



**IFA**

Institut für Arbeitsschutz der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

# Messtechnik und (neue) Grenzwerte

**Prof. Dr. Dietmar Breuer**  
**Institut für Arbeitsschutz der DGUV**  
**Chemische und biologische Einwirkungen**

Schlema IX - Dietmar Breuer, IFA  
23.03.2018

# Inhalte

- Grundlagen für die Messtechnik
- Wo ist der „Konflikt“?
- Beispiele
- Lösungsansätze

## Warum wird gemessen?

- Ermittlung inhalativer Belastungen
  - Im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung
  - Im Rahmen der Überwachung von UV-Träger oder Länderbehörden
  - Als Wirksamkeitsüberprüfung für Schutzmaßnahmen
- Erstellung von VSK, Branchenregeln
- Berufskrankheitenverfahren (wenn keine Daten vorhanden sind)
  - Nachstellung von Arbeitsverfahren (retrospektiv)
- REACH, Biozidgesetz, Risikobeschreibung, Risikobewertung bzw. Risikomanagement von Chemikalien und Bioziden

# Anforderungen an Messverfahren

- TRGS 402 - Anlage 3: Bezug zur entsprechenden DIN-EN-Normung
  - DIN-EN 482 (neu ISO 20581)  
Workplace air - **General requirements** for the performance of procedures for the measurement of chemical agents
  - Mindestmessbereich: 0,1 – 2 GW
  - Messunsicherheit:

|              |      |
|--------------|------|
| 0,1 – 0,5 GW | 50 % |
| 0,5 – 2 GW   | 30 % |
  - Dampf/Partikel-Gemische 0,1 – 2 GW 50 %
  - **Kurzzeitwerte (15 Min)** 0,5 – 2 GW 50 %

# Weiter Anforderungen der DIN EN 482/ISO 20581

- **Mittelungsdauer**
  - in der Regel 8 h oder 15 min
- **Eindeutigkeit**
  - Ein Messverfahren muss im festgelegten Messbereich **ein eindeutiges Ergebnis für die Konzentration des gemessenen chemischen Arbeitsstoffes liefern**. Das bedeutet, dass ein analytisch ermittelter Wert nur einem einzigen Konzentrationswert entsprechen darf.
- **Selektivität**
  - Das Messverfahren muss eine entsprechende Angabe über die Art und die Größenordnung von **Störkomponenten** enthalten.

## Sonderregelung für krebserzeugende Stoffe

- TRGS 402: Ausnahme für Stoffe mit AK/TK
  1. Das Messverfahren deckt den vollen Messbereich ab:

|                    |                 |      |
|--------------------|-----------------|------|
| Mindestmessbereich | 0,2 AK bis 2 TK |      |
| Messunsicherheit   | 0,2 AK – AK     | 50 % |
|                    | > AK            | 30 % |
  2. Das Messverfahren deckt nur den Messbereich für die AK ab:

|                    |                 |      |
|--------------------|-----------------|------|
| Mindestmessbereich | 0,2 AK bis 2 AK |      |
| Messunsicherheit   | 0,2 AK – AK     | 50 % |
|                    | > AK            | 30 % |
  3. Das Messverfahren deckt nur den Messbereich der TK ab:  
Es gelten die Anforderungen nach DIN EN 482/ISO 20581

## Weitere Anforderungen

- Partikelprobenahme                      DIN EN 481                      (ISO 7708)
- Gase/Dämpfe                              DIN EN 1076 aktive PN (ISO CD 22065)  
    DIN EN 838 passive PN (ISO WD 23320)
- Metalle/Metalloide                      DIN EN 13890                      (ISO CD 21832)
- Partikel/Dampf-Gemische              DIN EN 13936                      (ISO in Vorbereitung)

## Wo ist nun der Konflikt?

- Grenzwerte sind früher da!
- Ein Messverfahren ist für die Ableitung eines GW nicht erforderlich.
- Experimente zur Ableitung von GW werden mit „Reinsubstanzen“ bei hohen Konzentrationen gemacht.
  - Messtechnische Probleme stellen sich dabei nicht (oder selten).
- Oft sind die abgeleiteten GW sehr niedrig!
  - Akzeptanzkonzentrationen



## Doch wie sieht die Situation am Arbeitsplatz aus?

- Am Arbeitsplatz ist die Situation grundsätzlich anders als im Labor!
- Viel geringere Konzentrationen
- Ein Arbeitsplatz kann dreckig sein!
- Nicht nur eine Substanz
- Querbeeinflussungen
- Inhomogene Verteilung
- ....



