

Empfindlichkeit von Messverfahren: Grundsätzliches zur Bestimmungsgrenze

D. Breuer, J. Dospil, P. Heckmann, C. Wippich

ZUSAMMENFASSUNG Zur Überwachung der Einhaltung von Beurteilungsmaßstäben an Arbeitsplätzen müssen geeignete Messverfahren eingesetzt werden, die nach DIN EN 482 bzw. ISO 20581 einen Mindestmessbereich von einem Zehntel bis zum Zweifachen des Beurteilungsmaßstabes abdecken. Diese Anforderung ist für die meisten Beurteilungsmaßstäbe wie Arbeitsplatzgrenzwerte oder Toleranzkonzentrationen gut zu erfüllen. Die deutlich niedrigeren Akzeptanzkonzentrationen machen den Einsatz hoch empfindlicher Analysentechniken erforderlich. Für diesen Beurteilungsmaßstab ist die Anforderung an den unteren Mindestmessbereich in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 auf ein Fünftel reduziert worden. Die wesentliche Kenngröße für die Empfindlichkeit eines Messverfahrens ist die Bestimmungsgrenze (BG): Sie muss kleiner oder gleich der unteren Grenze des Mindestmessbereichs sein. Die Norm DIN 32645 enthält die Grundlagen zur Berechnung der BG und hat sich für Messverfahren zur Bestimmung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen bewährt. In den meisten Fällen genügt es, eine ausreichend niedrige Konzentration als BG abzusichern, sofern eine Bewertung der inhalativen Exposition gewährleistet ist. An Beispielen wird erläutert, wie eine praxisorientierte BG ermittelt werden kann. Zudem werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie Messverfahren erarbeitet bzw. überarbeitet werden können, damit sie als geeignet gelten.

1 Einleitung

In Deutschland gibt es mehrere hundert Beurteilungsmaßstäbe für Gefahrstoffe in Arbeitsbereichen. Verbindliche Maßstäbe werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales in Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) veröffentlicht. In der TRGS 900 sind die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) [1] zusammengestellt, die Toleranz- und Akzeptanzkonzentrationen (TK und AK) für krebserzeugende Stoffe in der TRGS 910 [2]. Steht kein verbindlicher Beurteilungsmaßstab zur Beurteilung der inhalativen Exposition gegenüber Gefahrstoffen zur Verfügung, können gemäß TRGS 402 [3] weitere Beurteilungsmaßstäbe herangezogen werden. Eine umfassende Übersicht über verbindliche und weitere Beurteilungsmaßstäbe bietet zum Beispiel die Datenbank „GESTIS International Limit Values“ des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [4], die derzeit Grenzwerte für 2271 Gefahrstoffe zusammengestellt.

Zur Überwachung der Einhaltung von Beurteilungsmaßstäben an Arbeitsplätzen müssen geeignete Messverfahren eingesetzt werden. Dies ist jedoch nicht für alle Beurteilungsmaßstäbe gegeben. Selbst bei den verbindlichen Beurteilungsmaßstäben stehen

Sensitivity of measurement methods: basic information on the limit of quantitation

ABSTRACT For observance of assessment criteria to be monitored at workplaces, suitable measurement methods are required which, in accordance with EN 482 or ISO 20581, cover a minimum measurement range from one-tenth of to two times the assessment criterion. This requirement can be readily met for most assessment criteria, such as occupational exposure limits or tolerable concentrations. The – significantly lower – acceptable concentrations necessitate the use of highly sensitive analysis techniques. For this assessment criterion, the requirement stated in the TRGS 402 Technical Rules for Hazardous Substances for the lower minimum measurement range has been reduced to one-fifth. The essential parameter for the sensitivity of a measurement method is the limit of quantitation: it must be less than or equal to the lower limit of the minimum measurement range. DIN 32645 describes the basic principles for calculating the limit of quantitation, and has proved suitable for measurement methods for quantifying hazardous substances in working areas. In most cases, it is sufficient to ensure a suitably low concentration as the limit of quantitation, provided assessment of inhalative exposure is assured. Determining a limit of quantitation suitable for use in practice is explained with reference to examples. The standard also describes how suitable measurement methods can be developed or revised.

