

Metallanalytik im Wandel ihrer Anforderungen

Entwicklungen und Möglichkeiten der Überwachung metallhaltiger Stäube in der Luft am Arbeitsplatz

K. Pitzke

Zusammenfassung In den letzten Jahren wurden die Beurteilungsmaßstäbe für die Exposition gegenüber zahlreichen Gefahrstoffen am Arbeitsplatz neu definiert. Tendenziell sind diese Werte im Vergleich zu früher geltenden Grenzwerten deutlich niedriger. Weitere Absenkungen, insbesondere auch für weitere Gefahrstoffe, sind zukünftig zu erwarten. Die Probenahme und die quantitative Analytik stellt dies vor einige Herausforderungen. Mit angepassten Probenahme- und Analysensystemen lassen sich die Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren heute erfüllen. Des Weiteren tritt die Speziation von Metallverbindungen im Bereich des Arbeitsschutzes aufgrund unterschiedlicher toxikologischer Wirkungen in den Vordergrund. Um in Zukunft geeignete Messverfahren für die Ermittlung und Beurteilung von Gefahrstoffexpositionen im Bereich der Metalle und Metallverbindungen nutzen zu können, bedarf es der Forschung und Entwicklung, beispielsweise für höher volumige Probenahmegeräte, sowie einer Reduzierung jeglicher Störeinflüsse und nachweisstärkerer Analysensysteme.

Metal analytics: changing requirements Developments and means for monitoring dusts containing metals in workplace air

Abstract In recent years, the assessment criteria for exposure to numerous hazardous substances at the workplace have been redefined. The general trend is for the new limits to be substantially lower than those applicable in the past. Further reductions, and in particular values for further hazardous substances, can be anticipated in the future. This presents certain challenges for sampling and quantitative analytics. It is already possible for sampling and analysis systems to be adapted such that they satisfy the minimum performance requirements for measurement methods. In addition, the speciation of metal compounds is acquiring primary importance in occupational safety and health, owing to the associated differences in toxicological effects. To enable suitable methods to be used in the future for the measurement and assessment of exposure to hazardous substances containing metals and metal compounds, research and development is required, for example into sampling devices with greater volumes, together with reduction of all forms of confounding influences, and analysis systems delivering better detection results.

1 Einleitung

An Arbeitsplätzen z. B. in metallverarbeitenden Betrieben können durch mechanische Prozesse oder Aufwirbelung bei verschiedensten Arbeitsprozessen (z. B. Schweißen, Schleifen oder Spanen) Stäube entstehen. Die Beschäftigten können diesen Stäuben und deren metallhaltigen Inhaltsstoffen und somit Gefahrstoffen ausgesetzt sein. Die metallhaltigen Stäube können je nach ihrer Partikelgröße unter-

schiedlich weit in das menschliche Atemsystem gelangen und berufsbedingte Erkrankungen auslösen. Man unterteilt die Partikel entsprechend ihrer Größe per Konvention in eine einatembare (E) und eine alveolengängige (A) Staubfraktion, die in der Norm DIN EN 481 festgelegt sind [1].

Grundsätzliches Ziel ist es, Beschäftigte soweit wie möglich vor einer Exposition gegenüber Gefahrstoffen, insbesondere der inhalativen, zu schützen.

Als Grundlage für die Überwachung und Beurteilung von Arbeitsplätzen existieren Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW), Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) sowie speziell für krebserzeugende Gefahrstoffe Exposition-Risiko-Beziehungen (ERB), die in Akzeptanz- (AK) und Toleranzkonzentrationen (TK) differenziert werden [2 bis 5].

