

# **CEQAT-DGHS Ringversuchsprogramm für die Chemikaliensicherheit – Entwicklung von Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5**

**Peter Lüth<sup>1</sup>, Kirstin Frost<sup>2</sup>, Lutz Kurth<sup>1</sup>, Marcus Malow<sup>1</sup>, Martin Schmidt<sup>1</sup>, Heike Michael-Schulz<sup>1</sup>, Steffen Uhlig<sup>2</sup>, Sabine Zake<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Abteilung 2 "Chemische Sicherheitstechnik", Berlin

<sup>2</sup> QuoData GmbH, Quality & Statistics, Dresden

<sup>3</sup> Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Fachbereich 3.7 „Grundlagen des Explosionsschutzes“, Braunschweig

*Prävention beginnt im Prüflabor, wenn Chemikalien auf ihre gefährlichen Eigenschaften getestet werden. Dazu sind Prüfmethode entwickelt und veröffentlicht worden, die heute weltweit Anwendung finden. Auf die Validität der Prüfmethode und richtige Durchführung der Prüfung im Laboratorium müssen sich Sicherheitsfachkräfte, Transporteure oder Händler verlassen können. Anhand der in den letzten 10 Jahren im Rahmen des CEQAT-DGHS von BAM und PTB durchgeführten Ringversuche (RV) wird gezeigt, dass bei allen bisher untersuchten Prüfmethode ein Verbesserungsbedarf besteht. Die RV müssen daher zunächst auf die Methodenverbesserung und -validierung abzielen und nicht auf Leistungstests. Das Labormanagement und die praktische Durchführung der Prüfung sind in vielen Laboratorien verbesserungsbedürftig. Der Begriff „Erfahrung der Prüfer“ ist kritisch zu sehen: Eine „lange Erfahrung mit vielen Prüfungen“ ist nicht unbedingt ein Garant für richtige Ergebnisse. Bei der Prüfung der gefährlichen Eigenschaften von Chemikalien sind Referenzmaterialien auf Grund der Instabilität in der Regel nicht verfügbar. Für Prüflaboratorien sind RV daher eine Alternative bei der Qualitätssicherung. RV sind jedoch aufwendig und können nur in relativ großen Zeitabständen durchgeführt werden. Es sind deshalb Verfahren zur Verifizierung z. B. der in den Laboratorien verwendeten Prüfapparaturen zu entwickeln. Die Entwicklung von Verifizierungsverfahren wird am Beispiel der Prüfmethode UN Test N.5 demonstriert.*

## **1 Einleitung**

Verschiedene, standardisierte Prüfmethode (z. B. gemäß der europäischen Prüfmethodeverordnung (REACH Verordnung (EG) Nr. 440/2008) [1] sowie des UN Handbuchs über Prüfungen und Kriterien [2]) werden im Labormaßstab eingesetzt, um die gefährlichen Eigenschaften von chemischen Stoffen und Gemischen zu prüfen. Die Prüfergebnisse sind die Grundlage für deren korrekte Einstufung und Kennzeichnung als Gefahrstoff bzw. als Gefahrgut. Auf die Validität der Prüfmethode und die richtige Durchführung der Prüfung und Bewertung müssen sich Sicherheitsfachkräfte, Transporteure oder Händler verlassen können.

Bei der Bewertung der Verlässlichkeit der Prüfergebnisse spielen Ringversuche (RV) eine entscheidende Rolle. RV werden bei der Methodenentwicklung und -validierung eingesetzt und können zur Ermittlung der Messunsicherheit genutzt werden [3], [4].

Die Teilnahme an RV ist ein wichtiges Element der Qualitätssicherung für Laboratorien und wird als solches in DIN EN ISO/IEC 17025, Kapitel 7.7.2 ausdrücklich als Anforderung (wenn solche RV verfügbar sind) empfohlen (z.B. als Eignungsprüfung, Leistungstest) [5]. Im Bereich der Prüfung von Gefahrstoffen und -gütern sind Ringversuche jedoch sehr aufwendig und können nur in relativ großen Zeitabständen durchgeführt werden. RV-Ergebnisse repräsentieren nur einen Momentanzustand und lassen daher nur begrenzt belastbare

Aussagen über die gesamte Prüfzeit des Laboratoriums zu. Die Teilnahme an Ringversuchen reicht somit nicht aus, um die Anforderungen an die arbeitstägliche Sicherung der Validität der Prüfergebnisse in der Laborroutine umfänglich zu erfüllen.

