

DIN EN ISO 21832



ICS 13.040.30

Entwurf

Einsprüche bis 2020-01-15
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 13890:2010-01

**Luft am Arbeitsplatz –
Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln –
Anforderungen an die Evaluation von Messverfahren (ISO 21832:2018);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21832:2019**

Workplace air –
Metals and metalloids in airborne particles –
Requirements for evaluation of measuring procedures (ISO 21832:2018);
German and English version prEN ISO 21832:2019

Air des lieux de travail –
Métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air –
Exigences relatives à l'évaluation des procédures de mesure (ISO 21832:2018);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21832:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-11-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nasg@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 96 Seiten

DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21832:2019) beinhaltet die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 21832:2018, die vom Technischen Komitee ISO/TC 146/SC 2 „Workplace atmospheres“ auf der Grundlage der Europäischen Norm EN 13890 des Technischen Komitees CEN/TC 137 „Bewertung der chemischen und biologischen Stoffbelastung am Arbeitsplatz“ erarbeitet wurde, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Seitens des CEN/TC 137 wurde beschlossen, die o. g. Internationale Norm in unveränderter Form als Ersatz für die bisherige EN 13890 in das CEN-Normenwerk zu übernehmen.

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

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3534-1:2006	siehe	DIN ISO 3534-1:2009-10
ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 7708	siehe	DIN ISO 7708
ISO 13137	siehe	DIN EN ISO 13137
ISO 15767	siehe	DIN ISO 15767

Änderungen

Gegenüber DIN EN 13890:2010-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Normtitel geändert;
- b) Definitionen für „Untersuchungsprobe“ und „Prüflösung“ neu aufgenommen;
- c) neuer Anhang B hinsichtlich Experimenten zur Verfahrensvalidierung ergänzt;
- d) bisheriger Unterabschnitt C.2 durch Verweisung auf ISO 20581:2016, C.2.1 ersetzt;
- e) Versuchsdaten zur erweiterten Messunsicherheit von Aerosolsammlern für die einatembare und alveolengängige Fraktion als Tabellen C.1 und C.2 neu aufgenommen;
- f) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 482:2015-12, *Exposition am Arbeitsplatz — Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe, Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015*

DIN EN 1540, *Exposition am Arbeitsplatz — Terminologie*

DIN EN ISO 13137, *Arbeitsplatzatmosphäre — Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen — Anforderungen und Prüfverfahren*

DIN ISO 3534-1:2009-10, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 1: Wahrscheinlichkeit und allgemeine statistische Begriffe (ISO 3534-1:2006); Text Deutsch und Englisch*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

DIN ISO 7708, *Luftbeschaffenheit — Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme*

DIN ISO 15767, *Arbeitsplatzatmosphäre — Kontrolle und Charakterisierung der Unsicherheit beim Wägen von gesammelten Aerosolen*

— Leerseite —

Luft am Arbeitsplatz — Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln — Anforderungen an die Evaluation von Messverfahren (ISO 21832:2018)

Air des lieux de travail — Métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air — Exigences relatives à l'évaluation des procédures de mesure (ISO 21832:2018)

Workplace air — Metals and metalloids in airborne particles — Requirements for evaluation of measuring procedures (ISO 21832:2018)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Anforderungen	9
5.1 Verfahrensbeschreibung	9
5.1.1 Einsatzbereich	9
5.1.2 Leistungsfähigkeit des Verfahrens	9
5.1.3 Angaben zur Sicherheit	9
5.1.4 Probenahmegeräte	10
5.1.5 Probenahmepumpen	10
5.1.6 Weitere Anforderungen	10
5.2 Anforderungen an die Leistungsfähigkeit	10
5.2.1 Bestimmungsgrenze (LOQ)	10
5.2.2 Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens	11
5.2.3 Erweiterte Messunsicherheit	11
6 Reagenzien und Materialien	11
6.1 Reagenzien	11
6.2 Standardlösungen	11
6.3 Prüfmaterialien	11
6.4 Referenz-Luftproben	12
7 Geräte	12
8 Prüfverfahren	12
8.1 LOD und LOQ	12
8.1.1 Instrumentelle Nachweisgrenze (IDL)	12
8.1.2 LOD und LOQ des Verfahrens	13
8.2 Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens	13
8.2.1 Allgemeines	13
8.2.2 Messverfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen	13
8.2.3 Messverfahren auf Gesamtmetalle und Gesamtmetalloide, die einen Probenaufschluss erfordern	14
8.2.4 Messverfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern	15
8.3 Messunsicherheit	15
8.3.1 Identifizierung von zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten	15
8.3.2 Abschätzung individueller Unsicherheitskomponenten	15
8.3.3 Berechnung der erweiterten Messunsicherheit	16
9 Prüfbericht	17
Anhang A (informativ) Anleitung zur Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens	18

A.1	Verfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen.....	18
A.2	Verfahren, die einen Probenaufschluss erfordern	18
A.3	Verfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern.....	19
Anhang B (informativ) Experimente zur Verfahrensvalidierung.....		20
Anhang C (informativ) Abschätzung der Messunsicherheit		21
C.1	Allgemeines	21
C.2	Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen	21
C.3	Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probenahmewirkungsgrad	22
C.3.1	Allgemeines	22
C.3.2	Unsicherheit bei Aerosolsammlern, die mit dem Verfahren nach EN 13205-2 geprüft wurden	22
C.3.3	Unsicherheit bei Aerosolsammlern, die mit dem Verfahren nach EN 13205-4 geprüft wurden	23
C.3.4	Unsicherheit von Aerosolsammlern.....	24
C.3.5	Wirkungsgrad des Sammelsubstrats	27
C.4	Unsicherheit in Zusammenhang mit der Lagerung und dem Transport der Probe	27
C.4.1	Lagerung der Probe	27
C.4.2	Transport	28
C.5	Unsicherheit in Zusammenhang mit der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens.....	28
C.5.1	Allgemeines	28
C.5.2	Analyse zertifizierter Referenzmaterialien und/oder von Reinverbindungen	28
C.5.3	Ringversuche.....	29
C.5.4	Analyse dotierter Sammelsubstrate.....	31
C.5.5	Annehmbarer Bereich der systematischen Messabweichung.....	32
C.5.6	Verfahren, die ein speziell angepasstes Probenherstellungsverfahren einschließen	32
C.6	Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Variabilität.....	32
C.6.1	Allgemeines	32
C.6.2	Bereich der Probenbeladungen, in dem die analytische Variabilität abzuschätzen ist.....	32
C.6.3	Abschätzung unter Verwendung von Angaben zur Wiederholpräzision.....	33
C.6.4	Abschätzung mithilfe laboreigener Vergleichsdaten.....	37
C.6.5	Subtraktion des Blindwerts.....	37
C.7	Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit.....	39
C.7.1	Zufällige und nicht zufällige Komponenten der Unsicherheit bei der Probenahme und der Unsicherheit bei der Analyse	39
C.7.2	Kombinierte zufällige und nicht zufällige Standardunsicherheit des Messverfahrens	39
C.7.3	Kombinierte Standardunsicherheit des Messverfahrens.....	40
C.8	Berechnung der erweiterten Messunsicherheit	40
Anhang D (informativ) Interpolation der Standardabweichung.....		41
Anhang E (informativ) Beispiel für die Abschätzung der erweiterten Messunsicherheit.....		43
Literaturhinweise.....		47