Der AGW beschreibt die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, bei der akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind. Die MAK-Werte stellen die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz dar. Nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis beeinträchtigen diese auch bei wiederholter und langfristiger Exposition im Allgemeinen nicht die Gesundheit von Beschäftigten. Dahingegen beschreibt die ERB eines krebserzeugenden Stoffes den Zusammenhang zwischen der Stoffkonzentration, die inhalativ aufgenommen wird, und der statistischen Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer berufsbedingten Krebserkrankung während der gesamten Lebenszeit. Die ERB wird aus experimentellen oder epidemiologischen Studien abgeleitet. Das Akzeptanzrisiko bezeichnet nach der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 910 eine stoffübergreifende Größe, die eine statistische Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Krebserkrankung von 4 : 10 000 angibt. Die ursprünglich für Ende 2018 angestrebte Absenkung des akzeptablen Risikos auf das Risikoniveau 4 : 100 000 wurde verschoben. Zunächst soll ein geeignetes Maßnahmenkonzept zur Erreichung des Schutzziels erarbeitet werden. Die Unterschreitung der AK wird mit einem niedrigen, hinnehmbaren Risiko assoziiert [4]. Die statistische Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Krebserkrankung beim Toleranzrisiko liegt bei 4 : 1 000. Eine Überschreitung der Toleranzkonzentration wird mit einem hohen, nicht hinnehmbaren Risiko verbunden [4].

Anzustreben ist stets eine Exposition unterhalb der AGW und AK durch Substitution, technische und organisatorische Maßnahmen sowie gegebenenfalls den Einsatz persönlicher Schutzausrüstung.

Um die Höhe der Exposition ermitteln zu können, werden Arbeitsplatzmessungen durchgeführt und die Wirksamkeit der technischen, baulichen und organisatorischen Maßnahmen wird beurteilt. Dazu werden die am Arbeitsplatz auftretenden Stäube auf Filtern gesammelt, im Labor mittels Säure oder Säuregemischen aufgeschlossen, analysiert und

Dipl.-Chem. Katrin Pitzke,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Tabelle 1. Beurteilungsmaßstäbe für Metalle/Metallverbindungen.

| Gefahrstoff | Akzeptanzkonzentration in mg/m ³ | Toleranzkonzentration in mg/m ³ | Arbeitsplatzgrenzwert in mg/m ³ | Quelle |
|---|---|--|--|-----------------------|
| Arsenverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft | 0,00083 E | 0,0083 E | | TRGS 910/ TRGS 561 |
| Beryllium und seine anorganischen Verbindungen | | | 0,00006 A 0,00014 E | TRGS 900/ TRGS 561 |
| Cadmium und anorganische Cadmiumverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft | 0,00016 A | 0,001 E | | TRGS 910/ TRGS 561 |
| Chrom(VI)-Verbindungen | | 0,001 E | | TRGS 561 |
| Cobalt und Cobaltverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft | 0,0005 A | 0,005 A | | TRGS 910/ TRGS 561 |
| Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft | 0,006 A | 0,006 A | | TRGS 910/ TRGS 561 |
| Nickel und Nickelverbindungen | | | 0,03 E | TRGS 900 |
| Nickelmetall | | | 0,006 A | TRGS 900 |

Bemerkung: Die Konzentration des Grenzwerts bezieht sich auf den Elementgehalt, E steht für die einatembare Staubfraktion, A steht für die alveolengängige Staubfraktion.

dadurch die Konzentration der Metalle in der Luft am Arbeitsplatz ermittelt. Durch Umrechnung mit dem Probenahmeluftvolumen erhält man eine zu beurteilende Gefahrstoffkonzentration, die mit einem AGW, MAK-Wert oder einer AK/TK abgeglichen werden kann.

In **Tabelle 1** sind die seit 2014 publizierten Beurteilungsmaßstäbe einiger Metalle und Metallverbindungen aufgeführt.

2 Entwicklung der Grenzwertsetzung am Arbeitsplatz – Beispiel Nickel

Für Nickel und diverse Nickelverbindungen sowie Nickelmetall wurden beispielsweise in den letzten 60 Jahren unterschiedliche Beurteilungsmaßstäbe von einem MAK über einen TRK-Wert (TRK: Technische Richtkonzentration) bis hin zu einem AGW und einer AK/TK veröffentlicht (**Tabelle 2**).

Bereits 1958 wurde für Nickeltetraacarbonyl ein MAK-Wert von 0,7 mg/m³ eingeführt. 1977 wurde ein TRK-Wert für Nickel und seine Verbindungen im Bereich Nickelelektrolyse und galvanische Bäder von 0,05 mg/m³ und im Übrigen von 0,5 mg/m³ publiziert. In den nachfolgenden Jahren wurden diese Einstufungen noch weiter differenziert, bis schließlich die Grenzwertsetzung auf TRK-Basis 2004 außer Kraft gesetzt wurde. Die bis dahin geltenden Beurteilungsmaßstäbe bezogen sich stets auf die einatembare Fraktion, die Konzentration der Grenzwerte auf den Elementgehalt Nickel.

