# Anforderungen an die Kalibrierung von Geräten für Arbeitsplatzmessungen

Claus-Peter Maschmeier, Landesamt für Verbraucherschutz

# Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG

**Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe**

(MAK-Kommission)

**Arbeitsgruppe Luftanalysen**

Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
Luftanalysen Band 1, Teil II Spezielle Vorbemerkungen

http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics

Air Monitoring Methods (general topics)

**Kapitel** aus den „Speziellen Vorbemerkungen“

Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen (2013)

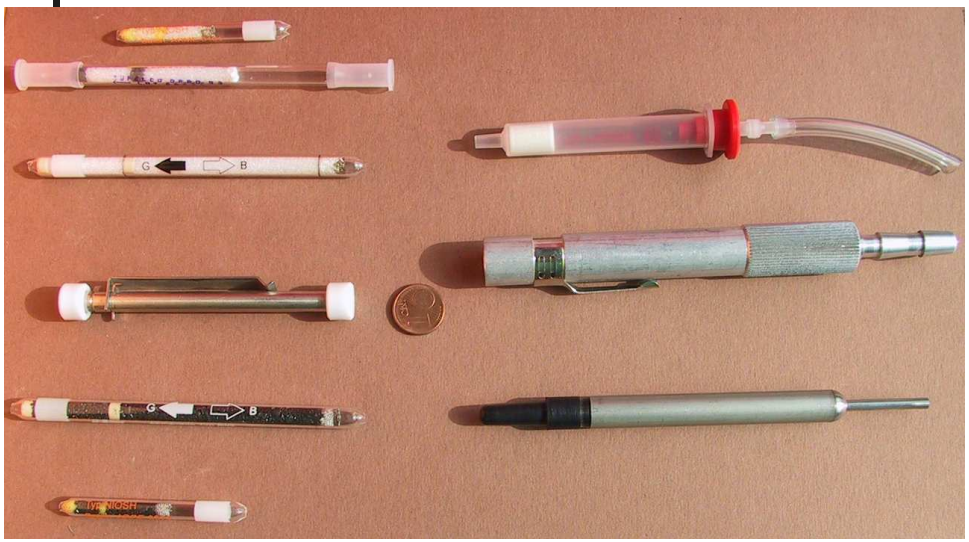
Arbeitsplatzmessungen – Empfehlungen aus der Praxis (2014)

„**Kalibrierung**“ (2015 noch unveröffentlicht)

**Autoren:**

Ralph Hebisch, Michael Ball, Dietmar Breuer, Petra Heckmann, Wilhelm Krämer, Claus-Peter Maschmeier, Gerda Nitz, Wolfgang Riepe, Claudia Schuh

# Geräte für Arbeitsplatzmessungen
# Was ist zu kalibrieren – was nicht?



C.-P. Maschmeier, Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt

SACHSEN-ANHALT

# Begriffe

**Eurachem** (www.eurachem.org)

Terminology in Analytical Measurement
Introduction to the International Vocabulary of Metrology (VIM 3)

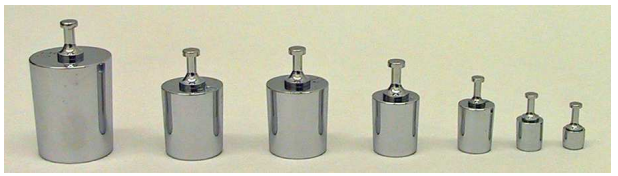
Terminologie bei Analytischen Messungen
Eine Einführung in den VIM 3
1. Auflage 2011
(deutsch-englische Version 2013)

# Eichung – Kalibrierung
# Wo ist der Unterschied?

= ?

**Normal** – Realisierung der Definition einer Größe, mit angegebenem Größenwert und beigeordneter Messunsicherheit, benutzt als Referenz

**Maßverkörperungen**



# Eichung

## Mess- und Eichgesetz vom 25. Juli 2013 (BGBl. I S. 2722)

**Eichung** ist jede behördliche oder auf behördliche Veranlassung erfolgende Prüfung, Bewertung und Kennzeichnung eines Messgeräts, die mit der Erlaubnis verbunden sind, das Messgerät im Rahmen des vorgesehenen Verwendungszwecks und unter den entsprechenden Verwendungsbedingungen für eine weitere Eichfrist zu verwenden.