## Beispiel 1: Niedriger Grenzwert

- Besonders stark betroffen sind krebserzeugende Stoffe
- Nach dem Risikokonzept abgeleitete Grenzwerte (AK/TK) sind deutlich niedriger als nach technischen Konzepten abgeleitete Werte!
- Die Anforderungen an die Empfindlichkeit von Messverfahren sind deutlich höher!
- Ältere, robuste Verfahren können oft nicht mehr eingesetzt werden

## Probleme:

- Methoden müssen überarbeitet bzw. vollständig neu entwickelt werden
  - Beispiele: Benzol, PAK (Benzo[a]pyren), Metalle
- Höherer Aufwand für die Methodenentwicklung
- Höherer Aufwand für die „tägliche“ Arbeit
  - Hoch empfindliche Verfahren erfordern häufig sehr viel mehr „Pflege“
    - FID Kalibrierungen können über Monate stabil sein
    - MS-Kalibrierungen sind im ungünstigsten Fall arbeitstäglich zu erstellen
    - Die Technik eines MS ist sehr viel komplexer und störanfälliger

# Benzol

- Grenzwerte:
  - TK<sup>4:1000</sup>: 1900 µg/m<sup>3</sup>
  - AK<sup>4:10.000</sup>: 200 µg/m<sup>3</sup>
  - **AK<sup>4:100.000</sup>: 20 µg/m<sup>3</sup>**
- *BOELV (EU) 3,25 mg/m<sup>3</sup>*
- Geforderter Messbereich:
  - 40 – 3800 µg/m<sup>3</sup>
  - **4 – 3800 µg/m<sup>3</sup>**
- Das alte Messverfahren (*IFA 6265-1*) erfüllte nicht mehr die Anforderungen für die Bewertung der AK
  - Aktivkohle mit Lösemitteldesorption und GC/FID
  - **Messbereich 100 – 15.000 µg/m<sup>3</sup>**
- Grundlegende Neuentwicklung (*IFA 6265-2*)
  - Carbopack B/Carbopack X mit Thermodesorption-GC-MS
  - **Messbereich 2 – 200 µg/m<sup>3</sup>**

# Benzol

- Laborvalidierung des neuen Verfahrens
- Die Eignung des neuen Verfahrens wurde in einem umfangreichen Messprogramm geprüft.
  - **Benötigte Zeit bis zur Freigabe als Standardverfahren ~ 1 Jahr**
- Nur beide Verfahren (alt und neu) zusammen überdecken den gesamten geforderten Messbereich
- Es sind in der Regel zwei Probenahmen erforderlich, um eine umfassende Aussage treffen zu können.
  - Es sei denn der zu erwartende Konzentrationsbereich ist bekannt.
- **Das neue Verfahren würde auch bei einer weiteren Absenkung der AK auf das Risiko 4:100.000 den Anforderungen entsprechen!**

## Benzo[a]pyren (PAK)

- Grenzwerte:
  - TK<sup>4:1000</sup>: 0,7 µg/m<sup>3</sup> (E)
  - AK<sup>4:10.000</sup>: 0,07 µg/m<sup>3</sup> (E)
  - *AK<sup>4:100.000</sup>: 0,007 µg/m<sup>3</sup> (E)*
- Geforderter Messbereich:
  - 0,014 – 1,4 µg/m<sup>3</sup>
  - *0,0014 – 1,4 µg/m<sup>3</sup>*
- Das alte Messverfahren erfüllte nicht mehr die Anforderungen für die Bewertung der AK
  - PTFE-Filter und XAD-2 (120 L Probeluft) mit Lösemitteldesorption und HPLC/DAD
  - *Messbereich (BaP) 0,2 – 8 µg/m<sup>3</sup>*
- Grundlegende Neuentwicklung
  - PTFE-Filter (1200 L Probeluft) mit Lösemitteldesorption und HPLC/DAD
  - *Messbereich (BaP) 0,0035 – 1,4 µg/m<sup>3</sup>*