Mit Inkrafttreten der neu gefassten Gefahrstoffverordnung vom 1. Januar 2005 und der Einführung von Arbeitsplatzgrenzwerten wurde den technikbasierten Grenzwerten nach dem TRK-Konzept die rechtliche Grundlage entzogen. Für Nickel und/oder Nickelverbindungen waren zwischen 2005 und 2015 bzw. 2017 keine Luftgrenzwerte festgelegt.

Im Jahr 2015 begann die Veröffentlichung diverser Beurteilungsmaßstäbe für Nickel mit einem AGW von 6 µg/m³ für Nickelmetall (krebserzeugend Kategorie 2) in der alveolengängigen Fraktion. 2017 folgte eine Einstufung auf der Basis einer ERB-Ableitung für Nickelverbindungen, die als

krebserzeugend Kategorie 1A oder 1B eingestuft sind, ebenfalls in der alveolengängigen Fraktion als AK/TK von 6 µg/m³. Die Toleranzkonzentration wurde aufgrund der nicht krebserzeugenden Wirkung festgelegt. Ihr Wert stimmt mit der Höhe der Akzeptanzkonzentration überein, somit entfällt hier der Bereich des mittleren Risikos für Nickelverbindungen in der A-Fraktion. Im darauffolgenden Jahr wurde zusätzlich für Nickelmetall und Nickelverbindungen ein AGW von 50 µg/m³ in der einatembaren Fraktion publiziert.

Eine Übersicht zur Entwicklung der Beurteilungsmaßstäbe für Nickel und seine Verbindungen ist in **Tabelle 2** aufgeführt.

Wie sich zeigt, war und ist bis heute eine Arbeitsplatzbeurteilung aufgrund der Komplexität und Diversität von Beurteilungsmaßstäben für ein Element nicht immer eindeutig oder gar einfach durchzuführen. Nickel stellt hier sicherlich einen besonderen Fall dar. Eine Unterstützung bei der „Anwendung der Luftgrenzwerte bei Herstellung, Be- und Verarbeitung von metallischen Nickel und Nickellegierungen“ kann die „Nickelkonvention“ bieten, die 2018 im Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) überarbeitet und publiziert wurde [6].

Tendenziell ist eine Absenkung der Beurteilungsmaßstäbe für Nickel in den letzten 60 Jahren deutlich erkennbar. Auch zukünftig ist mit weiteren Absenkungen der Grenzwerte für Metalle und Metallverbindungen zu rechnen, z. B. für krebserzeugende Metalle spätestens mit Absenkung des Risikoniveaus auf den Faktor 4 : 100 000. Die Herausforderungen an die gesamte Messtechnik, die sowohl die Probenahme als auch den analytischen Prozess umfasst, stehen somit im Vordergrund zukünftiger Arbeitsplatzmessungen und -beurteilungen.

3 Historie und Stand der Technik – Messtechnik und Analytik

Eine Expositionsermittlung der Staubfraktion erfolgte in den letzten Jahrzehnten personengebunden für die einatem-

Tabelle 2. Beurteilungsmaßstäbe für Nickel und seine Verbindungen.