**Beispiel** Fehlergrenzen (zulässige Toleranzen) für „Gewichtsstücke" (Maßverkörperungen werden lt. Definition vom Begriff Messgerät erfasst)

| Klasse / Masse | E1 | E2 | F1 | F2 | M1 | M2 | M3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 g | ± 0,010 mg | ± 0,03 mg | ± 0,1 mg | ± 0,3 mg | ± 1,0 mg | ± 3,0 mg | ± 10 mg |

Durch Eichung wird die Einhaltung der Fehlergrenze bestätigt.

Ergebnis auf dem **Kalibrierschein** eines 1 g Gewichtsstücks Klasse E2:

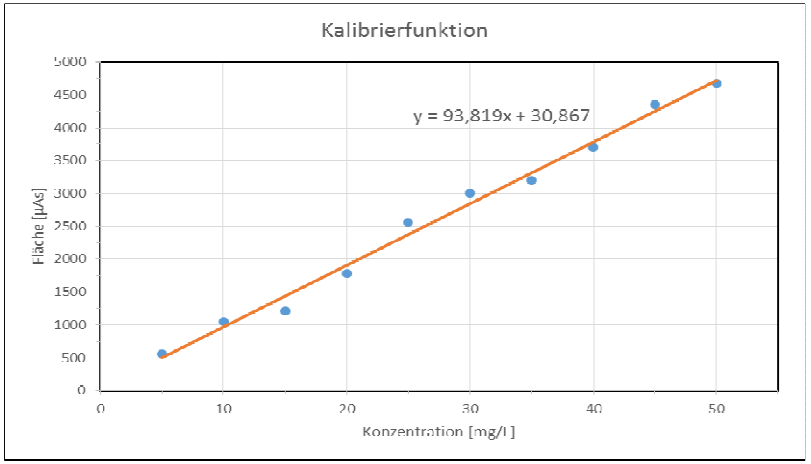
| **Nennwert** | **Wägewert** | **Unsicherheit** (k=2) |
|---|---|---|
| 1 g | 999,997 mg<br>(1 g – 0,003 mg) | 0,010 mg |

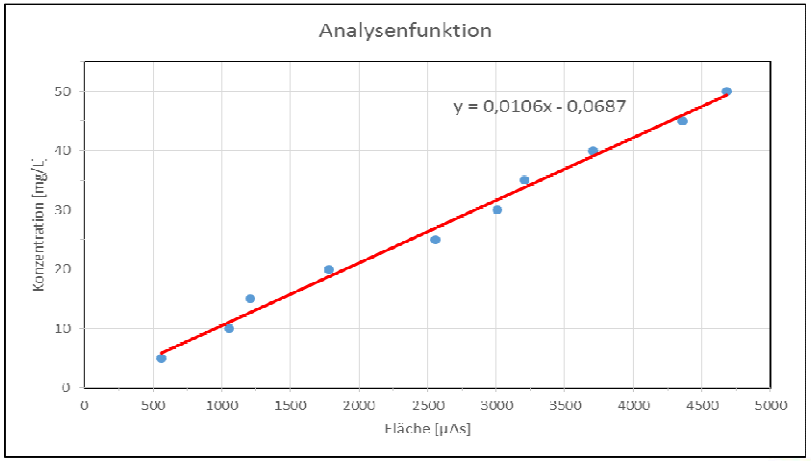
# Kalibrierung

## Internationales Wörterbuch der Metrologie (VIM)

Tätigkeit,

- die unter festgelegten Bedingungen in einem ersten Schritt eine Beziehung zwischen den durch Normale zur Verfügung gestellten Größenwerten mit ihren Messunsicherheiten und den entsprechenden Anzeigen mit ihren beigeordneten Messunsicherheiten herstellt und
- in einem zweiten Schritt diese Information verwendet, um eine Beziehung herzustellen, mit deren Hilfe ein Messergebnis aus einer Anzeige erhalten wird.



# Metrologische Rückführbarkeit

Eigenschaft eines **Messergebnisses**, wobei das Ergebnis durch eine dokumentierte, ununterbrochene Kette von **Kalibrierungen**, von denen jede zur **Messunsicherheit** beiträgt, auf eine Referenz bezogen werden kann.