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 21832:2018 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146 „Air quality“, Unterkomitee SC 2 „Arbeitsplatzatmosphäre“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 21832:2019 durch das Technische Komitee CEN/TC 137 „Bewertung der chemischen und biologischen Stoffbelastung am Arbeitsplatz“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 13890:2009 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 21832:2018 wurde von CEN als prEN ISO 21832:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 146, *Air quality*, Unterkomitee SC 2, *Workplace atmospheres* erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die Gesundheit von Arbeitnehmern ist in vielen Branchen durch die Exposition über das Einatmen von toxischen Metallen und Metalloiden gefährdet. Industriehygieniker und andere Angehörige des Gesundheitswesens müssen die Wirksamkeit der Maßnahmen zur Kontrolle der Exposition der Arbeitnehmer ermitteln, und dies wird im Allgemeinen durch Luftmessungen am Arbeitsplatz erreicht. Dieses Dokument wurde veröffentlicht, um ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem gültige Ultraspuren-Expositionsmessungen für ein breites Spektrum von Metallen und Metalloiden, die in der Industrie verwendet werden, durchgeführt werden können. Es richtet sich an: Agenturen, die sich mit Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz befassen, Industriehygieniker und andere Fachleute des Gesundheitswesens, Analyselabors und industrielle Anwender von Metallen und Metalloiden sowie deren Mitarbeiter.

Dieses Dokument 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 ISO 20581. Es ermöglicht Erstellern und Anwendern von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln eine einheitliche Herangehensweise an die Verfahrensvalidierung. Siehe Anhang B.

Obwohl dieses Dokument zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden erstellt wurde, kann es als Grundlage zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Verfahren zur quantitativen Bestimmung weiterer chemischer Arbeitsstoffe verwendet werden, die als luftgetragene Partikel oder in diesen vorliegen, zum Beispiel Schwefelsäurenebel.

Diesem Dokument liegt die vom Europäischen Komitee für Normung (CEN) herausgegebene EN 13890:2009 [14] zugrunde.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Anforderungen an die Leistungsfähigkeit sowie Prüfverfahren zur Evaluation von Messverfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln fest, die auf einem geeigneten Sammelsubstrat, z. B. einem Filter, gesammelt wurden.

Dieses Dokument legt, wie nach ISO 20581 vorgeschrieben, ein Verfahren zur Abschätzung der mit zufälligen und systematischen Fehlern zusammenhängenden Unsicherheiten und zu deren Kombination zum Berechnen der erweiterten Unsicherheit des Messverfahrens als Ganzes fest.

Dieses Dokument 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 13205-1 und ISO 15767 behandelt werden.

Dieses Dokument 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, oder für Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in Verbindungen, die als Partikel-Dampf-Gemisch vorliegen könnten (z. B. Arsentrioxid).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 7708, *Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling*

ISO 13137, *Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical and biological agents — Requirements and test methods*

ISO 18158, *Workplace air — Terminology*

ISO 20581:2016, *Workplace air — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents*

EN 13205-1, *Exposition am Arbeitsplatz — Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel — Teil 1: Allgemeine Anforderungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 18158 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1

Untersuchungsprobe

Prüfprobe

Probe, die vorbereitet wurde, um alle festgelegten Prüfbedingungen zu erfüllen

[QUELLE: ISO 11323:2010, 5.6]

3.2

Prüflösung

Lösung, die durch Probenaufschluss hergestellt und, falls erforderlich, weiteren Vorgängen unterzogen wurde, um diese in einen analysebereiten Zustand zu bringen

[QUELLE: ISO 8518:2001, 3.4.4]

4 Kurzbeschreibung

Für Messverfahren, die eine Probenauflösung erfordern, werden die instrumentellen Nachweisgrenzen (IDLs, en: instrumental detection limits) durch die wiederholte Analyse von Blindlösungen bestimmt. Für alle Messverfahren werden die Nachweisgrenzen (LOD, en: limit of detection) und die Bestimmungsgrenzen (LOQ, en: limit of quantification) durch die Analyse von Labor-Blindproben bestimmt. Typischerweise werden die LOD und LOQ als dreifache bzw. zehnfache Standardabweichung von Blindwertmessungen ermittelt. Die ermittelten LOQs werden dann anhand der in 5.2.1 festgelegten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit bewertet. Für die Definitionen dieser Begriffe siehe ISO 18158.

Die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird durch eine Anzahl unterschiedlicher Verfahren in Abhängigkeit von der Art des zu bewertenden Messverfahrens bestimmt. Die bestimmte Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird dann anhand der in 5.2.2 genannten Leistungsanforderungen bewertet.

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 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 C angegebenen Anleitung zu berechnen. In Übereinstimmung mit 5.2.3 wird die erweiterte Unsicherheit dann im Vergleich mit den in ISO 20581 festgelegten allgemeinen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit bestimmt.

ANMERKUNG Für ein Beispiel zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit siehe Anhang E.