| Geltungsbereich | Wert in mg/m ³ | Jahr Art | Quelle MAK-Werte/ TRgA/TRGS 102*/900 |
|---|---|--------------------------------|--|
| Nickel und seine Verbindungen (Ausnahme Nickeltetracarbonyl) Nickelelektrolyse und galvanische Bäder (im Gesamtstaub) im Übrigen (im Gesamtstaub) | 0,05 ¹ 0,5 ¹ | 1977 TRK | BArbBl. Arbeitsschutz (1977), S. 128 |
| Nickel und seine Verbindungen (Ausnahme Nickeltetracarbonyl) in Form atembarer Stäube und Rauche (im Gesamtstaub) in Form atembarer Tröpfchen | 0,5 ¹ 0,05 ^{1,2} | 1985 TRK | BArbBl. (1985) Nr. 10, S. 68 |
| Nickel als Nickelmetall, Nickelsulfid und sulfidische Erze, Nickeloxid und Nickelcarbonat Nickelverbindungen in Form atembarer Tröpfchen | 0,5 E ¹ 0,05 E ¹ | 1987 TRK TRK | BArbBl. (1987) Nr. 9, S. 41 |
| Nickel als Nickelmetall und Nickelcarbonat Nickeloxid, Nickelsulfid und sulfidische Erze Nickelverbindungen in Form atembarer Tröpfchen | 0,5 E ¹ 0,5 E ¹ 0,05 E ¹ | 1994 MAK TRK TRK | BArbBl. (1994) Nr. 6, S. 49 Erläuterung Nr. 78 zur „An- wendung der Luftgrenzwerte bei Herstellung, Be- und Verarbeitung von Nickellegierungen“ BArbBl. (1997) Nr. 4, S. 53 |
| Nickel als Nickelmetall und Nickelcarbonat Nickeloxid, Nickelsulfid und sulfidische Erze Nickelverbindungen in Form atembarer Tröpfchen | aufgehoben | 2004 | |
| Nickelmetall | 0,006 A ¹ 0,03 E ¹ | 2015 AGW 2018 AGW | GMBL. (2015) Nr. 60, S. 1187 GMBL. (2018) Nr. 28, S. 542 |
| Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft | 0,006 A ¹ | 2017 AK/TK ³ | GMBL. (2017) Nr. 43, S. 782 |
| Nickelverbindungen | 0,03 E ¹ | 2018 AGW | GMBL. (2018) Nr. 28, S. 542 |
| Nickeltetracarbonyl | 0,7 | 1958 MAK | BArbBl. Arbeitsschutz (1958), S. 223 gültig bis 1980 BArbBl. (1980) Nr. 11, S. 92 |
| Nickeltetracarbonyl | 0,7 | 1983 TRK | BArbBl. (1983) Nr. 3, S. 62 Begründung (Nr. 7): BArbBl. (1983) Nr. 3, S. 62 |
| Nickeltetracarbonyl | aufgehoben | 1995 | BArbBl. (1995) Nr. 5, S. 35 Erläuterung (Nr. 7): BArbBl. (1995) Nr. 5, S. 35 |

* z. B. Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe (TRgA 102): Technische Richtkonzentration (TRK) für gefährliche Arbeitsstoffe. Arbeitsschutz (1977) Nr. 6, S. 127-128.

¹ Die Konzentration des Grenzwerts bezieht sich auf den Elementgehalt, E steht für die einatembare Staubfraktion (alte Bezeichnung „Gesamtstaub“), A steht für die alveolengängige Staubfraktion.

² Bezogen auf den gesamten atembaren Anteil.

³ AK = Akzeptanzkonzentration, TK = Toleranzkonzentration

bare Fraktion vornehmlich mithilfe von Membranfiltern (Durchmesser 37 mm) über das GSP-System (GSP: Gesamtstaubprobenahme) bei einem Volumenstrom von 3,5 l/min

für zwei Stunden (Probeluftvolumen 420 l) [7]. Für die alveolengängige Staubfraktion verwendet man analog ein FSP-System (FSP: Feinstaubprobenahme) bei 2 l/min und

Abscheidung der Partikel mittels Zyklon (Probeluftvolumen 240 l) [8]. Der Einsatz dieser Systeme war lange Zeit ausreichend, um die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren nach DIN EN 482 erfüllen zu können [9]. Im Gegensatz zu heute existierenden und zukünftig zu erwartenden Beurteilungsmaßstäben waren TRK, AGW und MAK in der Regel deutlich höher. Eine Unterscheidung zwischen Oxidationsstufen eines Metalls oder gar eine genaue Darstellung der Bindungsform oder Art der Verbindung, in der das Element vorliegt, ist in der quantitativen Analytik nur in einzelnen Fällen möglich. Generell wird der gesamte Elementgehalt quantitativ bestimmt. Für wenige Metallspezies kann quantitativ eine Unterscheidung der vorliegenden Oxidationsstufe erfolgen, das bekannteste und sicherlich auch wichtigste Beispiel hierfür sind Chrom(VI)-Verbindungen.

