

DIN EN 13890



ICS 13.040.30

Ersatz für
DIN EN 13890:2003-02

**Exposition am Arbeitsplatz –
Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln –
Anforderungen und Prüfverfahren;
Deutsche Fassung EN 13890:2009**

Workplace exposure –
Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles –
Requirements and test methods;
German version EN 13890:2009

Exposition sur les lieux de travail –
Procédures pour le mesurage des métaux et métalloïdes dans les particules en
suspension dans l'air –
Exigences et méthodes d'essai;
Version allemande EN 13890:2009

Gesamtumfang 44 Seiten

Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 13890:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 137 „Bewertung der chemischen und biologischen Stoffbelastung am Arbeitsplatz“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der NA 095-03-01 AA „Messstrategien und Anforderungen an Messverfahren“ im Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG) des DIN.

Die in Abschnitt 2 zitierte Europäische Norm EN ISO 3696 liegt im DIN-Normenwerk als DIN ISO 3696 vor.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 13890:2003-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert;
- b) Kriterien zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung von Metallen und Metalloiden an die in DIN EN 482 festgelegten allgemeinen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe in der Arbeitsplatzatmosphäre angepasst;
- c) Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit konzeptionell überarbeitet und an den internationalen Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM, entspricht DIN V ENV 13005) angepasst;
- d) Norm redaktionell vollständig überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 13890: 2003-02

Deutsche Fassung

Exposition am Arbeitsplatz —
Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen
Partikeln —
Anforderungen und Prüfverfahren

Workplace exposure —
Procedures for measuring metals and metalloids in
airborne particles —
Requirements and test methods

Exposition sur les lieux de travail —
Procédures pour le mesurage des métaux et métalloïdes
dans les particules en suspension dans l'air —
Exigences et méthodes d'essai

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 8. August 2009 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Anforderungen	6
5.1 Verfahrensbeschreibung	6
5.2 Anforderungen an die Leistungsfähigkeit	7
6 Reagenzien und Materialien	8
6.1 Reagenzien	8
6.2 Standardlösungen	8
6.3 Prüfmaterialien.....	9
6.4 Referenz-Luftproben.....	9
7 Geräte.....	9
8 Prüfverfahren	9
8.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	9
8.2 Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens	10
8.3 Messunsicherheit.....	12
9 Prüfbericht.....	13
Anhang A (informativ) Anleitung zur Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens	15
Anhang B (informativ) Abschätzung der Messunsicherheit	17
Anhang C (informativ) Interpolation der Standardabweichung.....	36
Anhang D (informativ) Beispiel für die Abschätzung der erweiterten Messunsicherheit.....	38
Literaturhinweise	42

Vorwort

Dieses Dokument (EN 13890:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 137 „Bewertung der chemischen und biologischen Stoffbelastung am Arbeitsplatz“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis März 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 13890:2002.

Die wesentlichen technischen Änderungen zwischen dieser Europäischen Norm und deren Vorgängerausgabe bestehen in Folgendem:

- a) Anpassung des Rahmens zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden im Hinblick auf die allgemeinen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe in Arbeitsplatzatmosphären nach EN 482;
- b) Überarbeitung des Berechnungsmodells für die Messunsicherheit nach EN 482 bzw. ENV 13005.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Diese Europäische Norm bietet einen Rahmen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in Abhängigkeit von den allgemeinen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung chemischer Arbeitsstoffe in Arbeitsplatzatmosphären nach EN 482. Sie ermöglicht Erstellern und Anwendern von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln eine einheitliche Herangehensweise an die Verfahrensvalidierung.

Obwohl die vorliegende Europäische Norm zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden erstellt wurde, kann sie als Grundlage zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung weiterer chemischer Arbeitsstoffe verwendet werden, die als luftgetragene Partikel oder in diesen vorliegen, z. B. Schwefelsäurenebel.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt Leistungsanforderungen und Prüfverfahren zur Beurteilung von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln fest, die auf einem geeigneten Sammelsubstrat, z. B. einem Filter, gesammelt wurden.

Die vorliegende Europäische Norm legt, wie in EN 482 vorgeschrieben, ein Verfahren zum Abschätzen der mit zufälligen und systematischen Fehlern zusammenhängenden Unsicherheiten und zu deren Kombination zum Berechnen der erweiterten Unsicherheit des Messverfahrens als Ganzes fest.

