Hersteller festgelegten maximalen Lagerzeit wurde die Messunsicherheit erneut bei Konzentrationen vom 0,1-, 0,5-, 1,0- und 2,0-(5,0-)fachen des Expositionsgrenzwertes be- stimmt.
- Bestimmung der Temperaturbeständigkeit nach 6.1.8 der DIN EN 1231. Nach Lagerung der Prüfröhrchen bei - 5 °C und anschließend bei + 60 °C wurde die Messunsicherheit bei einer Konzentration vom 0,5fachen des Expositionsgrenzwertes bestimmt.

Laborprüfung von Prüfröhrchenmesseinrichtungen.

Tabelle 1 | Untersuchte Prüfröhrchentypen.

Gefahrstoff	Prüfröhrchentypen				
	Hersteller, Typbezeichnung, Messbereich (MB) in ml/m ³ , Hubzahl n				
Aceton	Auer Aceton-100 MB: 100 – 10000 n = 6	Dräger Aceton 100/b MB: 100 – 12000 n = 10	Gastec No. 151 L MB: 50 – 4000 n = 2	Kitagawa No. 102 SD MB: 10 – 5000 n = 1/n = 2	
Xylol	Auer Tol-5 (p-Xylol) MB: 5 – 1200 n = 10	Dräger Xylol 10/a MB: 10 – 400 n = 5	Gastec No. 123 MB: 5 – 250 n = 1/n = 2	Kitagawa No. 143 SB MB: 5 – 200 n = 2	
Toluol	Auer Tol-5 MB: 5 – 1000 n = 5	Dräger Toluol 5/b MB: 5 – 300 n = 2/n = 10	Gastec No. 122 MB: 5 – 300 n = 1/n = 2	Kitagawa No. 124 SA MB: 10 – 500 n = 1	Kitagawa No. 124 SB MB: 2 – 100 n = 1
Formaldehyd	Auer Form.-0,1 MB: 0,1 – 10 n = 10/n = 20	Dräger Form 0,2/a MB: 0,2 – 2,5 n = 20	Gastec No 91 L MB: 0,1 – 5,0 n = 5		
Kohlendioxid MB in Vol.-%	Auer CO ₂ -0,1 % MB: 0,1 – 1,2 n = 5	Dräger CO ₂ 0,1%/a MB: 0,1 – 1,2 n = 5	ESA CO ₂ -B MB: 0,1 – 1,1 n = 5	Gastec No. 2 LL MB: 0,03 – 1,0 n = 0,5/n = 1	Kitagawa No. 126 SB MB: 0,05 – 1,0 n = 1
Kohlen- monoxid	Auer CO-5 MB: 5 – 100 n = 10	Dräger CO 10/c MB: 5 – 125 n = 2	ESA CO-B MB: 9 – 172 n = 10	Gastec No. 1 La MB: 8 – 500 n = 1/n = 3	Kitagawa No. 100 MB: 5 – 300 n = 3

2 Projektdurchführung

2.1 Auswahl der Prüfröhrchen

Für die Durchführung des Projektes wurden verschiedene Prüfröhrchen-Messeinrichtungen auf dem Markt gekauft. Die Auswahl der untersuchten Gefahrstoffe und Prüfröhrchentypen erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten:

- Häufigkeit und Relevanz der Stoffe bei Expositionsmessungen,
- Notwendigkeit der direkten Verwertbarkeit der Messergebnisse, z. B. für Messungen im Baubereich und auf Deponien und bei Freigabemessungen nach Raumbegasungen mit Formaldehyd.

- Bestimmung der Messunsicherheit bei Einwirkung von Rüttel- und Stoßbelastungen. Die Prüfröhrchen wurden dabei waagrecht und senkrecht jeweils 4000 Stößen entsprechend 6.1.7 der DIN EN 1231 ausgesetzt. Daran anschließend wurde die Messunsicherheit bei einer Gefahrstoffkonzentration vom 0,5fachen des Expositionsgrenzwertes bestimmt.
- Bestimmung der Messunsicherheit bei Klimaeinstellungen von 10 °C/20 % r. F. (relativer Feuchte) und von 30 °C/80 % r. F. nach Abschnitt 6.1.12 der DIN EN 1231 bei einer Gefahrstoffkonzentration vom 0,5fachen des Expositionsgrenzwertes.
- Untersuchung der Eignung zur Wiederverwendung entsprechend 6.1.3 DIN EN 1231 bei einer Konzentration vom 0,5fachen des Expositionsgrenzwertes. Diese Untersuchung wurde nur durchgeführt, wenn der Hersteller des Prüfröhrchens in der Bedienungsanleitung ausdrücklich auf eine erneute Verwendung im Falle einer Nullanzeige hinwies.
- Verhalten bei Überlastung. Hierzu wurden die Prüfröhrchen nach 6.1.11 der DIN EN 1231 mit einer Konzentration über der oberen Grenze des Messbereichs beaufschlagt.
- Untersuchung des Einflusses von Störkomponenten. Hierzu wurden den Prüfgasen Störkomponenten beigemischt und die Veränderung der Messergebnisse und der Messunsicherheiten registriert. Die Untersuchungen wurden sowohl mit Stoffen durchgeführt, die in den Bedienungsanleitungen als Störkomponenten genannt sind, als auch mit Stoffen, die aufgrund des jeweiligen Prüfröhrchen-Reaktionsprinzips ebenfalls Querempfindlichkeiten verursachen konnten.

2.3 Eingesetzte Prüfröhrchenpumpen

Die Prüfröhrchen wurden jeweils zusammen mit der vom Hersteller empfohlenen Prüfröhrchenpumpe eingesetzt. Es wurden folgende Prüfröhrchenpumpen-Modelle verwendet:

- für die Auer-Prüfröhrchen: Auer Gastester II H (Balgpumpe),
- für die Dräger-Prüfröhrchen: accuro 2000 (Balgpumpe),
- für die ESA-Prüfröhrchen: GS 003 (Balgpumpe),
- für die Gastec-Prüfröhrchen: Model 801 (Kolbenpumpe),
- für die Kitagawa-Prüfröhrchen: AP-1 (Kolbenpumpe).

Vor Beginn der Untersuchungen wurde in Anlehnung an DIN EN 1231 die Dichtigkeit aller Pumpen überprüft und ihr Hubvolumen gemessen. Von allen Pumpen wurde das Hubvolumen mit der in der Norm geforderten Toleranz von 100 ml \pm 5 ml pro Pumpenhub eingehalten. Während des Untersuchungsprogramms wurden Dichtheit und Hubvolumen stichprobenartig kontrolliert, um einen einwandfreien Betrieb der Pumpen zu gewährleisten.

2.4 Herstellung der Prüfgase

Für die Untersuchungen wurden genau definierte, homogene Prüfgase verwendet. Während der Beaufschlagung der Prüfröhrchen durften sich die Prüfgasatmosphären nicht verändern. Die Prüfgase bestanden aus einem Grundgas (z. B. nachgereinigter Kompressorluft mit konstantem Feuchtegehalt) und einer oder mehreren Beimengungen (z. B. CO₂, Aceton usw.). Sie wurden unter Berücksichtigung der Genauigkeitsanforderungen der DIN EN 1231 mit Hilfe statischer

Tabelle 2 Validierung der eingesetzten Prüfgasatmosphären.

Prüfgas-Konzentration Soll-Wert in ml/m ³	Referenzverfahren	Anzahl der Messungen	Prüfgas-Konzentration Ist-Wert in ml/m ³	Relative Standardabweichung in %
Aceton 250	FTIR *)	8	252	\pm 0,7
Xylol 50	FTIR *)	8	48,2	\pm 1,7
Toluol 25	FTIR *)	7	25,1	\pm 2,4
Formaldehyd 0,2	Anreicherung und HPLC-Analytik	7	0,233	\pm 11
Kohlendioxid 0,25 Vol.-%	Nichtdispersives Infrarot-Fotometer	7	0,249 Vol.-%	\pm 0,4
Kohlenmonoxid 15	FTIR *)	8	15,5	\pm 2,7

*) Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

und dynamischer Verfahren im BIA-Prüflabor hergestellt. Abhängig von der Zusammensetzung wurden die zu mischenden Volumina von Grundgas und Beimengungen berechnet, in die Prüfanlagen eingeregelt, die Einlaufzeiten beachtet und durch Soll/Ist-Wert-Vergleich mittels Referenzmessverfahren validiert.

In **Tabelle 2** ist die bei der Prüfgasherstellung erreichte Genauigkeit eingetragen. Die linke Spalte enthält die Stoffe und ihre Soll-Konzentration, die dem 0,5fachen des Grenzwertes entspricht. Die zweite Spalte enthält die verwendeten Referenz-Messverfahren, mit denen die Ist-Konzentration ermittelt wurde. In den letzten beiden Spalten sind die bei den Kalibriermessungen ermittelten arithmetischen Mittelwerte und die relativen Standardabweichungen angegeben. Die Forderung der DIN EN 1231, dass die Volumenkonzentration des Gefahrstoffes im Prüfgas auf \pm 5 % bekannt sein muss und maximal 10 % vom Konzentrations-sollwert abweichen darf, wurde während der Durchführung des Projekts eingehalten.

2.5 Durchführung der Versuche

Für jeden untersuchten Gefahrstoff wurden Messungen mit Röhrchentypen verschiedener Hersteller bei unterschiedlichen Prüfgas-Konzentrationen und bei unterschiedlichen Einflüssen und Prüfbedingungen durchgeführt. Dazu wurden in einer Versuchsreihe jeweils eine definierte Prüfgasatmosphäre hergestellt und die gewünschten Versuchsbedingungen eingestellt. Anschließend wurden die Prüfröhrchen verschiedener Hersteller parallel mit dem definierten Prüfgas beaufschlagt und Konzentrationsmessungen mit den Prüfröhrchen-Messeinrichtungen vorgenommen. Die Versuchsreihen wurden dann unter konstant gehaltenen Prüfbedingungen neun Mal wiederholt, so dass am Ende für jeden Typ Messungen mit jeweils zehn Einzel-Prüfröhrchen vorlagen. In weiteren Versuchsreihen wurde das Verhalten der Prüfröhrchen bei allen in Abschnitt 2.2 beschriebenen Einflüssen und Versuchsbedingungen untersucht.

