

Ringversuche für innerbetriebliche und außerbetriebliche Messstellen an der Prüfgasstrecke des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

F. Raschick, C. Monsé, K. Gusbeth, B. Maybaum, Y. Giesen, D. Breuer, C. Monz

Zusammenfassung Durch stetig steigende Qualitätsanforderungen an Laboratorien und deren Analysenverfahren sind Methoden zur externen Qualitätskontrolle immer stärker gefragt. Die Teilnahme an Ringversuchen ist ein beliebtes Mittel, um die Qualität der eigenen Messergebnisse zu überprüfen und gegenüber Dritten zu belegen. Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) ist seit vielen Jahren ein etablierter Anbieter von internationalen Ringversuchen. Dabei werden die Ringversuche für Lösemittel, flüchtige anorganische Säuren, flüchtige organische Verbindungen (VOC) und Aldehyde mit und ohne eigene Probenahme angeboten, die Ringversuche für nicht flüchtige anorganische Säuren und Metalle lediglich ohne eigene Probenahme. Im Jahr 2016 werden beim Ringversuch Metalle erstmals mit Metalloxydpartikeln belegte Filter an die Teilnehmenden verschickt. Ein dazu im Jahr 2015 durchgeführter Testringversuch zeigte vielversprechende Ergebnisse.

Round robin tests for in-plant and out-plant laboratories on the test gas line of the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA)

Abstract Since laboratories and their analysis methods are having to satisfy increasingly strict quality requirements, there is a growing demand for methods for external quality control. Participation in round robin tests is popular way of checking the quality of one's own measurement results and demonstrating this to the outside world. The Institute for Occupational Safety and Health of the German Accident Insurance (IFA) has been an established provider of international interlaboratory tests for many years. These include interlaboratory tests for solvents, volatile inorganic acids, volatile organic compounds (VOCs) and aldehydes with and without internal sampling, and round robin tests for non-volatile inorganic acids and metals solely without internal sampling. In 2016, for the interlaboratory testing of metals, filters loaded with metal oxide particles are being sent out to participants for the first time. A trial test carried out in this area in 2015 showed promising results.

Franziska Raschick, M. Sc, Krista Gusbeth, Brigitte Maybaum, Dipl.-Chem. Yvonne Giesen, Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
Dr. rer. nat. Christian Monsé, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität-Bochum (IPA).
Dipl.-Ing. Christian Monz, M. Sc. Institut für Gefahrstoff-Forschung, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Dortmund.

1 Einleitung

Nach § 5 des Arbeitsschutzgesetzes (ArbSchG) obliegt die Gesamtverantwortung für die Ermittlung und Beurteilung von Gefährdungen durch Gefahrstoffe am Arbeitsplatz dem Unternehmer [1]. Die dafür erforderlichen Gefahrstoffmessungen müssen durch eine geeignete Messstelle erfolgen, entweder aus dem Unternehmen selbst (innerbetriebliche Messstelle) oder durch einen unabhängigen Messdienst (außerbetriebliche Messstelle). Damit eine Messstelle als geeignet angesehen werden kann, muss diese nachweisen, dass sie über die notwendige Sachkunde und die erforderlichen Einrichtungen verfügt [2].

Sowohl innerbetriebliche als auch außerbetriebliche Messstellen müssen zur Einhaltung der Qualitätsanforderungen an Analysenverfahren verschiedene Methoden der Qualitätssicherung einsetzen. Um die Qualität von Prüf- und Kalibrierergebnissen zu sichern, wird als eine Maßnahme in DIN EN ISO/IEC 17025 „die Teilnahme an Programmen von Vergleichen zwischen Laboratorien empfohlen“ [3]. Auch in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 werden Ringversuche als eine Möglichkeit zur Sicherstellung der Richtigkeit von Messverfahren durch qualitätssichernde Maßnahmen vorgegeben [2]. Ringversuche bieten Messstellen also – als Mittel der externen Qualitätssicherung – die Möglichkeit, die Qualität ihrer Messergebnisse zu überprüfen und gleichzeitig ihre Eignung Dritten gegenüber zu belegen [4]. Eine erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen kann einer Messstelle demnach Vorteile im Wettbewerb verschaffen.