3.1 Entwicklung der Analysetechnik

Seit den 1970er-Jahren erfolgten Analysen von Metallen im IFA mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Dieses Analysenverfahren beruht auf einer Einzelelementbestimmung und beschreibt eine bewährte und unkomplizierte Methode zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Metallen und Halbmetallen in meist wässrigen Lösungen. Die AAS-Methodik unterteilt sich in Flammen-AAS (FT-AAS) und Grafitrohröfen-AAS (GF-AAS), die sich in der Empfindlichkeit und somit der Bestimmungsgrenze unterscheiden. Die Bestimmungsgrenzen der FT-AAS bewegen sich im Spurenbereich, wohingegen die Bestimmungsgrenzen der GF-AAS als dem deutlich empfindlicheren Verfahren im Ultraspurenbereich einzuordnen sind.

Für die Elementaranalyse wurde ab 1980 die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) entwickelt – mit einer noch höheren Sensitivität im ppb- oder ppt-Bereich und der Möglichkeit, mehrere Elemente gleichzeitig nachzuweisen. Ab den 1990er-Jahren wurde diese Analysetechnik auch im IFA eingeführt. Durch die Etablierung dieser Technik ist es möglich, Metallkonzentration im Ultraspurenbereich als Multielementverfahren quantitativ aus einer Probe zu bestimmen. Der Informationsgewinn aus einer einzelnen Probe hat sich dadurch wesentlich verbessert.

Die in den letzten Jahren vorgenommene Absenkung von Beurteilungsmaßstäben für Metalle und ihren Verbindungen setzt im Grunde derartige Analysen im Ultraspurenbereich mittels GF-AAS oder ICP-MS voraus, um die Mindestanforderung an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren nach DIN EN 482 und TRGS 402 (Überwachung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentration) erfüllen zu können [9 bis 11].

3.2 Entwicklung der Probenahmetechnik

Ein weiterer Aspekt, der einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmungsgrenze eines Messverfahrens hat, ist das Probenahmeluftvolumen. Eine zweistündige Probenahme mit einem personengetragenen Probenahmesystem und einem Volumenstrom von 3,5 l/min für die einatembare Fraktion respektive 2 l/min für die alveolengängige Fraktion erwies sich als nicht mehr ausreichend, um die o. g. Mindestanforderungen erfüllen zu können. Standardmäßig sollte nun immer eine mindestens zweistündige Probenahme mit einem Probenahmeluftvolumen von 10 l/min für die Ermittlung von Metallen und Metallverbindungen in der

Luft am Arbeitsplatz in der E- und/oder A-Fraktion erfolgen, um eine aussagekräftige Beurteilung der Expositionssituation zu ermöglichen. Dafür wurde das GSP-System modifiziert und ein 10-l-Probenahmekopf für die einatembare Fraktion entwickelt; für die alveolengängige Fraktion wird seit mehreren Jahren der 10-l-Zyklon FSP 10 eingesetzt [7; 8]. Die Probenahmedauer beträgt dabei in der Regel mindestens zwei Stunden, sodass Probeluftvolumina von 1,2 m³ bei den personengetragenen Probenahmen erhalten werden.

3.3 Einfluss von Filtermaterialien und Chemikalien

Neben der standardmäßigen Verwendung eines 10-l/min-Probenahmesystems haben weitere Faktoren erheblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit eines Messverfahrens. Der Einsatz geeigneter Filtermaterialien bildet einen weiteren wesentlichen Einflussfaktor. Sammelfilter müssen frei von Blindwerten des zu untersuchenden Metalls sein oder zumindest konstant homogene (niedrige) Konzentrationen aufweisen. Diese Eigenschaft zeigen in der Regel nur einheitliche Herstellungschargen von Filtern, sodass nach vorheriger Prüfung einer Filtercharge diese eingesetzt werden können, um diese Störkomponente auszuschließen. Für Metalle und Metallverbindungen eignet sich am besten ein Cellulosenitrat-Membranfilter, der sich auch durch Säuren gut mit aufschließen lässt. Im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) findet diese Art Membranfilter standardmäßig Verwendung. Für bestimmte andere Fragen, wie z. B. die Bestimmung von Chrom(VI)-Verbindungen, sind andere Filtermaterialien besser geeignet. Für die Probenahme von Chrom(VI)-Verbindungen werden im MGU Quarzglasfaserfilter eingesetzt. Die Qualität und Reinheit spielen bei der Auswahl der Filtermaterialien eine ausschlaggebende Rolle für die Verwendung. Eine vorherige Chargenüberprüfung ist auch in diesem Fall unerlässlich und relevanter Bestandteil des gesamten Messverfahrens.

