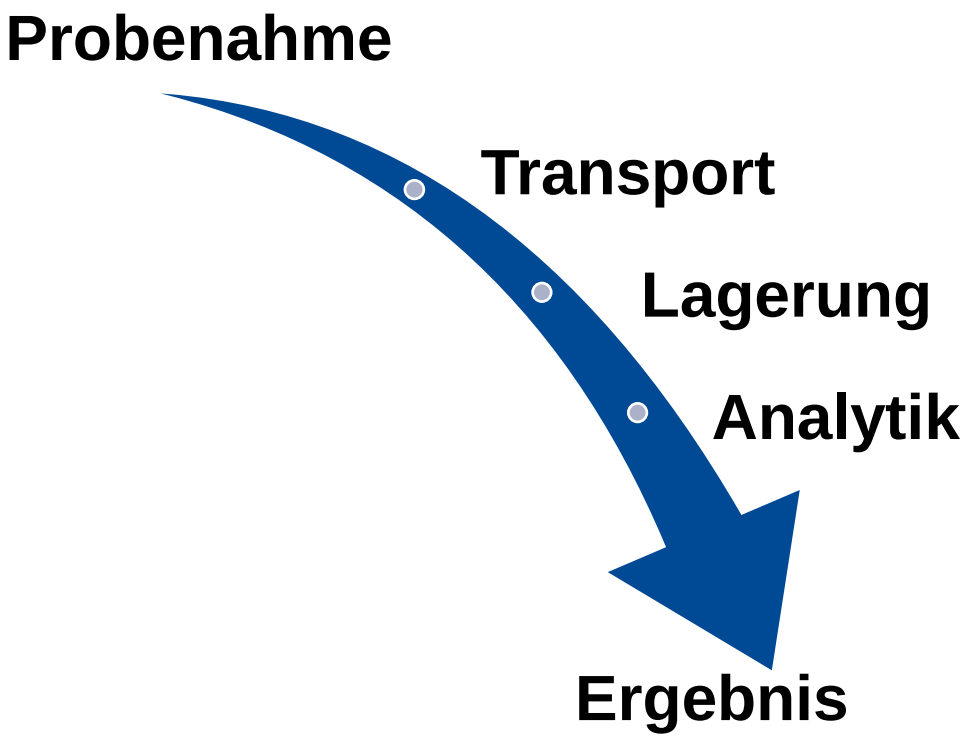
IFA
Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Validierung von Messverfahren und deren Messunsicherheitsparameter

6. Symposium „Gefahrstoffe am Arbeitsplatz“

Jana Dospil, 11. Mai 2022

Messverfahren



Messverfahren für:

1. **Gase und Dämpfe**
   VOC, Lösemittel, Benzol,…
2. **Partikel-Dampf-Gemische**
   PAKs, KSS,…
3. **Partikel**
   Metalle, Schwefelsäure,…

Ergebnis der Messung

Gefahrstoffgehalt in der Luft
in mg / m^3

Ergebnis der Analytik

Randbedingungen
der Probenahme

Validierung

- Parameter der Analytik können nicht an individueller Probe bestimmt werden
  → experimentelle Versuche im Rahmen der Validierung
- allgemeine Anforderungen: DIN EN 482

  TRGS 402 für ERB-Stoffe
  - Mindestmessbereich
  - Anforderungen an die MU
- Versuchsbeschreibungen: Gase und Dämpfe: DIN EN ISO 22065

  Partikel-Dampf-Gemisch: DIN EN ISO 23861 (Entwurf)

  Metalle und Metalloide: DIN EN ISO 21832

Probenahme

©IFA

- geeigneter Probenträger
- Volumenstrom
- Probenahmedauer
  - Mindestmessdauer: 2 h zur Überwachung des Schichtmittelwertes (TRGS 402)
  - bei durch den Probenträger bedingter verkürzter Probenahmedauer: Messdauer kann sich aus mehreren einzelnen Messungen zusammensetzen

- Unsicherheitsbeiträge: Volumenstrom, Zeit, eventuell Sammler

Transport

Transportverlust nicht experimentell bestimmbar

Verlust nur bei Partikeln möglich

Anforderung an das Messverfahren:

