Publikation qualitätsgesicherter Messverfahren zur Ermittlung der Konzentrationen von Gefahrstoffen in der Luft in Arbeitsbereichen

Dr. Anna Klimach und Dr. Uta Lewin-Kretzschmar

BG RCI
Berufsgenossenschaft
Rohstoffe und chemische Industrie

AG Analytik

Sachgebiet Gefahrstoffe der DGUV

baua:
Bundesanstalt für Arbeitsschutz
und Arbeitsmedizin

AG Luftanalysen

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft

Qualitätsgesicherte Messverfahren – Warum?

- zur Ermittlung der Konzentrationen von Gefahrstoffen in der Luft in Arbeitsbereichen
- Beurteilung der inhalativen Exposition
- Gefährdungsbeurteilung
- Prüfung der Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen
- Verhinderung von Berufskrankheiten
- Vermeidung ungerechtfertigter Arbeitsschutzmaßnahmen

Messverfahren für eingestufte Gefahrstoffe

- in Deutschland :

  ca. 550 eingestufte Gefahrstoffe (Stoffe mit Beurteilungsmaßstab (BM) nach TRGS 900, 910, 552, 561…)

  Arbeitskreis Messtechnik/Messstrategie beim UA I Liste „Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz“, publiziert auf BAuA-Seiten (www.baua.de/dok/8592142)

Gefahrstoff	CAS-Nr.	Messverfahren	Aus-gabe	Probenahmemedium	Analytik	Bestimmungsgrenze/ Nachweisgrenze[1,2]	Beurteilungsmaßstab[3]	Quelle	Eignung des Messverfahrens zur Überwachung des Beurteilungsmaßstabes nach TRGS 402
Acetaldehyd	75-07-0	DFG - Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Glutaraldehyd), Meth.-Nr. 1	1990	Glasfaserfilter, imprägniert mit DNPH	HPLC / UV nach Extraktion	BG = 0,15 mg/m³ (20 L Probeluft)	AGW: 91 mg/m³; (1;=2=(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Acetaldehyd	75-07-0	DFG - Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Glutaraldehyd), Meth.-Nr. 2	1996	Glasfaserfilter, imprägniert mit DNPH	HPLC / UV nach Extraktion	BG = 0,012 mg/m³ (60 L Probeluft)	AGW: 91 mg/m³; (1;=2=(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Acetaldehyd	75-07-0	IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6045 Aldehyde	2007	Glasfaserfilter, imprägniert mit DNPH	HPLC / DAD nach Extraktion	BG = 0,040 mg/m³ (20 L Probeluft)	AGW: 91 mg/m³; (1;=2=(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Aceton	67-64-1	DFG - Lösemittelgemische, Meth.-Nr. 4	2015	Silikagel	GC /FID nach Lösemitteldesorption	BG = 2 mg/m³ (10 L Probeluft)	AGW: 1200 mg/m³; (2(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Aceton	67-64-1	DFG - Lösemittelgemische Meth.-Nr. 6	2015	Tenax TA	GC /FID und MS nach Thermodesorption	BG = 6,6 mg/m³ (0,2 L Probeluft)	AGW: 1200 mg/m³; (2(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Aceton	67-64-1	IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 7708 Ketone	2005	Silikagel	GC /FID nach Lösemitteldesorption	BG = 2 mg/m³ (10 L Probeluft)	AGW: 1200 mg/m³; (2(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Acetonitril	75-05-8	*kein empfohlenes Messverfahren verfügbar*					AGW: 17 mg/m³; (2(II))	TRGS 900	
Acrylaldehyd	107-02-8	IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6045 Aldehyde	2007	Glasfaserfilter, imprägniert mit DNPH	HPLC / DAD nach Extraktion	BG = 0,020 mg/m³ (20 L Probeluft)	AGW: 0,2 mg/m³; (2(I))	TRGS 900	für AGW geeignet: BG ≤ 0,1 AGW
Acrylamid	79-06-1	DGUV Information 213-537 Verfahren 04 Acrylamid	2004	Aktivkohle	GC /MSD nach Lösemitteldesorption	BG = 0,001 mg/m³ (100 L Probeluft)	AK: 0,07 mg/m³ TK: 0,15 mg/m³	TRGS 910	für AK und TK geeignet: BG ≤ 0,2 AK keine geeignete Probenahme für Dampf-Partikel-Gemische