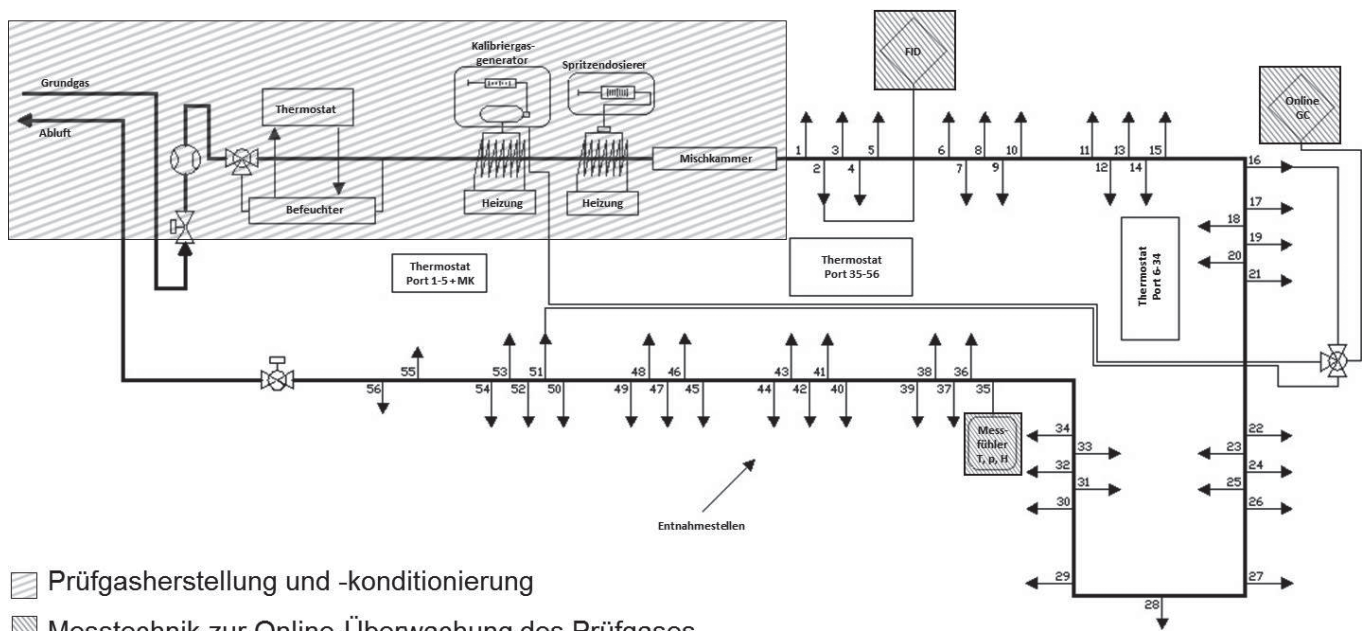
Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) in Sankt Augustin bietet seit 1989 verschiedene Ringversuche an [5]. Diese sollen möglichst viele Gefahrstoffaspekte berücksichtigen. Daher werden über das Jahr verteilt Ringversuche zu fünf Stoffgruppen angeboten:

- Lösemittel,
- anorganische Säuren (flüchtig und nicht flüchtig),
- flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOC),
- Metalle und
- Aldehyde.

Die Ringversuche können wahlweise mit oder ohne eigene Probenahme durchgeführt werden. Sie finden an der dynamischen Prüfgasstrecke des IFA statt. Die Ringversuche für Metallstäube auf Filtern und nicht flüchtige, anorganische Säuren werden ausschließlich ohne eigene Probenahme angeboten.

2 Aufbau der Prüfgasstrecke

Die Prüfgasstrecke des IFA setzt sich aus drei voneinander abzugrenzenden Einheiten zusammen (**Bild 1**): der Prüfgasherstellung und -konditionierung, der Messstrecke zur





-  Prüfgasherstellung und -konditionierung
-  Messtechnik zur Online-Überwachung des Prüfgesetzes

Bild 1. Schematische Darstellung der Prüfgasstrecke des IFA.

aktiven Probenahme und der Messtechnik zur Online-Kontrolle des Prüfgesetzes.

Das Prüfgas besteht aus einem Grundgasstrom und dem Nebengasstrom, der die zu messenden Analyten enthält. Als Grundgas wird für die Ringversuche hausintern erzeugte, getrocknete und vorgereinigte Druckluft verwendet. Aber auch reine Gase, wie Stickstoff, können zum Einsatz kommen. Der Grundgasstrom kann mithilfe eines Massenflussreglers zwischen 1 und 5 m³/h variiert werden. Die Kontrolle des Gasstroms erfolgt mit einer Gasuhr. Zur weiteren Aufreinigung wird die Druckluft über Katalysatoren und Filtermaterialien geleitet, um eine möglichst blindwertfreie Messung zu gewährleisten. Anschließend wird das Grundgas über eine thermostatisierbare Befeuchtungseinheit geleitet. Diese ermöglicht es, die Luftfeuchtigkeit des Prüfgesetzes zwischen ca. 10 und 90 % zu variieren.

Der Nebengasstrom wird, je nach gewünschten Analyten, mit verschiedenen Aufgabemethoden erzeugt (siehe Abschnitt 3). Die jeweiligen Substanzen werden in Abhängigkeit von der Dosiermethode flüssig oder bereits verdampft senkrecht von oben in den Grundgasstrom der Prüfgasstrecke geleitet. Im Bereich der Einleitungsstelle wird die Prüfgasstrecke mit Heizbändern beheizt, um die flüssig dosierten Substanzen zu verdampfen und gleichzeitig Kondensationseffekte auszuschließen. In der Mischkammer werden Grund- und Nebengasstrom durchmischt und homogenisiert.

Hinter der Mischkammer schließt sich eine kurze Beruhigungsstrecke zur Laminarisierung des Gasstroms an. Nach ca. 50 cm beginnt die Messstrecke zur aktiven Probenahme. Diese besteht aus einem 12 m langen Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 50 mm und verfügt über 56 Probenentnahmestellen, die jeweils mit Y-Verteilern ausgestattet sind. Zur Qualitätssicherung werden an den ersten und letzten Ports bei jedem Ringversuch insgesamt zehn Kontrollproben entnommen und intern analysiert. Für die Online-Kontrolle des Prüfgesetzes werden einige weitere Ports benötigt, sodass den Ringversuchsteilnehmenden ins-

gesamt 55 Entnahmestellen zur Verfügung stehen. Jede teilnehmende Einrichtung erhält beim Ringversuch mit Probenahme zwei Entnahmestellen mit Y-Verteilern. Aufgrund des begrenzten Platzangebotes können maximal zwölf Einrichtungen an einem Ringversuch mit eigener Probenahme teilnehmen.