5 Anforderungen

5.1 Verfahrensbeschreibung

5.1.1 Einsatzbereich

Der Einsatzbereich des Messverfahrens muss mindestens Angaben zu folgenden Punkten umfassen:

- a) durch das Messverfahren erfasste Metalle und Metalloide;
- b) die in dem Messverfahren angewendete(n) Analysetechnik(en);
- c) der Bereich der Konzentrationen an Metallen und Metalloiden in Luft, für den das Messverfahren gezeigt hat, dass es die Annahmekriterien für die erweiterte Messunsicherheit nach ISO 20581 erfüllt, sowie das zugehörige empfohlene Probeluftvolumen (z. B. $0,01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bis $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ für ein Probeluftvolumen von 960 l);
- d) alle Formen von Metallen und Metalloiden, für die das beschriebene Verfahren der Probenvorbereitung als unwirksam bekannt ist oder sich als unwirksam erwiesen hat; und
- e) alle bekannten Störkomponenten.

Falls kein Verfahren zur Messung eines bestimmten Metalls oder Metalloids existiert, das die Anforderungen dieses Dokuments 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 der Einsatzbereich des Verfahrens umfasst, muss das Messverfahren umfassende Angaben zur Leistungsfähigkeit des Verfahrens, einschließlich der folgenden Parameter, machen:

- a) die LOQ und, falls erforderlich, die LODs des Messverfahrens;
- b) die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens für alle Prüfmaterialien, für die sich die beschriebene Probenvorbereitung als geeignet erwiesen hat;
- c) alle zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten des Messverfahrens, gemeinsam mit deren abgeschätzten oder experimentell bestimmten Werten und die sich ergebende erweiterte Messunsicherheit;
- d) 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 ISO 7708 zu sammeln; entsprechend der (den) Größenfraktion(en), die für den OELV (en: occupational exposure limit value) der interessierenden Metalle und Metalloide anwendbar ist (sind) (z. B. ein Sammler für die einatembare Fraktion, ein Sammler für die thorakale Fraktion oder ein Sammler für die alveolengängige Fraktion),
- die Probenahmegeräte die Festlegungen nach EN 13205-1 erfüllen müssen, und
- sofern zutreffend, für Verfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern, die Kalibrierung des zu verwendenden Analysegeräts (zum Beispiel Röntgenfluoreszenzspektrometrie [(XRF), en: X-ray fluorescence spectrometry], für den zu verwendeten Sammler spezifisch ist.

5.1.5 Probenahmepumpen

Das Messverfahren muss vom Anwender fordern, Probenahmepumpen zu verwenden, die den Festlegungen nach ISO 13137 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 (LOQ)

Für jedes Metall und Metalloid, das der Einsatzbereichs des Messverfahrens einschließt, muss die untere Grenze des Arbeitsbereichs des Verfahrens bestimmt werden, die für die vorgesehene Messaufgabe als ausreichend angesehen wird. Wenn z. B. die Messaufgabe darin besteht, die Einhaltung von Langzeit-OELVs 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 eines Zehntels von dessen OELV zu bestimmen ist:

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

Dabei ist

m_{low} die untere Grenze des geforderten Analysebereichs des Metalls oder Metalloids, in Mikrogramm;

ρ_{LV} der OELV für das Metall oder Metalloid, in Milligramm je Kubikmeter;

$q_{\text{v,a}}$ der bemessene Durchfluss des zu verwendenden Probenahmegeräts, in Liter je Minute;

$t_{\text{s,min}}$ die Mindestprobenahmedauer, die angewandt wird, 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 ermittelten LOQs niedriger sein als die resultierenden Werte.

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

5.2.2 Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

Bei allen in den Einsatzbereich 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 Variationskoeffizient der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens muss kleiner als 5 % sein.

ANMERKUNG Der Vorgängerbegriff von "Variationskoeffizient" ist der veraltete Begriff "relative Standardabweichung". Siehe hierzu auch ISO 3534-1:2006, 2.38, Anmerkung 2 zum Begriff [1].

5.2.3 Erweiterte Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit des Messverfahrens muss den Anforderungen nach ISO 20581 entsprechen.

6 Reagenzien und Materialien

6.1 Reagenzien

Während der Analyse dürfen nur analysenreine Reagenzien verwendet werden sowie ausschließlich Wasser, das den Anforderungen der Qualität 2 nach 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).

Das verwendete Wasser sollte einem Wasserreinigungssystem entstammen, das ultrareines Wasser mit einem elektrischen Widerstand oberhalb von $0,18 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ liefert (dies wird vom Hersteller des Wasserreinigungssystems üblicherweise als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ Wasser bezeichnet).

6.2 Standardlösungen

Es müssen Standardlösungen mit Konzentrationen der interessierenden Metalle und Metalloide verwendet werden, die auf nationale und/oder internationale Standards zurückführbar sind.

Bei Verwendung handelsüblicher Standardlösungen müssen das Verfallsdatum beachtet bzw. die empfohlene Verwendungsdauer des Herstellers eingehalten werden.

6.3 Prüfmateriale

Für jedes Metall oder Metalloid müssen eine Reihe von Prüfmateriale verwendet werden, die für die interessierenden Substanzen repräsentativ sind, welche in der Arbeitsplatzatmosphäre vorhanden sein könnten.

Bei den Prüfmateriale muss es sich um Reinverbindungen bekannter Zusammensetzung, zertifizierte Referenzmateriale oder andere gut charakterisierte Materiale handeln (z. B. Materiale, die in einem Ringversuch beschrieben wurden).

Bei der Verwendung zertifizierter Referenzmateriale sind die Anweisungen des Herstellers einzuhalten.

Sofern für eine spezifische Verbindung ein OELV vorliegt, sollte diese Verbindung in die Liste der Referenzmateriale aufgenommen werden.

Für ein Verfahren, das allgemein anwendbar sein soll, sollte das Spektrum der Referenzmaterialien Verbindungen und Materialien im industriellen Einsatz sowie Verbindungen und Materialien umfassen, die durch die Arbeitstätigkeit erzeugt werden könnten.

ANMERKUNG 1 Es ist von Bedeutung, dass die Partikelgröße der Referenzmaterialien möglichst weitgehend derjenigen der analysierten Partikel entspricht, da einatembare Partikel im Vergleich zu groben Schüttgütern oftmals viel kleiner und viel leichter lösbar sind.