Liste der Messverfahren

- Eignung der Verfahren nach DIN EN 482 bzw. TRGS 402
- insbesondere Beurteilung im Hinblick auf die erreichbaren Bestimmungsgrenzen und den Anforderungen an den Mindestmessbereich sowie der Eignung der Probenahme
  - ➢ Für mehr als die Hälfte der Gefahrstoffe gibt es keine geeigneten Verfahren (nur ca. 260 Stoffe **mit** Messverfahren).

Zudem:

- ➢ Überarbeitung von Verfahren bei Absenkung von BMs
- ➢ Verfahren für neu eingestufte Gefahrstoffe

Riesiger Bedarf an Verfahren!

Ziel: Verfahren für alle eingestuften Gefahrstoffe

Liste der Messverfahren

Inhalt: nur deutsche Messverfahren

Methodensammlungen der

- Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)
- Arbeitsgruppe Analytik im Sachgebiet Gefahrstoffe des Fachbereiches Rohstoffe und chemische Industrie der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
- Institut für Arbeitsschutz (IFA) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV)

zentrale Stellen für die Erarbeitung bzw. Prüfung und Veröffentlichung von Analysenverfahren

Arbeitsgruppe „Luftanalysen“

- eine von 15 Arbeitsgruppen der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der DFG (MAK-Kommission)
- Chemiker und Ingenieure aus Universitäten, Industriebetrieben, Forschungseinrichtungen und Behörden
- Ziel: Entwicklung von validierten Analysenverfahren für Gefahrstoffe in der Luft am Arbeitsplatz, für die ein AGW oder MAK-Wert festgelegt wurde
  - Analysenverfahren für ca. 190 Stoffe mit BM bereits publiziert
- Von der Arbeitsgruppe verabschiedete Methoden werden in der *MAK Collection for Occupational Health and Safety* publiziert
  - bis 2019: Wiley-VCH, Weinheim, http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics
  - ab 2020: GMS, Düsseldorf, https://series.publisso.de/en/pgseries/overview/mak/dam

Arbeitsgruppe „Luftanalysen“

Aufgaben der AG „Luftanalysen“

- Entwicklung und Validierung von Analysenmethoden für Arbeitsplatzmessungen
- Erstellung „theoretischer Kapitel“ zu allgemeinen und speziellen Themen der Arbeitsplatzanalytik
- Abstimmung der Arbeiten mit der AG Analytik
- Unterstützung der MAK-Kommission bei der Ableitung von MAK-Werten
- Erstellung deutsch- und englischsprachiger Veröffentlichungen für die MAK Collection
  - ➢ Übersetzung deutschsprachiger DGUV-Methoden ins Englische

Arbeitsgruppe „Luftanalysen“

Vorgehensweise

- Methodenentwicklung wird dem AG-Leiter angekündigt
  - Bei CMR-Stoffen Vermittlung an die AG Analytik
- Einladung zur nächsten Sitzung der AG „Luftanalysen“
  - Diskussion der Methode
- Erstellung der Methodenbeschreibung
- Vorstellung der Methode auf der Sitzung der AG „Luftanalysen“
  - Entscheidung über **experimentelle Prüfung** oder **Plausibilitätsprüfung**
  - Festlegung eines Prüfers/einer Prüferin
- Prüfung und ggf. Anpassung der Methode
- Fertigstellung des deutschen Manuskriptes
- Vorlage des Prüfberichts und Manuskripts auf der AG-Sitzung
- Veröffentlichung (nach Verabschiedung)