Direkt im Anschluss an eine Messung erfolgte die Ablesung der Gefahrstoffkonzentration von der Skale des Röhrchens; bei mehreren Skalen musste die Zuordnung zur richtigen Hubzahl beachtet werden. Unabhängig vom ersten ermittelten Konzentrationswert wurde durch eine zweite Person eine

Tabelle 3 | Messunsicherheit (MU) der Aceton-Prüfröhrchen.

Prüfröhrchentyp	Aceton-100			Aceton 100/b			No. 151 L			No. 102 SD			
Messbereich in ml/m ³	100 – 10000			100 – 12000			50 – 4000			40 – 5000			
Am Anfang des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,1 x MAK	50						50	0	1	80	0	60	
0,5 x MAK	251	300	0	19	100	0	60	280	8	32	280	7	28
1,0 x MAK	497	500	0	1	410	35	75	500	0	1	510	6	16
5,0 x MAK	2470	1900	17	49	1600	20	61	2450	7	14	2500	0	2
Am Ende des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,1 x MAK	50						50	0	1	k. A. *)			
0,5 x MAK	253	300	0	19	123	58	107	268	8	24	k. A. *)		
1,0 x MAK	501	500	0	1	190	61	108	470	8	22	k. A. *)		
5,0 x MAK	2523	2425	10	23	1250	21	71	2375	10	25	k. A. *)		

*) keine Anzeige auf der Prüfröhrchenskala

erneute Ablesung am Prüfröhrchen vorgenommen. Bei voneinander abweichenden Messergebnissen galt der Durchschnittswert aus beiden Konzentrationswerten.

Grundsätzlich wurde immer die gesamte sichtbare Verfärbungslänge der Anzeigeschicht bei der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt. Die Anzeigeverzerrung, d. h. der ungleichmäßige Verlauf bzw. die diffuse Übergangszone der Verfärbung an der Grenzlinie (Farbfront) zur noch nicht gefärbten Anzeigeschicht, war zum Teil sehr ausgeprägt. Es zeigte sich, dass die Anzeigeverzerrung die Ablesegenauigkeit umso weniger beeinflusste, je farbintensiver und länger sich die Verfärbung über die Anzeigeschicht des Röhrchens verteilte. Wenn es die Ausdehnung der Verzerrung und der Farbkontrast an der Verfärbungsgrenze zuließ, wurde ein zwischen zwei Teilstrichen der Skale ermittelter Zwischenwert als Ergebnis genommen. Die Skala eines nicht beaufschlagten Röhrchens diente jeweils als Vergleich. Die Hinweise in den Gebrauchsanleitungen der Röhrchen zur Vorgehensweise bei einer verzerrten Anzeige wurden beachtet.

3 Bewertungskriterien

Zur Bewertung der Messergebnisse wurde die Messunsicherheit der Prüfröhrchen-Messungen nach DIN EN 1231 [7] ermittelt. Hierzu wurde für jede konstante Prüfbedingung aus den Ergebnissen von $n = 10$ Wiederholungsmessungen

- der arithmetische Mittelwert \bar{x} als Messergebnis,
- die absolute Standardabweichung s ,
- die relative Standardabweichung s_{rel} in %, mit $s_{rel} = s/\bar{x}$ und
- die Messunsicherheit MU in % berechnet.

Für die Messunsicherheit MU gilt:

$$MU = \frac{|\bar{x} - x_{ref}| + 2s}{x_{ref}} \times 100 \% \quad (1)$$

Dabei ist x_{ref} der Konzentrationswert des Referenzmessverfahrens.

Für die Untersuchungen der Überladung und der Querempfindlichkeit wurden jeweils $n = 3$ Wiederholungsmessungen durchgeführt.

Zur Bewertung, ob die Prüfröhrchen-Messeinrichtungen zur Durchführung von Grenzwert-Vergleichsmessungen geeignet sind, wurden die Kriterien der DIN EN 482 [4] herangezogen. Danach wird eine Messunsicherheit von maximal 30 % im Konzentrationsbereich zwischen dem 0,5fachen und dem 2fachen des Gefahrstoff-Grenzwertes gefordert. Im Konzentrationsbereich zwischen dem 0,1fachen und dem 0,5fachen des Grenzwertes darf die Messunsicherheit maximal 50 % betragen. Um festzustellen, ob Prüfröhrchen-Messeinrichtungen auch zur Überwachung von Kurzzeit-Grenzwerten eingesetzt werden können, wurde die Anforderung einer Messunsicherheit von 30 % bei denjenigen Prüfröhrchentypen, die diesen Konzentrationsbereich messen können, bis zum fünffachen des Grenzwertes ausgeweitet. Die Anforderungen an die Messunsicherheit wurden sowohl an Prüfröhrchen im Neuzustand als auch am Ende der von den Herstellern angegebenen Lagerzeit gestellt. Für die in Kapitel 2.2 beschriebenen Einwirkungen durch Rüttel- und Stoßbelastungen, durch Lagerung bei niedrigen und hohen Temperaturen, bei Klimaeinwirkungen und durch Mehrfachverwendung wurde entsprechend DIN EN 482 eine maximale Messunsicherheit von 30 % bei einer Konzentration vom 0,5fachen Grenzwert als Kriterium herangezogen.

Wurde von den Prüfröhrchen die Anforderung an die Messunsicherheit für Grenzwert-Vergleichsmessungen nicht erreicht, dann wurde zusätzlich untersucht, ob nach DIN EN 482 die Anforderung an die Messunsicherheit von maximal 50 % im Konzentrationsbereich vom 0,1fachen bis zum 5fachen des Grenzwertes für Übersichtsmessungen eingehalten wurde. Dies sollte einen Hinweis über die Einsatzmöglichkeit von Prüfröhrchen, die den strengen Anforderungen für Grenzwert-Vergleichsmessungen nicht genügen, liefern.

Der Einfluss der Anzeigeverzerrung wurde nach den Problemen, die sich bei der praktischen Durchführung von Messungen hierdurch ergaben, bewertet. Eine Überlastung der Prüfröhrchen mit einer hohen Stoffkonzentration musste für den Anwender erkennbar sein. Der Einfluss von Störkomponenten wurde beschrieben, aber nicht bewertet.

4 Messergebnisse für Aceton-Prüfröhrchen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Aceton-Prüfröhrchen sind in den Tabellen 3, 4 und 5 aufgelistet.

4.1 Messunsicherheit bei verschiedenen Konzentrationen

4.1.1 Messunsicherheit im Neuzustand

Die Messunsicherheit der Aceton-Prüfröhrchen (Tabelle 3) wurde in einem Konzentrationsbereich von 50 ml/m³ bis 2500 ml/m³ untersucht. Die Messbereiche der Prüfröhrchentypen No. 151 L und No. 102 SD sind diesem Konzentrationsbereich gut angepasst. Die weit größeren Messbereiche der Röhrchentypen Aceton 100 und Aceton 100/b sind dagegen nicht so gut an diesen Konzentrationsbereich angepasst und überdecken ihn bei 50 ml/m³ nicht mehr.

Die unterschiedliche Anpassung der Messbereiche zeigt sich auch im Ergebnis der Untersuchungen. Das Prüfröhrchen No. 151 L erfüllt die Genauigkeitsanforderungen für Grenzwert-Vergleichsmessungen im gesamten Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5,0 x MAK. Die Messunsicherheit des Röhrchens No. 102 SD liegt bei einer Konzentration von 0,1 x MAK über der Anforderung von 50 %, im Bereich zwischen 0,5 x MAK und 5,0 x MAK wird aber die Anforderung von 30 % eingehalten. Die Prüfröhrchen Aceton-100 und Aceton 100/b erfüllen die Anforderungen an die Messunsicherheit von 30 % im Konzentrationsbereich 0,5 bis 5,0 x MAK teilweise nicht oder gar nicht. Das Prüfröhrchen Aceton 100/b erfüllte auch eine Anforderung von maximal 50 % Messunsicherheit in diesem Konzentrationsbereich nicht.

Die Verzerrung der Anzeige war bei den Prüfröhrchen Aceton-100 und Aceton 100/b groß.

4.1.2 Messunsicherheit am Ende der Lagerzeit

Die Aceton-Prüfröhrchen des Typs No. 102 SD wurden trotz sachgemäßer Lagerung bei 20 °C innerhalb des angegebenen Verwendungszeitraums unbrauchbar. Ca. drei Monate vor Ablauf des Verfallsdatums gelang es nicht mehr, nach einer Prüfgas-Beaufschlagung der Röhrchen die für Aceton typische Verfärbung der Anzeigeschicht zu erzeugen. Die Ablesung einer Konzentration von der Skala war nicht möglich.

Das Prüfröhrchen des Typs No. 151 L erfüllte auch am Ende der Lagerzeit die Anforderungen. Das Prüfröhrchen Aceton-100 erfüllte am Ende der Lagerzeit die Anforderungen an die Messunsicherheit bei Konzentrationen zwischen dem 0,5fachen und dem 5,0fachen MAK-Wert. Das Prüfröhrchen Aceton 100/b erfüllte die Anforderungen nicht.