ANMERKUNG 2 Zertifizierte Referenzmaterialien (CRMs, en: certified reference materials), die durch ein bestimmtes Probenaufschlussverfahren charakterisiert sind, sind möglicherweise als Prüfmaterial ungeeignet.

6.4 Referenz-Luftproben

Es müssen Staubproben von Sammelsubstraten (z. B. luftgetragene Partikel, die auf Filtern mit einem Sammelsystem für multiple Proben gesammelt wurden) verwendet werden, deren Beladung mit den interessierenden Metallen und Metalloiden bekannt ist oder gemessen wurde. Die Beladung sollte innerhalb des Arbeitsbereichs des Verfahrens liegen.

Besondere Techniken zur Herstellung von Referenz-Luftproben, wie in A.3 beschrieben, sollten in Betracht gezogen werden, wenn ein Probenaufschluss nicht erforderlich ist.

7 Geräte

Übliche Laborgeräte und Hilfsmittel sowie, besonders, die nachfolgende Prüfausrüstung.

7.1 System zur Aufbringung eines bekannten Volumens einer Standardlösung auf Sammelsubstrate mit einer Genauigkeit besser als 1 %.

7.2 Analysenwaage zum Wägen auf mindestens 0,01 mg, mit Gewichten auf nationale Standards kalibriert und vor Gebrauch mithilfe eines Prüfgewichts geprüft.

7.3 Gerät bzw. Geräte zur Analyse jedes der interessierenden Metalle und Metalloide.

8 Prüfverfahren

8.1 LOD und LOQ

8.1.1 Instrumentelle Nachweisgrenze (IDL)

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 entsprechen, in dem Standardlösungen (6.2) mit einem geeigneten Faktor verdünnt werden. Die Prüflösung wird mindestens zehnmal unter Wiederholbedingungen analysiert.

ANMERKUNG Eine IDL ist für das Kenntlichmachen von Veränderungen der Leistungsfähigkeit des Geräts von Nutzen, das ist jedoch nicht das Gleiche wie die LOD eines Verfahrens. Eine IDL ist wahrscheinlich niedriger als die LOD eines Verfahrens, 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 LOD und LOQ 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 diesen gebildeten Prüflösungen Konzentrationen in der Nähe der entsprechenden voraussichtlichen LODs 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 LOD und die LOQ des Verfahrens werden für jedes interessierende Metall oder Metalloid als dreifache bzw. zehnfache Standardabweichung berechnet [22].

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

Die LOD und die LOQ des Verfahrens werden für jedes interessierende Metall oder Metalloid als dreifache bzw. zehnfache Standardabweichung berechnet.

8.1.2.3 Die erhaltenen LOQs 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 getrennt voneinander detailliert in 8.2.2, 8.2.3 und 8.2.4 beschrieben. Für eine Anleitung siehe Anhang A.

8.2.2 Messverfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen

8.2.2.1 Messverfahren, die ein speziell angepasstes Aufschlussverfahren erfordern

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

8.2.2.2 Weitere Messverfahren

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

Um die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens für den gesamten Arbeitsbereich des Messverfahrens zu ermitteln, wird die Prüfung an Labor-Blindproben wiederholt, die mit anderen Massen jedes interessierenden Metalls oder Metalloids dotiert wurden.

Die mittlere Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens und der Variationskoeffizient werden 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

Mindestens sechs Prüflösungen aus jeder der ausgewählten Reinverbindungen (6.3) werden mithilfe des in dem Messverfahren beschriebenen Verfahrens 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 Es ist üblicherweise nicht erforderlich, wasserlösliche Verbindungen in die Auswahl zu untersuchender Verbindungen einzubeziehen.

Vorzugsweise sollte die kleinste Masse an Reinverbindung, die leicht eingewogen werden kann, zum Vergrößern des Volumens der Reagenzien und zum Einstellen des Endvolumens der Prüflösung verwendet werden, sodass der Versuch für die Analyse von Luftproben vom Arbeitsplatz so repräsentativ wie möglich 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 jedes interessierenden Metalls oder Metalloids im Referenzmaterial und die Herstellerangaben zur Mindestmenge des Materials, das zur Herstellung einer homogenen Probe erforderlich ist.

Vorzugsweise sollte die kleinste Masse an Referenzmaterial, die leicht eingewogen werden kann, zum Vergrößern des Volumens der Reagenzien und zum Einstellen des Endvolumens der Prüflösung verwendet werden, sodass der Versuch für die Analyse von Luftproben vom Arbeitsplatz so repräsentativ wie möglich 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, die vom Typ her dem betrachteten Prüfmaterial ähneln, 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 des in dem Messverfahren beschriebenen Verfahrens werden mindestens sechs Referenz-Luftproben (6.4) analysiert.

8.2.4.1.2 Luftproben vom Arbeitsplatz

Mithilfe des in dem Messverfahren beschriebenen Verfahrens werden mindestens sechs Luftproben vom Arbeitsplatz analysiert. Um Referenzwerte für jedes interessierende Metall oder Metalloid zu erhalten, werden diese Proben anschließend unter Verwendung eines unabhängigen Messverfahrens mit bekannter Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens erneut analysiert.

8.2.4.1.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Akzeptanzkriterien

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

8.2.4.2 Theoretische Abschätzung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

Die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens wird durch theoretische Betrachtung der Grundsätze 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 [20].

8.3 Messunsicherheit

8.3.1 Identifizierung von zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten

Siehe Tabelle B.1 für eine Aufstellung der zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten, die typischerweise berücksichtigt werden sollten.

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 C 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.

8.3.2.2 Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen

Die zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen werden nach Maßgabe der Anleitung in C.2 abgeschätzt.

Falls die Messunsicherheit für die allgemeine Anwendung eines veröffentlichten Verfahrens abgeschätzt wird, wird eine Abschätzung der betreffenden Unsicherheitskomponenten für den ungünstigsten Fall („worst case“) vorgenommen.

Falls die Messunsicherheit für die Anwendung des Verfahrens unter bestimmten Bedingungen abgeschätzt wird, zum Beispiel seitens einer bestimmten Organisation, die eine besondere Probenahmeeinrichtung und ein bestimmtes Probenahmeprotokoll verwendet, werden die Unsicherheitskomponenten für die spezifische Einrichtung (z. B. Durchflussmessgerät, Probenahmepumpe, Zeitgeber) unter Berücksichtigung aller besonderen Zusatzanforderungen des Probenahmeprotokolls (z. B. Anzahl an Durchflussmessungen, Probenahmedauer) abgeschätzt.