Arbeitsgruppe Analytik

- Arbeitsgruppe im Sachgebiet Gefahrstoffe des Fachbereiches Rohstoffe und chemische Industrie der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Federführung BG RCI
- seit 1978
- Sachverständige aus Industrie, Forschungsinstituten und Behörden auf den Gebieten der Gefahrstoffmessung, Gefahrstoffbeurteilung und der chemischen Analytik
- Publikation Schriftenreihe: „Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen“
  - ➢ DGUV Information 213-5xx (früher Nr. ZH 1/120.xx bzw. BGI 505-xx)
- Beratung von UVT, DGUV und Externen in Fragen der Probenahme und Analytik von CMR-Stoffen im Rahmen des Sachgebietes Gefahrstoffe
- Abstimmung mit der AG „Luftanalysen“

Arbeitsgruppe Analytik

Vorgehensweise

- Einbringen des Verfahrens bzw. des Vorschlags durch Mitglieder oder Externe
- Lesungen in der gesamten Arbeitsgruppe
  - Erarbeitung, Weiterentwicklung, Prüfung des Verfahrens **auf Plausibilität** anhand Verfahrensbeschreibung und ggf. zusätzlicher experimenteller Daten, weiterer praktischer Versuche oder Vergleichs-messungen
  - Verabschiedung in der Arbeitsgruppe
- Einreichen ins Sachgebiet Gefahrstoffe, dann in Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie (jeweils Prüfung, ggf. Korrekturen des Verfahrens durch Arbeitsgruppe oder Stabsstelle, Freigabe)
- Veröffentlichung

Arbeitsgruppe Analytik

- 86 Verfahren (mit z.T. mehreren Methoden, aktuell ca. 100 Methoden, diskontinuierliche Verfahren; Ausnahme zwei direktanzeigende Verfahren für CO)
  - https://publikationen.dguv.de/regelwerk/dguv-informationen/
- regelmäßige Überprüfung und Einstufung der Verfahren bezüglich Anforderungen an das aktuelle Regelwerk (Validierung, Bestimmungs-grenze, Probenahme)
  - Übersicht unter http://analytik.bgrci.de/
- Großteil der Verfahren in Zusammenarbeit mit AG „Luftanalysen“ übersetzt und publiziert

Prüfung eines Messverfahrens auf Plausibilität

- Prüfung der Eignung von Messverfahren anhand der eingereichten Verfahrensbeschreibung und zusätzlicher Validierungsdaten
- Theoretisches Kapitel zur Plausibilitätsprüfung von Messverfahren (sammelnde Messverfahren) wurde 2020 in der MAK Collection publiziert. (https://series.publisso.de/sites/default/files/documents/series/mak/dam/Vol2020/Iss4/Doc090/amplausdgt5_4or.pdf)
  - Normative Grundlagen
  - Grundlegende Anforderungen
  - Inhalte und Ablauf der Prüfung
  - Checkliste zur Prüfung

Prüfpunkt	**Entscheidungskriterium**	**Kenndaten/Bemerkungen**	**Prüfgröße/erfüllt[1)]**
Notwendige Fachkenntnis des Autor vorhanden?	☐ ja ☐ nein		
Benannter Prüfer			
Welcher Mindestmessbereich gilt nach DIN EN 482 für das Messverfahren? (0,1 bis 2-facher BM)	*Zahlenwerte angeben:*	*Zahlenwerte angeben:*	☐ ja ☐ nein
Nur für Stoffe mit AK/TK: Welcher Mindestmessbereich gilt nach TRGS 402 Anlage 3 für das Messverfahren? (0,2 bis 2-fache AK)	*Zahlenwerte AK/TK angeben:*	*Zahlenwerte AK/TK angeben:*	AK ☐ ja TK ☐ ja ☐ nein

