

Neue Verfahren für die Messung von Gefahrstoffen in Gießereien

C. Kaus, S. Könen, D. Breuer, R. Schmitt

ZUSAMMENFASSUNG Neben vielen anderen Gefahrstoffen stellen einige kurzkettenige Amine und starke Säuren, die heutzutage beim Sandgussverfahren eingesetzt werden, eine Gefahr für die Beschäftigten dar. Für Amine und p -Toluolsulfonsäure existierten bislang jedoch keine Messverfahren. Um die Exposition der Beschäftigten gegenüber diesen Gefahrstoffen zu quantifizieren und somit in Zukunft überwachen zu können, hat das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) geeignete Messmethoden entwickelt und validiert. In beiden Fällen handelt es sich um ionenchromatographische Messverfahren, welche die allgemeinen Anforderungen der Norm DIN EN 482 an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren zur Messung chemischer Gefahrstoffe in Arbeitsbereichen erfüllen und sich für Messungen an Arbeitsplätzen entsprechend der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 eignen. Die Methoden wurden zur Absicherung der Methodeignung bei Vor-Ort-Messungen, teilweise unter Reasonable-Worst-Case-Bedingungen, eingesetzt. Beide Methoden werden als Standardmessverfahren im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) etabliert. Im Fall der Aminmethode wurden erfolgreich Vergleichsmessungen im Rahmen einer Methodenprüfung mit einer akkreditierten Messstelle an der dynamischen Prüfgasstrecke des IFA durchgeführt. Die Messstelle hat eine gaschromatographische Methode entwickelt. Die geprüften Methoden sollen in der MAK-Collection (MAK: Maximale Arbeitsplatzkonzentration) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in der Sammlung „Begründungen und Methoden“ veröffentlicht werden.

New methods for measuring hazardous substances in foundries

ABSTRACT Among many other hazardous substances, some short-chain amines and strong acids used in the sand casting process nowadays pose a risk to workers. For amines and p -Toluenesulfonic acid, however, no measurement methods existed so far. To quantify the exposure of employees to the hazardous substances mentioned and thus to be able to monitor them in the future, the Institute for Occupational Safety and Health (IFA) has developed and validated suitable measurement methods. In both cases, these are ion chromatographic measurement methods that meet the general requirements of DIN EN 482 for the performance of measurement methods for analyzing chemical hazardous substances in workplaces and are suitable for measurements at workplaces in accordance with the Technical Rules for Hazardous Substances (TRGS) 402. The methods were tested in on-site measurements to validate method suitability, partly under reasonable-worst-case conditions. Both methods are established as standard measurement procedures in the measurement system for risk assessment of the accident insurance institutions (MGU). In the case of the amine method, comparative measurements on the dynamic test gas line of the IFA were successfully carried out as part of a method verification with an accredited measuring laboratory. The accredited laboratory has developed a gas chromatographic method, the verified methods are to be published in the MAK-Collection of the Alliance of Science Organisations in Germany (DFG) in the Collection – Documentations and Methods.

1 Einleitung

In Gießereien kommt eine Vielzahl von Chemikalien zum Einsatz, die während des Gießereiprozesses in die Luft am Arbeitsplatz freigesetzt werden können. Die Konzentrationen einiger Gefahrstoffe – beispielsweise Metalle, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Kohlenmonoxid und Quarz – werden in Gießereien bereits seit vielen Jahren gemessen. Für einige andere Gefahrstoffe, die in Gießereien beim Sandgussverfahren zum Einsatz kommen, existierten bislang noch keine Messverfahren. Dazu zählen unter anderem einige kurzkettenige Amine, die als Katalysatoren beim sogenannten Cold-Box-Verfahren verwendet

werden. Diese Amine fallen schon bei geringer Expositionskonzentration durch Geruchsbelastung am Arbeitsplatz auf; ihr hoher Dampfdruck und ihre Toxizität stellen eine Gefährdung für Beschäftigte dar. Weiterhin werden beim Furanharzverfahren starke organische Sulfonsäuren wie die p -Toluolsulfonsäure als Aktivator eingesetzt, die mit dem Furanharz unter starker Wärmeentwicklung reagieren. Die Gefahren, die vom Einsatz von p -Toluolsulfonsäure ausgehen, sind Verätzungen von Haut, Augen und Schleimhäuten sowie eine Reizung der Atemwege beim Einatmen. Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) hat zur Gefahrstoffmessung in Gießereien Verfahren erarbeitet, die es ermöglichen,

Tabelle 1 Übersicht der Stoffeigenschaften.