Die relevanten Eigenschaften des Kalibriernormals – Größenwerte, Unsicherheiten und metrologische Rückführbarkeit – müssen für den Zweck geeignet und vollständig dokumentiert sein.

- Üblicherweise mit zertifizierten Referenzmaterialien (ZMR, z.B. von der PTB) Gehaltsangabe mit Vertrauensintervall
- ZRM für Matrix Luft schwierig, kaum verfügbar
- Hinweise in der Verfahrensbeschreibung - Bezugsnormale
- Gesamtverfahren mit Prüfgasen – z.B. eigene Prüfgaserzeugung
- Analytik mit kommerziellen Standards
- Teilschritte: Verdünnungen, Probenahmevolumen

# Gültigkeit einer Kalibrierung/Eichung

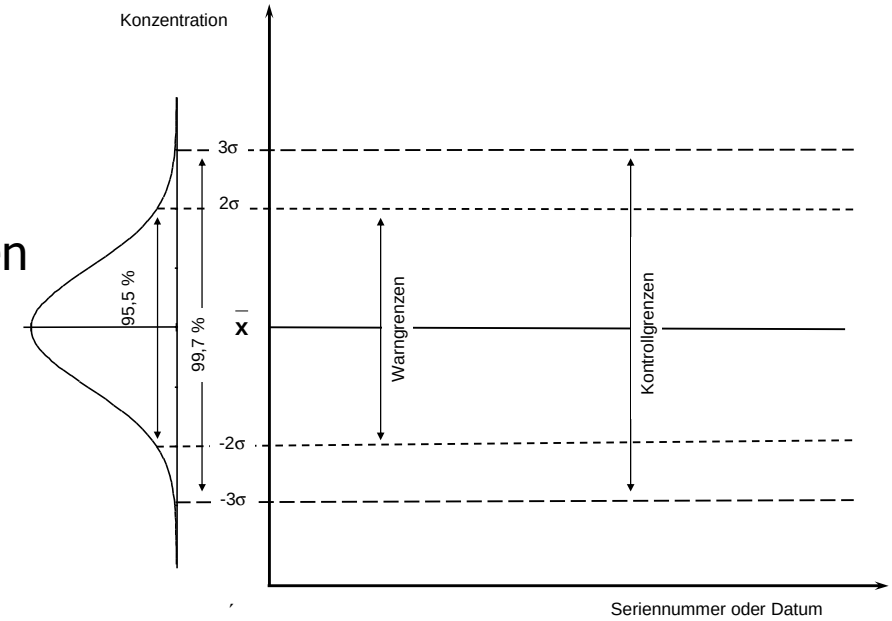
**Eichung**

gilt für die festgelegte Eichfrist (2 Jahre, wenn keine andere Frist festgelegt ist)

**Kalibrierung**

gültig solange

- die Messergebnisse von Kontrollproben
  - die Kriterien einer Kontrollkarte erfüllen oder
  - festgelegte Grenzen einhalten
- auf Erfahrungen beruhende Kalibrierfristen für Geräte eingehalten werden



# Gültigkeit Kalibrierung

## Leitlinien und Beispiele für Kalibrier- und Überwachungsfristen von Einrichtungen für Laboratorien (DAkkS 71 SD 4027 v. 22.08.2014)

| | | |
|---|---|---|
| **Waagen** | Nivellierung, Nullpunktabgleich, Prüfgewicht (falls keine Eigenüberprüfung), ggf. geräteinterner Abgleich | nutzungstäglich |
| | interne Rückführung: Mehrpunktüberprüfung mit extern rückgeführtem Gewichtssatz | jährlich |
| **Kalibriergewichte** | Bezugsnormal: Rückführung gemäß 71 SD 0 005 | 4 Jahre |
| **Prüfgewichte (Massesatz, geeignete Massestücke)** | Gebrauchsnormal: Zwischenprüfung, interne Rückführung: Vergleich mit einem extern rückgeführten Gewicht unter Zuhilfenahme einer rückgeführten Waage | jährlich |
| **Thermometer (Elektronische Thermometer, Temperatur-Logger)** | Zwischenprüfung, interne Rückführung: Überprüfung durch Vergleich mit extern rückgeführtem Thermometer | 2 Jahre |
| **Barometer**<br>**Manometer**<br>**Hygrometer** | Bezugsnormal: Rückführung gemäß 71 SD 0 005<br>Gebrauchsnormal: Rückführung auf ein Bezugsnormal | 3 Jahre<br><br>jährlich |
| **Gasuhren** | Gebrauchsnormal: Rückführung auf ein Bezugsnormal | jährlich |