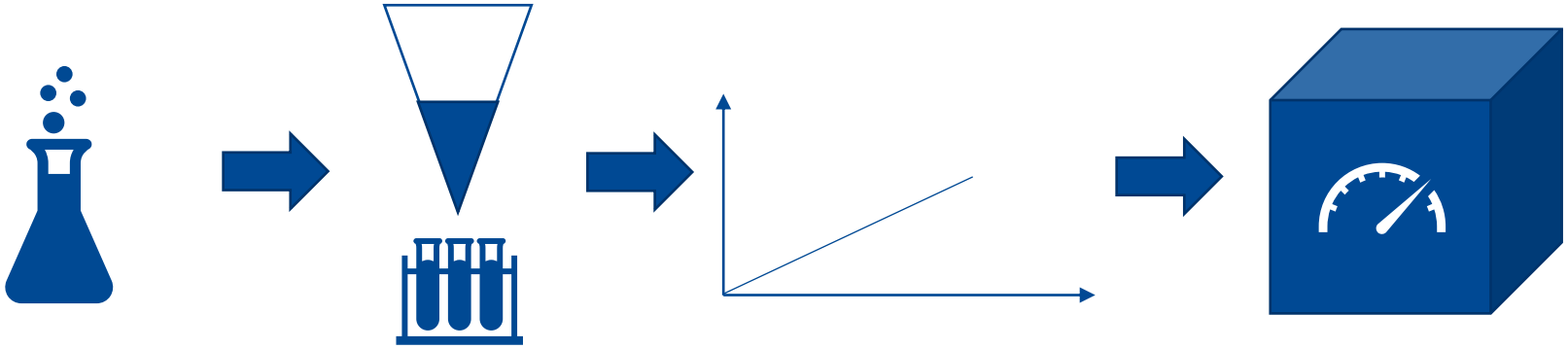
maximal 5 % Verlust

Lagerung

- Nicht an individueller Probe bestimmbar
- Experimentelle Bestimmung durch Probenahmeversuch im Labor (extreme Randbedingungen, „worst case“):
  - obere und untere Grenze des relevanten Konzentrationsbereichs
  - hohe Luftfeuchtigkeit
- Untersuchung der Proben zu Anfang und Ende der Lagerdauer (in regelmäßigen Abständen)
- Lagerbedingungen entsprechen den realistischen Weg der Probe (z. B. Raumtemperatur oder gekühlt, Blackbox)

- keine Unsicherheitsbeiträge, wenn keine Verluste auftreten (Lagerzeit entsprechend festlegen)

Der Weg der Probe im Labor



Aufbereitung des Probenträgers

eventuelle Verdünnungsschritte

analytische Bestimmung

Messergebnis der Gefahrstoffe

ggf. Blindwertkorrektur der Messergebnisse

Probenaufbereitung

©eSZt - Michael Siggi Siegmund

- Extraktion
- Elution
- Aufschluss
- Thermodesorption

- eventuelle Verdünnungsschritte

- Unsicherheitsbeiträge: alle Volumenmessgeräte, die zur Probenaufbereitung benötigt werden

Analytik – analytische Bestimmung

- **Kalibrierung** des Analysensystems mit Lösungen des Stoffes in bekannter Konzentration
  - Messgerätedrift: Überprüfung mit Kontrollproben

- Unsicherheitsbeiträge:
  - Verfahrensvariationskoeffizient
  - arbeitstägliche Schwankungen der Empfindlichkeit des Analysensystems (maximale Abweichung Soll ↔ Ist der Kontrollproben, z. B. 5 %)

©Sandra Seifen Fotografie

Analytik – Einfluss von Randbedingungen

zu berücksichtigen:

- Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Messverfahrens
- Konzentration des Gefahrstoffes in der Luft
- relative Luftfeuchte; nicht bei Partikeln
- Temperatur; nicht bei Partikeln
- Störsubstanzen

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

- wird über das Gesamtverfahren bestimmt – also inklusive Probenträger
- zwei mögliche Methoden zur Ermittlung beschrieben in DIN 32645
  - direkte Methode oder Leerwertmethode
  - indirekte Methode oder Kalibriergeradenmethode
- muss kleiner oder gleich der unteren Grenze des Mindestmessbereichs sein
  - bei ERB-Stoffen so niedrig wie technisch möglich
- kann dynamisch sein

- keine Unsicherheitsbeiträge

Einflüsse auf die Wiederfindung

©Sandra Seifen Fotografie

Ist die **Wiederfindung** von der **Konzentration** abhängig?