Stoff	CAS-Nr. EG-Nr. UVT-Code	Molare Masse in g/mol	Dampfdruck Flammpunkt Siedepunkt	Beurteilungsmaßstab in mg/m ³ (in mL/m ³) Spitzenbegrenzung
N,N-Dimethylethylamin	598-56-1 209-940-8 15304	73,14	p _T : 527 hPa ²⁰ Fp: -28 °C Kp: 36,5 °C	6,1 ¹⁾ (2) 2 (I); =2,5=
N,N-Dimethyliso-propylamin	996-35-0 213-635-5 153003	87,16	p _T : 190 hPa ²⁰ Fp: -24,8 °C Kp: 65-67 °C	3,6 ¹⁾ (1)2 (I)
N,N-Dimethylpropylamin	926-63-6 213-139-9 153011	87,17	p _T : 173 hPa ²⁰ Fp: -11 °C Kp: 65 °C	6,1 ²⁾
Triethylamin	121-44-8 204-469-4 15303	101,19	p _T : 70 hPa ²⁰ Fp: -7 °C Kp: 89 °C	4,2 ¹⁾ (1) 2(I)
p-Toluolsulfonsäure (wasserfrei)	104-15-4 203-180-0 1551	172,20	p _T : – Fp: 180 °C Kp: 185 °C	1,0 ³⁾

¹⁾ AGW nach TRGS 900 [1]

²⁾ Für N,N-Dimethylpropylamin gibt es derzeit keinen gültigen Arbeitsplatzgrenzwert. Für die Methodenentwicklung wurde der DNEL zugrundegelegt. Zwischenzeitlich wurde ein neuer DNEL von 4,2 mg/m³ veröffentlicht [2].

³⁾ Für p-Toluolsulfonsäure gibt es derzeit keinen gültigen Arbeitsplatzgrenzwert. Für die Methodenentwicklung wurde der AGW von 1 bzw. 2 mg/m³ für Phosphorsäure in Analogie herangezogen [3].

die genannten Gefahrstoffe im Bereich ihres Beurteilungsmaßstabs (BM) in der Luft am Arbeitsplatz zu quantifizieren.

Die Messverfahren wurden auf die jeweiligen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) der Stoffe ausgelegt und nach den normativen Vorgaben validiert. Für N,N-Dimethylpropylamin und für p-Toluolsulfonsäure existieren derzeit keine verbindlichen BM. Daher wurden alternative BM herangezogen, anhand derer der Arbeitsbereich der Methode entsprechend ausgelegt ist. Für N,N-Dimethylpropylamin gibt es einen Derived No Effect Level (DNEL) als BM; für p-Toluolsulfonsäure wurde der AGW von Phosphorsäure als Analogieschluss gewählt.

Die zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Verfahrens geltenden und zur Validierung herangezogenen BM sind zusammen mit der Übersicht der Stoffeigenschaften in **Tabelle 1** dargestellt.

2 Material und Methoden

Als Basis für die Methodenentwicklungen dienten bereits im IFA etablierte Methoden. Für die Sammlung der flüchtigen Amine wurde eine Vorgehensweise gewählt, die sich beim Messverfahren für Alkanolamine bereits bewährt hat [4]; p-Toluolsulfonsäure liegt partikulär vor und das Probenahmeverfahren entspricht daher dem für partikuläre anorganische Säuren [5].

Die Validierung erfolgte nach den Vorgaben der Normen DIN EN ISO 21832 [6], 22065 [7], 32645 [8], 481 [9] und 482 [10]. Demnach wurden die Verfahren auf folgende Parameter hin geprüft bzw. validiert:

1. Wiederfindung,
2. Präzision,
3. Bestimmungsgrenze,
4. Lagerfähigkeit,
5. Einfluss der Luftfeuchte und der Temperatur bei der Probenahme,
6. Erweiterte Messunsicherheit.