4.2 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, beeinflussen Klimavorbehandlungen, mechanische Vorbehandlungen (Rüttelung), Klimaeinflüsse bei der Messung und eine vorhergehende Verwendung die Prüfröhrchen-Typen Aceton-100 und Aceton 100/b weitaus stärker als die Röhrchentypen No. 151 L und No. 102 SD. Insbesondere bei 30 °C und 80 % r. F. in der Prüf-atmosphäre wird bei den Röhrchentypen Aceton 100 und Aceton 100/b der Höchstwert der Messunsicherheit von 30 % erheblich überschritten. Der Röhrchentyp No. 102 SD zeigt dagegen nur eine geringe Überschreitung. Der Typ No. 151 L hält bei allen genannten Einflüssen eine maximale Messunsicherheit von 30 % ein.

Tabelle 4 Messunsicherheit der Aceton-Prüfröhrchen in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen; Prüfkonzentration: 250 ml/m³ Aceton.

Einflussgröße nach DIN EN 1231	Aceton-100 MU in %	Aceton 100/b MU in %	No. 151 L MU in %	No. 102 SD MU in %
ohne Einflussgröße	19	60	32	28
Temperaturbeständigkeit	121	60	24	42
Waagerechte Rüttelung	101	105	24	31
Senkrechte Rüttelung	71	60	10	35
Klimaeinfluss 10 °C/20 % r. F.	111	93	12	44
Klimaeinfluss 30 °C/80 % r. F.	386	120	20	40
Wiederverwendbarkeit	82	104	29	38

Tabelle 5 Mit Aceton-Prüfröhrchen gemessene Konzentration in Anwesenheit von Störkomponenten; Prüfkonzentration: 250 ml/m³ Aceton.

Störkomponente	Aceton 100 \bar{x} in ml/m ³	Aceton 100/b \bar{x} in ml/m ³	No. 151 L \bar{x} in ml/m ³	No. 102 SD \bar{x} in ml/m ³
ohne Störkomponente	300	100	280	280
100 ml/m ³ Dichlormethan	430	160	280	270
1000 ml/m ³ Ethanol	430	370	430	770
100 ml/m ³ Ethanol	300	100	290	370
400 ml/m ³ Isopropanol	300	160	300	600
40 ml/m ³ Isopropanol				310
200 ml/m ³ Methylacetat	300	160	290	270
100 ml/m ³ Methoxy-2-propanol	370	160	280	350
10 ml/m ³ Methoxy-2-propanol				240
50 ml/m ³ Toluol	300	160	280	800
5 ml/m ³ Toluol				370

Eine Überladung war bei allen untersuchten Prüfröhrchentypen erkennbar.

4.3 Einfluss von Störkomponenten

Die Querempfindlichkeitsuntersuchungen ergaben, dass typische Störkomponenten wie Alkohole und solche Lösungsmittel, die mit Aceton zusammen an Arbeitsplätzen häufig vorkommen, Konzentrationsmessungen mit den Röhrchen Aceton-100, Aceton 100/b und No. 151L nur in geringem Ausmaß beeinflussen (Tabelle 5).

Die dem Röhrchentyp Nr. 102 SD zugrunde liegende, farbbegleitende Redox-Reaktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) zur Identifikation von Aceton ist nicht sehr spezifisch. Eine Reihe von Störkomponenten (Alkohole, Aromaten) werden mit gleicher oder ähnlicher Verfärbung und Empfindlichkeit angezeigt.

Tabelle 6 | Mess-
unsicherheit der
Xylol-Prüfröhrchen.

Prüfröhrchentyp	Tol-5 (p-Xylol)			Xylol 10/a			No. 123			No. 143 SB			
Messbereich in ml/m ³	5 – 1200			10 – 400			5 – 250			5 – 200			
Am Anfang des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,1 x MAK	11	2,5	0	76	10	0	6	7,5	0	29	10	0	6
0,5 x MAK	48	40	0	16	53	15	43	50	0	5	54	10	35
1,0 x MAK	96	79	23	55	105	25	63	100	0	4	100	0	4
2,0 x MAK	196	160	10	37	265	9	60	210	10	28	200	0	2
Am Ende des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,1 x MAK	10	3	29	88	19	17	156	12	21	65	11	11	37
0,5 x MAK	48	43	11	30	68	19	96	51	7	23	53	9	31
1,0 x MAK	100	85	15	40	148	17	99	105	15	37	100	5	12
2,0 x MAK	199	135	10	45	315	11	92	212	6	20	175	7	24

Tabelle 7 | Messunsicherheit der Xylol-Prüfröhrchen in Abhängigkeit verschiedener
Einflussgrößen; Prüfkonzentration: 50 ml/m³ Xylol.

Einflussgröße nach DIN EN 1231	Tol-5 (p-Xylol) MU in %	Xylol 10/a MU in %	No. 123 MU in %	No. 143 SB MU in %
ohne Einflussgröße	16	43	5	35
Temperatur- beständigkeit	17	57	3	3
Waagerechte Rüttelung	18	83	3	29
Senkrechte Rüttelung	18	41	3	35
Klimaeinfluss 10 °C/20 % r. F.	51	69	3	37
Klimaeinfluss 30 °C/80 % r. F.	20	42	1	19
Wiederverwend- barkeit	55	2	75	33

Tabelle 8 | Mit Xylol-Prüfröhrchen gemessene Konzentration in
Anwesenheit von Störkomponenten; Prüfkonzentration: 50 ml/m³ Xylol.

Störkomponente	Tol-5 (p-Xylol) \bar{x} in ml/m ³	Xylol 10/a \bar{x} in ml/m ³	No. 123 \bar{x} in ml/m ³	No. 143 SB \bar{x} in ml/m ³
ohne Störkomponente	40	53	50	54
100 ml/m ³ Ethylbenzol	220	283	> 250	> 200
10 ml/m ³ Ethylbenzol	57	67	75	90
400 ml/m ³ Isopropanol	40	67	50	55
200 ml/m ³ Methylacetat	40	43	50	60
200 ml/m ³ Testbenzin 50 ml/m ³ Testbenzin	> 1200 117	67	50	75
50 ml/m ³ Toluol 5 ml/m ³ Toluol	150 40	180 67	200 75	> 200 80
25 ml/m ³ Trimethylbenzol	40	67	75	60

4.4 Diskussion der Messergebnisse

Die Untersuchungen zeigten, dass nur der Röhrchentyp No. 151 L die Anforderungen zur Verwendung für Grenzwert-Vergleichsmessungen nach DIN EN 482 voll erfüllt. Die Vorgabe des Herstellers zur gekühlten Lagerung dieser Typs bei $T \leq 10$ °C schränkt jedoch Handhabung und Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis ein. Die anderen Prüfröhrchentypen zeigten mehr oder weniger starke Abweichungen von den Anforderungen. Sie erscheinen für Grenzwert-Vergleichsmessungen und für Übersichtsmessungen nicht geeignet.

5 Messergebnisse für Xylol-Prüfröhrchen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Xylol-Prüfröhrchen sind in den **Tabellen 6, 7 und 8** aufgelistet.

5.1 Messunsicherheit bei verschiedenen Konzentrationen

5.1.1 Messunsicherheit im Neuzustand

Die Messunsicherheit der Xylol-Prüfröhrchen (Tabelle 6) wurde im Konzentrationsbereich von 10 ml/m³ bis 200 ml/m³ untersucht (Xylol-Grenzwert: 100 ml/m³). Dieser Konzentrationsbereich ist nahezu identisch mit dem Messbereich der Röhrchentypen No. 123 und No. 143 SB. Beim Typ Xylol 10/a liegt der Konzentrationsbereich in der unteren Hälfte des Messbereichs, beim Röhrchentyp Tol-5 (p-Xylol) umfasst dieser Bereich sogar nur das untere Sechstel des Messbereichs.

Die unterschiedliche Anpassung der Messbereiche an den untersuchten Konzentrationsbereich zeigt sich auch in den Messergebnissen. Die Messabweichungen bei den Röhrchentypen No. 123 und No. 143 SB sind gering. Sie liegen in den meisten Fällen unter 30 % und beim Prüfröhrchen No. 143 SB nur für eine Konzentration knapp darüber. Die Prüfröhrchentypen Tol-5 (p-Xylol) und Xylol 10/a erfüllen dagegen im Konzentrationsbereich 0,1 bis 2,0 x MAK die Anforderungen an die Messunsicherheit von 30 % nur teilweise oder gar nicht. Die Anzeigeverzerrung war bei dem Röhrchen Tol-5 (p-Xylol) sehr ausgeprägt.

Tabelle 9 | Messunsicherheit der Toluol-Prüfröhrchen.

Prüfröhrchentyp	Tol-5			Toluol-5/b			No. 122			No. 124 SA			No. 124 SB			
Messbereich in ml/m ³	5 – 1000			5 – 300			5 – 300			10 – 500			2 – 100			
Am Anfang des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,1 x MAK	5	4,5	23	52	5	0	3	12	35	322				5	0	3
0,5 x MAK	24	25	28	62	28	9	36	34	9	64	29	9	37	25	7	14
1,0 x MAK	50	48	15	33	52	7	16	51	8	18	50	0	1	53	5	15
5,0 x MAK	245	260	12	32	250	7	16	270	5	19	260	7	18			
Am Ende des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,1 x MAK	5	4	33	78	5	0	6	10	0	110				5	0	7
0,5 x MAK	25	21	28	62	25	11	24	28	9	34	40	0	62	25	0	1
1,0 x MAK	50	50	0	1	51	6	13	54	12	35	75	0	51	50	0	1
5,0 x MAK	249	298	19	64	250	4	9	268	5	17	280	4	21			

5.1.2 Messunsicherheit am Ende der Lagerzeit

Die Untersuchungen gegen Ende des Verwendungszeitraums zeigten beim Röhrchentyp No. 123 ein Ansteigen der Messunsicherheit, so dass in einigen Fällen die 30 %- bzw. 50 %- Grenze überschritten wurde. Im Vergleich zum Neuzustand erhöhte sich bei den Röhrchen Tol-5 (p-Xylol) und Xylol 10/a ebenfalls die Messunsicherheit, verursacht in erster Linie durch eine größere systematische Messabweichung zum Messbereichsende hin. Nur das Prüfröhrchen No. 143 SB erfüllte am Ende der Lagerzeit bei allen Prüfkonzentrationen die Anforderung an die Messunsicherheit.