Ist die **Wiederfindung** von der **Art der Substanz** abhängig (Verbindung, Reinsubstanz)?

Experimentelle Bestimmung durch Probenahmeversuche im Labor bei verschiedenen Konzentrationen/mit verschiedenen Substanzen bei mittlerer LF und Raumtemperatur

- Unsicherheitsbeiträge: systematische (wenn keine Ergebniskorrektur erfolgt) und zufällige Fehler (Präzision)

Einfluss der Luftfeuchte/Temperatur

Wie wirken sich verschiedene Luftfeuchten/Temperaturen auf die Wiederfindung aus?

Experimentelle Bestimmung durch Probenahmeversuche an den Grenzen

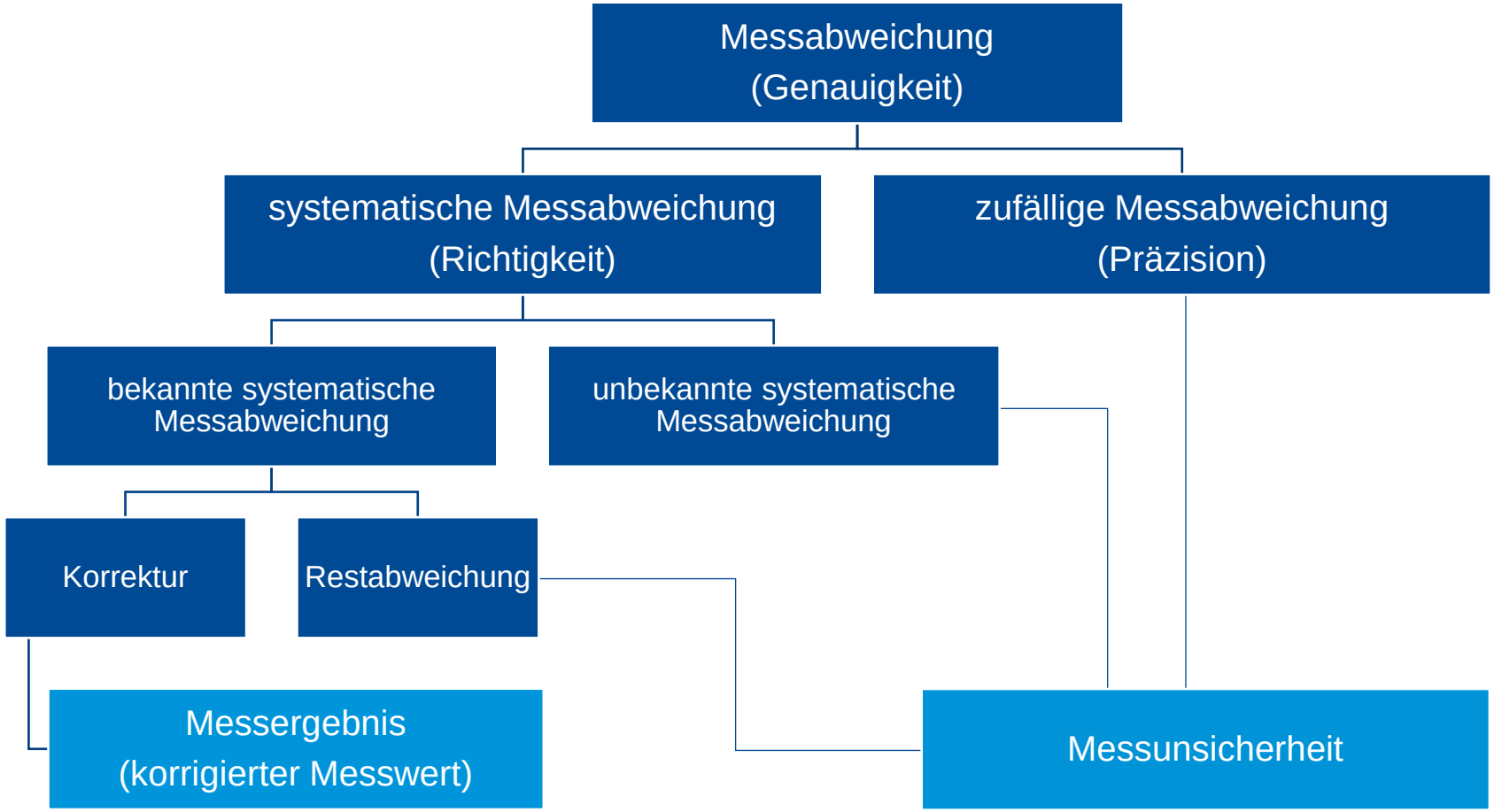
hohe und niedrige Luftfeuchte

Experimentelle Bestimmung durch Probenahmeversuche an den Grenzen

hohe und niedrige Temperatur

- Weicht die Wiederfindung signifikant von der bei mittlerer Luftfeuchte/Raumtemperatur ab? Bei keinem Einfluss auch kein Unsicherheitsbeitrag in der Messunsicherheit

