



**IFA**

Institut für Arbeitsschutz der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

# Ringversuche und Referenzmaterialien des IFA

## AK Messtechnik des UA I

### Aktuelle Entwicklungen

Erfahrungsaustausch der Gefahrstoffmessstellen

Dietmar Breuer | 12. März 2020



**IFA**

Institut für Arbeitsschutz der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

**AK MT**

## Arbeit des AK MT

Veröffentlichungen in GRdL

- Januar 2019 – Veröffentlichung zu [klimatischen Bedingungen](#)
- Januar 2020 – AGS-Liste geeigneter [Messverfahren](#)

Überarbeitung der TRGS 402

Workshop zur Entwicklung von Messverfahren in Dresden (16./17. Dezember)

- Software zur Berechnung der Messunsicherheit
- <https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/praxishilfen-gefahrstoffe/software-berechnung-der-erweiterten-messunsicherheit-nach-ifa/index.jsp>
- Weitere Excel-sheets auf Anfrage

## Aktuelles zu den Ringversuchen des IFA

- Angebotene Ringversuche
- Aktueller Stand zur neuen Prüfgasstrecke
- Ringversuchstermin in 2020

## Kleine Fragerunde



Teilnahme an  
Ringversuchen?



Teilnahme an  
Ringversuchen  
des IFA?

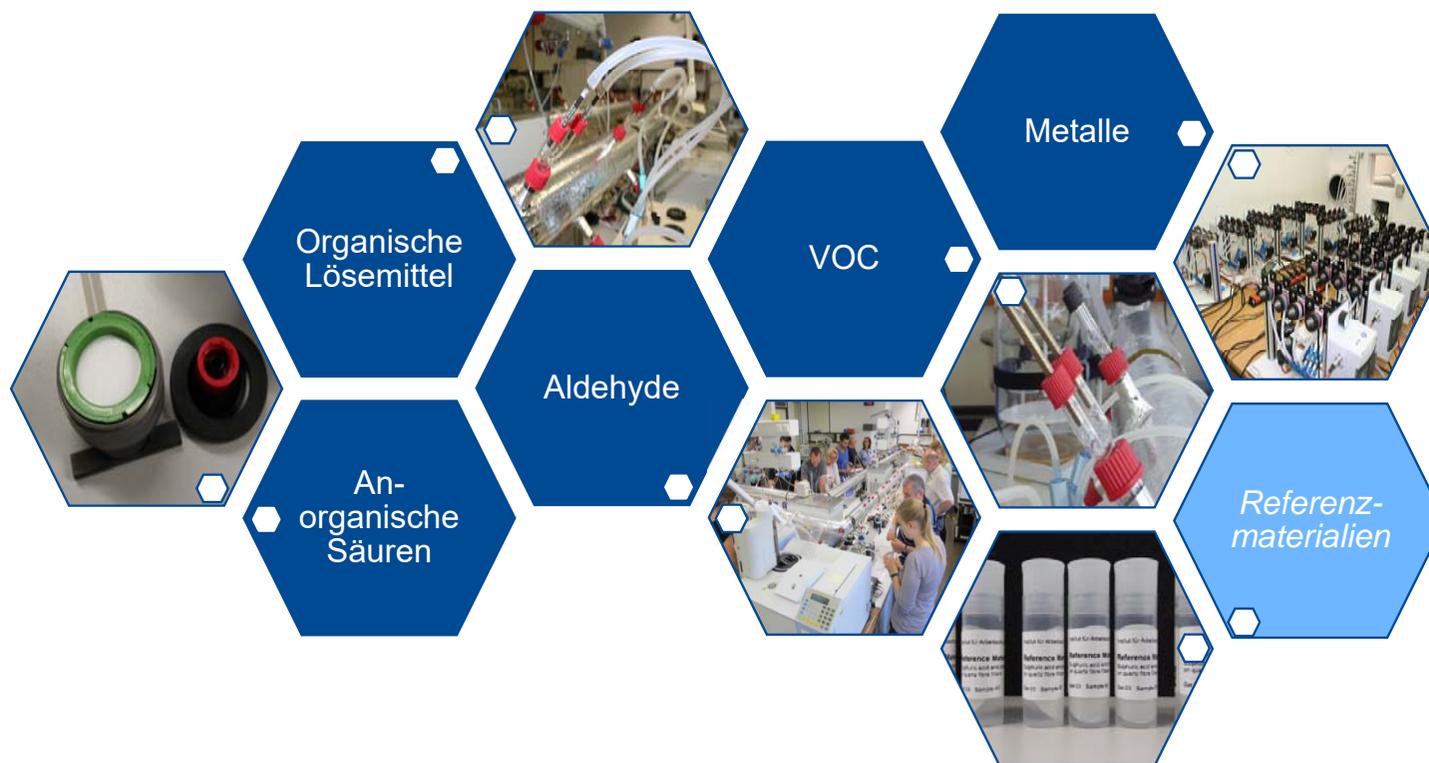


Eigene  
Möglichkeiten  
zur Prüfgas-  
herstellung?



Einsatz von  
Gasstandards?