3 Ergebnisse

3.1 Methodenentwicklung

Folgende Verfahren wurden erarbeitet:

- Die kurzkettigen Amine, die derzeit im Rahmen des Cold-Box-Verfahrens eingesetzt werden, werden auf einem mit Methansulfonsäure imprägnierten Quarzfaserfilter gesammelt. Die Analyse erfolgt nach Elution mit einer verdünnten Methansulfonsäurelösung (20 mMol/L) und anschließender Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion.
- p-Toluolsulfonsäure wird in der einatembaren Fraktion erfasst und auf einem Quarzfaserfilter abgeschieden. Nach der Elution mit Kaliumhydroxidlösung (50 mMol/L) erfolgt auch hier eine Ionenchromatographische Analyse mit Leitfähigkeitsdetektion.

Die beschriebenen Messverfahren für kurzkettige Amine und p-Toluolsulfonsäure erfüllen die allgemeinen Anforderungen der DIN EN 482 an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren zur Messung chemischer Gefahrstoffe in Arbeitsbereichen und eignen sich für Messungen an Arbeitsplätzen entsprechend der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 [11]. Die Kenndaten der Verfahren sind in **Tabelle 2** dargestellt.

3.2 Vor-Ort-Messungen

Die Eignung der Methoden wurde abschließend mit Vor-Ort-Messungen in einer großen Eisengießerei geprüft. Dazu wurden an unterschiedlichen Arbeitsplätzen Proben genommen und im Labor analysiert. Da die Messungen zur Absicherung der Methodeneignung durchgeführt wurden, erfolgten ausschließlich stationäre Messungen. Weiterhin sind einige der Messungen unter sogenannten Reasonable-Worst-Case-Bedingungen durchgeführt worden, d. h., dass Probenahmeorte gewählt wurden, an denen höhere Expositionen zu erwarten waren.

Tabelle 2 Kenndaten der Verfahren.

Stoff	Validierter Arbeitsbereich in mg/m ³	Mittlere Wiederfindung in %	Bestimmungsgrenze in mg/m ³ ¹⁾	Verfahrensvariationskoeffizient in %
N,N-Dimethylethylamin	0,6-12,2	84	0,61	0,94
N,N-Dimethylisopropylamin	0,36-7,2		0,36	0,93
N,N-Dimethylpropylamin	0,6-12,2		0,61	2,1
Triethylamin	0,4-8,4		0,42	1,5
ρ -Toluolsulfonsäure	0,01-2	95	0,003 ²⁾	< 2%

¹⁾ Bezogen auf das Probenahmeluftvolumen von 60 L (Amine) bzw. 420 L (ρ -Toluolsulfonsäure)

²⁾ Im Konzentrationsbereich < 0,05 mg/m³ weicht die Wiederfindung von den übrigen ab (WF > 105 %); daher werden im MGU Ergebnisse erst ab 0,05 mg/m³ angegeben.