Messabweichung/Messunsicherheit



Prinzip der Unsicherheitsbetrachtung

- Addition aller Einzelbeiträge (Probenahme + Analytik) zur kombinierten Unsicherheit

$$u_{ges.} = \sqrt{\sum_{i}^{n} u_i^2}$$

- Bildung der erweiterten Messunsicherheit U mit dem Erweiterungsfaktor k=2 (DIN EN 482)

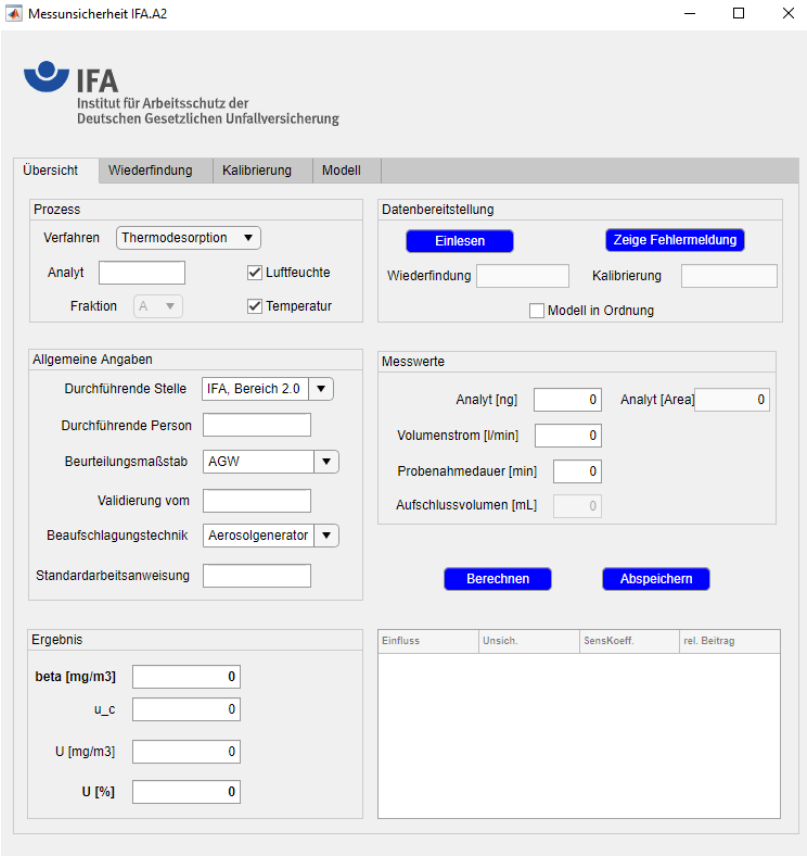
$$U = k \times u_{ges.} = 2 \times u_{ges.}$$

- Grenzen der Messunsicherheit ebenfalls in DIN EN 482 festgelegt

Zusammenfassung

- Validierungsschemata stehen im Q.Wiki für das MGU zur Verfügung
- Verfahrenskenndatenexcel ebenfalls zur Evaluierung und Dokumentation von Validierungsergebnissen
- https://qwiki.dguv.de/MGU/Processes/ProbenAufbereitenUndAnalysieren

- Ausblick: Applikation zur Berechnung der Messunsicherheit nach GUM



IFA
Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit.

jana.dospil@dguv.de
030 13001-3222