# Aktuelle Ringversuche des IFA



## Teilnehmende an den Ringversuchen in 2019

Ringversuch	Anzahl an Teilnehmenden		Teilnehmende Länder (neben DE)
	mit eigener Probenahme	ohne eigene Probenahme	
Lösemittel	19	18	AT, BE, CH, FI, FR, NL, PT
Anorganische Säuren	-	-	-
VOC	27	34	BE, CH, FI, FR, GB, IT, <b>JP</b> , LU, NL, PL, PT
Metalle auf Filtern	-	29	AT, BE, CH, FR
Aldehyde	28	47	AT, BE, CH, ES, FI, FR, GB, IT, <b>JP</b> , LU, NL, <b>SG</b> , <b>US</b>

Gesamt: 202 Teilnehmende aus 16 Ländern im Jahr 2019

## Neue Prüfgasstrecke – Aktueller Stand

- Die neue Prüfgasstrecke wird voraussichtlich Mitte April aufgebaut
- Die Inbetriebnahme wird einige Wochen in Anspruch nehmen
- Die neue Prüfgasstrecke wird Platz für bis zu 27 teilnehmende Labore bieten
- Jeder Teilnehmende bekommt weiterhin 2 Probenahmeports, aber mehr Platz
- Die Prüfgasherstellung findet im Nebenraum statt
- Die IFA-Mitarbeitenden können Proben im Innenraum belegen



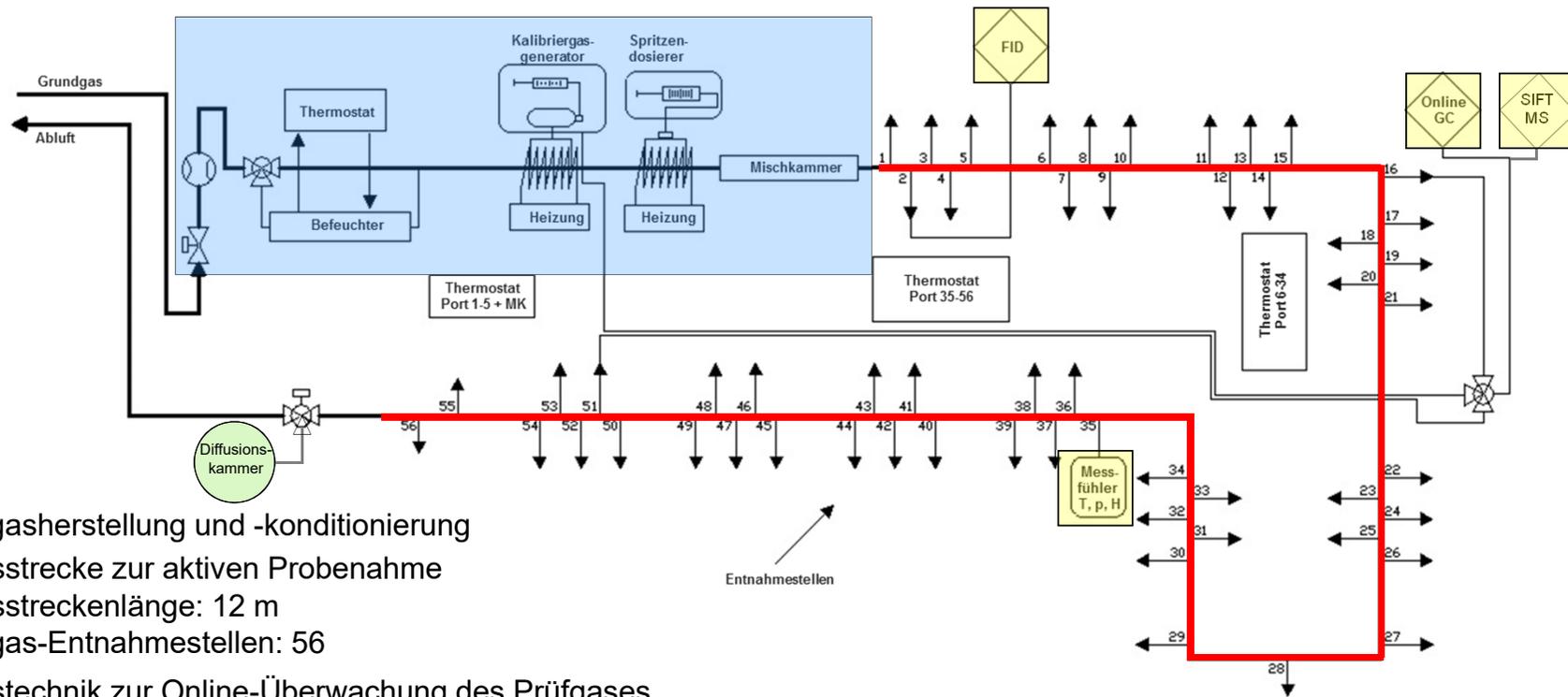
## Ringversuche 2020

Ringversuch	Termin	
	mit eigener Probenahme	ohne eigene Probenahme
Lösemittel	<i>entfällt in 2020</i>	<i>entfällt in 2020</i>
Anorganische Säuren	<i>entfällt in 2020</i>	März 2020
Metalle auf Filtern	April 2020	-
VOC	01. – 02. September 2020	September 2020
Aldehyde	1. Termin: 10. – 11. November 2020 2. Termin: 17. – 18. November 2020	November 2020