Das Prüfgas wird mithilfe unterschiedlicher Messtechniken online überwacht. Zum einen werden die klimatischen Bedingungen Temperatur und Luftfeuchte in der Prüfgasstrecke sowie der Luftdruck im Labor aufgezeichnet. Zum anderen werden bei den unterschiedlichen Ringversuchen verschiedene Messgeräte zur Kontrolle der Prüfgaszusammensetzung verwendet. Für hohe Konzentrationen organischer Substanzen (Ringversuch Lösemittel) erfolgt die Online-Kontrolle mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID). Beim Ringversuch für VOC werden wesentlich niedrigere Konzentrationen der Analyten im Prüfgas erzeugt. Für die Überwachung der Prüfgasstabilität wird hier ein Online-Gaschromatograph (GC) mit einem Thermodesorber verwendet. Beim Ringversuch für anorganische Säuren wird ein Gasmessgerät (PAC III, Fa. Dräger) mit einem Chlorwasserstoffsensor eingesetzt. Ein direkt anzeigendes Messgerät für Formaldehyd (InterScan 4000, InterScan Corporation) kommt beim Ringversuch Aldehyde zum Einsatz.

3 Dosiersysteme

Zur Herstellung der Ringversuchsproben dienen unterschiedliche Dosiersysteme. Um den Nebengasstrom an der Prüfgasstrecke zu erzeugen, werden Hot-Vapour-Calibration-Prüfgasgeneratoren (HovaCAL®), ein Spritzendosierer und ein Permeationsofen verwendet. Weitere Dosiersysteme, die allerdings nicht in Verbindung mit der Prüfgasstrecke, sondern für Ringversuche ohne eigene Probenahme eingesetzt werden, sind ein Nanopartikelgenerator und ein piezoelektrischer Mikrodosierer.

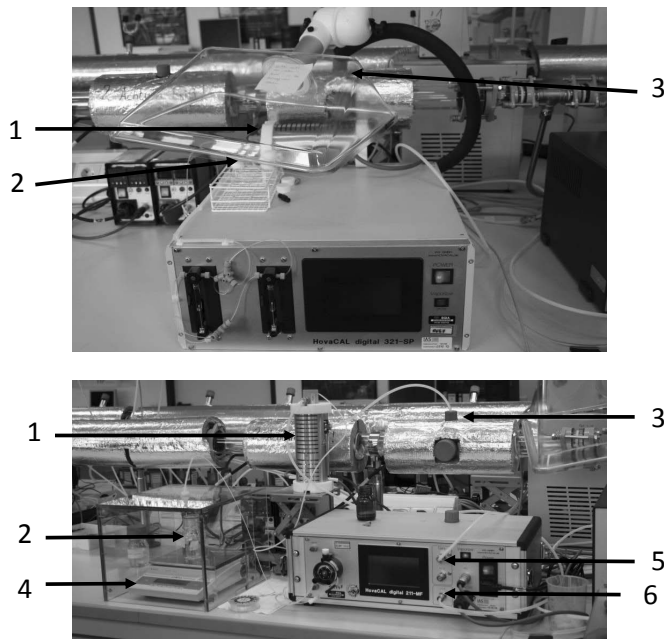


Bild 2. HovaCAL® der Fa. IAS; oben: HovaCAL® digital 321-SP, unten: HovaCAL® digital 211-MF. 1: Verdampfer, 2: Dosiergefäß, 3: Anschluss Verdampfer zur Prüfgasstrecke, 4: Waage, 5: Gasanschluss: synthetische Druckluft, 6: Anschluss Verdampfer

3.1 Prüfgasgenerator HovaCAL®

Bei den Ringversuchen des IFA wird mit zwei verschiedenen HovaCAL®-Kalibriergasgeneratoren (Fa. IAS) zur Prüfgaszerzeugung gearbeitet. Beide haben sich bei der Erzeugung von Prüfgasen definierter Konzentrationen bewährt. Die Prüfgasherstellung erfolgt durch dynamische Verdampfung von Flüssigkeiten und kontinuierliche Beimengung eines Trägergases [6]. Die gewünschte Konzentration der Analyten wird über die Einstellung des Mengenverhältnisses zwischen der Flüssigkeit und dem Trägergas erreicht. Die Steuerung der HovaCAL®-Geräte erfolgt über die dazugehörige viewCAL-Software.

Der Generator HovaCAL® digital 211-MF (Bild 2, unten) ist besonders für die Dosierung korrosiver, wässriger Flüssigkeiten geeignet [7]. Er ist mit einer Waage gekoppelt, auf der das Vorratsgefäß mit der Dosierlösung aufgestellt ist. Die Dosierlösung wird mithilfe einer Peristaltikpumpe in den Verdampfer geleitet. Damit keine Verunreinigungen in den Verdampfer gelangen, wird die Flüssigkeit zuvor über einen Membranfilter geleitet. Die einzustellende Verdampfungstemperatur richtet sich nach dem Siedepunkt der Analyten und kann bis zu 200 °C betragen. Die vollständig verdampfte Dosierlösung wird im Verdampfer mit dem Trägergas (Druckluft) zur gewünschten Konzentration verdünnt. Das erzeugte Gas-Dampf-Gemisch wird über eine möglichst kurze Leitung in den beheizten Teil der Prüfgasstrecke eingeleitet. Durch den Einsatz hochpräziser Massenflussregler für das Trägergas und die Schlauchpumpe wird eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Prüfgas erreicht [6].