Diese Europäische Norm gilt für Messverfahren, bei denen Probenahme und Analyse in getrennten Schritten durchgeführt werden. Es werden jedoch keine Leistungsanforderungen für die Sammlung, den Transport und die Lagerung von Proben festgelegt, da diese Aspekte in EN 13205 und ISO 15767 behandelt werden.

Diese Europäische Norm gilt nicht für Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden, die in anorganischen Gasen oder Dämpfen vorhanden sind, wie z. B. von Quecksilber, Arsen (siehe EN 838 und EN 1076), oder für Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in Verbindungen, die als Partikel-Dampf-Gemisch vorliegen können, z. B. Arsentrioxid.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 481, *Arbeitsplatzatmosphäre — Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel*

EN 482:2006, *Arbeitsplatzatmosphäre — Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe*

EN 1232:1997, *Arbeitsplatzatmosphäre — Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen — Anforderungen und Prüfverfahren*

EN 1540:1998, *Arbeitsplatzatmosphäre — Terminologie*

EN 12919, *Arbeitsplatzatmosphäre — Pumpen für die Probenahme von chemischen Stoffen mit einem Volumendurchfluß über 5 l/min — Anforderungen und Prüfverfahren*

EN 13205¹⁾, *Arbeitsplatzatmosphäre — Bewertung der Leistungsfähigkeit von Geräten für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696:1987)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 482:2006 und EN 1540:1998²⁾.

1) Alle in der vorliegenden Europäischen Norm vorgenommenen Verweisungen auf EN 13205 beziehen sich auf die Überarbeitung von EN 13205:2001.

2) EN 1540:1998 wird derzeit überarbeitet. Bis zum Erscheinen der überarbeiteten EN haben die in EN 482:2006 angegebenen Definitionen Vorrang.

4 Kurzbeschreibung

Für Messverfahren, die eine Probenauflösung erfordern, werden die instrumentellen Nachweisgrenzen durch die wiederholte Analyse der Kalibrier-Blindlösung bestimmt. Für alle Messverfahren werden die Verfahrens-Nachweisgrenzen und die Bestimmungsgrenzen durch die Analyse von Labor-Blindproben bestimmt. Die ermittelten Bestimmungsgrenzen werden dann im Vergleich mit den in 5.2.1 festgelegten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit bewertet.

Die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird durch eine Anzahl unterschiedlicher Verfahren in Abhängigkeit von der Art des zu bewertenden Messverfahrens bestimmt. Bei Messverfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen wird die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens durch die Analyse dotierter Labor-Blindproben bestimmt (ausgenommen sind Verfahren, die ein speziell angepasstes Aufschlussverfahren (siehe A.1.1) einschließen, bei denen die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens mit 100 % angenommen wird). Bei Messverfahren für Gesamtmetalle und -metalloide, die einen Probenaufschluss erfordern, wird die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens durch die Analyse von Reinverbindungen, Referenzmaterialien oder Referenz-Luftproben bestimmt. Bei Messverfahren für Gesamtmetalle und -metalloide, die eine Analyse der Probe auf dem Sammelsubstrat erfordern, wird die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens durch die Analyse von Referenz-Luftproben, durch die Analyse von Luftproben am Arbeitsplatz, die durch die nachfolgende Untersuchung mithilfe eines Referenzverfahrens charakterisiert werden oder durch eine theoretische Abschätzung bestimmt. Die ermittelte Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird dann im Vergleich mit den in 5.2.2 festgelegten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit bewertet.

Die Messunsicherheit wird mithilfe eines strukturierten Vorgehens abgeschätzt. Zuerst wird ein Ursache-Wirkungs-Diagramm erstellt, um die einzelnen zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten eines Messverfahrens zu kennzeichnen. Nach der Vereinfachung zum Auflösen einer möglichen Wiederholung wird das sich ergebende Diagramm verwendet, um die Komponenten zu kennzeichnen, für die Abschätzungen der Unsicherheit erforderlich sind. Jede dieser Unsicherheitskomponenten wird dann abgeschätzt oder aus den Versuchsdaten berechnet, kombiniert, um einen Schätzwert für die Unsicherheit des Messverfahrens insgesamt zu erhalten und mit einem geeigneten Erweiterungsfaktor multipliziert, um die erweiterte Unsicherheit des Verfahrens, nach Maßgabe der in Anhang B angegebenen Anleitung zu berechnen. In Übereinstimmung mit 5.2.3 wird die erweiterte Unsicherheit dann im Vergleich mit den in EN 482 festgelegten allgemeinen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit bestimmt.