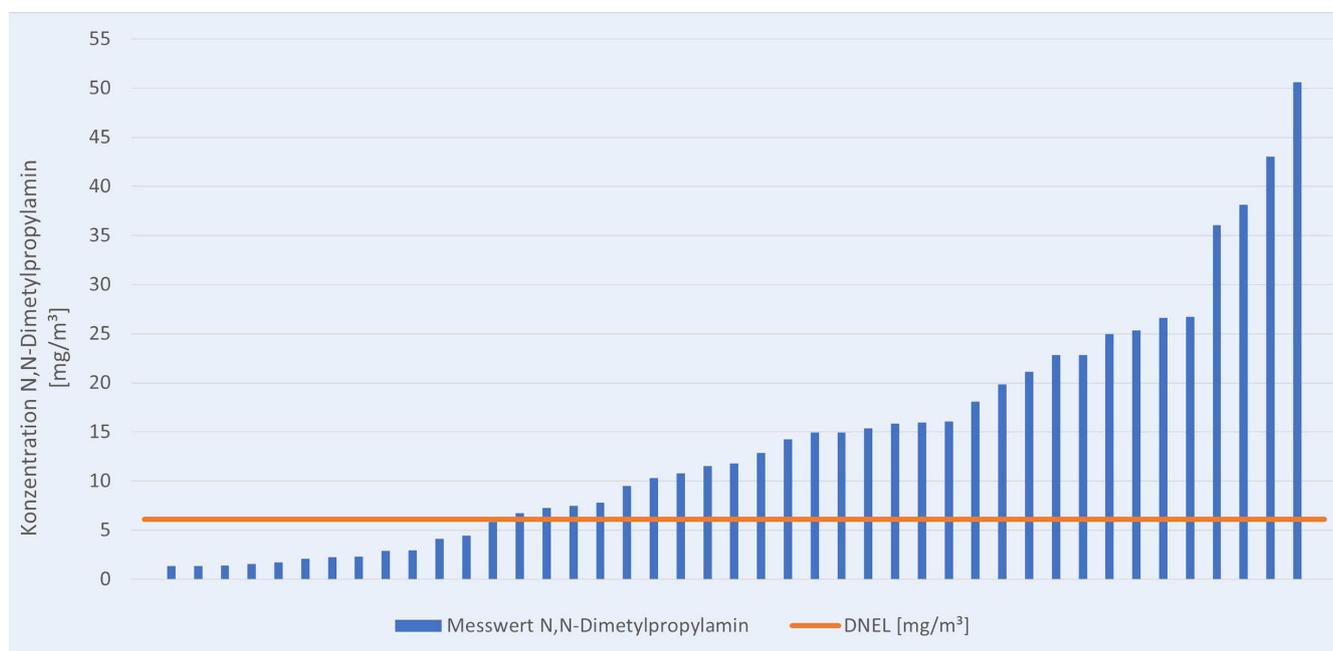


Bild 1 Übersicht der Messergebnisse für N,N-Dimethylpropylamin (Vor-Ort-Messungen). Grafik: Autoren

In der Gießerei, in der die Testmessungen stattfanden, wurde N,N-Dimethylpropylamin als Katalysator für das Cold-Box-Verfahren verwendet. Es konnten Konzentrationen von bis zu 50 mg/m³ bestimmt werden. Es traten keine Überlagerungen in der Analytik auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Verfahren spezifisch ist und an Gießereiarbeitsplätzen angewendet werden kann. Das Verfahren eignet sich dazu, die Konzentration der voran genannten Amine in der Luft am Arbeitsplatz im Bereich von 0.1 AGW bzw. DNEL bis zum 2-fachen AGW bzw. DNEL und darüber zu bestimmen. Eine Übersicht der Messergebnisse ist in Bild 1 dargestellt.

Wie in Bild 1 zu erkennen ist, übersteigt ein Großteil der Messwerte den zu diesem Zeitpunkt geltenden DNEL von 6,1 mg/m³ (vgl. Tabelle 1). Es konnte jedoch auch die Wirksamkeit der technischen Maßnahmen durch die Messung nachgewiesen werden. Beispielsweise wurden an einem der Arbeitsplätze, an dem die Kerne manuell von den Mitarbeitenden montiert werden, zwei Probenahmen mit geringem Abstand zueinander durchgeführt: eine Probenahme unmittelbar über dem mit einer Luftdusche ausgerüsteten Montageband und die andere Probenahme

im Bereich der Vorbereitung (Bild 2). Für die unter Reasonable-Worst-Case-Bedingungen gezogene Probe im Bereich der Vorbereitung (ohne Luftdusche) beträgt die ermittelte Konzentration von N,N-Dimethylpropylamin 25 mg/m³, wohingegen im Bereich der Luftdusche nur eine Konzentration von 3 mg/m³ ermittelt werden konnte.

Die Messergebnisse für ρ -Toluolsulfonsäure waren durchweg niedrig und lagen im Bereich von 0,01 bis maximal 0,09 mg/m³. Dies deutet auf eine eher geringe Belastung der Arbeitsplätze durch diesen Stoff hin (Bild 3). Weitere Messungen zur Verbesserung der Datenlage sind allerdings noch notwendig, um ein umfassendes Bild der Belastung am Arbeitsplatz zu erhalten.