5.2 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Klima und mechanische Vorbehandlungen beeinflussen die Messunsicherheit von drei der untersuchten Prüfröhrchen nur in geringem Umfang. Wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist, veränderten sich die Messunsicherheiten bei den Röhrchentypen Tol-5 (p-Xylol), No. 123 und No. 143 SB bezogen auf die Vergleichswerte der Messunsicherheit ohne Einflüsse nur wenig. Eine deutliche Erhöhung der Messunsicherheit lässt sich nur bei der Beaufschlagung des Xylol-Röhrchen Tol-5 (p-Xylol) im Klimazustand mit 10 °C und 20 % rel. Feuchte feststellen. Die Anforderung von 30 % an die Messunsicherheit wird vom Prüfröhrchen No. 123 immer, vom Prüfröhrchen Tol-5 (p-Xylol) mit der genannten Ausnahme und vom Prüfröhrchen No. 143 SB mit geringen Überschreitungen bei zwei Prüfbedingungen eingehalten. Das Prüfröhrchen Xylol 10/a erfüllt bei keiner der Prüfbedingungen die Anforderungen.

Bei der Prüfung der Wiederverwendbarkeit erfüllten die Typen Xylol 10/a und No. 143 SB die Anforderungen, die Prüfröhrchen Tol-5 (p-Xylol) und No. 123 jedoch nicht.

Eine Überladung mit einer hohen Xylol-Konzentration war bei allen Prüfröhrchentypen als bleibende Verfärbung deutlich zu erkennen.

5.3 Einfluss von Störkomponenten

Die Untersuchung der Querempfindlichkeiten der Xylol-Röhrchen ergab, dass bei allen berücksichtigten Prüfröhrchentypen Xylol-ähnliche chemische Stoffe (Aromaten), wie Toluol und Ethylbenzol, mit vergleichbarer Farbgebung und Empfindlichkeit angezeigt werden (Tabelle 8). Die Messergeb-

nisse waren etwa um einen der Konzentration der Störkomponente zuzuordnenden Betrag erhöht. Beim Röhrchentyp Tol-5 (p-Xylol) stört in größerem Ausmaß auch Testbenzin.

5.4 Diskussion der Messergebnisse

Alle untersuchten Xylol-Prüfröhrchentypen zeigten mehr oder weniger starke Abweichungen von den Anforderungen an die Messunsicherheit. Das Prüfröhrchen No. 123 erfüllt die Anforderungen nach DIN EN 482 für Grenzwert-Vergleichsmessungen, wenn es nicht wiederverwendet und nicht am Ende des Verwendungszeitraums eingesetzt wird. Das Prüfröhrchen No. 143 SB erfüllt die Anforderungen für Übersichtsmessungen. Die Prüfröhrchen Tol-5 (p-Xylol) und Xylol 10/a erscheinen weder für Grenzwert-Vergleichsmessungen noch für Übersichtsmessungen geeignet.

6 Messergebnisse für Toluol-Prüfröhrchen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Toluol-Prüfröhrchen sind in den Tabellen 9, 10 und 11 aufgelistet.

Tabelle 10 | Messunsicherheit der Toluol-Prüfröhrchen in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen; Prüfkonzentration: 25 ml/m³ Toluol.

Einflussgröße nach DIN EN 1231	Tol-5 MU in %	Toluol-5/b MU in %	No. 122 MU in %	No. 124 SA MU in %	No. 124 SB MU in %
ohne Einflussgröße	62	36	64	37	14
Temperaturbeständigkeit	84	27	22	22	1
waagerechte Rüttelung	10	21	34	29	1
senkrechte Rüttelung	57	27	26	28	2
Klimaeinfluss 10 °C/20 % r. F.	7	30	27	25	19
Klimaeinfluss 30 °C/80 % r. F.	10	29	31	1	31

Tabelle 11 Mit Toluol-Prüfröhrchen gemessene Konzentration in Anwesenheit von Störkomponenten; Prüfkonzentration: 25 ml/m³ Toluol.

Störkomponente	Tol-5	Toluol-5/b	No. 122	No. 124 SA	No. 124 SB
	\bar{x} in ml/m ³	\bar{x} in ml/m ³	\bar{x} in ml/m ³	\bar{x} in ml/m ³	\bar{x} in ml/m ³
ohne Störkomponente	25	28	34	29	25
100 ml/m ³ Butanol	20	27	27	30	25
400 ml/m ³ Ethylacetat	28	27	27	28	27
400 ml/m ³ Isopropanol	28	25	27	27	27
200 ml/m ³ Testbenzin	28	28	43	30	30
50 ml/m ³ Testbenzin	28	28	27	30	27
100 ml/m ³ Xylol	58	83	100	75	63
10 ml/m ³ Xylol	28	38	43	33	30

6.1 Messunsicherheit bei verschiedenen Konzentrationen

6.1.1 Messunsicherheit im Neuzustand

Der für die Untersuchung der Messunsicherheit festgelegte Konzentrationsbereich von 5 ml/m³ bis 250 ml/m³ überdeckt beim Röhrchentyp No. 124 SA die untere Hälfte und beim Röhrchen Tol-5 sogar nur das untere Viertel des Messbereichs (Tabelle 9). Im Gegensatz dazu sind die Messbereiche der Röhrchentypen Toluol-5/b und No. 122 an den o.g. Konzentrationsbereich gut angepasst. Das Röhrchen No. 124 SB deckt mit dem Messbereich 2 ml/m³ bis 100 ml/m³ nur ungefähr die Hälfte des o. g. Konzentrationsbereichs ab.

Die Messunsicherheit unterschritt beim Röhrchen No. 124 SB in allen Fällen 30 %. Sie lag bei den Röhrchen Tol-5, Tol-5/b, No. 122 und No. 124 SA bei 0,5 MAK über 30 %, bei höheren Konzentrationen darunter oder knapp darüber. Bei einer Konzentration von 0,1 MAK lag die Messunsicherheit beim Prüfröhrchen Toluol-5/b unter 30 %, beim Röhrchen Tol-5 knapp über 50 % und beim Röhrchen No. 122 weit über 50 %. Beim Röhrchen Tol-5 waren die Schwankungen der Einzelmessergebnisse hoch und die Anzeigeverzerrung dieses Röhrchentyps war außerdem sehr groß.

6.1.2 Messunsicherheit am Ende der Lagerzeit

Nur die Messunsicherheit bei den Prüfröhrchentypen Toluol-5/b und No. 124 SB lag im untersuchten Konzentrationsbereich am Ende der Lagerzeit unter 30 %. Bei den anderen Röhrchen überstieg die Messunsicherheit z. T. auch 50 %.

6.2 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Die in Abhängigkeit von verschiedenen Einflussgrößen in Tabelle 10 aufgelisteten Ergebnisse zeigen, dass bei den Röhrchentypen Toluol-5/b, No. 122, No. 124 SA und No. 124 SB die Anforderung an die Messunsicherheit von 30 % fast immer unterschritten wird. Nur in einigen wenigen Fällen liegt das Ergebnis der Messunsicherheit knapp darüber. Beim Röhrchen Tol-5, das bereits ohne äußere Einflüsse eine hohe Messunsicherheit aufwies, lag die Messunsicherheit mit zusätzlichen äußeren Einflüssen z. T. über 50 %.

Die Überladung der Röhrchenkapazität war bei allen untersuchten Toluol-Prüfröhrchentypen durch einen unveränderlichen Farbumschlag erkennbar.

6.3 Einfluss von Störkomponenten

Bei allen untersuchten Toluol-Röhrchentypen stört Xylol in nennenswertem Umfang (Tabelle 11). Xylol ist wie Toluol ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit ähnlichem Molekülaufbau und wird mit vergleichbarer Empfindlichkeit wie Toluol angezeigt. Beim Prüfröhrchentyp No. 122 stört außerdem Testbenzin die Messung von Toluol.

6.4 Diskussion der Messergebnisse

Von den fünf Toluol-Prüfröhrchentypen, die in die Untersuchungen einbezogen wurden, erfüllt nur das Röhrchen No. 124 SB die Anforderungen an ein Messverfahren für Grenzwert-Vergleichsmessungen. Das Röhrchen Toluol-5/b ist für Übersichtsmessungen geeignet.

7 Messergebnisse für Formaldehyd-Prüfröhrchen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Formaldehyd-Prüfröhrchen sind in den **Tabellen 12, 13 und 14** aufgelistet.

7.1 Messunsicherheit bei verschiedenen Konzentrationen

7.1.1 Messunsicherheit im Neuzustand

Eine Konzentration von 0,05 ml/m³, entsprechend 0,1 MAK, lag unterhalb der Messbereiche der untersuchten Formaldehyd-Prüfröhrchen. Ihre Messunsicherheit wurde deshalb im Konzentrationsbereich von 0,25 ml/m³ bis 1 ml/m³ (0,5 bis 2,0 x MAK) untersucht. Die Übereinstimmung des Messbereichs mit diesem Konzentrationsbereich ist bei allen untersuchten Röhrchentypen gering. Beim Röhrchen Form. 0,2/a ergibt sich ein Überdeckungsgrad von ca. 40 %, beim Röhrchen No. 91 L von ca. 20 % und beim Röhrchen Form.-0,1 von sogar nur ca. 10 %. Der untersuchte Konzentrationsbereich beginnt bei allen Typen beim unteren Teilstrich der jeweiligen Skale, also im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 12 Messunsicherheit der Formaldehyd-Prüfröhrchen.