8.3.2.3 Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probenahmewirkungsgrad

Die zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten für Aerosol-Probenahmegeräte werden nach Maßgabe der Anleitung in C.3 abgeschätzt.

8.3.2.4 Unsicherheit in Zusammenhang mit der Lagerung und dem Transport von Proben

Die nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten in Zusammenhang mit der Lagerung und dem Transport der Probe werden nach Maßgabe der Anleitung in C.4 abgeschätzt.

8.3.2.5 Unsicherheit in Zusammenhang mit der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

Die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens und die nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten in Zusammenhang mit der systematischen Messabweichung der Analyse werden nach Maßgabe der Anleitung in C.5 abgeschätzt.

8.3.2.6 Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Variabilität

Die zufälligen Unsicherheitskomponenten in Zusammenhang mit der analytischen Variabilität werden nach Maßgabe der Anleitung in C.6 abgeschätzt.

8.3.3 Berechnung der erweiterten Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit des Messverfahrens wird durch Zusammenführen der zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten bei der Probenahme und bei der Analyse (siehe C.7.1, C.7.2 und C.7.3) und durch Multiplizieren mit einem Erweiterungsfaktor von zwei berechnet (siehe C.8).

9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf dieses Dokument, d. h. ISO 21832;
- b) die Identitätsbezeichnung des Prüflabors, einschließlich einer Kurzinformation über alle einschlägigen Akkreditierungen;
- c) die Identitätsbezeichnung des geprüften Verfahrens;
- d) Angaben über das Probenahmegerät, für das die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bewertet wurde;
- e) Angaben über die verwendeten Referenzmaterialien und bei Referenz-Luftproben, wie diese hergestellt wurden;
- f) eine kurze Beschreibung des geprüften Analyseverfahrens, einschließlich Angaben hinsichtlich der verwendeten Analysegeräte;
- g) Angaben darüber, welche der in Abschnitt 8 festgelegten Prüfverfahren angewendet wurden;
- h) eine Aufstellung der evaluierten Metalle und/oder Metalloide;
- i) Angaben über alle nicht in dieses Dokument aufgenommenen Arbeitsgänge, die die Ergebnisse beeinflusst haben könnten;
- j) die Prüfergebnisse;
- k) die Feststellung, ob die Akzeptanzkriterien erfüllt wurden; falls ja, über welche Konzentrationsbereiche des Metalls oder Metalloids in der Luft und bei welchen Luftprobenvolumina;
- l) die technische Begründung für alle weggelassenen relevanten Prüfungen.

Anhang A (informativ)

Anleitung zur Bestimmung der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens

A.1 Verfahren für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen

A.1.1 Im Allgemeinen enthalten Verfahren zur Bestimmung löslicher Metall- und Metalloidverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz ein speziell angepasstes Aufschlussverfahren, d. h. lösliche Metall- und Metalloidverbindungen werden als solche durch die für den Probenaufschluss vorgeschriebene oder angedachte spezifische Extraktionslösung und Extraktionsbedingungen definiert, falls entsprechende OELVs festgelegt wurden (Für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen mit einem OELV, der keinem zugehörigen vorgeschriebenen Messverfahren angehört, sollte das in ISO 15202-2 [5] vorgeschriebene Probenaufschlussverfahren angewendet werden). Mit Ausnahme von Verbindungen, die entweder eine sehr hohe oder sehr niedrige Löslichkeit in Wasser aufweisen, ist dieses so, weil die Löslichkeit von der Art der Extraktionslösung und weiteren Faktoren, wie Partikelgröße, Verhältnis von gelöstem Stoff und Lösemittel, Temperatur usw. bestimmt wird. Folglich ergibt das Analyseverfahren definitionsgemäß eine hundertprozentige Wiederfindungsrate und die systematische Messabweichung der Analyse ist Null.

A.1.2 Es gibt jedoch Umstände, unter denen Verfahren zur Bestimmung löslicher Metall- und Metalloidverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz fehlerhafte Ergebnisse ergeben können. Die Ergebnisse können insbesondere falsch sein, wenn eine lösliche Verbindung mit dem Sammelsubstrat oder einer Verunreinigung auf diesem reagiert und eine nicht lösliche Verbindung erzeugt. Zum Beispiel wird eine niedrige Wiederfindungsrate für lösliche Silberverbindungen erhalten, wenn das verwendete Filter mit Chlorid verunreinigt ist [15]. Folglich sollte die chemische Verträglichkeit bei der Auswahl von Sammelsubstraten für lösliche Metall- und Metalloidverbindungen berücksichtigt werden. Für weitere Informationen dazu siehe ISO 15202-1 [4]. Falls davon auszugehen ist, dass es ein Problem bei der chemischen Verträglichkeit geben könnte, sollten Prüfungen durchgeführt werden, um zu bestätigen, dass die Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens zufriedenstellend ist.

A.2 Verfahren, die einen Probenaufschluss erfordern

A.2.1 Bei den meisten Verfahren zur Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln ist ein Probenaufschluss erforderlich, zum Beispiel durch Verfahren, bei denen die Analyse mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) durchgeführt wird. Die Hauptursache der systematischen Messabweichung der Analyse bei diesem Verfahrenstyp besteht üblicherweise in einem unvollständigen Aufschluss der interessierenden Metalle oder Metalloide. Die systematische Messabweichung der Analyse kann deshalb abgeschätzt werden, in dem die Wirksamkeit des Probenaufschlussverfahrens an einem Spektrum geeigneter, gut charakterisierter Grundstoffe (z. B. CRMs oder Reinverbindungen des interessierenden Metalls oder Metalloids) geprüft wird.

A.2.2 Das Analyseverfahren sollte üblicherweise keine systematische Messabweichung aufweisen. Falls eindeutig identifizierbare Probentypen vorliegen, für die das Messverfahren als Ganzes nicht geeignet ist, weil das Probenaufschlussverfahren nur geringe Wiederfindungsraten ergibt, sollten diese aus dem Anwendungsbereich des Verfahrens ausgeschlossen werden.