Das System HovaCAL® digital 321-SP (Bild 2, oben) eignet sich besonders für die Herstellung von Prüfgasen niedriger Konzentrationen [8]. Im Gegensatz zum HovaCAL® digital 211-MF erfolgt die Dosierung über ein Spritzendosiersystem, bei dem zwei Spritzen nach dem Push-Pull-Prinzip arbeiten. Während eine Spritze die Dosierflüssigkeit aufzieht, dosiert die andere Spritze die Flüssigkeit kontinuier-

lich in den Verdampfer. So wird eine gleichmäßige, kontinuierliche Dosierung gewährleistet. Je nach gewünschtem Konzentrationsbereich können Präzisions-spritzen mit unterschiedlichen Volumina in die Halterung geschraubt werden. Auch bei diesem Gerät werden Massenflussregler verwendet, die eine sehr präzise Dosierung gewährleisten. Im Verdampfer wird zunächst mit einem Primärgasstrom ein konzentriertes Prüfgas-Dampf-Gemisch erzeugt. Dieses kann für die Herstellung höherer Konzentrationen direkt in die Prüfgasstrecke eingeleitet werden. Bei Bedarf kann über einen weiteren Massenflussregler und einen Bypass eine zweite Verdünnung des Gemisches erreicht werden. So entsteht ein Gas-Dampf-Gemisch geringer Konzentration, das in die Prüfgasstrecke eingeleitet und dort mit dem Grundgasstrom nochmals verdünnt wird.

3.2 Spritzendosierer

Ein weiteres Dosiersystem, das bei den Ringversuchen des IFA Anwendung findet, ist die Infusionspumpe Precidor Typ 5003 der Fa. Infors: ein Spritzendosierer, mit dem Flüssigkeiten unverdampft dosiert werden können. Daher eignet sich dieses System für die Dosierung leicht flüchtiger Substanzen, die beim Einleiten in den beheizten Teil der Prüfgasstrecke an der Einleitungsstelle verdampfen.

Über einen Schrittmotor wird eine Schubstange angetrieben, die den Spritzenkolben mit einem vorher festgelegten Vorschub nach vorne treibt. So ergibt sich eine gleichmäßige Dosierung. Aufgrund der universellen Halterung kann die Spritzengröße je nach Anwendung variiert werden.

3.3 Permeationsöfen

Sollen bei einem Ringversuch schwerflüchtige Substanzen dosiert werden, so kommt das Kalibriersystem MK15 der Fa. MCZ Analystechnik, das als Permeationsöfen genutzt wird, zum Einsatz. Das System verfügt über fünf Kammern, die von einem einstellbaren Trägergasstrom durchspült werden. In den Kammern können Permeationsröhrchen – gefüllt mit verdampfenden, flüssigen oder festen Substanzen – eingesetzt werden. Durch Aufheizen der Kammern auf eine konstante Temperatur verdampft eine definierte Menge des jeweiligen Analyten aus dem Röhrchen in die Kammer und wird dort vom Trägergasstrom aufgenommen. In einer beheizten Mischkammer werden die Gasströme aus den einzelnen Kammern homogenisiert und dann in die Prüfgasstrecke geleitet. Durch Variation des Volumenstroms und/oder der Temperatur der einzelnen Kammern lässt sich die Konzentration der Analyten im Prüfgas variieren.

3.4 Mikrodosierer und Nanopartikelgenerator

Der Mikrodosierer und der Nanopartikelgenerator werden nicht in Verbindung mit der Prüfgasstrecke eingesetzt. Sie dienen zur Erzeugung von Probenträgern für Ringversuche ohne eigene Probenahme.

Mit einem piezoelektrischen Mikrodosierkopf (Typ MD-K-150-020) der Fa. microdrop Technologies werden Quarzfaserfilter mit nicht flüchtigen anorganischen Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4) dotiert. Die Funktionsweise wurde bereits publiziert [9].

Die Belegung von Cellulosenitratfiltern mit Metallpartikeln erfolgt mithilfe eines Nanopartikelgenerators (Fa. MoTec Konzepte) im Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufs-

Tabelle 1. Übersicht über die beim IFA angebotenen Ringversuche und die verwendeten Dosiersysteme.

| Ringversuch | eigene Probenahme | | Dosiersystem |
|--|-------------------|------|---|
| | mit | ohne | |
| Lösemittel | x | x | HovaCAL® digital 321-SP |
| Flüchtige anorganische Säuren (HCl, HNO ₃) | x | x | HovaCAL® digital 211-MF |
| Nicht flüchtige anorganische Säuren (H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄) | | x | Piezoelektrischer Mikrodosierer |
| Flüchtige organische Verbindungen (VOC) | x | x | HovaCAL® digital 321-SP mit zweiter Verdünnungsstufe, Permeationsofen |
| Metalle auf Filtern | | x | Nanopartikelgenerator |
| Aldehyde | x | x | Spritzendosierer, Permeationsofen |

Tabelle 2. Zusammenfassung der Auswertung der Probe 1 des Testringversuchs Metalle 2015.