## Benzo[a]pyren (PAK)

- Verzicht auf die leichter flüchtigen PAK (die allerdings keine GW haben)
- Zur Beurteilung der leichter flüchtigen PAK (3-Ring o. 4-Ring-PAK) ist das alte Verfahren einzusetzen
- Das überarbeitete Verfahren würde auch bei einer weiteren Absenkung der AK auf das Risiko 4:100.000 den Anforderungen nur noch bedingt entsprechen!

## Metalle: Beispiel Cd

- Grenzwerte:
  - TK 1,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (E)
  - AK<sup>4:10.000</sup> 0,16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (A)
  - *AK<sup>4:100.000</sup> 0,016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (A)*
- Geforderter Messbereich:
  - 0,1 – 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (E)
  - 0,032 – 0,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (A)
  - *0,0032 – 0,032  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (A)*
- Umstellung der Analytik auf ICP-MS-Technik
- Es können nur geprüfte Filtermaterialien verwendet werden (Blindwerte)
  - Bestimmungsgrenze ohne chargengeprüfte Filter:  
0,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,2  $\text{m}^3$ )  
0,13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (4,8  $\text{m}^3$ )
  - Bestimmungsgrenze mit chargengeprüften Filtern:  
0,007  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,2  $\text{m}^3$ )



## Metalle: Beispiel Cd

- Es sind zwei Messungen für A- und E-Staub notwendig
- Verlängerung der Probenahmedauer
  - Abkehr von der „liebgewordenen 2-Stunden-Messzeit“
- Wesentlich größerer Aufwand bei der Auswahl der Materialien
  - chargenabhängige (geprüfte) Filtermaterialien
  - hochreine Chemikalien (Preis)
- Verbesserung der baulichen Voraussetzungen können notwendig werden – Reinraumtechniken
- Vorteil:  
Das Multielementverfahren ICP-MS wird zum Standard!  
(Fast) Alle Metalle aus einer Probe!

## Beispiel 2: Eindeutigkeit/Selektivität

- Großes Problem hier sind zahlreiche Speziesgrenzwerte
- Häufig sind die Spezies nicht eindeutig zu identifizieren
- Die Verbindung mit Grenzwert ist analytisch nicht von einer nicht eingestuften (ungefährlichen) Substanz zu unterscheiden
- Beispiele:
  - $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Essigsäure/Essigsäureanhydrid
  - Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, NaOH, KOH,... etc.
  - Diindiumtrioxid, Indium, Indiumhydroxid (AGW seit 12/2017)
  - Bismutvanadiumtetraoxid (Veröffentlichung in Kürze)

## CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>; Essigsäure/Essigsäureanhydrid

- Analytisch sind nur Calcium oder Acetat nachweisbar!
  - Wasser ist am Arbeitsplatz praktisch immer vorhanden (Luftfeuchte)
- Bei CaO führt die Reaktion mit Wasser zu Ca(OH)<sub>2</sub>
  - AGW jeweils 1 mg/m<sup>3</sup>
  - Ca(OH)<sub>2</sub> ist „strenger“ bewertet als CaO
  - Andere Calciumverbindungen wie Gips, Calciumcyanamid haben ebenfalls einen AGW oder haben keine Grenzwert!
- Bei Essigsäureanhydrid führt die Reaktion mit Wasser zu Essigsäure
  - AGW, Essigsäure 25 mg/m<sup>3</sup>; Essigsäureanhydrid 21 mg/m<sup>3</sup>
  - Acetate wie z. B. Natriumacetat haben keinen Grenzwert.
- Frage: Warum macht man zwei Grenzwerte und nicht zu Beispiel:
  - Calciumhydroxid/Calciumoxid, berechnet als Ca
  - Essigsäure/Essigsäureanhydrid, berechnet als Essigsäure