aktuell nur für ca. 60 % der Stoffe geeignete bzw. bedingt geeignete Messverfahren zur Verfügung [5]. Dies kann unterschiedliche Gründe haben, z. B.:

- Ein Grenzwert gilt für eine bestimmte Spezies, diese kann aber analytisch nicht gesondert bestimmt werden;
- Ein Stoff spielt wirtschaftlich eine untergeordnete Rolle und nur wenige Arbeitsplätze sind betroffen;
- Ein Beurteilungsmaßstab wurde aktuell veröffentlicht und es konnte noch kein Messverfahren entwickelt werden.

Insbesondere für krebserzeugende Gefahrstoffe sollte ein geeignetes Messverfahren zur Verfügung stehen. Allerdings stellt die Entwicklung und Veröffentlichung eines Messverfahrens an einschlägiger Stelle einen erheblichen Aufwand dar und nur wenige Messstellen und Labore sind in der Lage, diesen Aufwand zu betreiben. In Kooperation mit den Unfallversicherungsträgern (UVT) hat das IFA ein Projekt zur Entwicklung von Messverfahren gestartet. Der Fokus liegt dabei auf den krebserzeugenden Arbeitsstoffen, für die seit Einführung des Risikokonzeptes die Beurteilungsmaßstäbe zum Teil deutlich abgesenkt wurden. Nicht selten liegen seitdem vor allem die AK in einem Bereich, der den Einsatz hoch empfindlicher Analysetechniken erforderlich macht. Manche klassische und im Routineeinsatz bewährte, robuste

Verfahren wie die Photometrie, Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion oder die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie sind für bestimmte Stoffe mit sehr niedrigen Beurteilungsmaßstäben nicht geeignet. Empfindlichere Analysetechniken müssen nun eingesetzt werden, ggf. auch zusammen mit Probenahmeverfahren, die größere Probenluftmengen sammeln. Ziel ist es hierbei, ein Messverfahren zu erhalten, dass die sichere Quantifizierung der kleinsten Konzentration ermöglicht, die für die Überwachung eines Beurteilungsmaßstabs erreicht werden muss. Als Kenngröße für die Leistungsfähigkeit eines Messverfahrens ist die Bestimmungsgrenze (BG) in diesem Zusammenhang von entscheidender Bedeutung.

2 Anforderungen an die BG von Messverfahren

Messverfahren für die Überwachung von Luftgrenzwerten für Gefahrstoffe in Arbeitsbereichen müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen. Diese wurden in den letzten Jahren weltweit harmonisiert. Die Normungsgremien ISO TC 146 SC 2 (Workplace Atmospheres) und CEN TC 137 (Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents) haben die Anforderungen im Rahmen der sogenannten Wiener Vereinbarung gemeinsam spezifiziert. Mittlerweile ist ein umfassendes Normungspaket verfügbar. Grundlage waren in der Regel die vor ca. zehn bis 15 Jahren erarbeiteten CEN Normen, die entsprechend modifiziert wurden.

Die Basisanforderungen sind in den beiden Normen DIN EN 482 [6] und ISO 20581 [7] genannt. Sie unterscheiden sich in Details, sind aber bezüglich der Grundanforderungen an Messverfahren identisch. Diese Grundanforderungen gelten für Messverfahren, die zum Vergleich mit Beurteilungsmaßstäben eingesetzt werden, also sowohl für Messverfahren, bei denen Probenahme und Analyse örtlich getrennt sind, als auch für direktanzeigende Messverfahren. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass stets das gesamte Messverfahren zu berücksichtigen ist, die analytische Bestimmung also nicht isoliert betrachtet werden darf.

Die weiteren Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Messverfahren, bei denen Probenahme und Analyse getrennt voneinander vorgenommen werden.

Ein Messverfahren soll gemäß beider Normen einen Mindestmessbereich von einem Zehntel bis zum Zweifachen des Beurteilungsmaßstabes abdecken. Aufgrund der sehr niedrigen Beurteilungsmaßstäbe für krebserzeugende Stoffe beginnt der Mindestmessbereich bei Stoffen mit AK bei einem Fünftel der AK [3]. Als Anforderung an die BG eines Messverfahrens gilt, dass sie kleiner oder gleich der unteren Grenze des Mindestmessbereichs sein muss.

Im Rahmen der internationalen Normung wird die BG in der DIN EN 1540 [8]¹⁾ definiert: „Bestimmungsgrenze – kleinste Menge eines Analyten, die bei einem angegebenen Vertrauensniveau bestimmbar ist“. Aus dieser Definition ist ersichtlich, dass die Angabe einer BG immer zusammen mit dem gewählten Vertrauensniveau erfolgen sollte und dass es sich bei der BG nicht um eine konstante Größe handelt. Sie ist vielmehr nur für ein bestimmtes Messverfahren mit definierten Probenahme- und Analy-

senbedingungen zu ermitteln und gilt auch nur für diese Anwendung und z. B. nicht für den betrachteten Stoff allgemein. Darauf weist auch die DIN 32645 [9] ausdrücklich hin, in der mathematische Verfahren zur Abschätzung bzw. Berechnung der BG beschrieben sind. Diese Verfahren werden im IFA für die Ermittlung der BG von Messverfahren genutzt.

Bevor diese Verfahren beschrieben werden, wird aufgezeigt, dass neben der Absicherung des Mindestmessbereichs nach unten noch weitere Randbedingungen im Zusammenhang mit der zu ermittelnden BG eines Messverfahrens berücksichtigt werden müssen. Je nachdem, wie sich die Empfindlichkeit eines Messverfahrens und der Beurteilungsmaßstab zueinander verhalten, können drei Fälle unterschieden werden:

- Fall 1: Die Empfindlichkeit ist deutlich größer, als es durch die Größenordnung des Beurteilungsmaßstabes erforderlich ist. Hier ist zu entscheiden, wie weit unterhalb des Mindestmessbereichs mit dem Messverfahren noch Ergebnisse produziert werden sollen. Welcher Aufwand ist sinnvoll? Kann die Information über Konzentrationen unterhalb des Mindestmessbereichs zukünftig von Bedeutung sein, z. B. bei Absenkung eines Beurteilungsmaßstabes?
- Fall 2: Die Empfindlichkeit entspricht dem Beurteilungsmaßstab, ohne dass zusätzlicher Aufwand erforderlich ist. Hier muss das Messverfahren „einfach nur“ den Anforderungen gemäß validiert und dann in der Praxis angewendet werden.
- Fall 3: Die Empfindlichkeit reicht nur bei Anwendung der leistungsfähigsten verfügbaren Probenahme- und Analysetechnik zur Kontrolle des Beurteilungsmaßstabes. Die Herausforderung ist in diesem Fall die Entwicklung eines geeigneten Messverfahrens, das ausreichend robust für den Einsatz an Arbeitsplätzen und in der Routineanalytik ist.

Im Folgenden werden die beiden Methoden zur Ermittlung der BG skizziert. Anschließend werden Beispiele für die drei Fälle aus der messtechnischen Praxis gegeben.

3 Ermittlung der BG

Als Grundlage für die Ermittlung der BG dient die DIN 32645 [9]. In ihr wird eine direkte und eine indirekte Methode zur Ermittlung der BG beschrieben. Grundlage der direkten Methode ist die zufällige Streuung des Leerwertes. Bei der indirekten Methode werden die zufällige Unsicherheit des Schnittpunkts der Kalibriergerade mit der Ordinate und die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade berücksichtigt.

Die in der Norm beschriebene Vorgehensweise ist eine rein mathematische Betrachtung, die das Ziel verfolgt, die geringstmögliche BG zu ermitteln. Das ist allerdings in vielen Fällen nicht sinnvoll oder notwendig, wenn mit der BG lediglich die Untergrenze des Arbeitsbereichs abgesichert werden soll, in dem die Methode eingesetzt wird. In den folgenden Abschnitten werden daher Vorgehensweisen beschrieben, wie unter Berücksichtigung der Berechnungsmethoden der DIN 32645 die BG für Messverfahren zur Ermittlung der inhalativen Exposition in der Praxis bestimmt werden können.

3.1 Umsetzung der direkten Methode (Leerwertmethode)

Zunächst werden der Konzentrationsbereich für die Kalibrierung mit Standardlösungen festgelegt und eine Arbeitskalibrierung durchgeführt. Aus dieser Kalibrierung kann in Anlehnung

¹⁾ Die Norm wird derzeit überarbeitet und mit der Norm ISO 18158 abgeglichen. Die Definition der BG bleibt aber unverändert.

Tabelle 1 AGW und die in der IFA-Arbeitsmappe angegebenen Bestimmungsgrenzen (BG).

Stoff	AGW [mg/m ³]	Nr. in der IFA-Arbeitsmappe	BG [mg/m ³]
Aceton	1 200	7708 (Ketone)	2
Essigsäuremethylester	610	7322 (Essigester)	1
Methanol	270	7810 (Methanol)	2
1-Methoxy-2-Propylacetat	270	7569 (Glykolester)	2
n-Oktan	2 400	7732 (Kohlenwasserstoffe aliphatisch)	1
Tetrahydrofuran	150	7335 (Ether cyclisch)	1
Toluol	190	7733 (Kohlenwasserstoffe aromatisch)	1

an die indirekte Methode (vgl. Abschnitt 3.2) die BG berechnet werden. Der gewählte Arbeitsbereich gilt als abgesichert, wenn die abgeschätzte BG unterhalb des niedrigsten Kalibrierpunktes liegt. Im Anschluss folgt ein sogenannter Validierungsversuch an der erforderlichen oder gewünschten BG. Dazu werden z. B. an einer Prüfgasstrecke oder mittels Mikroliterspritze mindestens zehn Sammler beaufschlagt, aufgearbeitet und analysiert. Die resultierenden Messlösungen entsprechen der Leerprobe, weisen aber einen höheren Analytgehalt auf. Diese Vorgehensweise wird z. B. in der ISO 22065, 8.3.2.1 bzw. ISO 21832, 8.1.2.1 ausdrücklich zur Ermittlung der BG empfohlen. Aus der zufälligen Streuung der Messwerte dieser Zehnfachbestimmung unter Wiederholbedingungen wird die BG unter Berücksichtigung der Steigung der Arbeitskalibrierung abgeschätzt. Die Berechnung erfolgt nach Abschnitt 6.4.3 Gleichung 20 der DIN 32645. Die relative Ergebnisunsicherheit²⁾ $1/k$, die für das betreffende Messverfahren gelten soll, muss zuvor festgelegt werden, da sie als Kehrwert k in die Berechnung eingeht und für die Höhe der BG mit verantwortlich ist. Wenn z. B. das Ergebnis eine Unsicherheit von max. 33 % aufweisen soll, entspricht das $k = 3$.

Vor allem für krebserzeugende Metalle und Metalloide werden aufgrund der Beurteilungsmaßstäbe niedrige BG benötigt. Um diese zu erreichen, müssen besonders leistungsfähige Messverfahren eingesetzt werden. Durch deren Einsatz können in den meisten Fällen in den Labor-Blindproben (zusammengesetzt aus z. B. Lösemittel, Sammelmedium, ggf. interner Standard) Blindwerte ermittelt werden. Dieses Vorgehen wird in ISO 21832, 8.1.2 beschrieben. Für Elemente, bei denen z. B. durch die verwendeten Chemikalien und Sammelmateriale höhere Blindwerte vorliegen, wie für Zink, Mangan oder Aluminium, sind diese kontinuierlich zu überwachen. Auf der Grundlage der Überwachung kann aus einer ausreichenden Anzahl der letzten Blindwertbestimmungen die BG überprüft und angepasst werden. Die Berechnung der BG erfolgt nach Abschnitt 6.4.3, Gleichung 20 der DIN 32645.

Weisen die Ergebnisse des Probenahmeversuchs eine geringe Streuung auf, ergibt sich möglicherweise eine niedrige berechnete

BG im Vergleich zur aufgebrauchten Konzentration. Hierfür schließen sich zwei Entscheidungswege an:

- Die aufgebrauchte Konzentration wird als BG für das Messverfahren festgelegt.
- Sollte im Ausnahmefall die berechnete BG für das Messverfahren angestrebt werden, müssen ergänzende Probenahmeversuche zur Absicherung dieser niedrigeren Konzentration durchgeführt werden, z. B. Wiederfindungs- und Lagerstabilitätsversuche.

3.2 Indirekte Methode (Kalibriergeradenmethode)

Bei der indirekten Methode wird die BG über Extrapolation einer geeigneten Kalibriergeraden ermittelt, die nur im unmittelbaren Bereich der Nachweisgrenze liegt und nicht der Kalibrierung über den Arbeitsbereich entspricht. Die Kalibrierlösungen müssen über das Gesamtverfahren, also einschließlich des Sammelmediums, hergestellt werden. Diese Vorgehensweise ist sehr arbeitsaufwändig und wird, da die Ergebnisse der direkten Methode im Zweifelsfall ohnehin vorzuziehen sind, nicht empfohlen.

4 Beispiele aus der messtechnischen Praxis

4.1 Betrachtungen für den Fall 1

Für zahlreiche Lösemittel liegen AGW im Bereich von einhundert bis zu mehreren tausend mg/m³ (Tabelle 1). Bei diesen AGW ist es nicht erforderlich, ein Messverfahren bis zur technisch machbaren Empfindlichkeit auszureizen. Sinnvollerweise wird in solchen Fällen die untere Arbeitsbereichsgrenze über die Ermittlung einer darunterliegenden BG abgesichert. Praktische Erwägungen bestimmen hier den Abstand zwischen BG und unterer Arbeitsbereichsgrenze. In Tabelle 1 sind Beispiele für diesen Fall aufgeführt.

Es ist möglich, für diese Stoffe wesentlich empfindlichere Messverfahren einzusetzen, doch wird damit die Aussage in Hinblick auf die Bewertung zur Einhaltung des AGW nicht zuverlässiger oder besser. Würde man z. B. für die genannten Stoffe das Verfahren auf flüchtige organische Verbindungen (VOC) für Innenraumarbeitsplätze mit BG einsetzen, die drei Zehnerpotenzen niedriger liegen (Beispiel: Toluol BG 2,6 µg/m³, validierter Messbereich 5 bis 500 µg/m³), kann der geforderte Mindestmessbereich für den AGW (19 bis 380 mg/m³) nicht überwacht werden. Dieses Messverfahren ist für AGW-Messungen somit als nicht geeignet einzustufen. Das Beispiel zeigt, dass die Leistungsfähigkeit eines gewählten Messverfahrens der Messaufgabe entsprechen muss und die BG nicht das allein entscheidende Quali-

²⁾ Für das Vertrauensniveau gibt es keine Vorgabe im Regelwerk. Es ist vor der Entwicklung von Messverfahren festzulegen. Die relative Ergebnisunsicherheit fließt nicht in die Abschätzung der Messunsicherheit mit ein. Sie wird ausschließlich für die Berechnung der BG verwendet.

Tabelle 2 AGW und die in der IFA-Arbeitsmappe angegebenen Bestimmungsgrenzen.

Stoff	AGW [mg/m ³]	Nr. in der IFA-Arbeitsmappe	BG [mg/m ³]
Ammoniak	14	6150 (Ammoniak)	0,1
Diethylamin	6,1	6072 (Amine I)	0,2
Phosphorsäure	2	6173 (anorganische Säuren, partikulär)	0,01
Isophoron	11	7708/1 (Ketone II)	1,0
Phenol	8	8330 (Phenol und Kresole)	0,5

Tabelle 3 Beurteilungsmaßstäbe und die in der IFA-Arbeitsmappe angegebenen Bestimmungsgrenzen.

Stoff	BM* [µg/m ³]	Nr. in der IFA-Arbeitsmappe	BG [µg/m ³]
Benzol	1 900TK, 200 AK	6265 (Benzol I, Lösemittel GC-FID) 6265 (Benzol II, TDS-GC-MS)	100 4
Cadmium	0,9 (A)** AK	7808 (Metalle, ICP-MS)	0,011
Cobalt	0,5 (A) AK	7808 (Metalle, ICP-MS)	0,029
Indium	0,1 (A) AGW	7650 (Indium und seine Verb., ICP-MS)	0,0022
N-Nitrosodimethylamin	0,075 AK	8172 (Nitrosamine)	0,01

* Es wurde jeweils der niedrigste Beurteilungsmaßstab (BM) angegeben.

** Alveolengängige Fraktion.

tätskriterium ist. Es ist ein Messverfahren zu wählen, das im erforderlichen Konzentrationsbereich validiert ist und den Anforderungen entspricht.

4.2 Betrachtungen für den Fall 2

Viele standardmäßig verfügbare Messverfahren sind ausreichend empfindlich und die BG liegt unterhalb des Mindestmessbereichs. Wenn man die Beispiele in **Tabelle 2** betrachtet, fällt auf, dass bei Isophoron oder Phenol im Falle einer Absenkung des AGW hinsichtlich der Empfindlichkeit des Messverfahrens Handlungsbedarf bestehen würde.

4.3 Betrachtungen für den Fall 3

In den vergangenen Jahren wurden zunehmend Beurteilungsmaßstäbe veröffentlicht, die zum Teil sehr niedrig sind. Dies ist nicht zuletzt auf das Konzept der risikobasierten Beurteilungsmaßstäbe für krebserzeugende Arbeitsstoffe zurückzuführen, wenngleich auch AGW in diesen Bereich kommen können. **Tabelle 3** stellt hierfür Beispiele zusammen; aus Gründen der Lesbarkeit erfolgt die Angabe der Konzentrationen hier in µg/m³.

Ein Beispiel für die Reaktion auf einen abgesenkten Beurteilungsmaßstab findet man in der Weiterentwicklung des Messverfahrens für Benzol. Das vorhandene Messverfahren (IFA-Arbeitsmappe 6265, Teil 1) mit Probenahme auf Aktivkohle, Lösemitteldesorption und gaschromatographischer Analyse mit FID ist zwar für die Überwachung der TK geeignet, aber nicht für die um den Faktor 10 geringere AK. Vor der Entwicklung eines neuen Messverfahrens stellte sich die Frage, ob eine Umstellung auf einen massenselektiven Detektor ausreicht oder das Verfahren von Grund auf neu entwickelt werden sollte. Bei einer AK von

200 µg/m³ hätte ein Wechsel auf die empfindlichere Detektionstechnik ausgereicht. Vor dem Hintergrund, dass zum damaligen Zeitpunkt für 2018 eine weitere Absenkung der AK auf 20 µg/m³ angekündigt war, wurde jedoch ein neues Messverfahren mit thermischer Desorption (TDS) und massenselektiver Detektion erarbeitet (IFA-Arbeitsmappe 6265, Teil 2). In diesem Fall mussten sowohl die Probenahme als auch das Analysesystem und die Detektion geändert und überarbeitet werden.

Cadmium ist ein weiteres Beispiel, in dem das Messverfahren nach Absenkung der AK überarbeitet werden musste. Mit dem ursprünglichen Analysesystem der Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) konnte die nach Absenkung geforderte BG nicht mehr erreicht werden. Da die Probenahme nicht angepasst werden konnte, musste ein neues Messverfahren mit einem empfindlicheren Analysesystem erarbeitet werden. Für das neue Messverfahren wurde daraufhin Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) verwendet.

Weniger aufwendig als die Einführung neuer Analysetechniken können die Anpassung der Probenahme – wie ein höheres Probenahmeluftvolumen oder die Verwendung eines anderen Probenträgers – oder eine Optimierung von Aufarbeitung und analytischer Bestimmung sein (z. B. geringeres Aufschluss- oder Extraktionsvolumen, Beseitigung von Störkomponenten). Ein Beispiel hierfür ist das Messverfahren für N-Nitrosamine. In diesem Fall konnte mit der ursprünglichen Probenahme die nach der Absenkung der AK benötigte BG nicht erreicht werden. Eine Verlängerung der Probenahmedauer und somit auch des Probenahmeluftvolumens führten zu einer niedrigeren BG, die den Vorgaben entspricht.

Aktuell erfüllen alle genannten Beispiele die Anforderungen nach TRGS 402, wobei diese für krebserzeugende Stoffe bereits an die technischen Möglichkeiten angepasst wurden. Falls die Absenkung des akzeptablen Risikos für krebserzeugende Stoffe auf 4 : 100 000 erfolgen sollte, könnten weitere Verfahren an ihre Grenzen stoßen. Beispielsweise würde im Fall von Cobalt eine weiter abgesenkte AK mit dem derzeitigen Messverfahren nicht mehr abgedeckt werden können.

Im Fall von Indium wurde ein AGW mit $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aufgestellt, sodass das zu entwickelnde Messverfahren bereits eine maximale Empfindlichkeit aufweisen musste, um den erforderlichen, niedrigen Konzentrationsbereich abzudecken. Dieses gelang nur unter Anwendung der ICP-MS als ausreichend empfindliche metallanalytische Analysentechnik.

5 Fazit und Ausblick

Die DIN 32645 enthält die Grundlage zur Berechnung der BG und es hat sich gezeigt, dass diese Norm für Messverfahren zur Bestimmung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen geeignet ist. Zur Ermittlung der BG müssen aber auch die Anforderungen an Messverfahren berücksichtigt werden. Nicht immer benötigt man die Angabe der „kleinsten Menge“ eines Stoffes, die bestimmbar ist. In den meisten Fällen genügt es, einen ausreichend niedrigen Wert abzusichern. Bei dieser Konzentration muss aber in jedem Fall eine Bewertung der inhalativen Exposition gewährleistet sein.

Bei der Aus- bzw. Überarbeitung von Messverfahren sollte auch die Entwicklung von Beurteilungsmaßstäben berücksichtigt werden. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, wurden diese in der Vergangenheit abgesenkt und es ist davon auszugehen, dass der Trend anhält. Daher erscheint es sinnvoll, den Mindestmessbereich ausreichend zu kleineren Konzentrationen hin abzusichern. Dies erfolgt im IFA, soweit möglich, durch einen Faktor 10 unter dem Mindestmessbereich.

Eine besondere Herausforderung für die Empfindlichkeit von Messverfahren stellen eine weitere Absenkung des akzeptablen Risikos für krebserzeugende Stoffe auf 4 : 100 000 und damit entsprechend niedrigere AK dar. Wann und in welchem Umfang Absenkungen beschlossen werden, ist nicht absehbar. Die Optimierungen werden in einigen Fällen mit erheblichem Aufwand verbunden sein, die weitergehende technische und bauliche Maßnahmen erfordern. Durch beispielsweise eine gezielte Luftführung werden Querkontaminationen vermieden und im Bereich der Thermodesorption kann – zusätzlich durch bauliche Tren-

nung – lösemittelfrei gearbeitet werden. Dementsprechend wurde auch der Neubau der chemischen und biologischen Analytik des IFA ausgerichtet. So bleibt zu hoffen, den analytischen Herausforderungen der Zukunft, insbesondere an die Empfindlichkeit der Messverfahren, gewachsen zu sein. ■

Literatur

- [1] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBI. (2021) Nr. 39-40, S. 893-894.
- [2] Technische Regel für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). GMBI. (2014) Nr. 12, S. 258-270; zul. geänd. GMBI. (2021) Nr. 39-40, S. 895.
- [3] Technische Regel für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253; geänd. GMBI. (2016) Nr. 43, S. 843-846 (Fassung vom 15.02.2017).
- [4] GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-internationale-grenzwerte-fuer-chemische-substanzen-limit-values-for-chemical-agents/index.jsp
- [5] AGS-Liste geeigneter Messverfahren, Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund. www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AGS/pdf/Messverfahren.pdf?__blob=publicationFile&v=6
- [6] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit. Berlin, Beuth 2021.
- [7] ISO 20581: Workplace air – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Berlin, Beuth 2016.
- [8] DIN EN 1540: Exposition am Arbeitsplatz – Terminologie. Berlin, Beuth 2012.
- [9] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin, Beuth, 2008.

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer

Jana Dospil, M.Sc.

Dipl.-Ing. Petra Heckmann

Dr. rer. nat. Cornelia Wippich

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