## Qualitätssicherung bei den Ringversuchen

- Interne Qualitätskontrollproben
- Online-Überwachung der Prüfgase
  - TDS-GC-FID
  - SIFT-MS

# Schematische Darstellung der Prüfgasstrecke



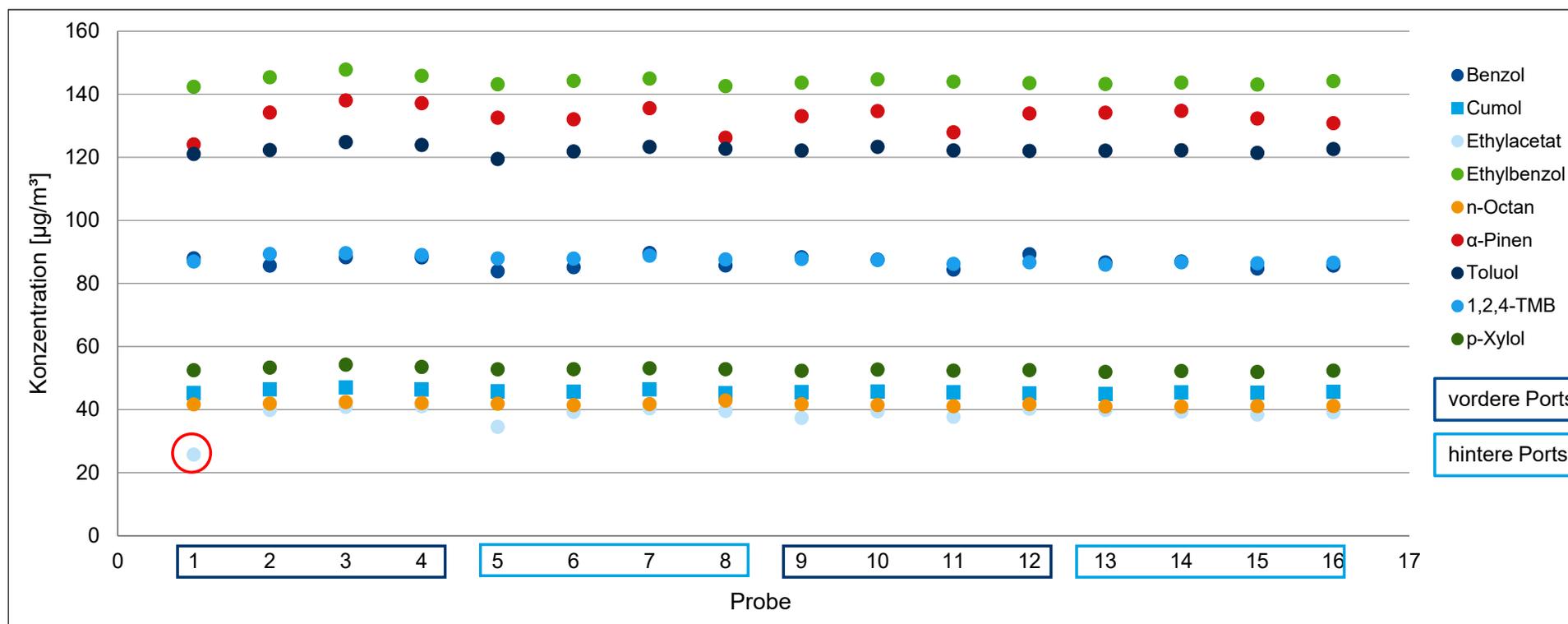
- Prüfgasherstellung und -konditionierung
- Messstrecke zur aktiven Probenahme  
Messstreckenlänge: 12 m  
Prüfgas-Entnahmestellen: 56
- Messtechnik zur Online-Überwachung des Prüfgases

## Interne Qualitätskontrollproben

- Je nach Ringversuch Entnahme von 8-16 Qualitätskontrollproben
  - aktive Probenahme nach entsprechender IFA-Arbeitsmappe
  - Probenentnahme vor dem ersten Teilnehmenden und nach dem letzten Teilnehmenden
- Analyse im IFA nach entsprechender IFA-AM
- Mittelwert wird als Referenzwert in der Ringversuchsauswertung angegeben
- RV Metalle: Vergleichsmessungen mit IGF und BGN