5 Anforderungen

5.1 Verfahrensbeschreibung

5.1.1 Anwendungsbereich

Im Anwendungsbereich des Messverfahrens sind mindestens Angaben zu folgenden Punkten zu machen:

- durch das Messverfahren erfasste Metalle und Metalloide;
- die in dem Messverfahren angewendete(n) Analysetechnik(en);
- der Bereich der Konzentrationen an Metallen und Metalloiden in Luft, für den das Messverfahren gezeigt hat, dass es die Annahmekriterien für die erweiterte Unsicherheit nach EN 482 erfüllt, sowie der zugehörige Bereich der Probeluftvolumina (z. B. $0,01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bis $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ für Luftvolumina im Bereich von 240 l bis 960 l);
- alle Formen von Metallen und Metalloiden, für die das beschriebene Verfahren der Probenvorbereitung als unwirksam bekannt ist oder sich als unwirksam erwiesen hat; und
- alle bekannten Störkomponenten.

ANMERKUNG Falls kein Verfahren zur Messung eines bestimmten Metalls oder Metalloids existiert, das die Anforderungen der vorliegenden Europäischen Norm erfüllt, sollte ein Messverfahren angewendet werden, dessen Leistungsfähigkeit den festgelegten Anforderungen möglichst nahe kommt.

5.1.2 Leistungsfähigkeit des Verfahrens

Für alle Metalle und Metalloide, die Bestandteil des Anwendungsbereichs des Verfahrens sind, muss das Messverfahren umfassende Angaben zur Leistungsfähigkeit des Verfahrens, einschließlich der folgenden Parameter, machen:

- die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Messverfahrens;
- die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens für alle Prüfmateriale, für die sich die beschriebene Probenvorbereitung als geeignet erwiesen hat;
- alle zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten des Messverfahrens, gemeinsam mit ihren abgeschätzten oder experimentell bestimmten Werten und die sich ergebende erweiterte Messunsicherheit; und
- sofern zutreffend, sämtliche Einzelheiten über alle bekannten Störkomponenten, einschließlich geeigneter und ausreichender Angaben, wie deren Auswirkungen verringert werden können.

5.1.3 Angaben zur Sicherheit

Für das Messverfahren sind geeignete und ausreichende Angaben über die Gefährdungen zu machen, die von den im Verfahren verwendeten Reagenzien und Geräten ausgehen.

5.1.4 Probenahmegeräte

Im Messverfahren muss festgelegt sein, dass

- vom Anwender gefordert wird, Probenahmegeräte zu wählen, die dafür ausgelegt sind, eine geeignete Größenfraktion von luftgetragenen Partikeln nach EN 481 zu sammeln; entsprechend der (den) Größenfraktion(en), die für den Grenzwert der interessierenden Metalle und Metalloide anwendbar ist (sind) (z. B. ein Probenahmegerät für einatembare Aerosole, für thorakale Aerosole oder für alveolengängige Aerosole);
- die Probenahmegeräte den Festlegungen nach EN 13205 entsprechen müssen; und
- sofern zutreffend, die Kalibrierung des verwendeten Analysegerätes für Verfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern, sammlerspezifisch erfolgt, zum Beispiel bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

5.1.5 Probenahmepumpen

Das Messverfahren muss vom Anwender fordern, Probenahmepumpen zu verwenden, die den Festlegungen nach EN 1232 oder EN 12919 entsprechen.

5.1.6 Weitere Anforderungen

Sofern erforderlich sind im Messverfahren weitere Anforderungen anzugeben, z. B. für das Sammelsubstrat.