A.2.3 In einigen Fällen kann die Anwendung der Ergebnisse aus der Analyse von CRMs und/oder von Reinverbindungen zu einer Überschätzung der systematischen Messabweichung der Analyse führen, weil Luftproben, die eine viel kleinere Materialmenge mit einer viel kleineren Partikelgröße enthalten, sehr viel leichter in Lösung gehen. Falls dies der Fall sein sollte, wäre es möglich, einen besser passenden Schätzwert der systematischen Messabweichung der Analyse zu erreichen, indem die Versuche des Probenaufschlusses auf Prüffiltern wiederholt werden, die durch das Erzeugen einer homogenen Staubwolke aus dem Prüfmaterial und das Sammeln von Wiederholproben mit einer Probenahmeeinrichtung mit Mehrfachansaugstutzen vorbereitet werden.

A.3 Verfahren, die keinen Probenaufschluss erfordern

Bei einigen Verfahren zur Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln wird die Analyse der Probe auf dem Sammelsubstrat mithilfe zerstörungsfreier Techniken durchgeführt, z. B. bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Solche Messverfahren können aufgrund physikalischer oder chemischer Unterschiede zwischen den Proben und den Kalibriersubstanzen eine systematische Messabweichung der Analyse aufweisen. Es ist deshalb erforderlich, besondere Versuche zur Prüfung dieser Verfahren zu erarbeiten oder die systematische Messabweichung der Analyse durch theoretische Betrachtung der geforderten Prozesse abzuschätzen. Unter bestimmten Umständen könnte es möglich sein, Untersuchungsproben herzustellen, die für eine Anwendung bei der Abschätzung der systematischen Messabweichung der Analyse geeignet sind, indem CRMs oder Reinverbindungen auf kontrollierte Weise auf Sammelsubstraten abgelagert werden. Es ist jedoch erforderlich sicherzustellen, dass es keine Unterschiede bei den Probeablagerungseigenschaften zwischen den Untersuchungsproben und den Luftproben am Arbeitsplatz gibt, was in signifikanter Weise die Ergebnisse beeinflussen könnte.

Anhang B (informativ)

Experimente zur Verfahrensvalidierung

Tabelle B.1 zeigt ein Beispiel für die Durchführung von Experimenten zur Verfahrensvalidierung von Probenahme- und Analyseverfahren für Metalle und Metalloide in der Luft am Arbeitsplatz, um die in diesem Dokument festgelegten Anforderungen zu erfüllen.

Tabelle B.1 — Beispiel für die Verfahrensvalidierung

Zielgröße	Analyt ^a	Bestimmung	Anzahl an Proben	Anforderungen
Analytische Wiederholpräzision	Filter beaufschlagt mit 0,1; 0,5; 2 OELV 0,5; 2 Kurzzeit-OELV	Standardabweichung	6	Variationskoeffizient kleiner als 5 %
Instrumentelle Nachweisgrenze (siehe 8.1.1)	Blindlösungen	dreifache Standardabweichung (Blind-Kalibrierstandard)	≥ 10	Gesamtmasse des Analyts kleiner als 0,03 OELV
Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze (siehe 8.1.2)	Blindprobenlösung mit Filter	dreifache (für LOD) und zehnfache (für LOQ) Standardabweichung (Blindproben oder bei abgeschätzter LOQ beaufschlagte Proben)	≥ 10	LOQ kleiner oder gleich 0,1 OELV
Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens (einschließlich Partikelauflschluss) (siehe 8.2)	Filter beaufschlagt mit 0,1; 0,5; 2 OELV 0,5; 2 Kurzzeit-OELV	Reinverbindungen	≥ 6	größer als 90 %
Vergleichpräzision (einschließlich Partikelauflschluss)	Filter beaufschlagt mit 0,1 OELV bis 2 OELV	a) zertifiziertes Referenzmaterial (vorzugsweise) b) Referenz-Luftproben	≥ 6	Variationskoeffizient kleiner als 5 %
Lagerung der Probe ^b	Filter beaufschlagt mit 0,1; 2 OELV	Prüfung zur Lagerungsfähigkeit über mindestens vier Wochen	$\geq 3/\text{Tag}$	Wiederfindungsrate über 90 %

^a OELV 8 h: 0,1; 0,5; 2 OELV bei 0,1 OELV $\times$ 30 min, 0,5 OELV $\times$ 120 min bzw. 2 OELV $\times$ 480 min; Kurzzeit-OELV: 0,5; 2 Kurzzeit-OELV bei 0,5 Kurzzeit-OELV $\times$ 15 min bzw. 2 Kurzzeit-OELV $\times$ 15 min.

^b Falls erforderlich kann die Prüfung zur Lagerungsfähigkeit verkürzt werden (z. B. für As₂O₃, Cr^{VI}).

Anhang C (informativ)

Abschätzung der Messunsicherheit

C.1 Allgemeines

Verfahren zum Messen chemischer Arbeitsstoffe in luftgetragenen Partikeln umfassen zwei wesentliche Schritte: die Probenahme und die Analyse.

Die nachfolgende Aufzählung gibt eine typische, jedoch nicht ausschließliche Zusammenstellung zufälliger und nicht zufälliger Unsicherheitskomponenten:

a) Probenahme:

- 1) Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen (siehe C.2);
- 2) Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probenahmewirkungsgrad (siehe C.3);
- 3) Unsicherheit in Zusammenhang mit der Lagerung und dem Transport der Probe, sofern zutreffend (siehe C.4).

b) Analyse:

- 1) Unsicherheit in Zusammenhang mit der Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens (siehe C.5);
- 2) Unsicherheit in Zusammenhang mit der analytischen Präzision (siehe C.6.3.1 oder C.6.4.1);
- 3) Unsicherheit in Zusammenhang mit der Kalibrierung (siehe C.6.3.2 und C.6.3.3 oder C.6.4.2 und C.6.4.3);
- 4) Unsicherheit in Zusammenhang mit der Verdünnung der Probenlösungen, sofern zutreffend (siehe C.6.3.4 oder C.6.4.4);
- 5) Unsicherheit in Zusammenhang mit der Messgerätedrift der Anzeige (siehe C.6.3.5 oder C.6.4.5);
- 6) Unsicherheit in Zusammenhang mit der Subtraktion des Blindwerts (siehe C.6.5).