## Interne Qualitätssicherung – RV VOC

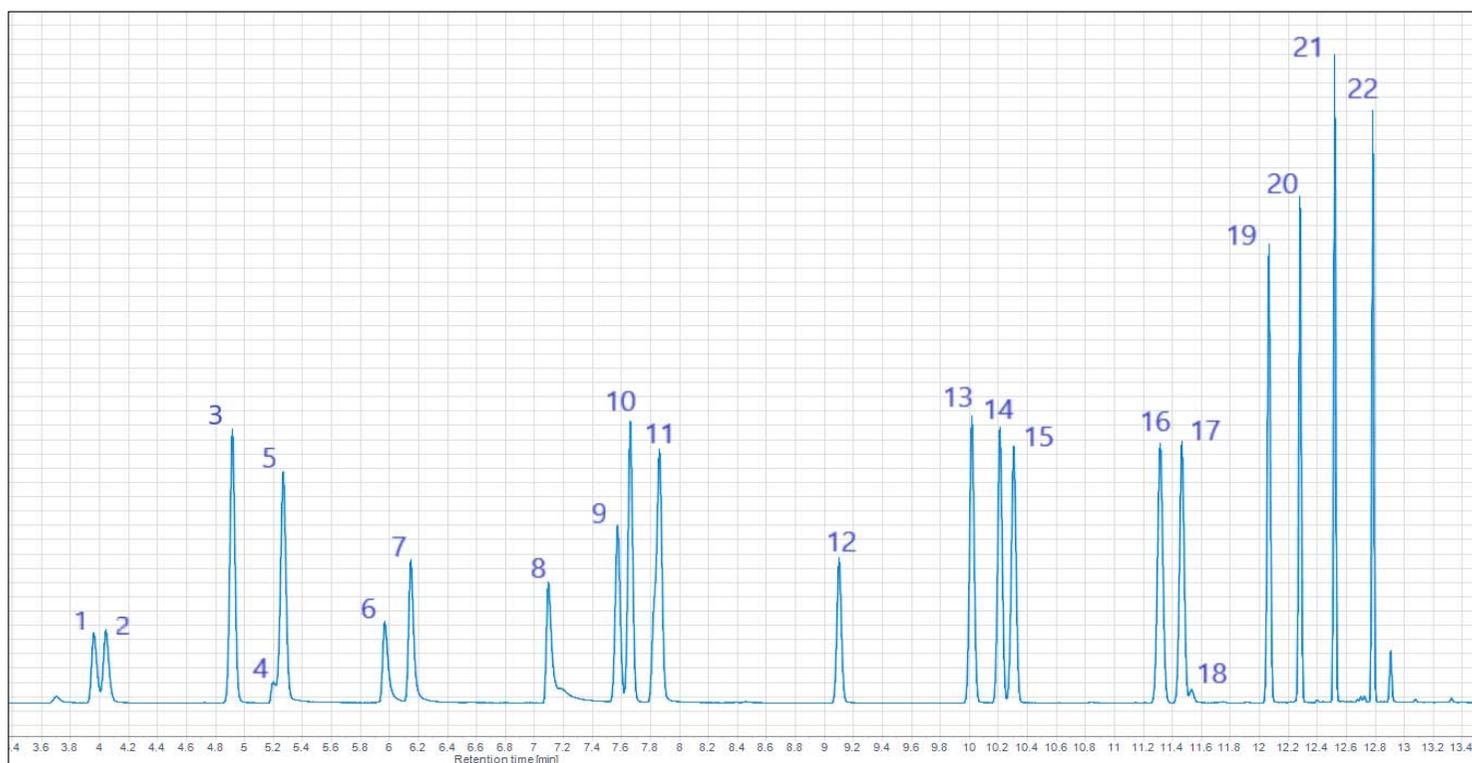


## Online-Überwachung mittels TDS-GC-FID

- qualitative und quantitative Überwachung der RV Organische Lösemittel und VOC
- Aktive Probenezuführung (120°C)
- 3 Trennsäulen
- 2 FID
- Ansaugung über beheizte Leitung
- Nicht immer alle Stoffe simultan quantifizierbar
- Dauer einer Analyse:
  - Lösemittel: 8 min
  - VOC (inkl. TDS): 18 min