3.3 Vergleichsmessungen an der Prüfgasstrecke des IFA

Zum Abschluss der Validierung der Aminmethode wurden Vergleichsmessungen mit dem akkreditierten Labor für Arbeitsplatzmessungen der Fa. BASF und deren validierter Methode zur Bestimmung von kurzkettingen Aminen durchgeführt. Diese Vergleichsmessungen erfolgten im Rahmen der gegenseitigen Metho-



Bild 2 Vor-Ort-Messungen, Probenahmeort, Vergleich mit und ohne technische Maßnahmen: grün: Probenahme unter Luftdusche; rot: keine technischen Schutzmaßnahmen. Foto: IFA

denprüfung für die geplanten Veröffentlichungen der Methoden in der Sammlung Luftanalysen – Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Dazu wurden an der Prüfgasstrecke des IFA dynamische Prüf-gase zweier unterschiedlicher Konzentrationen generiert: eine Konzentration in der Größenordnung ein Zwanzigstel der BM und eine zweite Konzentration bei etwa der Hälfte der BM. Es wurden jeweils sechs Probenträger belegt und später im jeweiligen Labor analysiert. Die Ergebnisse sind in **Bild 4** dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind die Ergebnisse für alle Amine gut vergleichbar. Eine Übersicht der Ergebnisse enthält **Tabelle 3**. Beide Methoden sind geeignet, in die DFG-Sammlung aufgenommen zu werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Für Gefahrstoffmessungen in Gießereien wurden zwei neue Messverfahren entwickelt und validiert. ρ -Toluolsulfonsäure und kurzkettige Amine, die in Gießereien während des Sandformverfahrens zum Einsatz kommen, können im erweiterten Bereich ihres BM (ein Zehntel bis zweifacher BM für Amine und ein Hun-



Bild 3 Messung von ρ -Toluolsulfonsäure an verschiedenen Arbeitsplätzen einer Gießerei. Foto: IFA

dertstel bis zweifacher BM für ρ -Toluolsulfonsäure) quantifiziert werden. Die Verfahren erfüllen die allgemeinen Anforderungen der DIN EN 482 [10] an die Leistungsfähigkeit von Messverfahren zur Messung chemischer Gefahrstoffe in Arbeitsbereichen

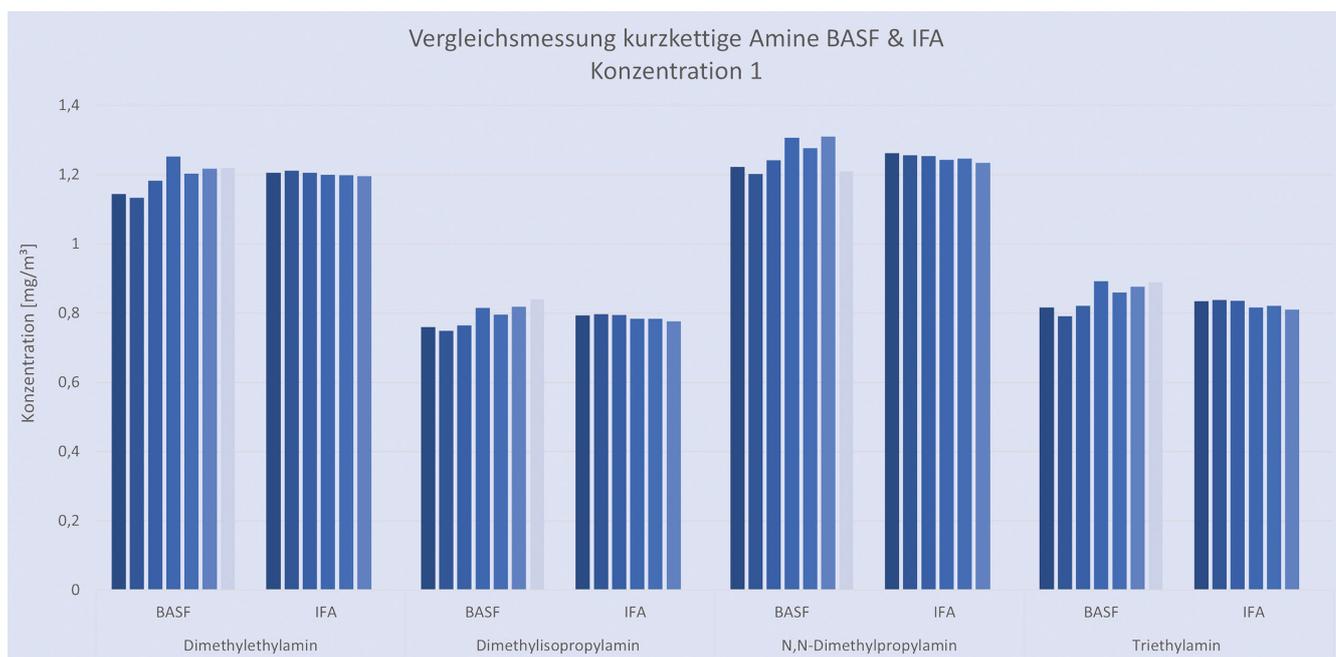


Bild 4 Ergebnisse Vergleichsmessungen Konzentration 1: Validierung Amine. Grafik: Autoren