Prüfröhrchentyp	Form.-0,1			Form. 0,2/a			No. 91 L			
	Messbereich in ml/m ³									
0,1 – 10										
0,2 – 2,5										
0,1 – 5,0										
Am Anfang des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,5 x MAK	0,22	0,31	27	114	0,20	0	9	0,11	29	77
1,0 x MAK	0,45	0,56	26	91	0,46	16	33	0,43	18	40
2,0 x MAK	1,15	1,5	16	72	0,8	13	50	1	0	9
Am Ende des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,5 x MAK	0,24	k. A. *)		0,20	0	18	0,15	35	82	
1,0 x MAK	0,46	k. A. *)		0,43	19	42	0,4	18	44	
2,0 x MAK	0,99	k. A. *)		0,60	22	66	0,75	22	59	

*) keine Anzeige auf der Prüfröhrchenskala

Tabelle 13 Messunsicherheit der Formaldehyd-Prüfröhrchen in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen; Prüfkonzentration: 0,22 ml/m³ Formaldehyd.

Einflussgröße nach DIN EN 1231	Form.-0,1 MU in %	Form. 0,2/a MU in %	No. 91 L MU in %
ohne Einflussgröße	114	9	77
Temperaturbeständigkeit	167	52	52
waagerechte Rüttelung	43	23	85
senkrechte Rüttelung	63	23	89
Klimaeinfluss 10 °C/20 % r. F.	152	48	78
Klimaeinfluss 30 °C/80 % r. F.	43	88	100

Wie Tabelle 12 zeigt, sind bei allen drei Röhrchentypen die ermittelten Messunsicherheiten sehr schwankend und liegen zum Teil erheblich über 30 %, beim Röhrchen Form.-0,1 sogar über 50 %. Das Prüfröhrchen Form. 0,2/a erfüllt die Anforderungen für Übersichtsmessungen im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,5 bis 1,0 x MAK. Die Röhrchen No. 91 L und Form.-0,1 erfüllen weder die Anforderungen an die Messunsicherheit für Übersichtsmessungen noch für Grenzwert-Vergleichsmessungen. Neben der ungünstigen Anpassung der Messbereiche liegt die Ursache der großen Messunsicherheiten in der groben Skaleneinteilung im Bereich der Grenzwertkonzentration und in der großen Anzeigeverzerrung, die wegen der geringen Farbintensität und der geringen Länge der gefärbten Röhrchenschicht die Ablesung des Messergebnisses erschwert.

7.1.2 Messunsicherheit am Ende der Lagerzeit

Obwohl die Röhrchen des Typs Form.-0,1 nach Herstellerangaben bei 20 °C und ohne Lichteinwirkung gelagert wurden, konnte ca. drei Monate vor Ende des Verwendungszeitraums die charakteristische Verfärbung der Reaktionsschicht nach der Beaufschlagung mit Formaldehyd nicht mehr erzeugt werden. Eine Messung war nicht mehr möglich. Die Messunsicherheiten der Prüfröhrchen Form. 0,2/a und No. 91 L schwankten stark und lagen meist über 30 %, teilweise sogar über 50 %.

7.2 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Bei den Untersuchungen der Abhängigkeit der Formaldehyd-Prüfröhrchen von verschiedenen Einflussgrößen ließen sich folgende Trends feststellen: Nach Konditionierung der Röhrchen bei Temperaturen von -5 °C und 60 °C und bei den Klimaprüfungen ergaben sich bei den Röhrchentypen Form.-0,1 und Form. 0,2/a größere Abweichungen der Messunsicherheit im Vergleich zu den Messergebnissen ohne Einflussgröße (Tabelle 13). Beim Röhrchentyp No. 91 L erhöht sich die Messunsicherheit bei Einstellung der Prüfgasatmosphäre auf 30 °C/80 % r. F. deutlich. Alle Röhrchen wiesen bei einigen Einflussgrößen Messunsicherheiten von weit über 50 % auf.

Eine Überladung war bei allen Röhrchentypen eindeutig erkennbar.

Tabelle 14 Mit Formaldehyd-Prüfröhrchen gemessene Konzentration in Anwesenheit von Störkomponenten; Prüfkonzentration: 0,22 ml/m³ Formaldehyd.

Störkomponente	Form.-0,1 \bar{x} in ml/m ³	Form. 0,2/a \bar{x} in ml/m ³	No. 91 L \bar{x} in ml/m ³
ohne Störkomponente	0,31	0,20	0,11
50 ml/m ³ Acetaldehyd	> 10	1,5	> 5,0
5 ml/m ³ Acetaldehyd	> 10	0,75	> 5,0
500 ml/m ³ Aceton	> 10	0,30	> 5,0
50 ml/m ³ Aceton	1,0	-	> 5,0
400 ml/m ³ Isopropanol	< 0,1 *)	0,20	0,10
200 ml/m ³ Methanol	0,30	0,25	0,10
20 ml/m ³ Styrol	0,33	> 2,5	0,10
200 ml/m ³ Testbenzin	0,33	0,20	0,10
50 ml/m ³ Testbenzin	0,33	0,20	0,10

*) keine Prüfröhrchenanzeige

7.3 Einfluss von Störkomponenten

Die Querempfindlichkeitsuntersuchungen (Tabelle 14) zeigten, dass an Arbeitsplätzen typische Begleitstoffe von Formaldehyd wie Lösungsmittel und andere Aldehyde von den Röhrchen Form.-0,1 und No. 91 L zum Teil sehr stark angezeigt werden und die Formaldehyd-Messung stören. Das Röhrchen Form.-0,1 unterdrückt zudem in Gegenwart von 400 ml/m³ Isopropanol die Anzeige von 0,5 x MAK Formaldehyd. Das Röhrchen Form. 0,2/a reagiert insbesondere auf Styrol als Begleitkomponente sehr empfindlich.

7.4 Diskussion der Messergebnisse

Alle untersuchten Formaldehyd-Prüfröhrchen zeigten z. T. sehr große Messunsicherheiten und erfüllten damit weder die Anforderungen nach DIN EN 482 an Verfahren für Grenzwert-Vergleichsmessungen noch die Anforderungen für Übersichtsmessungen.

8 Messergebnisse für Kohlendioxid-Prüfröhrchen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Kohlendioxid-Prüfröhrchen sind in den **Tabellen 15, 16** und **17** aufgelistet.

8.1 Messunsicherheit bei verschiedenen Konzentrationen

8.1.1 Messunsicherheit im Neuzustand

Die Messunsicherheit der Kohlendioxid-Prüfröhrchen wurde im Konzentrationsbereich von 0,05 Vol.-% bis 1,0 Vol.-% untersucht (Tabelle 15). Die Messbereiche der Röhrchentypen No. 2 LL und No. 126 SB umfassen diesen Konzentrationsbereich, bei den Prüfröhrchentypen CO₂-0,1 %, CO₂-0,1 %/a und CO₂-B liegt die untere Messbereichsgrenze über 0,05 Vol.-%. Die Messunsicherheit liegt beim Prüfröhrchen CO₂-B bei einer Konzentration von 0,25 Vol.-% knapp über 30 %, bei den anderen Konzentrationen unter 30 %. Bei allen anderen Röhrchen liegt die Messunsicherheit bei allen untersuchten Konzentrationen unter 30 %. Die Anzeigeverzerrungen waren bei allen Röhrchen gering.

Tabelle 15 Messunsicherheit der Kohlendioxid-Prüfröhrchen.

Prüfröhrchentyp	CO ₂ -0,1 %			CO ₂ -0,1 %/a			CO ₂ -B			No. 2 LL			No. 126 SB				
	Messbereich in Vol.-%						0,1 – 1,2						0,03 – 1,0				
Am Anfang des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU		
Prüfkonzentration in Vol.-%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%		
0,1 x MAK	0,05									0,05	0	1	0,05	0	1		
0,5 x MAK	0,25	0,26	6	15	0,24	9	20	0,30	8	37	0,26	7	20	0,25	7	15	
1,0 x MAK	0,49	0,57	5	26	0,45	5	17	0,53	8	23	0,51	4	12	0,50	0	1	
2,0 x MAK	0,99	1,01	3	7	0,93	5	17	1,10	2	15	1,05	2	9	1,00	0	1	
Am Ende des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU		
Prüfkonzentration in Vol.-%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%	Vol.-%	%	%		
0,1 x MAK	0,05									0,05	0	2	0,05	0	2		
0,5 x MAK	0,25	0,28	9	38	0,21	10	31	0,27	5	18	0,26	4	11	0,25	0	1	
1,0 x MAK	0,50	0,59	4	28	0,45	5	18	0,56	6	26	0,50	0	1	0,51	4	10	
2,0 x MAK	1,00	1,06	4	14	0,94	2	10	1,09	0	9	0,95	3	9	0,98	3	8	

Tabelle 16 Messunsicherheit der Kohlendioxid-Prüfröhrchen in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen; Prüfkonzentration: 0,25 Vol.-% Kohlendioxid.

Einflussgröße nach DIN EN 1231	CO ₂ -0,1	CO ₂ -0,1 %/a	CO ₂ -B	No. 2 LL	No. 126 SB
	MU in %	MU in %	MU in %	MU in %	MU in %
ohne Einflussgröße	15	20	37	20	15
Temperaturbeständigkeit	29	19	28	21	18
waagerechte Rüttelung	31	33	27	1	15
senkrechte Rüttelung	29	31	39	20	20
Klimaeinfluss 10 °C/20 % r. F.	29	31	25	21	8
Klimaeinfluss 30 °C/80 % r. F.	61	18	52	21	12

Tabelle 17 Mit Kohlendioxid-Prüfröhrchen gemessene Konzentration in Anwesenheit von Störkomponenten; Prüfkonzentration: 0,25 Vol.-% Kohlendioxid.