Die Chemikalien und Reagenzien haben ebenso einen wesentlichen Einfluss. Gerade Säuren, die routinemäßig für einen Aufschluss von Metallen und ihren Verbindungen verwendet werden, weisen relativ hohe und zum Teil schwankende Metallkonzentrationen auf. Der Einsatz ultrareiner und vom Hersteller chargenabhängig zertifizierter Säuren und Reagenzien (auch Reinstwasser) sind ausschlaggebend für das Erreichen einer möglichst niedrigen Bestimmungsgrenze. Alle verwendeten Materialien für den Aufschluss und die analytische Messung müssen metallfrei sein und dürfen auch nicht durch Kontakt mit der Aufschlusslösung emittieren.

3.4 Einfluss der Aufschlusstechnik

Gegenwärtig sind zwei Aufschlusstechniken gebräuchlich: offene Aufschlüsse (ggf. unter Rückfluss) und mikrowellenunterstützte Druckaufschlüsse mit wässrigen Säuren oder Säuremischungen. Der Vorteil von Mikrowellendruckaufschlüssen liegt in der besseren Kontrolle und somit einer höheren Reproduzierbarkeit der Aufschlüsse. Darüber laufen sie im Vergleich zum offenen Aufschluss im geschlossenen System bei höheren konstanten Temperaturen ab, was nicht selten eine bessere Lösung der enthaltenen Metallkomponenten zur Folge hat. Aufgrund des geschlossenen Systems ist auch eine Reduzierung möglicher Störeinflüsse aus der Umgebung gegeben. Diese Faktoren nehmen Ein-

fluss auf das mögliche Erreichen niedrigerer Bestimmungsgrenzen.

Insbesondere bei Aufschlüssen ist darauf zu achten, dass keine Verschleppungen von Metallen auftreten, speziell Aufschlussgefäße sind sorgfältig zu reinigen.

3.5 Messtechnische Überwachung der Beurteilungsmaßstäbe

Wie bereits erwähnt, sind die bevorzugt einzusetzenden Analyseverfahren zur Bestimmung der neu veröffentlichten Beurteilungsmaßstäbe für krebserzeugende Metalle die GF-AAS als Einzelelement- und die ICP-MS als Multielementverfahren. Mit diesen Analyse- und Messtechniken lassen sich die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit für Messverfahren nach DIN EN 482, TRGS 402 und ISO 21852 erfüllen [9 bis 11].

Für Gefahrstoffe mit AGW, beispielsweise Beryllium, muss ein unterer Mindestmessbereich von einem Zehntel des zurzeit gültigen Grenzwertes verlässlich bestimmt werden können. Die Bestimmungsgrenze eines nach den Vorgaben der Normen geeigneten Verfahrens liegt somit niedriger oder gleich einem Zehntel des AGW.

Für Messverfahren zur Überwachung der TK und AK gelten abweichende Mindestanforderungen, die in Anlage 3 der TRGS 402 definiert sind [10]. Ein geeignetes Messverfahren zur Überwachung der AK ist vorhanden, wenn die Bestimmungsgrenze des Verfahrens kleiner oder gleich ein Fünftel der AK ist. Zunehmend gibt es Metalle, für die sowohl in der A-Fraktion als auch in der E-Fraktion Beurteilungsmaßstäbe genannt sind (z. B. Be, Cd und Ni). Insbesondere bei krebserzeugenden Metallen erfordern die niedrigen Akzeptanzkonzentrationen, in der Metallanalytik das Messverfahren einzusetzen, mit dem die niedrigsten Bestimmungsgrenzen erzielt werden können. Bevorzugt kommen zukünftig ICP-Techniken zum Einsatz, um möglichst umfangreiche Informationen aus einer Probe zu erhalten.