| | Kupfer | Blei | Zink |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Einheit | mg/m ³ | mg/m ³ | mg/m ³ |
| Methode | ISO 5725-2 | ISO 5725-2 | ISO 5725-2 |
| Bewertung | Z ≤ 2,00 | Z ≤ 2,00 | Z ≤ 2,00 |
| Anzahl der Labore, die Ergebnisse vorgelegt haben | 24 | 24 | 24 |
| Mittelwert | 0,0089 | 0,0847 | 0,0856 |
| Vergleichsstandardabweichung | 0,0011 | 0,0091 | 0,0097 |
| Relative Vergleichsstandardabweichung | 11,85 % | 10,73 % | 11,32 % |
| Referenzwert | 0,0092 | 0,0865 | 0,0862 |
| Untere Toleranzgrenze | 0,0071 | 0,0678 | 0,0685 |
| Obere Toleranzgrenze | 0,0107 | 0,1017 | 0,1027 |
| Anzahl teilnehmender Labore, nach der Eliminierung der Außereißer A-D und F (ohne Labore, die keine Messwerte, sondern nur einen Status angegeben haben) | 20 | 23 | 24 |
| Erläuterungen der Ausreißertypen | | | |
| A: Einzelausreißer | Grubbs | | |
| B: abweichender Labormittelwert | Grubbs | | |
| C: überhöhte Laborstandardabweichung | Cochran | | |
| D: manuell entfernt | | | |
| E: IZ-Scorel > 3,5 | | | |

genossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (IGF) in Dortmund. Durch Pyrolyse wässriger Metallsalzlösungen werden kontinuierlich und reproduzierbar Metalloxidnanopartikel hergestellt. Die Precursurlösung wird über eine softwaregesteuerte Dosierpumpe (Modell Nanopump, Fa. Duratec Analysetechnik) in die Zweistoffdüse des Flammgenerators gepumpt und dort fein zerstäubt [10]. Der feine Nebel wird in den Flammkegel einer massenflussgeregelten Knallgasflamme gesprüht. Durch die hohen Temperaturen in der Flamme verdampfen die Tröpfchen und ihre Inhaltsstoffe werden pyrolysiert, was zur Entstehung von Nanopartikeln führt [10].

4 Angebotene Ringversuche

Eine Übersicht über alle angebotenen Ringversuche und das jeweils verwendete Dosiersystem ist in **Tabelle 1** aufgeführt. Die Ringversuche werden, bis auf die Ringversuche Metalle und nicht flüchtige anorganische Säuren, wahlweise mit oder ohne eigene Probenahme angeboten. Wird der Ringversuch mit Probenahme gewählt, so kommen ein oder zwei Beschäftigte der teilnehmenden Einrichtung zum IFA und belegen ihre Probenräger selbst. Dazu nutzen sie selbst mitzubringende Probenahmepumpen, Massenfluss-

messer, Probenräger und weiteres benötigtes Probenahmezubehör. Die Probenahme soll analog zu den routinemäßigen Probenahmen erfolgen. Bei Ringversuchen ohne eigene Probenahme werden alle Probenräger gleichzeitig im IFA belegt und anschließend mit Angabe des jeweiligen Luftvolumens an die Teilnehmenden verschickt. Im Folgenden werden die Ringversuche für Aldehyde und Metalle auf Filtern genauer erläutert.

4.1 Ringversuch Metalle auf Filtern

Im Jahr 2016 werden für den Ringversuch Metalle erstmals Filter mit Metallpartikeln belegt und an die Teilnehmenden verschickt. Die Belegung der Cellulosenitratfilter (8 µm Porengröße, 37 mm Durchmesser) erfolgt beim IGF in Dortmund mit dem Nanopartikelgenerator. Die verwendete Precursurlösung besteht aus einem Gemisch mehrerer Metallsalzlösungen. Aus dieser werden in der Knallgasflamme des Flammgenerators die Metalloxidnanopartikel generiert.

Der Flammgenerator ist am Ende eines Windkanals (**Bild 5**) aufgebaut. Dieser besteht aus einer 20 m langen Stahlröhre mit einem Innendurchmesser von 0,5 m [11]. Die erzeugten Metalloxidnanopartikel werden mithilfe eines Ventilators durch die Stahlröhre gesaugt. Durch Ein-

stellung einer definierten Luftgeschwindigkeit wird die gewünschte Verdünnung erreicht. Das Ende der Stahlröhre mündet in eine etwa 20 m³ große Messkammer, in der die Probenahme durchgeführt wird [11].

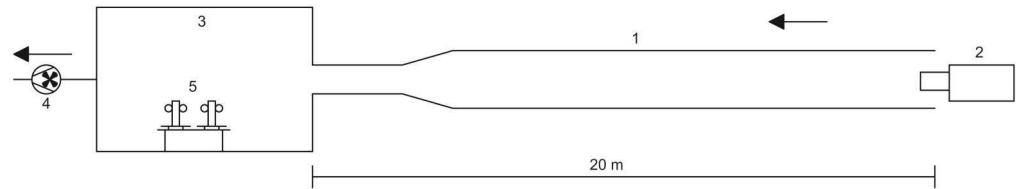


Bild 3. Windkanal und Messkammer des IGF. 1: Windkanal (20 m Länge), 2: Partikelerzeugung, 3: Messkammer, 4: Ventilator, 5: Probenahmeeinheiten