Störkomponente	CO ₂ -0,1 % \bar{x} in Vol.-%	CO ₂ -0,1 %/a \bar{x} in Vol.-%	CO ₂ -B \bar{x} in Vol.-%	No. 2 LL \bar{x} in Vol.-%	No. 126 SB \bar{x} in Vol.-%
ohne Störkomponente	0,26	0,24	0,30	0,26	0,25
50 ml/m ³ Ammoniak	0,25	0,23	0,28	0,25	0,25
100 ml/m ³ Ethylen	0,27	0,22	0,28	0,25	0,25
50 ml/m ³ n-Hexan	0,27	0,22	0,26	0,25	0,25
25 ml/m ³ Nitrose Gase	0,30	0,25	0,30	0,27	0,25
2 ml/m ³ Schwefeldioxid	0,27	0,23	0,28	0,27	0,25
10 ml/m ³ Schwefelwasserstoff	0,25	0,23	0,28	0,25	0,25

8.1.2 Messunsicherheit am Ende der Lagerzeit

Am Ende des Verwendungszeitraums lagen die Messunsicherheiten bei fast allen Kohlendioxid-Prüfröhrchentypen unter 30 %. Nur die Messunsicherheiten der Röhrchen CO₂-0,1 % und CO₂-0,1 %/a überschritten bei der Konzentration von 0,5 x MAK geringfügig den Wert von 30 %.

8.2 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Bei den Prüfröhrchen No. 2 LL und No. 126 SB zeigten sich keine wesentlichen Einflüsse durch Umgebungsfaktoren (Tabelle 16). Beim Röhrchen CO₂-0,1%/a überschritt die Messunsicherheit bei drei Einflüssen nur ganz knapp 30 %, so dass unter Berücksichtigung der erreichbaren Genauigkeit die 30%-Anforderung als noch eingehalten angesehen werden kann. Bei den Röhrchen CO₂-0,1 % und CO₂-B lag die Messunsicherheit bei einem Klimaeinfluss von 30 °C/80 % r. F. nicht nur über 30 % sondern sogar über 50 %.

Eine Überladung war bei allen untersuchten Prüfröhrchentypen erkennbar.

8.3 Einfluss von Störkomponenten

Die Untersuchungen zeigten, dass organische und anorganische Stoffe, die häufig zusammen mit Kohlendioxid an Arbeitsplätzen gemessen werden und aufgrund ihres Reaktionsmechanismus eine Querempfindlichkeit erwarten lassen, die Funktionsfähigkeit und Genauigkeit der Kohlendioxid-Prüfröhrchen nur in sehr geringem Ausmaß oder gar nicht beeinträchtigen (Tabelle 17).

8.4 Diskussion der Messergebnisse

Die Kohlendioxid-Röhrchentypen No. 2 LL und No. 126 SB erfüllen die Anforderungen für Grenzwert-Vergleichsmessungen nach DIN EN 482 voll. Das Prüfröhrchen CO₂-0,1%/a erfüllt diese Anforderungen knapp, lässt aber keine Messungen bei einer Konzentration von 0,1 MAK zu. Das Röhrchen CO₂-B erfüllt die Anforderung an Verfahren für Übersichtsmessungen fast, während diese vom Röhrchentyp CO₂-0,1 % nicht erfüllt werden.

Tabelle 18 Messunsicherheit der Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen.

Prüfröhrchentyp	CO-5			CO-10/c			CO-B			No. 1 La			No. 100			
	Messbereich in ml/m ³															
Am Anfang des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,3 x MAK	9,3	12	21	75	10	0	8	11	21	60	16	13	111	9	13	34
0,5 x MAK	15	20	8	47	15	0	3	17	12	34	20	5	41	18	0	17
1,0 x MAK	31	30	0	4	27	13	35	32	12	29	37	13	47	38	0	21
2,0 x MAK	60	60	0	1	53	10	30	68	0	13	59	15	32	63	0	4
Am Ende des Verwendungszeitraums	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	\bar{x}	s_{rel}	MU	
Prüfkonzentration in ml/m ³	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	ml/m ³	%	%	
0,3 x MAK	10	15	11	70	10	0	4	12	14	50	12	8	35	14	27	106
0,5 x MAK	15	20	0	32	15	0	1	17	0	13	25	0	65	25	0	65
1,0 x MAK	29	32	8	26	25	0	15	39	9	59	43	14	86	38	0	28
2,0 x MAK	60	68	4	22	50	0	17	75	14	63	63	0	4	63	0	4

9 Messergebnisse für Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen sind in den Tabellen 18, 19 und 20 aufgelistet.

9.1 Messunsicherheit bei verschiedenen Konzentrationen

9.1.1 Messunsicherheit im Neuzustand

Die Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen wurden in einem Konzentrationsbereich von 0,3 MAK bis 2,0 MAK, entsprechend 10 ml/m³ bis 60 ml/m³, untersucht (Tabelle 18). Als niedrigste Konzentration wurde 0,3 MAK gewählt, da keine Prüfröhrchen mit einer unteren Messbereichsgrenze von 0,1 MAK (3 ml/m³) verfügbar waren. Die Messbereiche der untersuchten Prüfröhrchentypen deckten den Konzentrationsbereich sehr unterschiedlich ab. Die Messbereiche der Typen CO-5 und CO-10/c stimmen mit dem untersuchten Konzentrationsbereich gut überein. Beim Röhrchentyp CO-B überdeckt dieser Konzentrationsbereich nur ungefähr 40 % des Messbereichs, beim Röhrchentyp No. 100 nur 20 % und beim Röhrchentyp No. 1 La lediglich 10 %.

Die Messunsicherheit bei den Prüfröhrchen CO-10/c und No. 100 lag meist unter 30 %, bei je einer Konzentration überstieg sie 30 % knapp. Bei den Prüfröhrchen CO-5, CO-B und No. 1 La lag die Messunsicherheit bei mehreren Konzentrationen über 30 %, bei 0,3 MAK sogar deutlich über 50 %.

Eine stärkere Anzeigeverzerrung beeinflusste bei den Röhrchen No. 1 La und No. 100 die Ablesung der Kohlenmonoxid-Konzentration.

9.1.2 Messunsicherheit am Ende der Lagerzeit

Die Messunsicherheit beim Prüfröhrchen CO-10/c lag am Ende der Lagerzeit bei den untersuchten Konzentrationen unter 30 %. Bei allen anderen Prüfröhrchen überstieg sie 30 % und zum Teil auch 50 % deutlich.

9.2 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Bei den Röhrchen CO-10/c und No. 100 lag die Messunsicherheit bei ein bzw. zwei Umgebungseinflüssen geringfügig über 30 %, bei den anderen Umgebungseinflüssen unter

Tabelle 19 Messunsicherheit der Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen; Prüfkonzentration: 15 ml/m³ Kohlenmonoxid.

Einflussgröße nach DIN EN 1231	CO-5 MU in %	CO-10/c MU in %	CO-B MU in %	No. 1 La MU in %	No. 100 MU in %
ohne Einflussgröße	47	3	34	41	17
Temperaturbeständigkeit	48	2	19	31	18
waagerechte Rüttelung	52	32	36	44	35
senkrechte Rüttelung	49	3	37	32	34
Klimaeinfluss 10 °C/20 % r. F.	41	9	29	22	10
Klimaeinfluss 30 °C/80 % r. F.	52	1	42	46	21
Wiederverwendbarkeit	72	6	30	57	27

Tabelle 20 Mit Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen gemessene Konzentration in Anwesenheit von Störkomponenten; Prüfkonzentration: 15 ml/m³ Kohlenmonoxid.

Störkomponente	CO-5 \bar{x} in ml/m ³	CO-10/c \bar{x} in ml/m ³	CO-B \bar{x} in ml/m ³	No. 1 La \bar{x} in ml/m ³	No. 100 \bar{x} in ml/m ³
ohne Störkomponente	20	15	17	20	18
100 ml/m ³ Acetylen	60	50	68	320	300
100 ml/m ³ Ethylen	30	24	24	20	15
50 ml/m ³ n-Hexan	27	15	> 180	20	18
2 ml/m ³ Schwefeldioxid	20	10	18	20	18
50 ml/m ³ Schwefelkohlenstoff	20	15	110	30	25
50 ml/m ³ Schwefelwasserstoff	18	12	18	25	25

30 %. Beim Prüfröhrchen CO-B betrug die Messunsicherheit zum Teil über 30 %, aber immer unter 50 %, für die Typen CO-5 und No. 1 La wurde ein Wert von 50 % bei einigen Untersuchungen überschritten (Tabelle 19).

Eine Überladung war bei allen Röhrchentypen eindeutig erkennbar.

9.3 Einfluss von Störkomponenten

Die Untersuchung der Querempfindlichkeit ergab, dass Acetylen die Messung von Kohlenmonoxid bei allen Prüfröhrchentypen erheblich stört (Tabelle 20). Acetylen wird von den Röhrchen No. 1 La und No. 100 besonders empfindlich angezeigt. Der Röhrchentyp CO-B ist gegenüber n-Hexan und Schwefelkohlenstoff im Vergleich zu den übrigen Kohlenmonoxid-Prüfröhrchen stärker querempfindlich.

9.4 Diskussion der Messergebnisse

Die Anforderung einer Messunsicherheit von maximal 30 % an Verfahren für Grenzwert-Vergleichsmessungen wird von keinem der untersuchten Prüfröhrchen voll erfüllt, da bei keinem der Messbereich die Konzentration 0,1 MAK (3 ml/m^3) einschließt. Der Anforderung am nächsten kommt der Röhrchentyp CO-10/c, dessen Messunsicherheit bei den untersuchten Konzentrationen meist unter 30 % lag bzw. 30 % nur geringfügig überschritt. Die übrigen untersuchten Röhrchentypen erfüllen weder die Anforderungen an Verfahren für Grenzwert-Vergleichsmessungen noch für Übersichtsmessungen.