Greift man das oben aufgeführte Beispiel der verschiedenen Beurteilungsmaßstäbe für Nickel auf, ist anzustreben, ein Messverfahren zu entwickeln, das den strengsten Mindestanforderungen entspricht. Für Nickel wäre es beispielsweise das Erreichen einer abgesicherten Bestimmungsgrenze im Konzentrationsbereich kleiner oder gleich einem Zehntel des AGW für Nickelmetall. Das Verfahren, das diese Mindestanforderung erfüllt, kann für alle weiteren Beurteilungsmaßstäbe ebenfalls eingesetzt werden.

Nach heutigem Stand gibt es nicht für alle krebserzeugenden Metalle in vollem Umfang geeignete Messverfahren [12]. Diese Liste wurde auf der Basis des Risikoniveaus 4 : 10 000 erstellt. Im Hinblick auf eine zukünftig mögliche Absenkung der Akzeptanzkonzentration auf das Risiko von 4 : 100 000 sind nach jetzigem Stand für einige Metalle, wie z. B. Cadmium oder Cobalt, große Anstrengungen notwendig, um die Anforderungen an Messverfahren zu erfüllen. Hierzu sind grundlegende Anpassungen und Neuerungen sowohl im Bereich der Probenahme als auch der Analytik vorzunehmen.

Ein weiterer wesentlicher Faktor umfasst die ubiquitäre Belastung durch Metalle in der Luft, die nicht zu vernachlässigen ist und in Deutschland stark in Vorkommen und Konzentration variieren kann. Eine parallele Messung der ubiquitären Belastung durch Metalle in Arbeitsplatznähe ist daher anzustreben.

4 Speziesanalytik

Zukünftig ist neben der quantitativen Bestimmung von Metallkonzentrationen im Ultraspurenbereich ebenfalls eine differenzierende Analytik verschiedener Metallverbindungen (Spezies) aufgrund ihrer unterschiedlichen toxikologischen Relevanz bedeutend. Metalle/Halbmethalle und ihre Verbindungen unterscheiden sich häufig in Bezug auf ihre Aufnahmewege, den allgemeinen Wirkungscharakter, den Metabolismus, die Toxikokinetik und den Wirkungsmechanismen im Körper. Je nach Wertigkeit ist auch die Bioverfügbarkeit von Verbindungen sehr verschieden.

Beispielsweise ist dreiwertiges Chrom (Chrom(III)) ein essenzielles Spurenelement. Dreiwertige Chromverbindungen in Stäuben sind nur wenig wasserlöslich und besitzen eine eingeschränkte Bioverfügbarkeit. Eine toxische Wirkung wird lediglich bei Aufnahme sehr hoher Konzentrationen erlangt. Im Gegensatz dazu sind sechswertige Chromverbindungen (Chrom(VI)) sehr kritisch, weil sie hoch toxisch und krebserzeugend sind. Durch ihre gute Wasserlöslichkeit haben sie eine hohe Bioverfügbarkeit. Die toxische Wirkung von Chrom(VI) ist im Wesentlichen auf die stark oxidierenden Eigenschaften und die damit verbundenen zellschädigenden Reaktionen zurückzuführen [13]. Die Entwicklung eines ionenchromatographischen Messverfahrens für Chrom(VI) zur Überprüfung des zurzeit gültigen Beurteilungsmaßstabes von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde von der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) durchgeführt. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten und Ergebnisse werden in einem weiteren Beitrag (S. 109 in diesem Heft) dargestellt.

Weitere Metallspezies, die sich in ihrem toxikologischen Potenzial und somit auch ihrer kanzerogenen Wirkung deutlich unterscheiden können, sind beispielsweise Arsen-, Selen- und Antimonverbindungen. Eine Differenzierung der Wertigkeit von Metallverbindungen (Speziesanalytik) und eine dadurch genauere Beurteilung der Expositionssituation würde den Arbeitsschutz verbessern.