Tabelle 3 Ergebnisübersicht der Vergleichsversuche.

	Konzentration in mg/m ³							
	Dimethylethylamin		Dimethylisopropylamin		N,N-Dimethylpropylamin		Triethylamin	
	BASF	IFA	BASF	IFA	BASF	IFA	BASF	IFA
Konzentration 1								
Mittelwert	1,189	1,010	0,784	0,662	1,260	1,049	0,843	0,694
Standardabweichung	0,041	0,004	0,027	0,006	0,041	0,008	0,036	0,009
rel. Standardabweichung	3,47 %	0,42 %	3,51 %	0,90 %	3,26 %	0,72 %	4,25 %	1,30 %
Sollkonzentration, ber.	1,22		0,84		1,21		0,89	
Wiederfindungsrate	97 %	99 %	93 %	94 %	104 %	103 %	95 %	93 %
Konzentration 2								
Mittelwert	3,655	3,331	2,613	2,234	3,770	3,386	2,807	2,289
Standardabweichung	0,164	0,012	0,125	0,010	0,207	0,015	0,183	0,014
rel. Standardabweichung	4,49 %	0,36 %	4,77 %	0,45 %	5,48 %	0,43 %	6,52 %	0,61 %
Sollkonzentration, ber.	3,84		2,61		3,71		2,71	
Wiederfindungsrate	95 %	103 %	100 %	102 %	102 %	109 %	104 %	101 %

und eignen sich für Messungen an Arbeitsplätzen entsprechend der TRGS 402 [11]. Die Verfahren wurden bei Vor-Ort-Messungen in einer großen deutschen Eisengießerei erfolgreich getestet. Für die Methode zur Bestimmung der kurzkettenigen Amine wurden zusätzlich Vergleichsversuche mit der akkreditierten Messstelle für Arbeitsplatzmessungen der Fa. BASF im Rahmen der gegenseitigen Methodenprüfung für die geplanten Veröffentlichungen der Methoden in der MAK-Collection der DFG in der Sammlung „Begründungen und Methoden“ durchgeführt (siehe: <https://series.publissio.de/de/pgseries/overview/mak/dam>).

Die Messungen von Aminen und ρ -Toluolsulfonsäure werden in das Messprogramm für Gießereien des Messsystems Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) aufgenommen. ■

Literatur

- [1] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBI. (2022) Nr. 20-21, S. 469. <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-900.html>
- [2] GESTIS-DNEL-Liste. Stand Dezember 2021. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-dnel-liste/erlaeuterungen-zur-gestis-dnel-liste/index.jsp>
- [3] GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-internationale-grenzwerte-fuer-chemische-substanzen-limit-values-for-chemical-agents/index.jsp>
- [4] *Blaskowitz, M.; Heckmann, P.; Breuer D.*: Alkanolamine. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 2/2019. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 2009 – Losebl.-Ausg. <https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/ce/alkanolamine/detail.html>

- [5] *Heckmann, P.; Breuer, D.; Gusbeth, K.*: Anorganische Säuren, partikulär: Phosphorsäure, Schwefelsäure. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 1/2016. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 2016. https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/IFA-AM_6173
- [6] DIN EN ISO 21832: Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren. Berlin: Beuth 2020.
- [7] DIN EN ISO 22065: Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeinrichtungen. Berlin: Beuth 2021.
- [8] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth 2008.
- [9] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Berlin: Beuth 1993.
- [10] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit. Berlin: Beuth 2021.
- [11] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253. <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-402.html>

Dr. rer. nat. Christiane Kaus,
Stefanie Könen, M.Sc.,

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Ralf Schmitt

BASF, Ludwigshafen am Rhein.