10 Diskussion

Das Ziel der Untersuchungen war es festzustellen, ob Prüfröhrchen-Messeinrichtungen nur qualitativ das Vorhandensein von chemischen Stoffen in der Luft anzeigen oder auch ein quantitatives Messergebnis für die Gefahrstoffkonzentration an Arbeitsplätzen liefern, das den Anforderungen der TRGS 402 und der DIN EN 482 für Messungen zum Vergleich mit Expositions-Grenzwerten oder für Übersichtsmessungen genügt. Die Untersuchungen zeigten je nach untersuchtem Gefahrstoff und Prüfröhrchentyp uneinheitliche Ergebnisse.

10.1 Messunsicherheit

Die mit Prüfröhrchen-Messeinrichtungen erreichbare Messunsicherheit hängt in hohem Maß davon ab, wie gut der Messbereich eines Prüfröhrchens an die zu messende Gefahrstoffkonzentration angepasst ist. Diese grundsätzliche Tendenz zeigte sich bei allen Untersuchungen. Lag der interessierende Konzentrationsbereich von 0,1 MAK bis 2 MAK bzw. bis 5 MAK im unteren Teil des Prüfröhrchen-Messbereichs, dann war die Messunsicherheit im Allgemeinen groß, lag er im oberen Teil des Messbereichs oder füllte er den Messbereich größtenteils aus, dann war die Messunsicherheit kleiner.

Daneben beeinflussen die in den Prüfröhrchen zur Anzeige verwendeten chemischen Reaktionen, die Bauart der Röhrchen und der zu messende Stoff die Messunsicherheit. Auch können sich Toleranzen bei der Kalibrierung der Prüfröhrchenskalen, die von den Herstellern chargenweise durchgeführt wird, auf die Messunsicherheit auswirken. Immerhin gab es bei Untersuchungen für die Stoffe Aceton, Xylol, Toluol, Kohlendioxid und (mit Einschränkung) Kohlenmonoxid jeweils ein oder mehrere Prüfröhrchen, die im Neuzustand eine maxi-

male Messunsicherheit von 30 % im Bereich 0,5 MAK bis 2 MAK und von 50 % bei 0,1 MAK einhielten. Nur für Formaldehyd erfüllte keines der untersuchten Prüfröhrchen diese Anforderungen. Daneben gab es für einige Stoffe Prüfröhrchen, deren Messunsicherheit die geringere Anforderung von 50 % im Bereich 0,1 MAK bis 2 MAK einhielten. Es gab aber auch Prüfröhrchen, die auch diese Anforderung nicht einhielten. Zum Teil wurden sogar sehr große Messunsicherheiten bis über 100 % festgestellt.

10.2 Lagerung

Bei den Untersuchungen, die über mehrere Jahre liefen, konnte auch der Einfluss der Lagerung und damit der Alterung der Prüfröhrchen ermittelt werden. Dabei zeigte sich ein überraschendes Bild. Während eine Reihe von Prüfröhrchen durch die Lagerung nicht beeinflusst wurde und sich ihre Messunsicherheit nicht veränderte, stieg bei anderen Prüfröhrchen die Messunsicherheit am Ende der vom Hersteller empfohlenen Lagerzeit an. In zwei Fällen erfolgte nach der Lagerung bei der Messung keine Anzeige mehr. Diese Prüfröhrchen waren damit völlig unbrauchbar geworden. Bedenklich an der Erhöhung der Messunsicherheit und am völligen Versagen der Röhrchen ist, dass dies für den Anwender nicht erkennbar ist. Es ist deshalb nicht auszuschließen, dass ein Anwender, der mit älteren, nach Herstellerangaben aber noch verwendungsfähigen Prüfröhrchen Messungen durchführt, zu niedrige Konzentrationen oder gar eine Nullkonzentration misst, obwohl ein Gefahrstoff in der Luft vorhanden ist.

10.3 Einfluss von Umgebungsfaktoren

Der Einfluss von Umgebungsfaktoren ist sehr unterschiedlich. Es gab Prüfröhrchentypen, deren Messunsicherheit durch Umgebungsfaktoren praktisch nicht beeinflusst wurden. Dagegen wurden andere Typen durch Umgebungsfaktoren mehr oder weniger stark beeinflusst. Eine generelle Tendenz ist nicht erkennbar. Die Abhängigkeit scheint eher eine individuelle Eigenschaft des jeweiligen Prüfröhrchentyps zu sein. Für den Anwender eines bestimmten Prüfröhrchentyps ist es wichtig zu wissen, wie groß dieser Einfluss ist.

10.4 Überladung

Liegt an einem Arbeitsplatz eine so hohe Gefahrstoffkonzentration vor, dass sie höher ist als der Messbereich des Prüfröhrchens, dann muss der Anwender dies aus Sicherheitsgründen bei der Messung erkennen können. Die Untersuchungen ergaben für die Überladung von Prüfröhrchen einheitlich ein positives Ergebnis. Bei allen Prüfröhrchentypen war erkennbar, wenn sie bei der Messung einer Konzentration über der Obergrenze des Messbereichs ausgesetzt waren.

10.5 Einfluss von Störkomponenten

Ob bei einer Messung Begleitstoffe neben dem zu messenden Stoff einen wesentlichen Einfluss auf die Messunsicherheit haben, hängt zum einen von der Messkomponente und zum anderen von der Art und der Konzentration der Begleitstoffe ab. So zeigten die untersuchten Störkomponenten bei den Kohlendioxid-Prüfröhrchen keinen wesentlichen Einfluss, während die Messunsicherheit bei den Xylol-Prüfröhrchen durch Stoffe, die dem Xylol chemisch ähnlich sind, zum Teil stark erhöht wurde. Ähnliches gilt auch für die anderen untersuchten Prüfröhrchen. Neben dem stoffspezifischen Einfluss von Störkomponenten gibt es auch einen vom Röhrchentyp

abhängigen Einfluss, der aber wesentlich geringer ausgeprägt ist. Für die Durchführung von Prüfröhrchen-Messungen ist es wichtig, den Einfluss von Störkomponenten zu kennen und sich darauf einzustellen. In der Bedienungsanleitung sollten daher alle bekannten Querempfindlichkeiten nach Art und Größe genannt werden. Der Anwender kann dann bewerten, ob er in seinem speziellen Einsatzfall eine Querempfindlichkeit in Kauf nimmt oder nicht.

10.6 Eignung der Prüfröhrchen-Messeinrichtungen für Grenzwert-Vergleichsmessungen und für Übersichtsmessungen

Fasst man alle Untersuchungsergebnisse zusammen und bewertet sie wie in Kapitel 3 beschrieben, dann zeigt sich, dass nur wenige der 26 untersuchten Prüfröhrchentypen als Messverfahren zum Vergleich mit Expositions-Grenzwerten nach TRGS 402 und DIN EN 482 geeignet erscheinen. Für die Messung von Aceton und Toluol erfüllt je ein Prüfröhrchen die notwendigen Anforderungen, für die Messung von Kohlendioxid sind es zwei Röhrchen. Mit Einschränkungen werden die Anforderungen von je einem weiteren Röhrchen für Xylol, für Kohlendioxid und für Kohlenmonoxid erfüllt. Darüber hinaus erscheint je ein Prüfröhrchen für Xylol und für Toluol und mit Einschränkungen eins für Kohlenmonoxid für Übersichtsmessungen im Sinne der DIN EN 482 geeignet. Alle anderen untersuchten Prüfröhrchen sind für Expositions-messungen an Arbeitsplätzen eher nur qualitativ einsetzbar und weisen zum Teil große Messunsicherheiten auf. In **Tabelle 21** sind die Prüfröhrchentypen zusammengefasst, die für Arbeitsplatzmessungen geeignet erscheinen. Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurde das Verhalten gegenüber Störkomponenten dabei nicht in die Bewertung einbezogen.

Zu berücksichtigen ist bei den Ergebnissen der Untersuchung, dass Prüfröhrchen mit einem großen Messbereich häufig eher zum Aufspüren von Lecks und von hohen Stoffkonzentrationen vorgesehen sind und nicht unbedingt für Expositions-messungen ausgelegt wurden. Dies dürfte erklären, warum so viele der untersuchten Prüfröhrchen die strengen Anforderungen für Arbeitsplatzmessungen nach TRGS 402 und DIN EN 482 nicht erfüllen. Auch spiegeln die Messergebnisse die Marktsituation zum Zeitpunkt der Untersuchungen wider. Da von den Herstellern ständig neue Prüfröhrchentypen auf den Markt gebracht und vorhandene Typen weiterentwickelt werden, ist eine Verbesserung der Messgenauigkeit einzelner Prüfröhrchentypen zukünftig möglich.

10.7 Prüfröhrchen als „einfache“ Messverfahren

Prüfröhrchen-Messeinrichtungen werden häufig als „einfache“ Messverfahren bezeichnet. Dies stimmt jedoch nur bedingt. Zwar liefern sie schnell vor Ort ein Messergebnis und sind im Vergleich zu anderen Messverfahren (z. B. der Probenahme vor Ort, dem Probentransport und der anschließenden Laboranalytik) einfach zu handhaben. Ihre Anwendung verlangt aber gute Kenntnisse über die Eigenschaften der Röhrchen (z. B. über den Reaktionsmechanismus, über Querempfindlichkeiten und über die Einflüsse von Umgebungsfaktoren). Außerdem werden Kenntnisse über die Verhältnisse am Arbeitsplatz (etwa über Störkomponenten oder Klimabedingungen) gebraucht. So kann es notwendig sein, dass zusätzliche Messungen von Lufttemperatur und Luftfeuchte durchgeführt werden müssen, wenn das eingesetzte Prüfröhrchen eine Klimaabhängigkeit aufweist. Es kann auch notwen-

Tabelle 21 Prüfröhrchentypen, die aufgrund der Untersuchungsergebnisse für Messungen zum Vergleich mit Grenzwerten und für Übersichtsmessungen nach DIN EN 482 geeignet erscheinen.