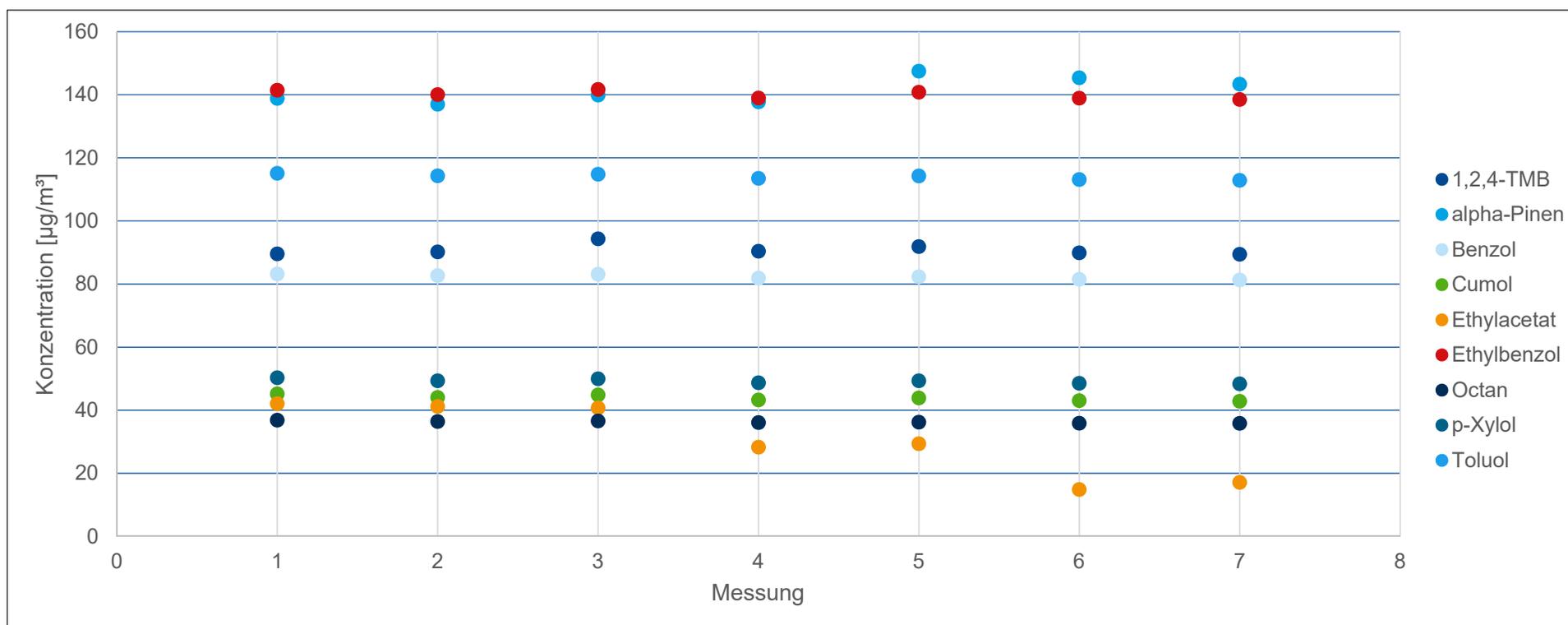


# Online-Überwachung mittels TDS-GC-FID – RV VOC



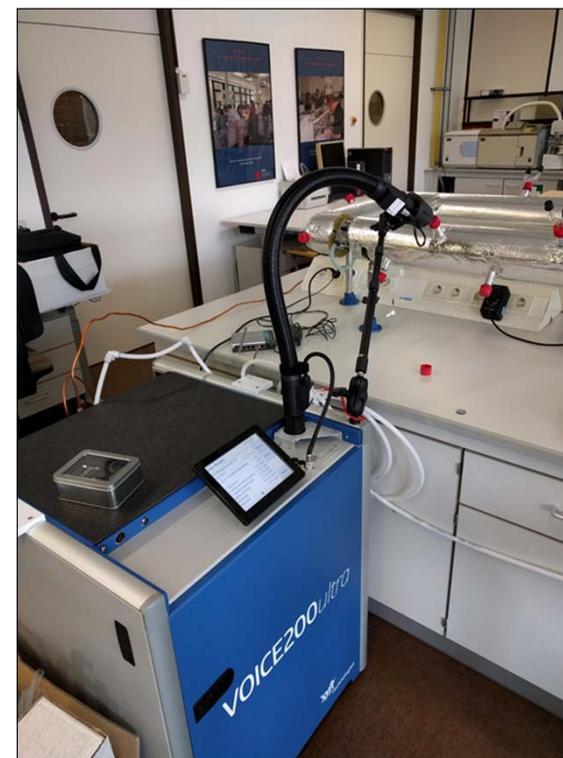
1	2-Butanon
2	Ethylacetat
3	Benzol
4	2-Methoxyethanol
5	n-Heptan
6	1-Methoxy-2-propanol
7	n-Butanol
8	2-Ethoxyethanol
9	4-Methyl-2-pentanon
10	Toluol
11	1-Ethoxy-2-propanol / n-Octan
12	Butylacetat
13	Ethylbenzol
14	m-Xylol
15	n-Nonan
16	$\alpha$ -Pinen
17	Cumol
18	2-Ethoxyethylacetat
19	Propylbenzol
20	n-Dekan
21	1,2,4-Trimethylbenzol
22	1,2,3-Trimethylbenzol