Normative Anforderungen an Messverfahren

Grundanforderungen an Messverfahren

- DIN EN 482 /ISO 20581
- TRGS 402

Je nach Art des Messverfahrens zusätzlich

- DIN EN 481 (für Partikel)
- DIN EN 13205-1 (Sammler für luftgetragene Partikel)
- DIN ISO 13137 (Probenahmepumpen)
- ISO 22065 (Gase und Dämpfe)
- DIN ISO 21832 (Metalle)
- DIN EN 13936 (Partikel/Dampf-Gemische)
- DIN Reihe 45544 (direktanzeigende Messgeräte)

Normative Anforderungen an Messverfahren

Zudem stets auch zu berücksichtigen:

- DIN 32645

  Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung

- DIN EN ISO/IEC 17025

  Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

Grundlegende Anforderungen/Feststellungen

- Fachkenntnis der Autoren
- Ist ein Beurteilungsmaßstab (BM) vorhanden (z.B. AGW, AK, TK, MAK, GESTIS-ILV) bzw. an welchem BM orientiert sich die Validierung, wenn kein BM vorhanden?
- Basiert das Verfahren oder Teile auf einem in der Literatur bereits beschriebenen Verfahren?
- Ist der Anwendungsbereich des Messverfahrens beschrieben?
- Werden die Anforderungen hinsichtlich des Mindestmessbereichs erfüllt?
- …

Ausgewählte Fragestellungen/Anforderungen

Kenndaten des Verfahrens

- Mindestmessbereich (MMB) nach DIN EN 482 bzw. TRGS 402 Anlage 3
  - 0,1 bis 2-facher BM bzw. 0,2 AK bis 2-fache AK / 0,1 bis 2-facher TK
  - Stoffe mit Kurzzeitwert (KZW): 0,5 bis 2-facher KZW (DIN EN 482)
- Probenahme**:** Verfahren korrekt (gasförmig, partikelförmig, Partikel/Dampf-Gemisch), Probenahmesystem kommerziell verfügbar, Probenahmeversuche praktisch durchgeführt?
- Präzision und Wiederfindung
  an unterer und oberer Grenze des MMB sowie im mittleren Messbereich (+ Validierung auch in Nähe der BG bei Angabe entsprechender Messwerte)
- Bestimmungsgrenze
  nach DIN 32645; BG ≤ untere Grenze des MMB

Ausgewählte Fragestellungen/Anforderungen

Kenndaten des Verfahrens

- Erweiterte Messunsicherheit (MU)

für den Schichtmittelwert:

BM : 0,1 bis 0,5-facher BM: MU ≤ 50 %

0,5 bis 2-facher BM: MU ≤ 30 %
(Partikel/Dampf-Gemische: ≤ 50 %)

AK : 0,2 AK bis AK: MU ≤ 50%
TK : AK bis 0,5 TK: MU ≤ 50%

AK bis 2 AK: MU ≤ 30%
0,5 TK bis 2 TK: MU ≤ 30%

für den Kurzzeitwert (KZW):

0,5 bis 2-facher BM: MU ≤ 50%

Ausgewählte Fragestellungen/Anforderungen

- Vollständigkeit der Verfahrensbeschreibung
- Anwendungsbereich
- Grenzwerte und physikalische Daten
- Chemikalien, Lösungen, Geräte
- Probenahme/Probenahmebedingungen
- Probeaufarbeitung
- Kalibrierung
- analytische Auswertung/Ergebnisberechnung nachvollziehbar
- validierter Arbeitsbereich
- Temperatureinfluss
- Einfluss der Luftfeuchte (zwischen ca. 20 und 80 %)
- Lagerversuche (Lagerfähigkeit des Sammlers vor – und nach der Probenahme)
- Selektivität und Störungen, Robustheit, Blindwerte
- Literatur
- …

Vielen Dank an die Arbeitsgruppen und Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit!

AG Analytik

analytik@bgrci.de

AG „Luftanalysen“

luftanalysen-dfg@baua.bund.de