Die Filterbelegung erfolgt mit dem Gesamtstaubprobenahmesystem (GSP) des IFA in Kombination mit Mehrfach-Probensammelsystemen (MPSS 8-Kanal) der Fa. MoTec Konzepte. Ein Probenahmesystem besteht aus acht Kanälen, die mit je einer kritischen Düse betrieben werden. Das gesamte System wird an eine Vakuumpumpe angeschlossen, um einen Unterdruck (< 250 mbar Absolutdruck) zu erreichen. Dies entspricht dem kritischen Druckverhältnis zwischen dem Düseneingang und dem -ausgang. So werden sehr präzise Volumenströme erreicht und eine einheitliche Belegung aller Filter gewährleistet. Es sind zwölf Probensammelsysteme vorhanden, sodass parallel bis zu 96 Filter belegt werden können. Durch den Einsatz von Zeitschaltprogrammen und die Synchronisation aller Systeme kann die Vorbereitung der Probenahme in der Messkammer erfolgen, bevor die Partikel in diese eingespeist werden. So wird eine Exposition während der Vorbereitung der Probenahme vermieden. Die Vorlaufzeit der Probenahmesysteme wird so eingestellt, dass die Probenahme erst gestartet wird, wenn die Metallpartikelkonzentration in der Messkammer konstant ist. Die Probenahme erfolgt über zwei Stunden mit einem Volumenstrom von 3,5 l/min, wodurch sich ein Probenahmenvolumen von 420 l ergibt.

Metalle, die bisher bei diesem Ringversuch bestimmt werden können, sind Zink, Kupfer, Blei, Nickel und Cobalt. In Zukunft soll die Angebotspalette um weitere Metalle ergänzt werden. Die Konzentrationsbereiche, in denen die Belegung erfolgt, richten sich, sofern vorhanden, nach dem jeweiligen Arbeitsplatzgrenzwert oder Konzentrationswert, der in der TRGS 900 bzw. TRGS 910 angegeben ist, oder nach den Empfehlungen der Ständigen Senatskommission

zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission). Der Konzentrationsbereich erstreckt sich dabei von einem Zehntel bis zum Doppelten des jeweiligen Grenzwertes. Für Kupfer, Cobalt und Nickel können unter Berücksichtigung der analytischen Leistungsfähigkeit abweichend auch höhere Konzentrationen gewählt werden. Sie werden den Ringversuchsteilnehmenden rechtzeitig bekannt gegeben.

Jeder Teilnehmende erhält ein Probenet bestehend aus drei beaufschlagten Probenträgern und vier unbeaufschlagten Probenträgern zur Blindwertkorrektur. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) [12] und vom IFA [13] publizierten Aufschlussmethoden für Metallstäube empfohlen.

Ein Testringversuch mit 24 teilnehmenden Laboratorien wurde bereits 2015 durchgeführt. Dabei wurden Kupfer, Blei und Zink bestimmt. Nach Eliminierung der Ausreißer (je nach Analyt und Konzentration null bis fünf) wurden Vergleichsstandardabweichungen zwischen 7 und 14 % erzielt. Bei Kupfer wurden für alle Konzentrationen mehr Ausreißer ermittelt als bei den anderen Analyten. Aufgrund des niedrigen Grenzwertes von 0,01 mg/m³ wurden auch die Konzentration für Kupfer auf den Filtern niedrig gewählt. Diese lagen jedoch teilweise im Grenzbereich der analytischen Leistungsfähigkeit der verwendeten Methoden.

Tabelle 2 zeigt beispielhaft eine Zusammenfassung der Auswertung der Proben für die drei Analyten der Konzentration 1 mit der Software PROLab (Fa. QuoData). Die nach Eliminierung der Ausreißer ermittelten relativen Ver-

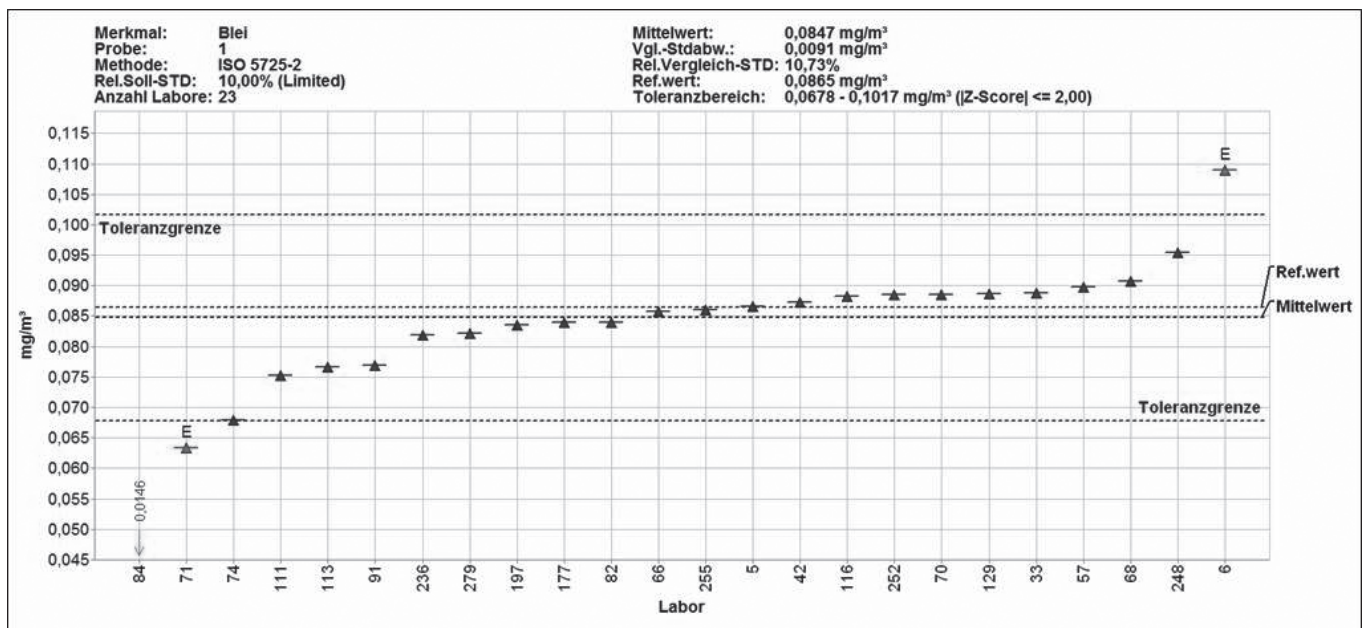


Bild 4. Einzeldarstellung der Mittelwerte der Bestimmung von Blei in Probe 1.