# Anforderungen an Kalibrierstandards

- Stoffe mit möglichst hoher Reinheit
- Gehaltsangabe (z.B. ≥ 99%), Angabe der Unsicherheit
- Angaben über Art und Menge der Verunreinigungen
- Angaben beim Lieferanten/Hersteller nachfordern (manchmal online verfügbar)
- Stammlösung kontaminationsfrei herstellen
- Verdünnungen (wo ist der Pipettierfehler kleiner: seriell Verdünnungsfaktor ≤ 100, parallel » 100 nur bei störenden Reaktionen oder Verdunstungen)
- Kontrolle der Lagerstabilität mit unabhängig hergestelltem Kontrollstandard

# Kalibrierfunktion y = f(x)
# Analysenfunktion x = f(y)

- Festlegung des Arbeitsbereichs (0,1 bis 2 * Grenzwert)
- Äquidistanter Abstand der Gehalte x im Arbeitsbereich
- Mehrfachanalyse jedes Standards

- Polynom ersten Grades (lineare Funktion)

  $y = a + b * x$ (a = 0? - Blindwert?)

- Polynom höheren Grades

  $y = a + b * x + c * x^2 + \ldots$

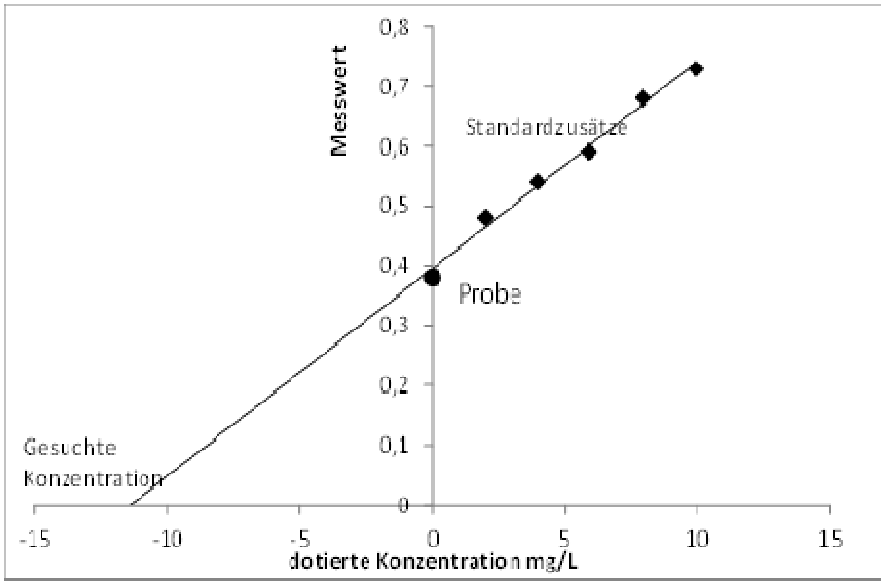
- Restvarianz verringert sich mit zunehmenden Grad - sollte aber der Reproduzierbarkeitsvarianz entsprechen
- Ggf. Linearisierung durch Logarithmieren möglich

# Matrixeffekte

- Anpassung externer Standards an die Probenmatrix
- Verwendung eines internen Standards
  - funktioniert jedoch nur bei linearem Ansprechverhalten,
  - Zugabe so früh wie möglich, z.B. zum Sammelmedium
  - Verhalten ähnlich wie Analyt (z.B. Toluol-D8 für GC/MS)
- Standardaddition
  - lineares Ansprechverhalten

  (z. B. Probe mit

  fünf Dotierungen)
- Trennung von Matrix
  und Analyt
  (z.B. AAS/ICP-Hydridtechnik)