Für zusätzliche, nicht in diesem Anhang enthaltene Anleitungen siehe die Literaturhinweise [17], [18] sowie ISO/IEC Guide 98-3 [9].

C.2 Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen

Siehe ISO 20581:2016, C.2.1.

C.3 Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probenahmewirkungsgrad

C.3.1 Allgemeines

Jede Sammelstufe eines Probenahmegeräts für luftgetragene Partikel sollte einer Probenahmekonvention für eine der gesundheitsrelevanten Fraktionen für die luftgetragenen Partikel, wie in ISO 7708 beschrieben, folgen. Aerosol-Probenahmeverfahren weisen zufällige und nicht zufällige Unsicherheitskomponenten auf, die daraus zurückzuführen sind, wie sehr die verwendeten Probenahmegeräte mit der (den) geforderte(n) Probenahme-Konvention(en) übereinstimmen.

EN 13205-2 [12] und EN 13205-4 [13] beschreiben zwei Prüfverfahren, um festzustellen, ob ein Probenahmegerät („Sammler“) die erforderliche(n) Aerosolfraktion(en) korrekt sammelt. Bei dem Verfahren nach EN 13205-2 [12] erfolgt dies durch Ermittlung der mittleren Kurve des Probenahmewirkungsgrads aus den Einzelwerten des Probenahmewirkungsgrads des geprüften Sammlers in Abhängigkeit vom aerodynamischen Partikeldurchmesser. Der Probenahmewirkungsgrad wird basierend auf der Aerosolkonzentration berechnet, die anhand von Proben aus dem geprüften Sammler bestimmt wurde, dividiert durch die Aerosolkonzentration der Umgebung, die aus den isokinetischen Werten des Sammlers für mindestens neun aerodynamische Partikelgrößen abgeschätzt wird. Beim Verfahren nach EN 13205-4 [13] erfolgt dies durch Vergleich der vom zu prüfenden Sammler gemessenen Konzentration mit derjenigen eines (zuvor) validierten (Referenz-)Sammlers für mindestens drei Prüfaerosole mit sehr unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen. Es ist nicht möglich, die Kurve des Probenahmewirkungsgrads nach dem in EN 13205-4 [13] beschriebenen Verfahren zu bestimmen.

C.3.2 Unsicherheit bei Aerosolsammlern, die mit dem Verfahren nach EN 13205-2 geprüft wurden

C.3.2.1 Kurzbeschreibung

Bei diesem Verfahren wird der Probenahmewirkungsgrad als Funktion des aerodynamischen Partikeldurchmessers bestimmt.

C.3.2.2 Unsicherheitsquellen beim Probenahmewirkungsgrad

Der Probenahmewirkungsgrad weist folgende Unsicherheitsquellen auf:

- Kalibrierung des Sammler-Prüfsystems (siehe C.3.2.3);
- Abschätzung der gesammelten Aerosolkonzentration (siehe C.3.2.4);
- systematische Messabweichung von der Probenahmekonvention (siehe C.3.2.5);
- Abweichung vom Nenn-Durchfluss bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion (siehe C.3.2.6);
- individuelle Variabilität des Probenahmegeräts bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion (siehe C.3.2.7).

C.3.2.3 Kalibrierung des Sammler-Prüfsystems

In einem entsprechend bemessenen und durchgeführten Versuch sollten die zufälligen und die nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten in Zusammenhang mit der Kalibrierung des Sammler-Prüfsystems sehr gering sein. Diese können durch Fehlerfortpflanzung aus der Unsicherheit des Durchmessers der Kalibrierpartikel (und möglicherweise durch die Anwendung von Kalibrierfunktionen für das Partikel-Größenmessgerät) zur Unsicherheit in der gesammelten Massenfraktion berechnet werden. Siehe EN 13205-2 [12] und CEN/TR 13205-3[10].

C.3.2.4 Abschätzung der gesammelten Aerosolkonzentration

Die zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit der mittleren Aerosolkonzentration hängt davon ab, wie gut das für den Probenahmewirkungsgrad verwendete Modell die Daten zum Probenahmewirkungsgrad beschreibt. Sowohl für das polygonale Approximationsverfahren als auch für das in EN 13205-2 [12] beschriebene Verfahren zur Kurvenanpassung wird durch Fehlerfortpflanzung berechnet, wie sich die in jedem dieser Verfahren enthaltenen Unsicherheiten in die Unsicherheit der berechneten Aerosolkonzentration überführen lassen. Siehe EN 13205-2 [12] und CEN/TR 13205-3 [10].

C.3.2.5 Systematische Messabweichung von der Probenahmekonvention

Die Variabilität der systematischen Messabweichung der gesammelten Aerosolkonzentration ergibt sich aus der Differenz zwischen dem mittleren tatsächlichen Probenahmewirkungsgrad des geprüften Sammlers und der Probenahmekonvention. Die nicht zufällige Unsicherheit der mittleren gesammelten Aerosolkonzentration aufgrund der Differenz zwischen der mittleren Kurve des Probenahmewirkungsgrads des geprüften Sammlers und der Probenahmekonvention wird nach EN 13205-2 [12] berechnet.

C.3.2.6 Abweichung vom Nenn-Durchfluss bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion

Die Penetration von Sammlern im Hinblick auf die Probenahmekonventionen für die alveolengängige und thorakale Fraktion ist stark vom Durchfluss bei der Probenahme abhängig. Die nicht zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit der Abweichung vom Nenn-Durchfluss wird durch Fehlerfortpflanzung des Durchflusses auf die Variabilität der nach EN 13205-2 [12] gesammelten Massenfraktion berechnet. Diese Unsicherheitskomponente beinhaltet die Unsicherheitskomponente des Probeluftvolumens (siehe C.2).

C.3.2.7 Individuelle Variabilität des Probenahmegeräts bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion

Die zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit der individuellen Variabilität des Probenahmegeräts bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion wird nach EN 13205-2 [12] anhand der gemessenen/berechneten Standardabweichungen der durch die einzelnen Prüfsammler gesammelten Aerosolkonzentrationen berechnet. Siehe auch CEN/TR 13205-3 [10].