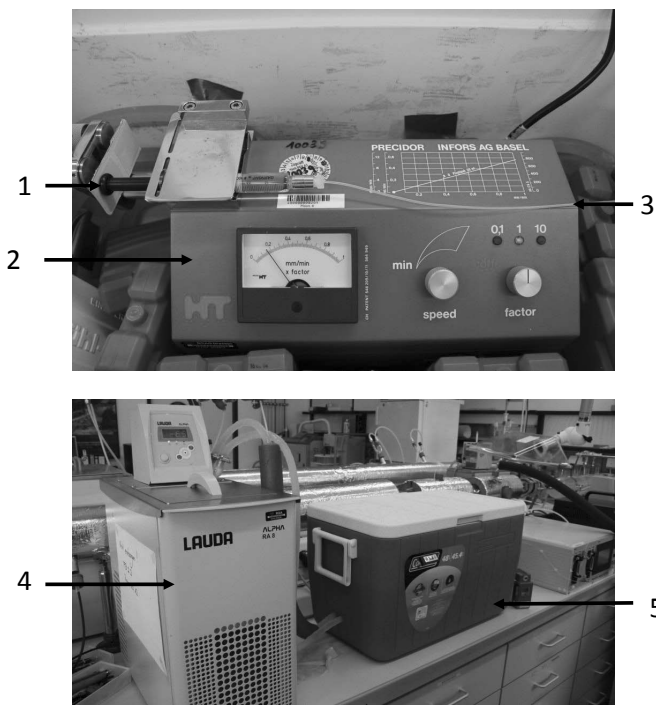


Bild 5. Spritzendosierer zur Dosierung kurzkettiger Aldehyde in einer Kühlbox mit Kühlthermostat. 1: Spritze, 2: Spritzendosierer, 3: Schlauchleitung zur Prüfgasstrecke, 4: Kühlthermostat mit Ethylenglykol, 5: Kühlbox mit Spritzendosierer

gleichsstandardabweichungen liegen hier für alle drei Stoffe zwischen 10 und 12 %. Die im Rahmen der Qualitätssicherung bestimmten Referenzwerte (Mittelwert aus zehn Proben pro Konzentration) und die Mittelwerte der Teilnehmenden liegen eng beieinander. In **Bild 4** sind die Ergebnisse der einzelnen teilnehmenden Laboratorien für die Bestimmung der Bleikonzentration in Probe 1 dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gleichmäßige Verteilung. Lediglich drei Einrichtungen erfüllten das Qualitätskriterium „Z-Score < 2“ nicht. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse des Testringversuchs wird der Ringversuch 2016 erstmals nur mit den beaufschlagten Filterproben durchgeführt.

4.2 Ringversuch für Aldehyde

Beim Ringversuch Aldehyde werden zwei unterschiedliche Dosiersysteme eingesetzt. Formaldehyd ist ein in Luftproben häufig auftretender Aldehyd mit einem niedrigen

Arbeitsplatzgrenzwert und ist deswegen für die Ringversuchsteilnehmenden als Analyt von Interesse. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von -19 °C [14] kann Formaldehyd nicht flüssig dosiert werden. Daher wird er aus festem Paraformaldehyd durch Erhitzen im Permeationsofen freigesetzt und in die Prüfgasstrecke geleitet. Dazu wird Paraformaldehyd in ein Permeationsgefäß mit einer Glaskapillare gefüllt und mit Glaswolle fixiert. Das Röhrchen wird in eine Kammer des Permeationsofen gegeben. Durch Erwärmung der Kammer auf eine definierte Temperatur kommt es zur Depolymerisation des Paraformaldehyds unter Freisetzung von monomeren Formaldehyd, der mit dem Spülstrom, der die Kammer durchströmt, verdünnt und anschließend über die Mischkammer in die Prüfgasstrecke geleitet wird. Durch Variation der Temperatur in der Kammer des Permeationsofen werden Prüf gases mit drei unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt.

Die Beimengung weiterer kurzkettiger Aldehyde in das Prüf gas erfolgt durch Aufgabe mit dem Spritzendosierer Precidor. Die Aldehyde (z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd) werden als methanolische Lösung in den Spritzendosierer gegeben. Aufgrund der niedrigen Siedepunkte dieser Aldehyde muss der Spritzendosierer gekühlt werden. Der gesamte Spritzendosierer wird dazu in einer Isolierbox aufgestellt (**Bild 5**). Diese ist mit Schlauchwicklungen versehen, die von im Kühlthermostat gekühltem Ethylenglykol durchflossen werden. Das Thermostat wird auf - 6,5 °C gekühlt. Um die Temperierung der Kühlbox zu unterstützen, werden im Tiefkühlfach bei - 18 °C vorgekühlte Kühlakkus im Inneren platziert. Diese Maßnahmen dienen dazu, die Temperatur in der Kühlbox während der gesamten Dosierdauer konstant bei 5 °C zu halten. Die Aldehyde werden flüssig in die Prüf gasstrecke dosiert. Aufgrund der niedrigen Dampfdrücke verdampfen diese sofort, wenn sie in den beheizten Teil der Prüf gasstrecke eingeleitet werden.