5 Ausblick

Die absehbaren zukünftigen Absenkungen von Beurteilungsmaßstäben für Metalle und Metallverbindungen erfordern ein Umdenken bei Probenahme und Analytik. Ein höher-volumiges Probenahmesystem mit beispielsweise 20 l/min als Standardverfahren würde die Bestimmungsgrenzen von Messverfahren positiv beeinflussen. Bisher existiert kein geeignetes Probenahmesystem mit diesem Volumenstrom für personengetragene Messungen. Zu bedenken ist bei Erhöhung der Probenahmeluftvolumina auch die mögliche Erhöhung der Gesamtstaubmasse auf dem Filter, die Löslichkeitsprobleme beim Aufschluss und somit eine höhere Matrix und Streuungen hervorrufen kann.

Analytisch ist es möglich, durch Verminderung der ubiquitären Belastung unter Reinraumbedingungen und durch Einsatz hochauflösender Massenspektrometer die Empfindlichkeit von Messverfahren zukünftig zu steigern. Auch gänzlich neue Wege, wie z. B. ein Verfahren aus der Feststoffanalytik mittels Laserablation mit Kopplung an ein ICP-Massenspektrometer, könnten erfolgreich sein. Die Übertragung dieser Messmethode für den Bereich der Arbeits-

platzmessung bedarf grundlegender Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten.

Nur mit einem Zusammenspiel aller Faktoren werden die Probenahme und quantitative Analyse von Metallen und Metallverbindungen sowie die Überwachung von Beurteilungsmaßstäben zukünftig möglich sein. Dies erfordert allerdings in erster Linie Zeit und Aufwand sowie Entwicklung und Erprobung aller relevanten Einflussfaktoren und Parameter.

6 Fazit

Mit den kommerziell erwerblichen Probenahme- und Analysengeräten ist es in den meisten Fällen möglich, die heute gültigen Beurteilungsmaßstäbe auf der Grundlage von Arbeitsplatzgrenzwerten und Exposition-Risiko-basierten Konzentrationen quantitativ zu bestimmen. Die Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit von Messverfah-

ren lassen sich erfüllen, wenn die wesentlichen Einflussfaktoren (z. B. hohes Probeluftvolumen, metallfreies Filtermaterial, ultrareine Reagenzien, empfindliche Analysensysteme) bekannt sind und berücksichtigt werden – jedoch sind die Methoden in ihrer Leistungsfähigkeit häufig ausge-reizt.

Weitere Absenkungen von Beurteilungsmaßstäben für Metalle und Metallverbindungen sind in Zukunft zu erwarten. Dann wird die Eignung der Methoden nicht mehr in allen Fällen gegeben sein. Das IFA wird große Anstrengungen für die erforderlichen Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten, sowohl von Seiten der Probenahme als auch der Analytik, unternehmen.

Eine verlässliche Arbeitsplatzbeurteilung ist und bleibt unerlässliches Ziel, um Beschäftigte vor der Exposition gegenüber gesundheitsschädlichen Gefahrstoffen bestmöglich schützen zu können.

Literatur

- [1] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Berlin: Beuth 1993.
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55, zul. geänd. GMBL. (2018) Nr. 28, S. 542-545.
- [3] MAK- und BAT-Werte-Liste 2018. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (2018), Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Weinheim: Wiley-VCH 2018.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). GMBL. (2014) Nr. 12, S. 258-270, zul. geänd. GMBL. (2018) Nr. 28, S. 545.
- [5] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen (TRGS 561). GMBL. (2017) Nr. 43, S. 786-812.
- [6] Anwendung der Luftgrenzwerte bei Herstellung, Be- und Verarbeitung von metallischem Nickel und Nickellegierungen (Kennzahl 0537). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 1. Lfg. 2018. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/0537
- [7] Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub). Kennzahl 3010. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 27. Lfg. X/01. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt, Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/3010
- [8] Geräte zur Probenahme der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub). Kennzahl 3020). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 21. Lfg. X/98. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt, Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/3020
- [9] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2015.
- [10] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBL. (2010) Nr. 12, S. 231-253, zul. geänd. GMBL. (2016) Nr. 43, S. 843-846.
- [11] ISO 21832: Workplace air – Procedures for determination of metals and metalloids in airborne particles. Berlin: Beuth 2018.
- [12] Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2017. <http://www.baua.de/dok/8667860>
- [13] Begründung zu Chrom VI in TRGS 910. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2014. <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/910/910-Chrom-VI.pdf>