5.2 Anforderungen an die Leistungsfähigkeit

5.2.1 Bestimmungsgrenze

Für jedes Metall und Metalloid innerhalb des Anwendungsbereichs des Messverfahrens wird die untere Grenze des Arbeitsbereichs der Methode bestimmt, die für die vorgesehene Messaufgabe als ausreichend angesehen wird. Wenn z. B. die Messaufgabe darin besteht, die Einhaltung von Langzeitgrenzwerten (Schichtmittelwerten) zu prüfen, wird Gleichung (1) angewandt, um die zu bestimmende Mindestmenge des Metalls oder Metalloids zu berechnen, die nötig ist, falls diese in einer Konzentration in Höhe von einem Zehntel des Grenzwerts zu bestimmen ist:

$$m_{\ell} = 0,1 \cdot \rho_{LV} \cdot q_{V,a} \cdot t_{s,min} \quad (1)$$

Dabei ist

- m_{ℓ} die untere Grenze des geforderten Analysebereichs des Metalls oder Metalloids, in Mikrogramm;
- ρ_{LV} der Grenzwert für das Metall oder Metalloid, in Milligramm je Kubikmeter;
- $q_{v,a}$ der bemessene Durchfluss des zu verwendenden Probenahmegepärs, in Liter je Minute; und
- $t_{s,min}$ die anzuwendende Mindest-Probenahmezeit, in Minuten.

Für Verfahren, die einen Probenaufschluss erfordern, wird die untere Grenze des für jedes Metall und Metalloid geforderten Arbeitsbereichs, in Mikrogramm je Milliliter, mittels Division der unteren Grenze des geforderten Arbeitsbereichs, in Mikrogramm, durch das Volumen der Prüflösung, in Milliliter, berechnet. Bei der Prüfung nach 8.1.2.1 müssen die Bestimmungsgrenzen niedriger als die ergebenden Werte sein.

Für Verfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern, müssen bei Prüfung nach 8.1.2.2 die ermittelten Bestimmungsgrenzen für jedes Metall und Metalloid niedriger als die untere Grenze des geforderten Arbeitsbereichs, in Mikrogramm, sein.

5.2.2 Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

Bei allen in den Anwendungsbereich des Messverfahrens fallenden Materialtypen muss die mittlere Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens bei Prüfung nach einem der in 8.2 beschriebenen Verfahren mindestens 90 % betragen und der Variationskoeffizient³⁾ der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens muss kleiner als 5 % sein.

5.2.3 Erweiterte Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit des Messverfahrens muss den Anforderungen nach EN 482 entsprechen.

6 Reagenzien und Materialien

6.1 Reagenzien

Während der Analyse werden nur analysenreine Reagenzien verwendet sowie ausschließlich Wasser, das den Anforderungen der Qualität 2 nach EN ISO 3696 entspricht (elektrische Leitfähigkeit geringer als $0,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$, d. h. Widerstand größer als $0,01 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ bei 25°C).

Es wird empfohlen, Wasser zu verwenden, das von einem Wasserreinigungssystem erhalten wurde, welches ultrareines Wasser mit einem elektrischen Widerstand höher als $0,18 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ liefert (dies wird vom Hersteller des Wasserreinigungssystems üblicherweise als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ Wasser bezeichnet).

6.2 Standardlösungen

Standardlösungen mit Konzentrationen der interessierenden Metalle und Metalloide, die auf nationale und/oder internationale Standards zurückführbar sind. Bei Verwendung handelsüblicher Standardlösungen sind das Verfallsdatum oder die empfohlene Verwendungsdauer des Herstellers einzuhalten.

3) Der Vorgängerbegriff „relative Standardabweichung“ ist veraltet und wird nicht mehr verwendet. Siehe auch ISO 3534-1:2006, 2.38, Anmerkung 2.

6.3 Prüfmaterialien

Für jedes Metall oder Metalloid eine Reihe von Prüfmaterialien, die repräsentativ für die interessierenden Substanzen sind, die in der Arbeitsplatzatmosphäre vorhanden sein könnten. Die Prüfmaterialien können Reinverbindungen bekannter Zusammensetzung, zertifizierte Referenzmaterialien oder gut charakterisierte Materialien sein (z. B. Materialien, die in einem Ringversuch beschrieben wurden). Bei der Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien sind die Anweisungen des Herstellers einzuhalten.

ANMERKUNG 1 Sofern für eine spezifische Verbindung ein Grenzwert vorliegt, sollte diese Verbindung in die Reihe der Referenzmaterialien aufgenommen werden.

ANMERKUNG 2 Bei einem Verfahren mit beabsichtigter umfassender Anwendungsmöglichkeit sollte der Bereich der Referenzmaterialien Verbindungen und Materialien mit industrieller Verwendung sowie Verbindungen und Materialien einschließen, die durch die Arbeitstätigkeit gebildet werden könnten.