C.3.3 Unsicherheit bei Aerosolsammlern, die mit dem Verfahren nach EN 13205-4 geprüft wurden

C.3.3.1 Kurzbeschreibung

Bei diesem Verfahren wird der Probenahmewirkungsgrad durch Vergleich der Konzentrationen ermittelt, die mit dem Prüfsammler und mit einem validierten (Referenz-)Sammler gemessen wurden.

C.3.3.2 Unsicherheitsquellen beim Probenahmewirkungsgrad

Der Probenahmewirkungsgrad weist die folgenden Unsicherheitsquellen auf:

- (Referenz-)konzentration des Prüfaerosols, wie durch Verwendung der (des) validierten Referenzsammler(s) bestimmt (siehe C.3.3.3);
- Referenzsammler (siehe C.3.3.4);
- systematische Messabweichung des Probenahmegeräts (siehe C.3.3.5);
- individuelle Variabilität des Probenahmegeräts bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion (siehe C.3.3.6);
- Abweichung vom Nenn-Durchfluss bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion (siehe C.3.3.7).

C.3.3.3 (Referenz-)konzentration des Prüfaerosols, wie durch Verwendung der (des) validierten Referenzsammler(s) bestimmt

Die zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit der (Referenz-)konzentration des Prüfaerosols wird, wie nach EN 13205-4 [13] festgelegt, direkt aus den Versuchsdaten bestimmt.

C.3.3.4 Referenzsammler

Die nicht zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit den Konzentrationsmessungen, die mithilfe des Referenzsammlers durchgeführt wurden, wird dem Prüfbericht des Referenzsammlers entnommen. Die zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit den Konzentrationsmessungen, die mithilfe des Referenzsammlers durchgeführt wurden, ist Bestandteil der Unsicherheit der (Referenz-)konzentration des Prüfaerosols (siehe C.3.3.3).

C.3.3.5 Systematische Messabweichung des Probenahmeegeräts

Die mittlere systematische Abweichung zwischen dem geprüften Sammler und dem Referenzsammler hat zufällige und nicht zufällige Unsicherheitskomponenten. Diese werden, wie nach EN 13205-4 [13] festgelegt, berechnet.

C.3.3.6 individuelle Variabilität des Probenahmeegeräts bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion

Die zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit der individuellen Variabilität des Probenahmeegeräts kann nach EN 13205-4 [13] bestimmt werden, falls mehrere Prüfsammler desselben Typs in die Prüfung der Leistungsfähigkeit einbezogen werden.

C.3.3.7 Abweichung vom Nenn-Durchfluss bei Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion

Die Penetration von Sammlern für die alveolengängige und thorakale Fraktion ist stark vom Durchfluss bei der Probenahme abhängig. Die nicht zufällige Unsicherheitskomponente in Zusammenhang mit der Abweichung vom Nenn-Durchfluss wird durch Fehlerfortpflanzung des Durchflusses auf die Variabilität der nach EN 13205-4 [13] beprobten Massenfraktion berechnet. Diese Unsicherheitskomponente beinhaltet die Unsicherheitskomponente des Probeluftvolumens (siehe C.2).

C.3.4 Unsicherheit von Aerosolsammlern

C.3.4.1 Sammler für die einatembare Fraktion

C.3.4.1.1 Versuchsdaten

Versuchsdaten wurden für die erweiterte Messunsicherheit ausgewählter Sammler für die einatembare Fraktion ermittelt. Diese sind in Tabelle C.1 beschrieben.

**Tabelle C.1 — Erweiterte Messunsicherheit ausgewählter Sammler für die einatembare Fraktion
[Versuchsdaten bereitgestellt seitens G. Liden und M. Brisson, private Kommunikation vom
13. Februar 2017]**

Sammlertyp	Messverfahren	Durchflussrate Liter · min ⁻¹	Erweiterte Messunsicherheit %
7-hole	MDHS 14/4 einatembare Staub ^a	2,0	13,9
IOM	MDHS 14/4 einatembare Staub ^a	2,0	36,8
GSP	BGIA #7284 einatembare Staub ^b	3,5	16,2
CIP 10-I	Métropol M-279 einatembare Staub ^c	10	47,7
FH37-CF	MTA/MA-014/A88 einatembare Staub, geschlossener 37-mm-Filterhalter ^d	2,0	34,9
FH37-OF	Metodserien #1010 einatembare Staub, offener 37-mm-Filterhalter ^e	2,0	49,5
ANMERKUNG Die in dieser Tabelle wiedergegebenen Daten beziehen sich auf die erweiterte (k = 2) Messunsicherheit nur für den Sammler ohne Berücksichtigung der Unsicherheit der Labore untereinander.			
^a UK Health and Safety Executive, http://www.hse.gov.uk . ^b Institut für Arbeitsschutz (IFA), https://www.dguv.de/ifa/index.jsp . ^c Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), http://www.inrs.fr . ^d Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), http://www.insht.es . ^e Swedish Work Environment Authority (SWEA), https://www.av.se .			

C.3.4.1.2 Schätzwerte für den allgemeinen Gebrauch

Die nachfolgenden Schätzwerte für Unsicherheitskomponenten, bei denen es sich um jene handelt, die in dem EU-Projekt BC/CEN/ENTR/000/2002-16, *Analyseverfahren für chemische Arbeitsstoffe*, verwendet wurden, können für Sammler für die einatembare Fraktion verwendet werden, die nicht in Tabelle C.1 aufgeführt sind [19]:

- Kalibrierung des Sammler-Prüfsystems (nicht zufällig) 0,5 %;
- Abschätzung der gesammelten Konzentration (zufällig) 4 %;
- systematische Messabweichung in Bezug auf die Probenahmekonvention (nicht zufällig) 7,5 %.

CEN/TR 15230 [11] enthält eine Liste von Sammlern für die einatembare Fraktion, die bis 2004 auf dem Markt befindlich waren, mit dem Potential, die Anforderungen nach ISO 7708 und EN 13205-1 zu erfüllen.

C.3.4.2 Sammler für die alveolengängige Fraktion

C.3.4.2.1 Versuchsdaten

Versuchsdaten wurden für die erweiterte Messunsicherheit ausgewählter Sammler für die alveolengängige Fraktion ermittelt. Diese sind in Tabelle C.2 beschrieben.