Es wird deshalb in den nachfolgenden Kapiteln ein sich derzeit in der BAM in Entwicklung befindliches Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur nach Methode UN Test N.5 „Test method for substances which in contact with water emit flammable gases“, gemäß UN Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Kapitel 33.4.1.4.3.5 [2] vorgestellt.

## 2 Entwicklung von Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur

Im Zusammenhang mit diversen Veränderungen im Chemikalienrecht und Fragen zu Unfallursachen und hiermit verbunden Fragen zur Qualität von Prüfergebnissen wurde von der BAM im Jahr 2007 das Kompetenzzentrum zur Qualitätssicherung für Prüfungen von Gefahrgütern und Gefahrstoffen auf physikalische Gefahren (Centre for quality assurance for testing of dangerous goods and hazardous substances, CEQAT-DGHS, [www.ceqat-dghs.bam.de](http://www.ceqat-dghs.bam.de)) gegründet. Durch die im Rahmen des CEQAT-DGHS seit 2007 für verschiedene Prüfmethoden durchgeführten RV konnte ein klares Bild hinsichtlich Zuverlässigkeit der in den Laboratorien eingesetzten Prüfmethoden und hier ermittelten Prüfergebnisse gewonnen werden [6] - [13]. Es konnte gezeigt werden, dass es sowohl Defizite bei den Prüfmethoden als auch bei der Durchführung der Prüfung in den Laboratorien gibt. Zur Vermeidung von Unstimmigkeiten bei der Einstufung und Kennzeichnung, bzw. Klassifizierung sollten die Prüfmethoden validiert sein, und die Prüfergebnisse sollten durch die Messunsicherheit charakterisiert werden. Die RV des CEQAT-DGHS zielen daher zunächst auf die Methodenentwicklung, -verbesserung und -validierung ab und nicht auf Eignungsprüfungen (Leistungstests). Das Labormanagement und die praktische Durchführung der Prüfung sind in vielen Laboratorien verbesserungsbedürftig. Der Begriff „Erfahrung der Prüfer“ ist kritisch zu betrachten: Eine „lange Erfahrung mit vielen Prüfungen“ ist nicht unbedingt ein Garant für richtige Ergebnisse [8], [9].

Jedoch ist festzustellen, dass weder die Verbesserung und Validierung der einzelnen Prüfmethoden noch die regelmäßige Durchführung von RV ausreichend wären, um die Validität der in der arbeitstäglichen Laborroutine gewonnenen Prüfergebnisse in akzeptabler Weise zu überwachen.

Zur Überwachung der Validität der Prüfergebnisse sind deshalb gemäß DIN EN ISO/IEC 17025, Kapitel 7.7.1 weitere Maßnahmen vom Laboratorium zu planen, und zwar muss diese Überwachung Folgendes beinhalten:

- a) Verwendung von Referenzmaterialien oder anderer Materialien zur Qualitätssicherung;
- b) Nutzung von alternativen Messausrüstungen, die kalibriert wurden, um rückführbare Ergebnisse bereitzustellen;
- c) Funktionsprüfung(en) der Mess- und Prüfeinrichtungen;
- d) wo anwendbar, Einsatz von Prüf- oder Gebrauchsnormen mit Regelkarten;
- e) Zwischenprüfungen der Messeinrichtungen;
- f) Wiederholungsprüfungen oder -kalibrierungen unter Anwendung derselben oder unterschiedlicher Verfahren;
- g) erneute Prüfung oder Kalibrierung von aufbewahrten Gegenständen;
- h) Korrelation von Ergebnissen für verschiedene Merkmale eines Gegenstandes;
- i) Überprüfung berichteter Ergebnisse;
- j) Vergleiche innerhalb des Laboratoriums;
- k) Blindversuch(e). [3][5]