ANMERKUNG 3 Es ist von Bedeutung, dass die Partikelgröße der Referenzmaterialien möglichst weitgehend der der analysierten Partikel entspricht, da im Vergleich mit grobem Schüttgut einatembare Partikel oftmals viel kleiner und viel leichter lösbar sind.

ANMERKUNG 4 Zertifizierte Referenzmaterialien, die mit einem bestimmten Probenaufschlussverfahren charakterisiert sind, sind möglicherweise als Prüfmaterial ungeeignet.

6.4 Referenz-Luftproben

Staubproben auf Sammelsubstraten (z. B. luftgetragene Partikel, die auf Filtern mit einem Sammelsystem für multiple Proben gesammelt wurden), deren Beladung mit den interessierenden Metallen und Metalloiden bekannt ist oder gemessen wurde

7 Geräte

Übliche Laborgeräte und Hilfsmittel sowie:

- ein System zur Aufbringung eines bekannten Volumens einer Standardlösung auf Sammelsubstrate mit einer Genauigkeit besser als 1 %;
- eine Analysenwaage zum Wägen auf mindestens 0,01 mg, mit Gewichten auf nationale Standards kalibriert und mithilfe eines Prüfgewichts vor der Verwendung überprüft;
- ein Gerät oder Geräte zur Analyse der interessierenden Metalle und Metalloide.

8 Prüfverfahren

8.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

8.1.1 Instrumentelle Nachweisgrenze

8.1.1.1 Bei Messverfahren, die einen Probenaufschluss erfordern, wird die Kalibrier-Blindlösung mindestens zehnmal unter Wiederholbedingungen analysiert.

Falls das Analysengerät kein messbares Signal zeigt, wird eine Prüflösung mit Konzentrationen der interessierenden Metalle oder Metalloide hergestellt, die den erwarteten Nachweisgrenzen des Geräts möglichst entspricht, in dem Standardlösungen (6.2) mit einem geeigneten Faktor verdünnt werden. Die Prüflösung wird mindestens zehnmal unter Wiederholbedingungen analysiert.

ANMERKUNG Für Messverfahren, die eine Analyse der Probe auf dem Sammelsubstrat erfordern, ist eine instrumentelle Nachweisgrenze kein sinnvolles Konzept und kann folglich nicht bestimmt werden.

8.1.1.2 Für alle interessierenden Metalle oder Metalloide wird die instrumentelle Nachweisgrenze als dreifache Standardabweichung berechnet.

ANMERKUNG Eine instrumentelle Nachweisgrenze ist für das Kenntlichmachen von Veränderungen der Leistungsfähigkeit des Geräts von Nutzen, das ist jedoch nicht das Gleiche wie eine Verfahrens-Nachweisgrenze. Eine instrumentelle Nachweisgrenze ist wahrscheinlich niedriger als eine Verfahrens-Nachweisgrenze, da diese nur die Variabilität zwischen einzelnen instrumentellen Ablesungen berücksichtigt; Bestimmungen auf der Grundlage einer Lösung berücksichtigen nicht die Beiträge infolge der Variabilität der Matrix oder Probe.

8.1.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Verfahrens

8.1.2.1 Bei Messverfahren, die einen Probenaufschluss erfordern, werden unter Einhaltung des in dem Messverfahren beschriebenen Verfahrens der Probenherstellung mindestens zehn Prüflösungen aus den Labor-Blindproben hergestellt, und die Prüflösungen werden unter Wiederholbedingungen auf die interessierenden Metalle oder Metalloide analysiert.

Falls das Analysegerät kein messbares Signal zeigt, werden zehn Labor-Blindproben mit einem geeigneten Volumen der Arbeits-Standardlösung dotiert, die entsprechend bekannte Massen der interessierenden Metalle oder Metalloide enthalten, sodass die aus ihnen gebildeten Prüflösungen Konzentrationen in der Nähe der entsprechenden voraussichtlichen Nachweisgrenzen haben werden. Unter Einhaltung des in dem Messverfahren beschriebenen Verfahrens der Probenherstellung werden Prüflösungen aus den dotierten Labor-Blindproben hergestellt, und die Prüflösungen werden unter Wiederholbedingungen auf die interessierenden Metalle und Metalloide analysiert.