Gefahrstoff	Eignung für Grenzwert-Vergleichsmessungen und für Übersichtsmessungen	Eignung für Übersichtsmessungen
Aceton	No. 151 L	–
Xylol	No. 123 (mit Einschränkung)	No. 143 SB
Toluol	No. 124 SB	Toluol-5/b
Formaldehyd	–	
Kohlendioxid	No. 2 LL No. 126 SB CO ₂ -0,1 %/a (mit Einschränkung)	CO ₂ -B (mit Einschränkung)
Kohlenmonoxid	–	CO-10/c

dig sein, Messungen mit Prüfröhrchen mehrfach zu wiederholen, wenn bei Arbeitsplatzmessungen die Anforderungen der TRGS 402 und der Messstrategie-Norm DIN EN 689 [9] hinsichtlich des Mess- und Beurteilungszeitraums eingehalten werden müssen. Damit steigt der Messaufwand wieder.

11 Empfehlungen für den Einsatz von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen

In den Händen von sachkundigen Personen können Prüfröhrchen-Messeinrichtungen eine Hilfe sein, um schnell eine Information über das Vorhandensein und die ungefähre Konzentration von chemischen Stoffen in der Luft zu erhalten. Sollen genauere Messungen durchgeführt werden, um die Exposition von Personen gegenüber Gefahrstoffen an Arbeitsplätzen zu bestimmen (Grenzwert-Vergleichsmessungen oder Übersichtsmessungen nach TRGS 402 und DIN EN 482), dann wird empfohlen, Folgendes zu beachten:

- Stehen mehrere Prüfröhrchentypen für den zu messenden Gefahrstoff zur Verfügung, dann sollten solche Prüfröhrchen ausgewählt werden, deren Messbereich möglichst gut mit dem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2fachen, ggf. bis zum 5fachen des Grenzwertes übereinstimmt.
- Alle Informationen in der Bedienungsanleitung über Messunsicherheiten und Störeinflüsse sollten bei der Auswahl und dem Einsatz der Prüfröhrchen genutzt werden. Die vom Hersteller angegebene relative Standardabweichung darf für Grenzwert-Vergleichsmessungen 15% und für Übersichtsmessungen 25% nicht überschreiten.
- Sind Störkomponenten in der Luft vorhanden, dann sollte der Anwender aufgrund der Informationen über die Querempfindlichkeit der einzusetzenden Prüfröhrchen-Typen im Einzelfall entscheiden, ob diese Prüfröhrchen zur Messung eingesetzt werden können. Analoges gilt für den Einfluss durch die Umgebungsfaktoren Temperatur und Feuchte.
- Wenn möglich sollten Prüfröhrchen verwendet werden, die von einer unabhängigen Prüfstelle nach DIN EN 1231 mit einem positiven Ergebnis geprüft wurden (siehe BIA-Positivliste „Prüfröhrchen“ [10]). Den Herstellern von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen ist zu empfehlen, ihre Messeinrichtungen solchen Bauartprüfungen unterziehen zu lassen.
- Sofern dem Anwender weder durch Prüfungen noch durch eigene Laboruntersuchungen Informationen über die Genauigkeit und Zuverlässigkeit eines Prüfröhrchens vorliegen, kön-

nen Hinweise zur Messunsicherheit und zum Verhalten gegenüber äußeren Einflüssen durch Vergleichsmessungen mit Standardmessverfahren [8] bzw. abgesicherten Messverfahren am Messort erhalten werden.

- Es sollte immer auf den maximalen Verwendungszeitraum der Röhrchen entsprechend den Herstellerangaben geachtet werden. Nach Möglichkeit sollte dieser Zeitraum nicht voll ausgeschöpft werden.
- Für Grenzwert-Vergleichsmessungen sind u. U. Mehrfachmessungen entsprechend den Vorgaben der TRGS 402 und der DIN EN 689 durchzuführen.

12 Hinweise zur DIN EN 1231 für Prüfröhrchen-Messeinrichtungen

Als ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen zeigte sich, dass für Prüfröhrchen häufig die Voraussetzungen zur Anwendung von Gl. (1) für die Bestimmung der Messunsicherheit (Kapitel 3) nicht vorliegen. Bei der Erarbeitung der DIN EN 1231 für Prüfröhrchen-Messeinrichtungen wurden die Anforderungen an die Messunsicherheit der DIN EN 482 entnommen und leicht modifiziert. Damit sollte demonstriert werden, dass sich Prüfröhrchen-Messeinrichtungen nicht nur zur qualitativen Feststellung von chemischen Stoffen in der Luft eignen, sondern im Prinzip auch als Verfahren zur Messung von Gefahrstoffen in der Luft an Arbeitsplätzen nach TRGS 402 und DIN EN 482 geeignet sein können.

Die Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass die strengen Anforderungen an die Messunsicherheit der Prüfröhrchen Probleme bereiten kann. Die Messunsicherheit wurde bei den Untersuchungen nach Gl. (1) ermittelt, die Kapitel 3 der DIN EN 1231 entnommen wurde. Voraussetzung für die Anwendung dieser Formel ist zum einen, dass die zehn Einzelmessergebnisse in etwa einer Gaußschen Normalverteilung folgen. Zum anderen muss die Schrittweite zwischen möglichen Ergebniswerten genügend klein im Verhältnis zu den Ergebniswerten sein. Diese Voraussetzung ist jedoch bei den meisten Prüfröhrchentypen nicht gegeben. Die Abstände zwischen zwei Skalenstrichen sind z. T. so groß, dass der Unterschied zwischen zwei benachbarten Ablesewerten 100 % und mehr beträgt. Dies gilt vor allem in den unteren Teilen der Prüfröhrchen-Messbereiche. Selbst wenn zusätzlich ein Messwert zwischen zwei Skalenstrichen abgelesen wird, reicht die Auflösung nicht aus, um die Messunsicherheit nach DIN EN 1231 genügend genau bestimmen zu können. Hierzu wäre eine Schrittweite von maximal etwa 10 % des jeweiligen Ablesewertes notwendig. Durch die grobe Skaleneinteilung kann es vorkommen, dass bei zehn Wiederholungsmessungen 10-mal der gleiche Wert abgelesen wird und die relative Standardabweichung s_{rel} zu 0 % berechnet wird. Dies ist dann ein Artefakt und die wirkliche Standardabweichung liegt höher. Auch die Abweichung der Mittelwerte von den Referenzwer-

ten, die als systematischer Anteil in die Messunsicherheit ein- geht, wird durch die geringe Skalenauflösung beeinflusst. Die Gl. (1) ist also nur anwendbar, wenn die Skalenstriche ausreichend dicht liegen. Dies ist nur bei einigen Prüfröhrchen und z. T. auch nur am oberen Ende der Messbereiche der Fall.

Für eine zukünftige Überarbeitung der DIN EN 1231 sollte man den Untersuchungsergebnissen Rechnung tragen. Dies könnte z. B. dadurch geschehen, dass man verschiedene Genauigkeitsklassen von Prüfröhrchen einführt:

- Prüfröhrchen mit einer geringen Genauigkeit (grobe Bestimmung der Stoffkonzentration). Sie liefern eher ein qualitatives Ergebnis und sind vor allem für das Auffinden von Lecks und von hohen Konzentrationen einsetzbar.
- Prüfröhrchen, die für Übersichtsmessungen im Sinne der DIN EN 482 geeignet sind.
- Prüfröhrchen, die den Anforderungen für Grenzwert-Vergleichsmessungen nach TRGS 402 und DIN EN 482 entsprechen.

Für die Klasse von Prüfröhrchen mit einer hohen Messgenauigkeit sollte als zusätzliche Anforderung festgelegt werden, dass die Skalenstriche ausreichend dicht liegen müssen, um die Messunsicherheit nach Gl. (1) bestimmen zu können.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Raumdesinfektion mit Formaldehyd (TRGS 522). BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 35–41, zuletzt geändert BArbBl. (2000) Nr. 2, S. 80.
- [2] Höber, D.; Knoll, M.: Erfahrungen mit direktanzeigenden Messröhrchen auf Baustellen. BG (1992) Nr. 2, S. 80–83.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermittlung und Beurteilung der Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (TRGS 402). BArbBl. (1997) Nr. 11, S. 27–33.
- [4] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre; Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Berlin: Beuth 1994.
- [5] Pflaumbaum, W.; Blome, H.; Kleine, H.; Smola, T.: Gefahrstoffliste 2000 – Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. BIA Report 1/2000. Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin 2000.
- [6] Prüfröhrchen (Kennziffer 9020). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 20. Lfg. IV/98. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [7] DIN EN 1231: Arbeitsplatzatmosphäre; Kurzzeitprüfröhrchen-Messeinrichtungen, Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 1997.
- [8] Messverfahren für Gefahrstoffe (BIA-Standardverfahren). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [9] DIN EN 689: Arbeitsplatzatmosphäre; Anleitung zur Ermittlung der inhalativen Exposition gegenüber chemischen Stoffen zum Vergleich mit Grenzwerten und Messstrategie. Berlin: Beuth 1995.
- [10] Prüfröhrchen-Messeinrichtungen nach DIN 33882 – Positivlisten (Kennziffer 9021). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 11. Lfg. X/93. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [11] Leistungsfähigkeit von Prüfröhrchen-Messeinrichtungen (BIA-Info 7/99). Arbeit und Gesundheit spezial (1999) Nr. 7, S. sp 28.