# Online-Überwachung mittels TDS-GC-FID – RV VOC

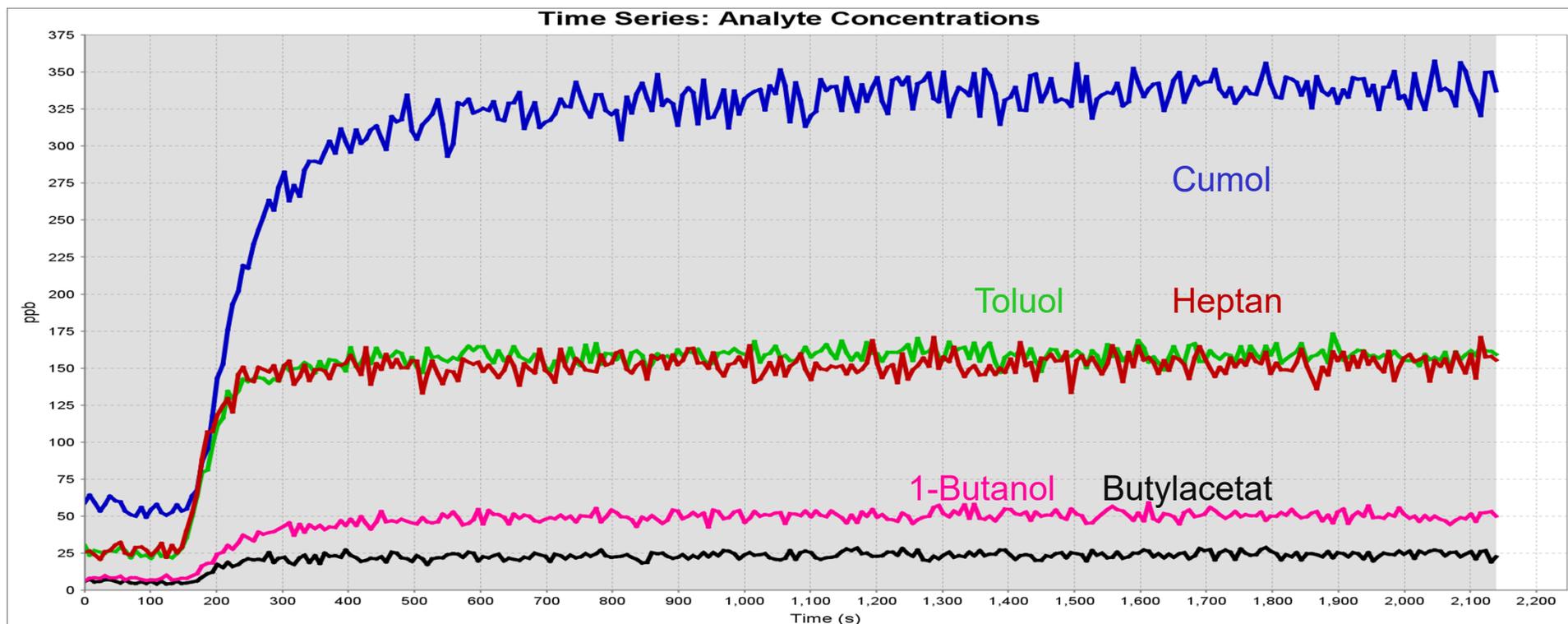


## Online-Überwachung mittels SIFT-MS

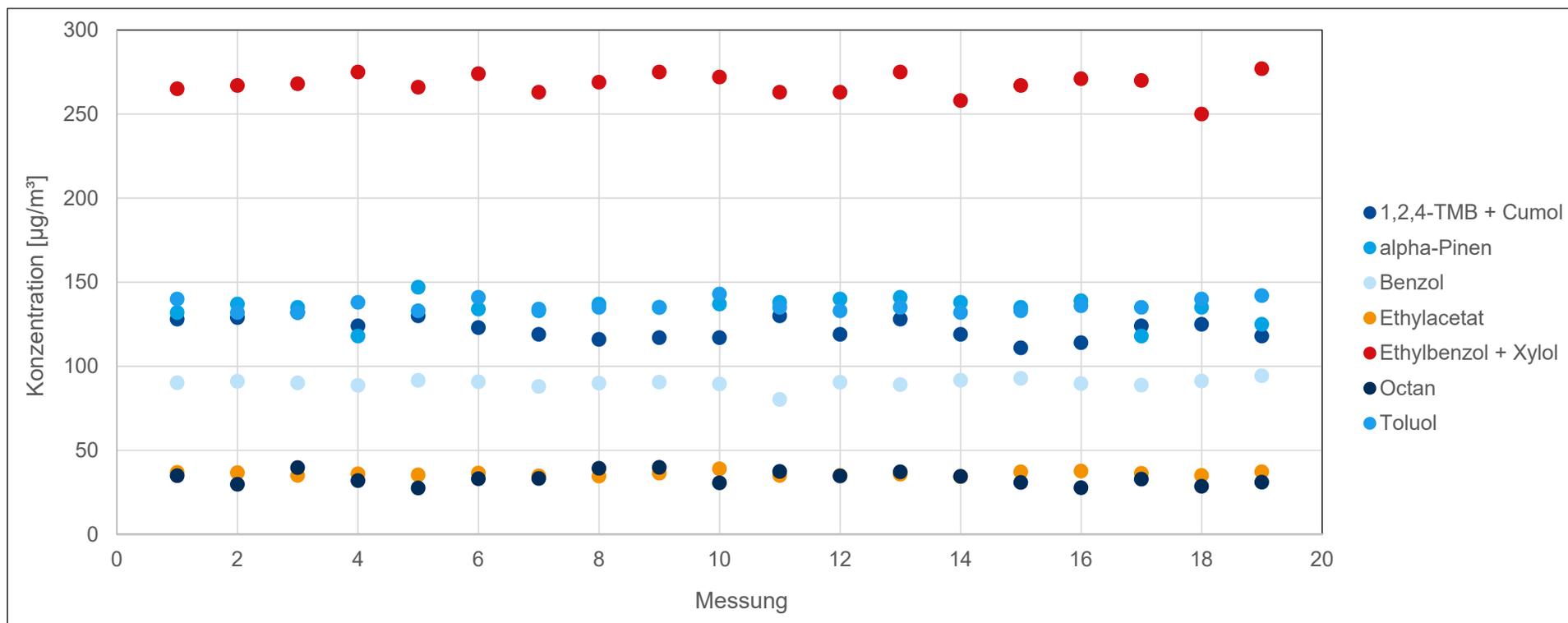
- qualitative und quantitative Überwachung aller angebotenen Ringversuche
- Selected ion flow tube mass spectrometry
- Ultra-soft, präzise gesteuerte chemische Ionisation (CI) gekoppelt mit MS-Detektion
- Ansaugung über beheizte Leitung
- Alle Ringversuche können online qualitativ und quantitativ innerhalb von einigen Millisekunden überwacht werden
- RV VOC: erfolgreich eingesetzt
- Qualitativ für die übrigen Ringversuche genutzt
- Weitere Methodenentwicklung noch nötig