Die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze des Verfahrens aller interessierenden Metalle oder Metalloide werden als dreifache bzw. zehnfache Standardabweichung berechnet (siehe Literaturhinweis [1]).

8.1.2.2 Bei Messverfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern, werden mindestens zehn Labor-Blindproben unter Wiederholbedingungen analysiert.

Die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze des Verfahrens aller interessierenden Metalle oder Metalloide werden als dreifache bzw. zehnfache Standardabweichung berechnet.

8.1.2.3 Die erhaltenen Bestimmungsgrenzen werden mit den Anforderungen nach 5.2.1 verglichen.

8.2 Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

8.2.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von dem für die Probenvorbereitung verwendeten Verfahren sind für die Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens unterschiedliche Prüfverfahren anwendbar. Diese werden in 8.2.2, 8.2.3 und 8.2.4 getrennt detailliert beschrieben. Eine Anleitung ist in Anhang A enthalten.

8.2.2 Messverfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen

8.2.2.1 Messverfahren, die ein speziell angepasstes Aufschlussverfahren erfordern

Sofern keine Gegenanzeige vorliegt (siehe A.1.2), wird die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens für Verfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen mit 100 % angenommen, falls diese ein speziell angepasstes Aufschlussverfahren beinhalten (siehe A.1.1).

8.2.2.2 Weitere Messverfahren

Bei Messverfahren, die kein speziell angepasstes Aufschlussverfahren beinhalten oder bei denen ein Problem der chemischen Kompatibilität zwischen dem Analyten und dem Substrat bestehen könnte, werden mindestens sechs Messproben-Kopien durch Dotieren der Labor-Blindproben mit einem geeigneten Volumen der Arbeits-Standardlösung hergestellt, die eine bekannte Masse aller interessierenden Metalle oder Metalloide enthalten. Anschließend wird das in dem Messverfahren beschriebene Probenaufschluss-Verfahren zum Herstellen der Prüflösungen aus den Messproben angewendet und die sich ergebenden Lösungen werden mithilfe des in dem Messverfahren beschriebenen Analyseverfahrens analysiert.

Die Prüfung wird an Labor-Blindproben wiederholt, die mit weiteren Massen der interessierenden Metalle oder Metalloide dotiert wurden, um die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens im gesamten Arbeitsbereich des Messverfahrens festzustellen.

Es werden die mittlere Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens und der Variationskoeffizient für alle durchgeführten Prüfungen berechnet und die Ergebnisse mit den Anforderungen nach 5.2.2 verglichen. Sofern die Anforderungen nicht erfüllt werden, werden, sofern möglich, korrigierende Maßnahmen ergriffen (z. B. Verwendung eines alternativen Sammelsubstrats) und die Prüfung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird wiederholt.

8.2.3 Messverfahren auf Gesamtmetalle und Gesamtmetalloide, die einen Probenaufschluss erfordern

8.2.3.1 Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens unter Verwendung von Reinverbindungen

Es werden mindestens sechs Prüflösungen aus jeder der ausgewählten Reinverbindungen (6.3) mithilfe der in dem Messverfahren beschriebenen Methode zur Probenherstellung vorbereitet. Es wird eine Masse der Reinverbindung verwendet, deren Wägung auf mindestens 1 % möglich ist. Die Prüflösungen werden wie im Messverfahren beschrieben analysiert.

ANMERKUNG 1 Es ist üblicherweise nicht erforderlich, wasserlösliche Verbindungen in die Auswahl zu untersuchender Verbindungen einzubeziehen.

ANMERKUNG 2 Vorzugsweise sollte die kleinste Masse Reinverbindung, die leicht eingewogen werden kann, zum Vergrößern des Volumens der Reagenzien und zum Einstellen des Endvolumens der Prüflösung verwendet werden, sodass der Versuch so repräsentativ wie möglich für die Analyse von Luftproben vom Arbeitsplatz ist.

8.2.3.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens unter Verwendung von Referenzmaterialien

Es wird das gleiche Prüfverfahren durchgeführt, das in 8.2.3.1 für Reinverbindungen vorgeschrieben ist. Es wird eine geeignete Masse von jedem der gewählten Referenzmaterialien (6.3) verwendet; berücksichtigt werden dabei die Konzentration der interessierenden Metalle und Metalloide im Referenzmaterial und die Herstellerangaben zur Mindestmenge des Materials, das zur Herstellung einer homogenen Probe erforderlich ist.