# Verfahrenskenndaten
## DIN 32645:2008

Das Maß für die Streuung der Messwerte um die Ausgleichsgerade

$$\hat{y}_i = a + bx_i$$

ist die Reststandardabweichung:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}}$$

| | |
|---|---|
| $s_y$ | Reststandardabweichung |
| $y_i$ | Messwerte der Kalibrierproben i = 1 ... N |
| $\hat{y}_i$ | über die Kalibrierfunktion berechneter Wert für die Standardkonzentration $x_i$ |
| $N$ | Anzahl der Kalibrierkonzentrationen |
| $a, b$ | Funktionskoeffizienten |
| $x_i$ | Konzentration der Kalibrierproben i = 1 ... N |

# Verfahrenskenndaten
## DIN 32645:2008

$$\hat{y}_i = a + bx_i$$

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$$ Verfahrensstandardabweichung

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \times 100$$ Verfahrensvariationskoeffizient

$\bar{x}$ Mittelwert der Kalibrierkonzentrationen

geeignet für Vergleich von Präzisionen verschiedener Analysenmethoden

# Angabe des Ergebnisses mit Vertrauensbereich

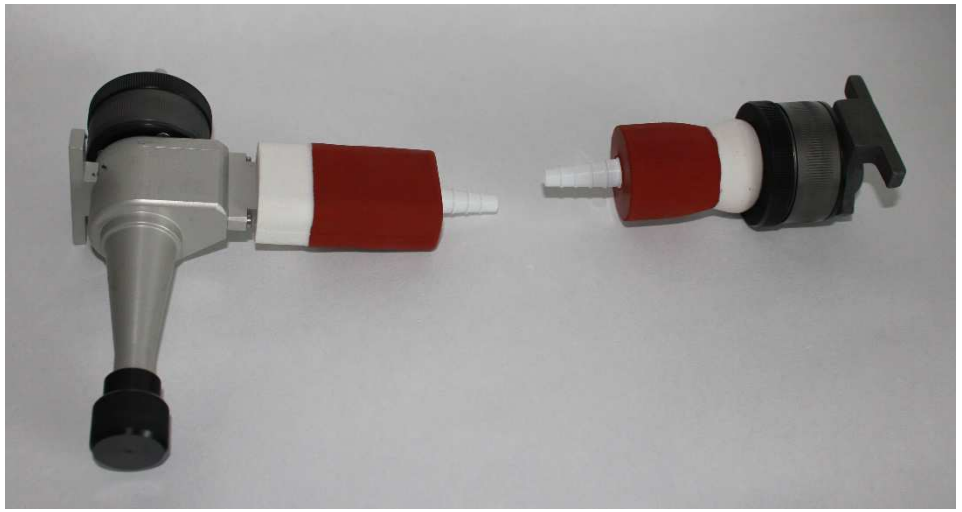
Analysenergebnis $\hat{x} \pm VB(\hat{x})$

$$VB(\hat{x}) = s_{x0} \times t_{f,P} \times \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\hat{x} - \bar{x})^2}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}}$$

| | |
|---|---|
| $\hat{x}$ | über die Analysenfunktion ermittelte Konzentration einer Probe |
| $VB(\hat{x})$ | Vertrauensbereich für die Konzentration $\hat{x}$ |
| $s_{x0}$ | Verfahrensstandardabweichung |
| $t_{f,P}$ | Tabellenwert der t-Verteilung mit<br>$f = N\text{-}2$<br>$P = 95\%$, *zweiseitig* |
| $M$ | Anzahl der Wiederholmessungen einer Probe |

# Probenahmepumpen Pumpenjustierung

- Anforderungen an Pumpen bis 20 L/min die Anforderungen der Norm
  DIN EN ISO 13137:2014
- Aufnahme der Pumpenkennlinie mindestens jährlich
- Einlaufverhalten prüfen/berücksichtigen
- Unmittelbar vor und nach der Probenahme Volumenstrom prüfen



# Probenahmepumpen
# Pumpenjustierung

- thermische Durchflussmesser (Massendurchflussmesser)
- Schwebekörperdurchflussmesser
- Seifenblasenzähler
- Trockenkolbendurchflussmesser
- Gaszähluhren

# Ende

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!