# Online-Überwachung mittels SIFT-MS – RV VOC



# Online-Überwachung mittels SIFT-MS – RV VOC



## Übersicht Qualitätssicherung Ringversuch VOC

	Benzol	Toluol	$\alpha$ -Pinen	Ethylacetat	Octan	p-Xylol	Ethylbenzol	Cumol	1,2,4-TMB
Sollkonz. [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	83,5	117,6	129,0	36,9	37,5	49,7	141,4	43,3	85,2
Konz. GC-MS	86,7	122,3	132,6	39,1	41,6	52,7	144,1	45,7	87,5
Konz. Online-GC	82,3	114,0	141,4	30,5	36,3	49,2	140,1	43,9	90,8
Konz. SIFT-MS	89,9	136,0	134,4	36,1	33,4	267,8		122,3	
MW QS	<b>86,3</b>	<b>124,1</b>	<b>136,1</b>	<b>37,6</b>	<b>37,1</b>	<b>51,0</b>	<b>142,1</b>	<b>44,8</b>	<b>89,2</b>
SD [%]	3,6	7,3	2,8	9,5	9,2	3,4	1,4	2,0	1,9
WF QS zu Soll [%]	<b>103</b>	<b>106</b>	<b>106</b>	<b>102</b>	<b>99</b>	<b>103</b>	<b>100</b>	<b>103</b>	<b>105</b>

## Aktuelles zu den Referenzmaterialien des IFA

- Referenzmaterial Anorganische Säuren
- Referenzmaterial Metalle

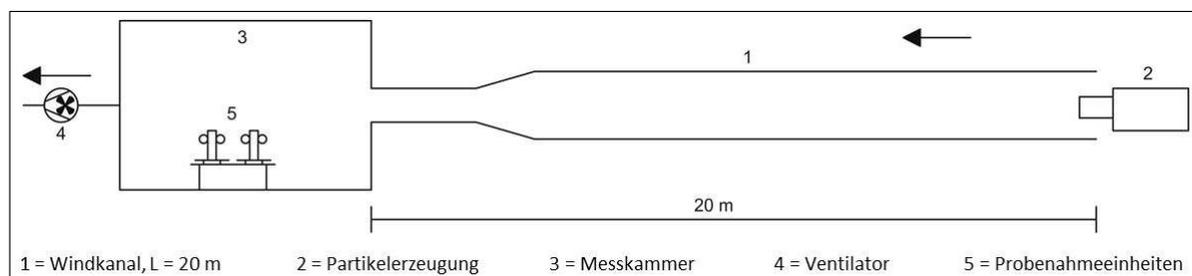
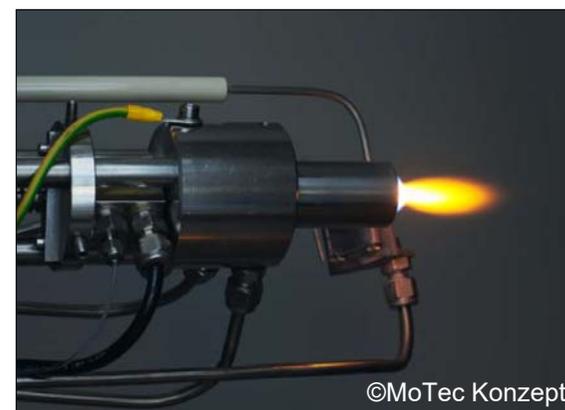
## Referenzmaterial Anorganische Säuren - RM IFA SP 01

- Ablauf
  - Herstellung von je 500 Proben in zwei Konzentrationen
  - Interne Qualitätssicherung mit je 50 Filtern
  - Interlaborvergleich mit 11 Laboratorien
  - 9 Datensätze konnten zur Auswertung herangezogen werden (Abweichung zur internen QS < 2 %)
  - Stabilitätsuntersuchungen über 2,5 Jahre
- Das RM wurde bis Dezember 2018 in Form eines Probensets verkauft
- Nach ca. 2,5 Jahren Abfiltrieren nicht mehr bei allen Proben möglich



## Referenzmaterial Metalle – Probenherstellung

- Für den RV Metalle wurden bereits mehrfach erfolgreich Filter in Zusammenarbeit mit dem IPA am Staubkanal des IGF Technikums belegt
- Pyrolyse wässriger Metallsalzlösungen mit einem Nanopartikelgenerator
- Reproduzierbare Erzeugung von Metalloxidnanopartikel
- Transfer in Messkammer über einen Windkanal (20 m)