ANMERKUNG Vorzugsweise sollte die kleinste Masse Referenzmaterial, die leicht eingewogen werden kann, zum Vergrößern des Volumens der Reagenzien und zum Einstellen des Endvolumens der Prüflösung verwendet werden, sodass der Versuch so repräsentativ wie möglich für die Analyse von Luftproben vom Arbeitsplatz ist.

8.2.3.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens unter Verwendung von Referenz-Luftproben

Unter Anwendung des im Messverfahren beschriebenen Verfahrens werden Prüflösungen aus mindestens sechs Referenz-Luftproben (6.4) hergestellt und analysiert.

8.2.3.4 Vergleich der Ergebnisse mit den Akzeptanzkriterien

Für alle durchgeführten Prüfungen werden die mittlere Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens und der Variationskoeffizient berechnet und die Ergebnisse mit den Anforderungen nach 5.2.2 verglichen. Falls die Anforderungen bei einem Prüfmaterial nicht erfüllt werden, darf die Prüfung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens unter Verwendung eines Materials mit einer kleineren Partikelgröße und/oder mithilfe eines größeren Volumens der Reagenzien wiederholt werden. Falls die Anforderungen noch immer nicht erfüllt werden, sind die Materialien von einem Typ ähnlich dem betrachteten Prüfmaterial vom Anwendungsbereich des Messverfahrens auszuschließen.

8.2.4 Messverfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern

8.2.4.1 Experimentelle Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

8.2.4.1.1 Referenz-Luftproben

Mithilfe der in dem Messverfahren beschriebenen Methode werden mindestens sechs Referenz-Luftproben (6.4) analysiert.

8.2.4.1.2 Luftproben am Arbeitsplatz

Mithilfe der in dem Messverfahren beschriebenen Methode werden mindestens sechs Arbeitsplatz-Luftproben analysiert. Diese Proben werden anschließend unter Anwendung eines unabhängigen Messverfahrens erneut analysiert, um Referenzwerte für die interessierenden Metalle und Metalloide zu erhalten.

8.2.4.1.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Akzeptanzkriterien

Es werden die mittlere Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens und der Variationskoeffizient aller durchgeführten Prüfungen berechnet und die Ergebnisse mit den Anforderungen in 5.2.2 verglichen. Falls die Anforderungen nicht erfüllt sind, ist sicherzustellen, dass die Grenzen des Messverfahrens in dessen Anwendungsbereich vollständig beschrieben werden.

8.2.4.2 Theoretische Abschätzung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

Die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird durch theoretische Betrachtung der Prinzipien der geforderten Technik abgeschätzt und die Ergebnisse werden mit den Anforderungen an die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens nach 5.2.2 verglichen.

ANMERKUNG Zum Beispiel kann die maximale Probenbeladung für die quantitative Bestimmung von Metallen und Metalloiden in Luft durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie aus der Theorie abgeschätzt werden. Siehe Literaturhinweis [2].

8.3 Messunsicherheit

8.3.1 Identifizierung von zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten

Es werden alle zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten des Messverfahrens identifiziert, z. B. durch das Erstellen eines Ursache-Wirkungs-Diagramms (siehe ENV 13005 sowie die Literaturhinweise [3], [4] und [5]).

In B.1 ist eine Aufstellung zufälliger und nicht zufälliger Unsicherheitskomponenten enthalten, die typischerweise berücksichtigt werden müssen.

8.3.2 Abschätzung individueller Unsicherheitskomponenten

8.3.2.1 Allgemeines

Für jede der in 8.3.1 identifizierten signifikanten Unsicherheitskomponenten werden die individuellen Unsicherheiten abgeschätzt oder nach Maßgabe der Anleitung in Anhang B aus den in 8.3.2.2 bis 8.3.2.6 beschriebenen Prüfdaten berechnet.

Sofern zutreffend, wird unter Annahme einer Rechteckverteilung, ein Bereich $\pm A$ in eine nicht zufällige Unsicherheit gleich $A/\sqrt{3}$ oder, unter Annahme einer Dreiecksverteilung, in eine nicht zufällige Unsicherheit gleich $A/\sqrt{6}$ umgewandelt.