In dieser Auflistung haben die unter den Punkten a), b), c) und d) genannten Maßnahmen eine besondere Bedeutung, da sie innerhalb der arbeitstäglichen Laborroutine angewendet werden

können. Diese Maßnahmen sind jedoch bei den Methoden zur Prüfung der gefährlichen Eigenschaften nach [1] und [2] nur in wenigen Fällen realisierbar, wie z. B. - als Ergänzung zur Methode UN Test L.2 „Sustained combustibility test“ [2] - durch Methode DIN EN ISO 9038:2013-12 „Bestimmung der Weiterbrennbarkeit von Flüssigkeiten“, Anhang B „Verifizierung des Prüfgerätes“, bei der die Verifizierung mit Hilfe von drei Referenzmaterialien erfolgt. Bei den meisten dieser Prüfmethoden sind jedoch ausreichende Verfahren zur Funktionsprüfung der Prüfapparatur sowie Referenzmaterialien nicht verfügbar. Hintergrund für den Mangel an Referenzmaterialien ist, dass Stoffe, die die zu prüfenden gefährlichen Eigenschaften aufweisen, in der Regel chemisch reaktiv und deswegen instabil sind und sie wegen der somit nur begrenzten Lagerfähigkeit nicht als Referenzmaterial (oder Kontroll- und Kalibriermaterial usw.) geeignet sind. Die in der Vergangenheit in der BAM mehrfach unternommenen Versuche bezüglich der weiteren Herstellung von Referenzmaterialien mussten in der Regel aus diesem Grunde eingestellt werden. Die zeitlich begrenzte Lagerungsstabilität von Prüfmaterialien erschwert insbesondere auch die Auswahl von geeigneten RV-Materialien.

Nicht nur wegen der bei den Gefahrgut- und Gefahrstoffprüfungen nur ungenügend vorhandenen Referenzmaterialien, sondern insbesondere auch wegen der in der Regel breit streuenden, schief oder multimodal verteilten RV-Ergebnisse der in den nachfolgenden Kapiteln in den letzten 10 Jahren im Rahmen des CEQAT-DGHS Programm von BAM und PTB durchgeführten RV [6] - [13] ist die Entwicklung von neuen Verfahren mit alternativen Messausrüstungen bzw. zur Funktionsprüfung nach Punkt b) bzw. c) wichtig, damit die einzelnen Prüflaboratorien eine Möglichkeit haben, ihre Prüfapparate zu verifizieren.

Nachfolgend wird als Beispiel das sich derzeit in der BAM in Entwicklung befindliche Verfahren zur Verifizierung der Prüfapparatur für die Prüfmethode UN Test N.5 „Test method for substances which in contact with water emit flammable gases“ gemäß UN Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Kapitel 33.4.1.4.3.5 [2] dargestellt und es werden einige der hierbei zu berücksichtigenden Aspekte erläutert.

## **2.1 Prüfmethode UN Test N.5 und der zu überprüfende Parameter**

Bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Verifizierung der Prüfapparatur im Sinne von Punkt c) „Funktionsprüfung(en) der Mess- und Prüfeinrichtungen“ DIN EN ISO/IEC 17025, Kapitel 7.7.1 [5] ist zunächst eine Identifizierung des bei der Prüfmethode zu überprüfenden Prüfparameters erforderlich. Der bei der Funktionsüberprüfung zu überprüfende Prüfparameter sollte identisch sein zu dem Parameter, welcher zur entsprechenden Einstufung und Kennzeichnung der Chemikalie genutzt wird.

Bei der Prüfmethode UN Test N.5: “Test method for substances which in contact with water emit flammable gases” nach Kapitel 33.4.1.4 der “United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria” [2] handelt es sich um eine abgestufte Folge von vier unterschiedlichen Versuchen, um unter verschiedenen Bedingungen zu prüfen, ob feste oder flüssige Stoffe oder Gemische in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln.

Im Fokus des momentan in der BAM entwickelten Verfahrens zur Verifizierung der Prüfapparatur steht der Versuch der Prüfmethode UN Test N.5 „Test method for substances which in contact with water emit flammable gases“ gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 [2]. Es geht bei dem Versuch um die Bestimmung der Gasentwicklungsrate mit Hilfe eines Erlenmeyerkolbens und eines Tropftrichters, bei der in bestimmten Zeitabständen das Volumen des bei Kontakt der Chemikalie mit Wasser entstehenden Gases durch geeignete Maßnahmen gemessen werden soll. Die in der BAM einsetzte gravimetrische Prüfapparatur zur Bestimmung der Gasentwicklungsrate ist in Abbildung 1 dargestellt. Aus den Messergebnissen wird die Geschwindigkeit der Gasentwicklung zwischen benachbarten Zeitpunkten ermittelt und von diesen Werten das Maximum bestimmt. Gemäß Prüfmethode UN Test N.5 ist der Versuch bei Raumtemperatur (20 °C) und Atmosphärendruck durchzuführen. Die Prüfung wird deshalb in

einem klimatisierten Laborraum in einer zusätzlichen Klimaeinhausung betrieben (siehe Abbildung 3).



- 1 Erlenmeyerkolben und Tropftrichter
- 2 Gas-Wasser-Verdrängungsbehälter
- 3 Wasserauffangbehälter auf der Prüfwaage (im Bild hinter dem Erlenmeyerkolben)
- 4 Verbindungsschlauch

Abbildung 1: Foto der in der BAM verwendeten gravimetrischen Prüfapparatur zur Bestimmung der Gasentwicklungsrate für den Versuch gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 der Prüfmethode UN Test N.5 (Quelle, Foto: BAM)

Anhand der ermittelten Gasentwicklungsrate erfolgt die Gefahrgutklassifizierung der Chemikalien gemäß den in Tabelle 1 genannten Kriterien [2].

Tabelle 1: Kriterien zur Klassifizierung in Gefahrgutklasse 4.3 anhand der Prüfergebnisse gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 der Prüfmethode UN Test N.5 (maximale Gasentwicklungsrate), [PG] = Packing Group, Verpackungsgruppe [2]

Maximale Gasentwicklungsrate	Gefahrgutklasse	PG
$\geq 10 \text{ l / (kg min)}$	Klasse 4.3	I
$\geq 20 \text{ l / (kg h)}$ und nicht $\geq 10 \text{ l / (kg min)}$	Klasse 4.3	II
$> 1 \text{ l / (kg h)}$ und weder $\geq 20 \text{ l / (kg h)}$ noch $\geq 10 \text{ l / (kg min)}$	Klasse 4.3	III
$\leq 1 \text{ l / (kg h)}$	Nicht Klasse 4.3	keine

Anhand der Tabelle 1 genannten Kriterien kann geschlussfolgert werden, dass bei der Bestimmung der Gasentwicklungsrate ein relativ großer Messbereich durch die Prüfapparatur

abgedeckt werden muss. Es ist deshalb davon auszugehen, dass für diesen großen Messbereich auch ein relativ hoher Aufwand zur Kontrolle der mit der jeweiligen Prüfapparatur realisierten Prüfqualität erforderlich ist.

Die im Bereich des jeweiligen PG-Entscheidungskriteriums für die beiden Bewertungsintervalle (1 Minute oder 1 Stunde) resultierenden Volumenströme („Minuten-Flow“ und „Stunden-Flow“ sind in Tabelle 2 am Beispiel für eine typische Probenmenge von 20 g dargestellt.

Tabelle 2: Kriterien für die Einordnung der Versuchsergebnisse gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 der Prüfmethode UN Test N.5 (maximale Gasentwicklungsrate) für die Klasse 4.3 [2] und berechnete Volumenströme für eine Beispielpromenmenge von 20 g, [PG] = Packing Group, Verpackungsgruppe, [gelb hinterlegte Felder] = Strömungswerte, die im Rahmen des von der BAM entwickelten Verifizierungsverfahrens mittels Rotameter geprüft werden

PG	Gasentwicklungsrate PG-Entscheidungs- kriterium	Probenmenge [g]	"Minuten-Flow" pro Probenmenge [ml/min]	"Stunden-Flow" pro Probenmenge [ml/h]
I	10 l/(kg min)	20	200,00	12000
II	20 l/(kg h)	20	6,67	400
III	1 l/(kg h)	20	0,33	20

Bei dem von uns im Jahr 2007 zur Prüfmethode UN Test N.5 durchgeführten RV wurde eine RV-Substanz untersucht, bei der eine Gasentwicklungsrate von ca. 4 l/(kg h) erwartet wurde. Diese Gasentwicklungsrate lag etwas oberhalb des Entscheidungskriteriums für PG III. Die 12 am RV teilnehmenden Laboratorien haben sechs unterschiedliche Messverfahren zur Ermittlung der Gasentwicklungsrate benutzt, wobei eine eindeutige Bewertung der Eignung der jeweiligen Messverfahren nicht möglich war. Der RV zeigte, dass die Messergebnisse zwischen den Laboratorien stark streuten [11].

Das jetzt in der BAM entwickelte Verfahren soll die Verifizierung der im jeweiligen Laboratorium vorhandenen Prüfapparatur ermöglichen und zwar für den gesamten, in Tabelle 2 genannten Messbereich für alle drei hinsichtlich der Verpackungsgruppen relevanten Gasentwicklungsraten.

## 2.2 Anforderungen an das Verifizierungsverfahren

Vor dem Hintergrund, dass UN-Prüfmethoden [2] weltweit angewendet werden, sollten die für das Verifizierungsverfahren notwendigen messtechnischen Ausrüstungsteile folgende Anforderungen erfüllen:

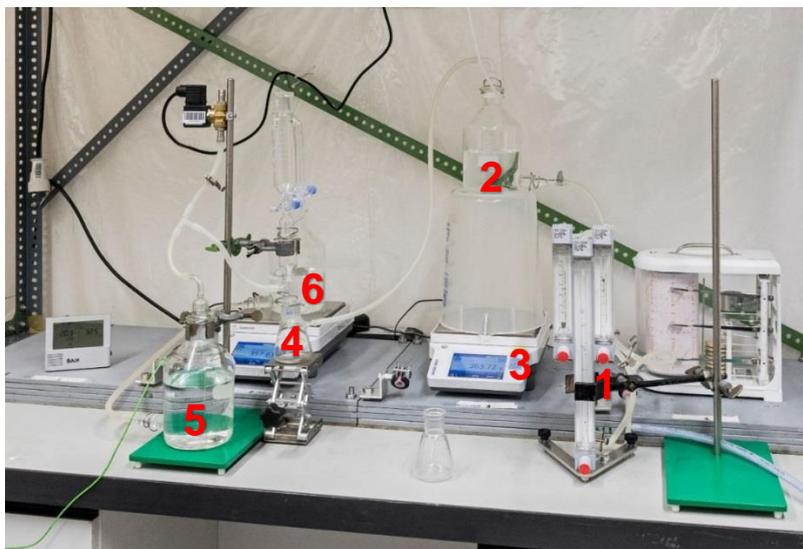
- Das Verifizierungsverfahren und seine messtechnischen Komponenten sollten technisch robust und bzgl. des Versuchsaufbaus relativ einfach und somit möglichst wenig beeinflussbar von äußeren Störfaktoren sein.
- Die messtechnischen Ausrüstungsteile sollten weltweit kommerziell und kostengünstig verfügbar sein.
- Sie sollten – wenn möglich - einer adäquaten Qualitätssicherung durch den Hersteller unterliegen und ein Prüfzertifikat haben.
- Es sollte vom Anbieter / Hersteller die Möglichkeit der regelmäßigen Kalibrierung und Zertifizierung der messtechnischen Ausrüstungsteile gegeben sein.

Vor dem Hintergrund dieser Anforderungen und des in Tabelle 2 demonstrierten großen Messbereichs wurde von der BAM für den UN Test N.5 ein Verifizierungsverfahren auf Basis von Schwebekörper-Durchflussmesser (auch Rotameter genannt) ausgewählt. Das Grundprinzip des Verifizierungsverfahrens besteht darin, dass mit Hilfe eines Nadelventils am Rotameter ein bestimmter Gasvolumenstrom eingestellt werden kann, welcher dann zur Überprüfung der normalerweise im Laboratorium verwendeten Prüfapparatur verwendet wird. Rotameter für Gase sind jedoch nicht für alle in Tabelle 2 genannten Messbereiche verfügbar. Alternativ wurden daher Rotameter für Flüssigkeiten (Wasser) eingesetzt, die mittels Nadelventils strömungsgeregelt eine Wassersäule in Bewegung versetzen und auf diese Art und Weise in einem Wasser-Luft-Verdrängungsbehälter eine Luftsäule verdrängen und so einen definierten Gasvolumenstrom (Luft) generieren.

Desweiteren ist bei der Auswahl der Rotameter zur Verifizierung der Prüfapparatur zu beachten, dass der in Tabelle 2 relevante Messbereich nicht mit einem einzigen Rotameter abgedeckt werden kann. Hintergrund ist, dass die Messunsicherheit der Rotameter abhängig ist von der Strömungsgeschwindigkeit. Rotameter werden deshalb jeweils für unterschiedliche Bereiche der Strömungsgeschwindigkeit hergestellt und kalibriert. In der Nähe des jeweiligen Strömungsmaximums ist die Messunsicherheit der Rotameter am geringsten und wird in der jeweiligen Produktspezifikation mit z.B. 2,5% Messunsicherheit angegeben.

Um den in Tabelle 2 relevanten Messbereich abzudecken, hat die BAM für das Verifizierungsverfahren drei Rotameter für drei unterschiedliche Strömungsbereiche ausgewählt und zwar so, dass sie für die drei in Tabelle 2 gelbhinterlegten Strömungsbereiche die geringstmögliche Messunsicherheit (z.B. von 2,5 %) aufweisen.

In Abbildung 2 sind die Verifizierungsapparatur und die Prüfapparatur der BAM gemäß UN Test N.5 dargestellt.



- 1 drei Rotameter
- 2 Wasser-Gas-Verdrängungsbehälter
- 3 Rotameter-Kontrollwaage (zur Kontrolle des am Rotameter eingestellten Volumenstromes)
- 4 Erlenmeyerkolben und Tropftrichter gemäß UN Test N.5
- 5 Gas-Wasser-Verdrängungsbehälter
- 6 Wasser-Auffangbehälter (auf der Prüfwaage)

Abbildung 2: Verifizierungsapparatur und Prüfapparatur in der Klimaeinhausung (Quelle, Foto: BAM)

In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass sich die Prüfapparatur und die Verifizierungsapparatur in einem klimatisierten Laborraum (Solltemperatur: 20°C) bzw. sich hier zusätzlich auch noch in einer sogenannten Klimaeinhausung befinden. Die zusätzliche Klimaeinhausung war notwendig, um die durch die Klimaanlage verursachten Temperaturschwankungen zu reduzieren.



Abbildung 3: Gesamtansicht der im klimatisierten Laborraum in der zusätzlichen Klimaeinhausung befindlichen Prüfapparatur gemäß UN Test N.5 sowie der Verifizierungsapparatur und dem zur Generierung eines konstanten Wasservordrucks unter der Raumdecke (rechts oben im Bild) aufgehängten Wasservorratsbehälter, der per Schlauch mit dem Rotameter verbunden ist (Quelle, Foto: BAM)

Desweiteren ist in Abbildung 3 der Wasservorratsbehälter zu erkennen, welcher zur Erzeugung des für die Rotameter zur Strömungsregelung notwendigen Vordrucks in ca. 2 m oberhalb der Rotameter positioniert wurde.

### 2.3 Güte des Verifizierungsverfahrens

Die Frage nach der Güte des Verifizierungsverfahrens richtet sich zunächst nach den in der jeweiligen Prüfmethode für den jeweiligen Prüfparameter angegebenen Qualitätsanforderungen. Im Falle von großen Messbereichen kann die Qualitätsanforderung ggf. auch abhängig sein vom jeweiligen Messbereich.

Bezüglich der Prüfapparatur gemäß Kapitel 33.4.1.4.3.5 werden in der Prüfmethode UN Test N.5 keine konkreten Angaben zu den Qualitätskriterien gemacht. Es wird genannt, dass in bestimmten Zeitabständen das Volumen des bei Kontakt der Chemikalie mit Wasser entstehenden Gases durch geeignete Maßnahmen gemessen werden soll [2]. Es wird nicht weiter ausgeführt, welche Maßnahmen als geeignet zu bewerten sind.

Bei Verifizierungsverfahren sollte neben den in Kapitel 2.2 genannten Anforderungen (z. B. Einfachheit, Robustheit...) grundsätzlich eine hochqualitative Messtechnik verwendet werden. Im konkreten Fall des Verifizierungsverfahrens für den UN Test N.5 wurden drei Rotameter für

drei unterschiedliche Strömungsbereiche ausgewählt, wobei jedes Rotameter eine Messunsicherheit von 2,5 % für die jeweiligen drei in Tabelle 2 gelbhinterlegten Strömungsbereiche aufweist.

Ergebnisse aus den in der BAM mit dem neu entwickelten Verifizierungsverfahren für den UN Test N.5 durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Versuche orientierten sich hierbei an den in Tabelle 2 am Beispiel für eine typische Probenmenge von 20 g an den für die jeweiligen Bereiche der PG-Entscheidungskriterien berechneten theoretischen Soll-Volumenströmen.

Tabelle 3: Ergebnisse der mit dem Verifizierungsverfahren durchgeführten Versuche an einer UN Test N.5 Prüfapparatur der BAM  
[GER] = Gasentwicklungsrate, [MW] = Mittelwert, [Stabw] = Standardabweichung

Parameter		PG III	PG II	PG I
Entscheidungskriterium gemäß UN Test N.5 [2]		1 l/(kg h)	20 l/(kg h)	10 l/(kg min)
Soll-GER am Rotameter		1,2 l/(kg h)	18 l/(kg h)	10 l/(kg min)
Soll-Volumenstrom am Rotameter*		0,4 ml/min	6 ml/min	200 ml/min
GER von Kontrollwaage für Rotameter	MW**	1,227 l/(kg h)	16,58 l/(kg h)	9,91 l/(kg min)
	Stabw**	0,001 l/(kg h)	0,01 l/(kg h)	0,41 l/(kg min)
	Abweichung MW** vom Soll-GER [%]	2,25	-7,89	-0,91
GER von Prüfapparatur (Prüfwaage)	MW**	1,204 l/(kg h)	16,10 l/(kg h)	9,51 l/(kg min)
	Stabw**	0,001 l/(kg h)	0,01 l/(kg h)	0,37 l/(kg min)
	Abweichung MW** vom Soll-GER [%]	0,33	-10,56	-4,90
Differenz der Abweichungen MW der GER von Kontrollwaage zu GER von Prüfapparatur [%]		-1,92	-2,67	-3,99

\*...Soll-Volumenstrom am Rotameter, der sich an den in Tabelle 2 am Beispiel für eine typische Probenmenge von 20 g berechneten Soll-Volumenströme orientiert,

\*\*...gemittelt aus jeweils vier Serien von Messdaten (jeweils basierend auf jeweils ca. 20 Einzelwerten in 12-Sekunden-Zeitabständen (= einer Messzeit von 4 min)) von einem typischen Verifizierungsversuch

Anhand der in Tabelle 3 dargestellten Ergebnisse ergibt sich bis auf die Untersuchungsergebnisse für die Gasentwicklungsraten im Bereich der Entscheidungskriteriums von PG II ein klares Bild hinsichtlich der Eignung des in der BAM sich in Entwicklung befindlichen Rotameter-Verifizierungsverfahrens. Die Abweichungen der GER der Prüfapparaturen vom jeweiligen Soll-GER können mit diesem Verifizierungsverfahren für den gesamten gemäß Prüfmethode UN Test N.5 erforderlichen Messbereich ermittelt werden. Die mit der in der BAM vorhandenen Prüfapparatur ermittelte GER liegt je nach Messbereich bis ca. 5 % unterhalb der der tatsächlichen GER.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Rotameter für den Messbereich von PG III und PG I innerhalb der vom Hersteller angegebenen Grenzen der Produktspezifikation

liegen (< 2,5 %). Bei dem für den Messbereich vom PG II eingesetzten Rotameter wurde eine etwas größere Abweichung von der Produktspezifikation festgestellt. Die Ursache hierfür wird derzeit ermittelt.

### 3 Schlussfolgerungen

Wegen der bei Gefahrgütern und Gefahrstoffen schwierigen Verfügbarkeit von Referenzmaterialien sollte die Entwicklung von Verifizierungsverfahren parallel zur Prüfmethodeentwicklung erfolgen.

Im Unterschied zu der Zeit, als Ende des vergangenen Jahrhunderts die Prüfmethode gemäß [2] entwickelt worden sind, scheint bei dem heutigen Stand der Technik für einige der in [1] und [2] genannten Prüfmethode eine nachträgliche, ergänzende Entwicklung von Verfahren gemäß Punkt c) „Funktionsprüfung(en) der Mess- und Prüfeinrichtungen“ möglich zu sein, z. B. für die Prüfmethode UN Test N.5. Eine finale Validierung des Verifizierungsverfahrens für die Prüfmethode UN Test N.5 soll mit Hilfe eines speziellen Ringversuchs erfolgen.

Die für Verifizierungsverfahren eingesetzten Prüfmittel einschließlich der entsprechenden Werkzertifikate der Hersteller sollten kritisch bewertet werden. Vor diesem Hintergrund sind selbst bei validierten Prüfverfahren weiterhin Ringversuche (Eignungsprüfungen, Leistungstests) erforderlich und zwar auch dann, wenn validierte Verifizierungsverfahren verfügbar sind.

### Literaturverzeichnis

- [1] Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), Amtsblatt der Europäischen Union, L 142, 31.5.2008
- [2] Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, Sixth revised edition, United Nations, New York and Geneva, 2015 <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b43-473792>
- [3] Hässelbarth W (2004) BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen. Forschungsbericht 266. BAM, Berlin. ISBN 3-86509-212-8
- [4] ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
- [5] DIN EN ISO/IEC 17025 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Beuth Verlag, Berlin
- [6] Brandes E, Colson B, Frost K, Lüth P, Simon K, Stolz T, Uhlig S (2017) Evaluation of the interlaboratory test 2015 – 2016 on the method UN Test L.2 “Sustained combustibility test” / EN ISO 9038:2013 “Determination of sustained combustibility of liquids” Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9818270-3-3 <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/41027>
- [7] Frost K, Lüth P, Schmidt M, Simon K, Uhlig S (2016) Evaluation of the interlaboratory test 2015-2016 on the method DIN EN 15188:2007 “Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations” Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9818270-0-2, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/38734>
- [8] Lüth P, Brandes E, Stolz T (2014) Interlaboratory test 2012-2013 on the method EN 14522:2005 "Determination of the auto ignition temperature of gases and vapours" / IEC 60079-20-1, part 7 "Method of test for auto-ignition temperature" Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9816380-0-4, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/30686>
- [9] Lüth P, Kurth L (2013) Ringversuch mit dem Fallhammer gemäß Abs. 1.6.2 Mechanische Empfindlichkeit (Schlag) der Methode A.14 Explosionsgefahr 2011 - Kurzbericht, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9815748-6-9, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/30686>

- [bam/frontdoor/index/index/docId/28856](https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/28856)
- [10] Kunath K, Lüth P, Schmidt M, Simon K, Uhlig S (2013) Evaluation of the interlaboratory test 2010-2011 on the method DIN EN 15188:2007 "Determination of the spontaneous ignition behaviour of dust accumulations" Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9815748-4-5, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/28297>
- [11] Kunath K, Lüth P, Uhlig S (2011) Interlaboratory test on the method UN test N.5 / EC A.12 'Substances which, in contact with water, emit flammable gases' 2007 Short report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9814634-1-5, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25094>
- [12] Antoni S, Kunath K, Lüth P, Simon K, Uhlig S (2011) Evaluation of the interlaboratory test on the method UN O.2 / EC A.21 'Test for oxidizing liquids' 2009 - 2010 Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9814634-0-8, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25090>
- [13] Antoni S, Kunath K, Lüth P, Schlage R, Simon K, Uhlig S, Wildner W, Zimmermann C (2010) Evaluation of the interlaboratory test on the method UN test O.1 'Test for oxidizing solids' with sodium perborate monohydrate 2005 / 06 Final report, BAM, Berlin. ISBN 978-3-9814281-2-4 <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/25091>