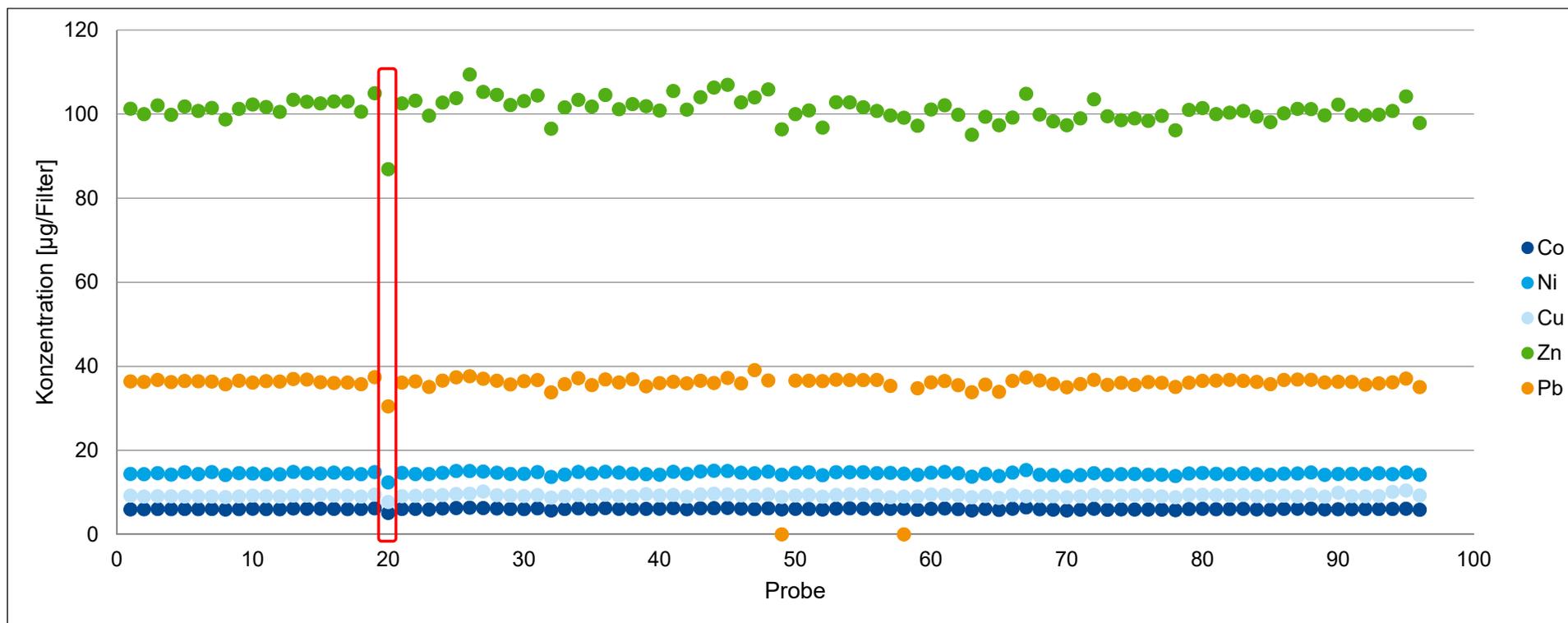


## Referenzmaterial Metalle – Probenherstellung

- Getestete Metalle: Co, Cu, (In), (Mn), Ni, Pb, Zn
- Homogene Verteilung in der Messkammer
- Probenahme mittels 8-Fachprobensammel-systemen
- Parallele Probenahme von bis zu 112 Proben
- Neue Probenahmeköpfe mit Schnellverschlüssen
  - Einfaches und schnelles Austauschen der Filter
- Einbau eines Heizregisters
  - Eliminierung von Umwelteinflüssen
  - Große Serien von je 500 Filtern
  - Belegungen über mehrere Probenserien



## Referenzmaterial Metalle – Ausreißer



## Referenzmaterial Metalle – Vorabkontrolle der Filter

- Ausreißer mit WF von ca. 85 %
- Keine eindeutige Erklärung, somit auch keine Gegenmaßnahmen möglich
- Zerstörungsfreie Erkennung von Ausreißern vor der Analyse mittels eines Colorimeters
- Ausnutzung der gelblichen Färbung der Filter
  - Kupfer leistet größten Anteil zur Färbung
- Lichtdichte Halterung zur Vermeidung von Störlicht
- Schnelle Messung
- Zusammenhängende Überprüfung einer Serie, sonst Minderbefunde (Alterung des Niederschlags)





**IFA**

Institut für Arbeitsschutz der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Kontakt:

Franziska Nürnberger,  
Brigitte Maybaum, Krista Gusbeth  
E-Mail: [ringversuche@dguv.de](mailto:ringversuche@dguv.de)  
Telefon: +49 30 13001 3299

Aktuelle Informationen unter:

<https://www.dguv.de/ifa/fachinfos/ringversuche/index.jsp>