## Beispiel 3: Kein Messverfahren verfügbar

- Es gibt zahlreiche Stoffe mit Grenzwert (AGW, AK), für die kein geeignetes Messverfahren zu Verfügung steht!
  - Es gibt keine beschriebene Methode
  - Beschriebene Methode(n) erfüllen die Anforderungen bei weitem nicht
- nicht nur neue Grenzwerte und „Exoten“
- Beispiel:
  - Diindiumtrioxid, Indium, Indiumhydroxid (12/2017)
  - In der TRGS 900 sind die Spezies genannt, nicht „Indium und seine Verbindungen“!

## Indium, Diindiumtrioxid, Indiumhydroxid (12/2017)

- AGW: jeweils  $0,0001 \text{ mg/m}^3$  ( $0,1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ) (A) als In
  - Anforderung an den Mindestmessbereich:  $0,01 - 0,2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  (A)
- Messverfahren: NIOSH 7306 (2015)  
„ELEMENTS by Cellulosic Internal Capsule Sampler“ (ICP-OES)
  - Probenahme (total dust) ~ einatembar (E)
  - LOD (Nachweisgrenze)  $0,26 \text{ }\mu\text{g/Probe}$
  - Messbereich  $5 - 39 \text{ }\mu\text{g/Probe}$
  - Untere Messbereichsgrenze bei  $1 \text{ m}^3$  Probeluft:  $5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$
  - empfohlen werden  $0,5 \text{ m}^3$  Probeluft
- **Zusätzlich hätte man hier sogar noch den Fall nicht ausreichender Selektivität, weil die Methode nur für Gesamt-Indium gilt (was auch nicht anders möglich ist)!**

## Weitere Beispiele in der Liste der geeigneten Messverfahren

- BAuA Homepage
  - [https://www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AGS/pdf/Messverfahren.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AGS/pdf/Messverfahren.pdf?__blob=publicationFile&v=4)
- Die Liste führt nur geeignete und geprüfte Messverfahren!
- Inhalt:
  - Alle Stoffe mit AK/TK
  - Alle in 2016 und 2017 neu veröffentlichten Stoffe mit AGW
  - 83 Stoffe
    - davon 36 mit der Bemerkung „*kein empfohlenes Messverfahren verfügbar*“
  - **Glycerin, Pentanole, NO, NO<sub>2</sub>, uvm.**

## Was kann man machen, was ist bereits geschehen?

- Vervollständigung der Liste der Messverfahren:
  - In Vorbereitung: Erscheint Ende 2018/Anfang 2019
  - Erwartungswert: für etwa 1/3 der Stoffe gibt es kein geeignetes Messverfahren
- Prioritätenliste erstellen
  - AK Messtechnik nach Fertigstellung der Liste Messverfahren

## Publikationen als Hilfestellungen des AK Messtechnik in Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft

- 2017
  - *Heft 1: Möglichkeiten zur Verbesserung der Bestimmungsgrenze und des Arbeitsbereiches eines Messverfahrens*
  - *Heft 11: Analytische Bestimmung von Metallen in der Luft an Arbeitsplätzen*
- 2018 – in Vorbereitung
  - *Konzept zur Verbesserung der Situation*
  - *Umgang mit Klimadaten*  
(wann sind Korrekturen von Druck und Temperatur sinnvoll)



- Aufruf an alle Messstellen, ihre Verfahren in die entsprechenden Gremien bei der DFG, AG-Analytik oder dem IFA einzureichen!
  - Wir geben maximale Hilfestellung!
- Bereitstellung von Mitteln für die Methodenentwicklung um die Lächer zu stopfen!
- Zukünftig schon parallel zur Ableitung von Grenzwerten die Frage nach Messverfahren stellen und, falls notwendig, parallel Mittel bereit stellen!

Vielen Dank für ihre  
Aufmerksamkeit