Der Ringversuch Aldehyde wird mit und ohne eigene Probenahme angeboten. Die Teilnehmenden des Ringversuchs ohne eigene Probenahme können bei der Bestellung zwischen zwei Probenträgern wählen: Waters Sep-Pak DNPH Cartridge oder Supelco DNPH S10 Cartridge. Sie erhalten drei in unterschiedlichen Konzentrationen beaufschlagte und zwei unbeaufschlagte Probenträger. Bei eigener Probenahme können an zwei Probenahmeports der Prüf gasstrecke Probenträger belegt werden.

Tabelle 3. Übersicht über die Herkunftsstaaten der an den Ringversuchen teilnehmenden Messstellen im Jahr 2015.

| Ringversuch | Anzahl der Teilnehmenden | | Herkunftsstaaten der Messstellen (neben Deutschland) |
|---------------------|--------------------------|------------------------|---|
| | mit eigener Probenahme | ohne eigene Probenahme | |
| Lösemittel | 22 | 22 | Belgien, Finnland, Frankreich, Norwegen, Portugal, Schweiz, Spanien |
| Anorganische Säuren | 9 | 24 | Belgien, Chile, Finnland, Frankreich, Großbritannien, Kanada, Österreich, Schweiz, Spanien |
| VOC | 20 | 36 | Belgien, China, Dänemark, Finnland, Frankreich, Italien, Japan, Luxemburg, Portugal, Österreich, Schweden, Schweiz |
| Metalle auf Filtern | – | 31 | Frankreich, Österreich, Schweiz, Spanien, Türkei |
| Aldehyde | 26 | 44 | Belgien, China, Finnland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Schweden, Schweiz, Spanien |

5 Beteiligung an den Ringversuchen

Die vom IFA angebotenen Ringversuche werden von nationalen und internationalen Messstellen gern in Anspruch genommen. Alle Unterlagen und Berichte zu den Ringversuchen stehen auf Deutsch und Englisch zur Verfügung (www.dguv.de/ifa/ringversuche). Vor allem bei den Ring-

versuchen ohne eigene Probenahme kommt ein Großteil der Teilnehmenden aus dem Ausland. **Tabelle 3** gibt einen Überblick über die Herkunftsstaaten der Teilnehmenden bei den einzelnen Ringversuchen im Jahr 2015. Dabei wird deutlich, dass sie aus vielen europäischen Staaten, aber auch aus Nord- und Südamerika sowie Asien kommen.

Literatur

- [1] Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG). BGBl. I (1996), S. 1246-1253; zul. geänd. BGBl. I (2015), S. 1474-1563.
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd. GMBI. (2014) Nr. 12, S. 254-257.
- [3] DIN EN ISO/IEC 17025: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien. Berlin: Beuth 2005.
- [4] Rosenthal, S.; Seifert, M.; Maybaum, B.; Buchwald, K.-E.; Breuer, D.: Ringversuche mit Probenahme zur Bestimmung von Lösungsmitteln an der neuen Prüfgasstrecke im BGAG. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 63 (2003) Nr. 9, S. 355-362.
- [5] Breuer, D.; Maybaum, B.; Gusbeth, K.; Rosenthal, S.; Seifert, M.: Ringversuch mit Probenahme zur Bestimmung von flüchtigen anorganischen Säuren (HCl, HNO₃). Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 65 (2005) Nr. 3, S. 122-127.
- [6] Betriebsanleitung HovaCAL Kalibriergasgenerator Typ: digital 211-MF. Stand 01/2006. Hrsg.: IAS GmbH, Oberursel.
- [7] Datenblatt zum HovaCAL digital MF. Hrsg.: IAS GmbH, Oberursel. www.hovacal.de/images/stories/downloads_d/HovaCAL_digital_MF.pdf
- [8] Betriebsanleitung HovaCAL Kalibriergasgenerator Typ: digital 321-SP. Stand: 03/2006. Hrsg.: IAS GmbH, Oberursel.
- [9] Giesen, Y.; Raschick, F.; Lamm, N.; Breuer, D.: Etablierung eines Mikrodosiersystems zur Herstellung von Referenzmaterialien. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 76 (2016) Nr. 1/2, S. 26-30.
- [10] Monsé, C.; Monz, C.; Dahmann, D.; Asbach, C.; Stahlmecke, B.; Lichtenstein, N.; Buchwald, K.-E.; Merget, R.; Bünger, J.; Brüning, T.: Entwicklung und Validierung eines Nanopartikelgenerators zur Durchführung von Humanstudien mit Zinkoxid. IPA-Journal (2014) Nr. 1, S. 17-19.
- [11] Pelzer, J.; Monz, C.: Erfahrungsaustausch und Ringversuch zur Messtechnik für ultrafeine Partikel. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 75 (2015) Nr. 9, S. 355-359.
- [12] Aufarbeitsverfahren für Stäube zur Bestimmung des „Gesamtgehaltes“. In: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Bd. 1: Spezielle Vorbemerkungen, Abschnitt 4 „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffe“, S. 31-32. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) 2005.
- [13] Aufschlussverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube (Kennzahl 6015). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/2005. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6015
- [14] GESTIS-Stoffdatenbank. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank