

Spezifische Messung toxikologisch abgeleiteter Beurteilungsmaßstäbe – Möglichkeiten, Grenzen und Lösungsansätze

K. Pitzke, D. Breuer, M. Mattenklott

ZUSAMMENFASSUNG Im technischen Regelwerk zu Grenzwerten an Arbeitsplätzen zur Beurteilung der inhalativen Exposition gibt es zahlreiche verbindliche Beurteilungsmaßstäbe wie Arbeitsplatzgrenzwerte oder Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen. Die überwiegende Zahl dieser Beurteilungsmaßstäbe ist stoffspezifisch. Bei den anorganischen Stoffen, z. B. den Metallen, Metalloiden oder stark reizenden Stoffen wie Säuren oder Laugen, gibt es ebenfalls stoffspezifische Beurteilungsmaßstäbe. Im Gegensatz zu den organischen Stoffen, die stoffspezifische Messung zulassen, stellt die stoffspezifische Analyse z. B. von Metalloxiden eine große Herausforderung dar. Für eine chemische Analyse müssen diese Stoffe in Lösung gebracht werden; bei diesem Aufarbeitungsschritt wird die Nahordnung zerstört. Analytisch erfassen lässt sich dann nur noch das Metallion. Eine stoffspezifische Aussage zum Metalloxid ist so aber nur noch eingeschränkt möglich. Für die im Regelwerk genannten verbindlichen Beurteilungsmaßstäbe wird eine Bestandsaufnahme dargestellt und diskutiert, welche Stoffe und Stoffgruppen nicht oder nur eingeschränkt spezifisch bestimmbar sind. Darüber hinaus werden mögliche Lösungsansätze vorgestellt, wie eine Aussage zu den Einzelspezies erfolgen kann.

Specific measurement of assessment criteria determined by toxicological methods – possibilities, limits and strategies for solutions

ABSTRACT The technical regulations governing workplace limit values for the assessment of inhalative exposure set out numerous binding assessment criteria, such as occupational exposure limits and acceptable and tolerable concentrations. The majority of these assessment criteria are substance-specific. Substance-specific assessment criteria also exist for inorganic substances, such as metals and metalloids, and highly irritant substances such as acids and alkalis. In contrast to organic substances, for which substance-specific measurements are possible, substance-specific analysis of metal oxides, for example, presents a major challenge. To be analysed chemically, these substances must be solubilized. This processing step destroys the short-range order. Only the metal ion can then be detected analytically, which in turn imposes limitations on substance-specific analysis of the metal oxide concerned. An inventory is presented and discussed for the binding assessment criteria stated in the body of regulations: which substances and substance groups can be determined specifically only with limitations, or not at all. Possible strategies are also presented for how conclusions can be reached regarding the individual chemical species.

1 Einleitung

Im technischen Regelwerk zu Grenzwerten an Arbeitsplätzen zur Beurteilung der inhalativen Exposition gibt es zahlreiche verbindliche Beurteilungsmaßstäbe [1; 2]. Die Ableitung dieser Beurteilungsmaßstäbe erfolgt in der Regel auf Grundlage toxikologischer Studien mit definierten chemischen Verbindungen. Daher ist die überwiegende Zahl dieser Beurteilungsmaßstäbe stoffspezifisch. Nach oder während der Festlegung eines Beurteilungsmaßstabes werden geeignete Messverfahren für diese Gefahrstoffe zur Beurteilung von Expositionen in Arbeitsbereichen entwickelt. Die Gefahrstoffe werden in der Regel auf einem geeigneten Probenträger wie einem Filter oder Adsorptionsröhrchen gesammelt und im Anschluss in einem Labor chemisch analysiert.

Die meisten chemischen Analysemethoden sind nur zugänglich, wenn die zu untersuchenden Stoffe in Lösung vorliegen. Homogene Lösungen werden in ein Analysesystem gegeben und dort mit unterschiedlichsten Methoden untersucht. Sei es durch Kombination eines Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor, einer Flüssigchromatographie mit UV-Absorption oder, wie im Falle der Metallanalytik, der Anregung der Analyten

in einem induktiv gekoppelten Plasma und Detektion der Ionen im Massenspektrometer (ICP-MS), um nur eine kleine Auswahl der zur Verfügung stehenden Methoden zu nennen. Für alle diese Verfahren werden Lösungen benötigt.

Die weitaus überwiegende Zahl an organischen Stoffen lässt sich ohne Zerstörung der Nahordnung, d. h. das Molekül bleibt erhalten, in Lösung bringen. Diese Moleküle lassen sich dann über chromatographische Methoden analysieren. Durch das chromatographische System können auch chemisch sehr ähnliche Verbindungen wie Isomere in der Regel problemlos voneinander separiert und analysiert werden. Eine gute und zuverlässige Beurteilung ist möglich, auch wenn Verbindungen toxikologisch unterschiedlich bewertet werden. Ein Beispiel der Notwendigkeit einer stoffspezifischen Analyse bei organischen Stoffen sind die Hexane. Das unverzweigte n-Hexan hat eine neurotoxische Wirkung, weil es im menschlichen Körper zu 2,5-Hexandion metabolisiert werden kann. Diesem Metabolismus können die isomeren Hexane nicht unterliegen. Als Konsequenz ist der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für n-Hexan (180 mg/m³) um den Faktor 10 niedriger als für die isomeren Hexane (1 800 mg/m³) [3].

Schwieriger gestaltet sich die Situation bei vielen anorganischen Stoffen. Die grundlegend andere chemische Bindung, z. B. in ionischen Kristallgittern, bei anorganischen Stoffen führt dazu, dass anorganische Gefahrstoffe wie Metalloxide in Lösung ihre Nahordnung verlieren und Ionen gebildet werden. Eine Aussage zu der ursprünglichen Verbindung ist nicht mehr möglich. Vereinfacht lässt sich feststellen:

- Nur Stoffe, die unverändert als Molekül in Lösung gebracht werden können, sind stoffspezifisch zu analysieren.
- Wird die Nahordnung zerstört, können nur ein bestimmter Anteil oder ein Merkmal des ursprünglichen Stoffes untersucht werden.

Zerstörungsfrei anwendbare Verfahren, wie die Röntgendiffraktion oder IR-Spektroskopie, die eine Speziesanalyse z. B. von anorganischen Verbindungen wie Quarz oder Talk ermöglichen, sind für Metalle und Metalloide nicht geeignet, da die notwendigen Bestimmungsgrenzen eines geeigneten Messverfahrens nach den Anforderungen der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 [4] nicht erreichbar sind.

Neben den Beurteilungsmaßstäben für Einzelstoffe gibt es Beurteilungsmaßstäbe zu Stoffgemischen wie für diverse Kohlenwasserstofffraktionen oder Bitumen.

2 Bewertungsmaßstäbe für Einzelstoffe und Metalle/Metalloide

Tabelle 1 enthält die stoffspezifischen Beurteilungsmaßstäbe sowie die Beurteilungsmaßstäbe für Metalle und Metalloide; sie verdeutlicht die Schwierigkeiten, die sich für die analytische Bestimmung und die daraus folgende Bewertung von Arbeitsplätzen ergeben. Die darin enthaltenen Feststellungen zur Messbarkeit sind mit der Liste der Messverfahren für Stoffe mit Beurteilungsmaßstäben [5] abgeglichen. In einigen aktuellen Fällen wurden diese Informationen durch weiterführende Informationen ergänzt. Bei Durchsicht von Tabelle 1 sieht man im Grunde zwei Arten von Stoffen bzw. Stoffgruppen, lokal reizend wirkende Stoffe sowie Metalle und Metalloide, die die überwiegende Anzahl der nicht spezifisch bestimmbar sind.

Tabelle 1 Beurteilungsmaßstäbe, die nicht spezifisch bestimmbar sind.

Stoffe	Beurteilungsmaßstab und Kurzzeitwert	Spezifität des Messverfahrens
Ameisensäure	AGW: 9,5 mg/m ³ 2(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Formiat, eine Unterscheidung von Formiat aus Ameisensäure und weiteren Formiaten ist nicht möglich.
Ammoniak	AGW: 14 mg/m ³ 2(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Ammonium; Ammoniumsalze müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Arsen und seine Verbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	AK: 0,83 µg/m ³ E TK: 8,3 µg/m ³ E	Die Bestimmung kann unspezifisch als As nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen As-Verbindungen ist nicht möglich.
Bariumverbindungen, löslich (außer Bariumoxid und Bariumhydroxid)	AGW: 0,5 mg/m ³ E 1(I)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Barium nach Aufschluss mit verdünnter Salzsäure erfolgen. Eine Unterscheidung von Bariumverbindungen ist nicht möglich, ebenso eine Unterscheidung zwischen Bariumoxid/ Bariumhydroxid und anderen Bariumverbindungen.
Benzoessäure	AGW: 0,5 mg/m ³ 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Beryllium und seine anorganischen Verbindungen	AGW: 0,14 µg/m ³ E 0,06 µg/m ³ A 1(I)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Be nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Be-Verbindungen ist nicht möglich.
Bismutvanadiumtetraoxid	AGW: 1 µg/m ³ A 8(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Bi oder V nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Bi- oder V-Verbindungen ist nicht möglich.
Borsäure und Natriumborate	AGW: 0,5 mg/m ³ E 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Gesamt-Bor erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Bor-Verbindungen ist nicht möglich.
Bortrifluorid	AGW: 1,0 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Gesamt-Bor erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Bor-Verbindungen ist nicht möglich.
Bortrifluorid-Dihydrat	AGW: 1,5 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Gesamt-Bor erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Bor-Verbindungen ist nicht möglich.
Cadmium und seine anorganischen Verbindungen	AGW: 2 µg/m ³ E 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Cd nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Cd-Verbindungen ist nicht möglich.
Cadmium und Cd-Verbindungen, als Carc.1A, Carc.1B eingestuft	AK: 0,9 µg/m ³ A TK: 2 µg/m ³ E	Die Bestimmung kann unspezifisch als Cd nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Cd-Verbindungen ist nicht möglich.
Calciumcyanamid	AGW: 1 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann ionenchromatographisch als Ca erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ca-Verbindungen ist nicht möglich.
Calciumdihydroxid	AGW: 1 mg/m ³ E 2(II)	Die Bestimmung kann ionenchromatographisch als Ca erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ca-Verbindungen ist nicht möglich.

Stoffe	Beurteilungsmaßstab und Kurzzeitwert	Spezifität des Messverfahrens
Calciumoxid	AGW: 1 mg/m ³ E 2(I)	Die Bestimmung kann ionenchromatographisch als Ca erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ca-Verbindungen ist nicht möglich.
Calciumsulfat	AGW: 6 mg/m ³ A	Kann unspezifisch über eine A-Staubmessung abgeschätzt werden.
Chlordioxid	AGW: 0,28 mg/m ³ 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Chloressigsäure	AGW: 2 mg/m ³ 2(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Chrom und anorganische Chrom(II) und (III)-Verbindungen (ausgenommen namentlich genannte)	AGW: 2 mg/m ³ E 2(I)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Cr nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Cr-Verbindungen ist nicht möglich; Cr VI wird mit erfasst.
Chrom(III)sulfat, basisch	AGW: 0,12 mg/m ³ A 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Cr nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Cr-Verbindungen ist nicht möglich; Cr VI wird mit erfasst.
Chrom VI-Verbindungen	TK: 1 µg/m ³ E	Die Bestimmung ist spezifisch auf Chrom VI Verbindungen. Eine Unterscheidung von verschiedenen Chrom VI-Verbindungen ist nicht möglich.
Cobalt und Cobaltverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	AK: 0,5 µg/m ³ A TK: 5 µg/m ³ A	Die Bestimmung kann unspezifisch als Co nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Co-Verbindungen ist nicht möglich.
Diantimontrioxid	AGW: 8 µg/m ³ A 8 (I)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Sb nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Sb-Verbindungen ist nicht möglich.
Dichloressigsäure	AGW: 1,1 mg/m ³ 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Diphosphorpentasulfid	AGW: 1 mg/m ³ 4 (I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Essigsäure	AGW: 25 mg/m ³ 2(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Acetat, eine Unterscheidung von Acetat aus Essigsäure, weiteren Acetaten und Essigsäureanhydrid ist nicht möglich
Essigsäureanhydrid	AGW: 0,42 mg/m ³ (2(I))	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Eine Unterscheidung von Acetat aus Essigsäureanhydrid, Essigsäure und weiteren Acetaten ist nicht möglich.
Fluor	AGW: 1,6 mg/m ³ 2(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Fluoride (als Fluor berechnet)	AGW: 1,0 mg/m ³ E 4(II)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch oder potentiometrisch als Fluorid, eine Unterscheidung von Fluorid aus Fluorid oder Fluorwasserstoff ist nicht möglich. Fluoride müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Fluorwasserstoff	AGW: 0,83 mg/m ³ 2(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch oder potentiometrisch als Fluorid, eine Unterscheidung von Fluorid aus Fluoriden oder Fluorwasserstoff ist nicht möglich. Fluoride müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Germanium	AGW: 0,85 mg/m ³ E 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Germaniumdioxid	AGW: 0,85 mg/m ³ E 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Hydrogenazid	AGW: 0,18 mg/m ³ 2(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung erfolgt photometrisch als Azid, eine Unterscheidung von Azid aus Aziden oder Hydrogenazid ist nicht möglich. Azide müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Hydrogenbromid	AGW: 6,7 mg/m ³ 1(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Bromid, eine Unterscheidung von Bromid aus Bromiden oder Hydrogenbromid ist nicht möglich. Bromide müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Hydrogenchlorid	AGW: 3,0 mg/m ³ 2(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Chlorid, eine Unterscheidung von Chlorid aus Chloriden oder Hydrogenchlorid ist nicht möglich. Chloride müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Hydrogencyanid (Cyanwasserstoff, als CN)	AGW: 1,0 mg/m ³ 5(II)	Die Bestimmung erfolgt potentiometrisch als Cyanid, eine Unterscheidung von Cyanid aus Cyanid oder Hydrogencyanid ist nicht möglich.
Diindiumtrioxid (Indiumoxid)	AGW: 1 µg/m ³ A 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als In nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen In-Verbindungen ist nicht möglich.
Indium	AGW: 1 µg/m ³ A 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als In nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen In-Verbindungen ist nicht möglich.

Stoffe	Beurteilungsmaßstab und Kurzzeitwert	Spezifität des Messverfahrens
Indiumhydroxid	AGW: 1 µg/m ³ A 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als In nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen In-Verbindungen ist nicht möglich.
Indiumphosphid	AGW: 1 µg/m ³ A 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als In nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen In-Verbindungen ist nicht möglich.
Kaliumbenzoat (als Benzoat)	AGW: 10 mg/m ³ E 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann unspezifisch über eine E-Staubmessung abgeschätzt werden.
Kaliumcyanid (als CN)	AGW: 1,0 mg/m ³ 5(II)	Die Bestimmung erfolgt potentiometrisch als Cyanid, eine Unterscheidung von Cyanid aus Hydrogencyanid oder Cyaniden ist nicht möglich.
Lithiumhydrid	AGW: 0,025 mg/m ³ E 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Lithiumverbindungen, anorganische, mit Ausnahme von Lithium und stärker reizenden Lithiumverbindungen	AGW: 0,25 mg/m ³ E 1(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Lithium, eine Unterscheidung von Li-Verbindungen ist nicht möglich.
Mangan und seine anorganischen Verbindungen	AGW: 0,02 mg/m ³ A, 0,2 mg/m ³ E 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Mn nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Mn-Verbindungen ist nicht möglich.
Methansulfonsäure	AGW: 0,7 mg/m ³ 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Natriumazid	AGW: 0,2 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung erfolgt photometrisch als Azid, eine Unterscheidung von Azid aus Hydrogenazid oder Natriumazid ist nicht möglich. Azide müssen bei der Probenahme abgetrennt werden.
Natriumbenzoat (als Benzoat)	AGW: 10 mg/m ³ E 2(II))	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann unspezifisch über eine E-Staubmessung abgeschätzt werden.
Natriumcyanid (als CN)	AGW: 1,0 mg/m ³ 5(II)	Die Bestimmung erfolgt potentiometrisch als Cyanid, eine Unterscheidung von Cyanid aus Hydrogencyanid oder Cyaniden ist nicht möglich.
Natriumfluoracetat	AGW: 0,5 mg/m ³ E 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Natriummonochloracetat (als Chloressigsäure)	AGW: 2 mg/m ³ E 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Natriumtrichloracetat	AGW: 2 mg/m ³ E 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Nickelmetall	AGW: 6 µg/m ³ A 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Ni nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ni-Verbindungen ist nicht möglich.
Nickel und Nickelverbindungen	AGW: 30 µg/m ³ E 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Ni nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ni-Verbindungen ist nicht möglich.
Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	AK: 6,0 µg/m ³ A TK: 6,0 µg/m ³ A	Die Bestimmung kann unspezifisch als Ni nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ni-Verbindungen ist nicht möglich.
Nitrotriessigsäure und ihre Natriumsalze	AGW: 2 mg/m ³ E 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Orthophosphorsäure	AGW: 2 mg/m ³ E 2(II)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Phosphat. Eine Unterscheidung von Phosphat aus Phosphaten, Orthophosphorsäure oder Phosphorverbindungen, die mit Wasser zu Phosphorsäure reagieren wie z. B. Phosphorpentoxid ist nicht möglich.
Oxalsäure	AGW: 1 mg/m ³ E 1(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Oxalat, eine Unterscheidung von Oxalat aus Oxalaten oder Oxalsäure ist nicht möglich.
Phosphorpentachlorid	AGW: 1 mg/m ³ E 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten. PCl ₅ reagiert mit Wasser (Luftfeuchte) zu Phosphorsäure und Hydrogenchlorid.
Phosphorpentoxid (als Orthophosphorsäure)	AGW: 2 mg/m ³ E 2(II)	Nicht spezifisch bestimmbar, reagiert mit Wasser (Luftfeuchte) zu Phosphorsäure. Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Phosphat, eine Unterscheidung von Phosphat aus Phosphorpentoxid, Phosphaten oder Orthophosphorsäure ist nicht möglich.
Phosphortrichlorid	AGW: 0,57 mg/m ³ 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. PCl ₃ reagiert mit Wasser (Luftfeuchte) zu Phosphoriger Säure und Hydrogenchlorid.
Phosphoryltrichlorid	AGW: 0,13 mg/m ³ 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. POCl ₃ reagiert mit Wasser (Luftfeuchte) zu Phosphorsäure und Hydrogenchlorid.

Stoffe	Beurteilungsmaßstab und Kurzzeitwert	Spezifität des Messverfahrens
Platin (Metall)	AGW: 1 mg/m ³ E	Die Bestimmung kann unspezifisch als Pt nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Pt-Verbindungen ist nicht möglich.
Quecksilber	AGW: 0,02 mg/m ³ 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Hg erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Hg-Verbindungen ist nicht möglich.
Quecksilberverbindungen, anorganische	AGW: 0,02 mg/m ³ E 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Hg erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Hg-Verbindungen ist nicht möglich.
Salpetersäure	AGW: 2,6 mg/m ³ (15 min Mittelwert)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Nitrat, eine Unterscheidung von Nitrat aus Nitraten oder Salpetersäure ist nicht möglich.
Salze der Dichloressigsäure (als Dichloressigsäure)	AGW: 1,1 mg/m ³ E 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.
Schwefelsäure	AGW: 0,1 mg/m ³ E 1(I)	Die Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch als Sulfat, eine Unterscheidung von Sulfat aus Sulfaten oder Schwefelsäure ist nicht möglich.
Selen	AGW: 0,05 mg/m ³ E 1(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Se nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Se-Verbindungen ist nicht möglich.
Selenverbindungen, anorganische	AGW: 0,05 mg/m ³ E 1(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Se nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Se-Verbindungen ist nicht möglich.
Silber	AGW: 0,1 mg/m ³ E 8(II)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Ag nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ag-Verbindungen ist nicht möglich.
Silberverbindungen, anorganische	AGW: 0,01 mg/m ³ E 2(I)	Die Bestimmung kann unspezifisch als Ag nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Ag-Verbindungen ist nicht möglich.
Trichloressigsäure	AGW: 1,4 mg/m ³ E 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Nicht spezifisch bestimmbar.
Vanadiumverbindungen, anorganische, 4+- und 5+wertige (z. B. Divanadiumpentaoxid)	AGW: 5 µg/m ³ A 30 µg/m ³ E 1(I)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als V nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen V-Verbindungen ist nicht möglich.

2.1 Säure, Laugen und deren Salze

Für zahlreiche Säuren bzw. Laugen, bei denen die toxikologische Bewertung auf der ätzenden Wirkung beruht, gibt es in der Regel AGW als Beurteilungsmaßstäbe. Beispiele hierfür sind: Ameisensäure, Ammoniak (NH₃), Calciumdihydroxid, Calciumoxid, Hydrogenbromid (HBr), Hydrogenchlorid (HCl), Orthophosphorsäure, Oxalsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Die Salze dieser Verbindungen haben diese Wirkung nicht und fallen somit nicht unter den Geltungsbereich des AGW.

Unabhängig davon, ob es sich um Säuren oder Laugen handelt: Zur chemischen Analyse werden die Verbindungen in wässrige Lösung überführt und überwiegend ionenchromatographisch analysiert. Dabei ist eine Unterscheidung von den jeweiligen Salzen nicht mehr möglich. Für die Beurteilung dieser spezifischen Gefahrstoffe am Arbeitsplatz bedeutet dies, dass man diese Trennung an anderer Stelle vornehmen muss.

Eine Möglichkeit stellt die Probenahme dar. Bei dampfförmigen Stoffen, wie Ammoniak, HBr oder HCl, können die Salze zum Beispiel über einen Vorfilter abgeschieden werden. Dabei wird der dampfförmige Anteil auf einem entsprechend imprägnierten Probenträger zurückgehalten. Im Falle des Ammoniaks wird dies durch ein sauer beschichtetes Medium, z. B. ein schwefelsauer imprägniertes Aktivkohleröhrchen, gewährleistet – im Fall von HBr und HCl durch einen alkalisch imprägnierten zweiten Filter. Sollten keine Störsubstanzen vorhanden sein, wird bei diesen Stoffen ein unbeeinflusster Messwert erhalten. Was bei einer Bewertung der Ergebnisse aber immer berücksichtigt werden muss: Sollten andere alkalische oder saure Substanzen im Arbeitsbereich vorliegen, kann durch sie das Verhältnis Salz zu Säure bzw. Lauge grundlegend verändert werden.

- Liegen Säuren und Laugen gleichzeitig vor, können sie miteinander reagieren. Es werden Salze gebildet und diese z. B. auf dem Vorfilter abgeschieden.
- Liegen mehrere Säuren oder Laugen gleichzeitig am Arbeitsplatz vor, treibt z. B. die stärkere Säure die schwächere Säure aus ihren Salzen aus und eine eindeutige Zuordnung ist nicht mehr möglich.
- Liegen in der Luft am Arbeitsplatz Stoffe vor, wie ein Schweißrauch oder Metallabrieb aus spanender Bearbeitung, können diese mit den Säuren bzw. Laugen reagieren und führen zu einem Minderbefund.

Eine Diskussion dieser Fragestellungen mit Fokus auf flüchtige anorganische Säuren hat das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) in Zusammenarbeit mit dem Health and Safety Labor (HSL) und dem französischen Institut national de recherche et de sécurité (INRS) vor einigen Jahren publiziert [6].

Noch schwieriger stellt sich die Situation bei den partikulären Stoffen dar. Hier ist eine Vorabscheidung nicht mehr möglich, die Salze werden immer gemeinsam mit der Säure bzw. der Lauge gesammelt. Bei diesen Arbeitsplätzen kommt der Vorermittlung eine zentrale Bedeutung zu. Das Ziel ist es, soweit wie möglich, störende Salze während der Probenahme auszuschließen oder es muss eine zuverlässige Abschätzung der Anteile der „inaktiven“ Salze durchgeführt werden. Macht man dies nicht, erhält man in jedem Fall ein zu hohes Messergebnis, das dann nur noch im Sinne einer "Worst Case"-Abschätzung nutzen kann.

Für Phosphorsäure und einige Verbindungen, die mit Wasser hydrolysieren, wurden ebenfalls Grenzwerte abgeleitet. Für Phosphorpentoxid gilt der gleiche AGW; Phosphorpentoxid ist extrem

hygroskopisch, reagiert mit Luftfeuchte sofort und bildet Phosphorsäuren. Phosphorpentachlorid und Phosphoryltrichlorid reagieren mit Luftfeuchte zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Phosphortrichlorid reagiert mit Wasser zu phosphoriger Säure und Chlorwasserstoff. Hier sind also neben dem AGW für Phosphorsäure auch noch der AGW für Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) zu beachten.

Beruhet die toxikologische Bewertung der Säure/Laugen nicht mehr ausschließlich auf der ätzenden Wirkung, so sind in der Regel auch Beurteilungsmaßstäbe für die Salze abgeleitet. Dies stellt z. B. im Falle der Cyanide kein Problem dar, weil die AGW sich alle auf das Anion Cyanid beziehen und numerisch gleich sind. Bei der Probenahme ist zu beachten, dass HCN ein Gas und die Salze Feststoffe sind.

Einen Sonderfall stellt das System Essigsäure/Essigsäureanhydrid dar. Mit Wasser reagiert das Anhydrid zu Essigsäure. Während der AGW für Essigsäure ausschließlich auf der irritativen Wirkung basiert, kommt beim Anhydrid ein zweiter toxikokinetischer Effekt hinzu. Essigsäureanhydrid kann als Molekül noch in die Zelle gelangen, hydrolysiert erst dort zu Essigsäure weiter und schädigt die Zelle. Dieser Effekt führt zu einer deutlich höheren Toxizität des Anhydrids und der AGW für Essigsäureanhydrid ($0,42 \text{ mg/m}^3$) wurde aus diesem Grund deutlich niedriger festgelegt als der für Essigsäure (25 mg/m^3) [7]. Chemisch analytisch ist eine Unterscheidung nicht möglich, somit kommt auch in diesem Fall der Vorermittlung über die am Arbeitsplatz auftretenden Gefahrstoffe eine besondere Bedeutung zu.

Ähnlich schwierig stellt sich die Situation bei Lithiumverbindungen dar. Es gibt einen AGW für LiH von $0,025 \text{ mg/m}^3$ sowie einen AGW für anorganische Lithiumverbindungen mit der Ausnahme von stärker reizenden Lithiumverbindungen ($0,25 \text{ mg/m}^3$). Was ist eine „stärker reizende Lithiumverbindung“? In der Begründung werden zwar Beispiele benannt, aber kein Kriterium, wo genau die Grenze zu ziehen ist [8]. Chemisch analytisch sind diese zwei Gruppen nicht unterscheidbar. Alle diese Verbindungen sind Feststoffe und liegen als Aerosol vor. Sobald sie mit Wasser in Berührung kommen, reagieren sie zu Lithium-Kationen.

2.2 Metalle und Metalloide

Beurteilungsmaßstäbe für Metalle und Metalloide wurden in den letzten Jahren neu definiert [1; 2; 4]. Diese Beurteilungsmaßstäbe beziehen sich alle auf den Elementgehalt des entsprechenden Metalls. Dies ermöglicht die parallele Bestimmung der Konzentrationen von Metallen und Metalloiden von einem Probenträger, nachdem die Probe in Lösung gebracht wurde. Für das in Lösung bringen der Metalle/Metalloide werden je nach Element spezifische Säure-Auflösungslösungen eingesetzt. Die Aufschlüsse sind in der Regel so ausgelegt, dass in Bezug auf die komplexen Lösungsvorgänge von Stäuben im menschlichen Körper von einem maximalen Lösungseffekt ausgegangen werden kann. In den 1990er-Jahren wurde ein Konventionsaufschluss entwickelt und standardisiert, der es ermöglicht, reproduzierbare und somit vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Um dem Stand der Technik zu folgen, wurden in den letzten Jahren alternative, aber vergleichbare Aufschlussmethoden entwickelt und etabliert [9].

Die Voraussetzung ist nun gegeben, dass in der Luft an Arbeitsplätzen auftretende Metalle und Metallverbindungen in Lösung gebracht und auf ihren Elementgehalt hin analysiert werden

können. Dies geschieht heutzutage in erster Linie über Multielementverfahren, die es ermöglichen, einen Großteil der Metalle des Periodensystems zeitgleich abzubilden. Die spezifische Bestimmung einer Metallverbindung ist mit diesen Methoden nicht möglich.

Durch spezifische fraktionierte Aufschlussverfahren und Aufarbeitungsprozesse könnte eine Rückführung auf am Arbeitsplatz vorhandene Metallverbindungen vorgenommen werden. Durch spezifizierte sequenzielle Extraktionsprozesse können beispielsweise Nickelfraktionierungen luftgetragener Partikel vorgenommen werden. Dabei wird im ersten Extraktionsschritt der Anteil an löslichem Nickel in Lösung gebracht, anschließend das sulfidische Nickel, im darauffolgendem Arbeitsschritt das metallische Nickel und im letzten Prozessschritt das oxidische Nickel [10; 11]. Nachteile bei spezifischen Verfahren sind der erhebliche Mehraufwand und der Erhalt lediglich eines Messergebnisses für die jeweilige Spezies, obwohl oftmals prozessbedingt parallel mehrere Metalle/Metalloide am Arbeitsplatz vorliegen. Die parallele Bestimmung eventuell aller existierenden Metalle an einem Arbeitsplatz ist dadurch nicht möglich; die vollständige Beurteilung eines Arbeitsplatzes wird erschwert.

Wünschenswert, aber praktisch kaum umsetzbar wäre ein spezifischer Nachweis von als krebserzeugend (1A und 1B) eingestuft Metallen und Metallverbindungen, die zur Herleitung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen herangezogen wurden [2]. Verfahrensbedingt erhält man nur ein Analyseergebnis für den Gesamt-Elementgehalt eines Metalls. Eine präzise Angabe mit Bezug auf die Spezies ist nicht möglich.

Sowohl für Nickel als auch Cadmium wurden in den vergangenen Jahren aufgrund unterschiedlicher toxikologischer Wirkmechanismen der Metalle und einiger Verbindungen Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen und darüber hinaus AGW abgeleitet [1; 2].

Die Einstufung von Nickel und Nickelverbindungen als AGW von $30 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ in der einatembaren Fraktion (E) und die des Nickelmetalls als AGW von $6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ in der alveolengängigen Fraktion (A) beruhen toxikologisch auf Entzündungen in der Lunge [12]. Die Akzeptanz- und Toleranzkonzentration von $6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (A) für als kanzerogen eingestufte Nickelverbindungen beruhen hingegen auf der Wirkschwelle Lungenkrebs [12]. Bei Tätigkeiten mit einer Exposition gegenüber Stäuben, die Nickelmetall oder Nickelverbindungen enthalten, müssen in Abhängigkeit von der Art der Tätigkeit die entsprechenden Beurteilungsmaßstäbe herangezogen werden. Um die Beurteilung zu erleichtern, wurden Empfehlungen und Beispiele in der IFA-Arbeitsmappe Kennzahl 0537 veröffentlicht [13]. Eine Beurteilung anhand des AGW für Nickelmetall kann erfolgen, wenn ausschließlich Nickel als Metall vorliegt. Diese Beurteilung kann übernommen werden, wenn bei dem Verfahren zwar Stäube entstehen, aber nur eine Oberflächenoxidation zu beobachten ist. Bei Arbeitsverfahren, wie Schweißen und thermisches Schneiden, Metallspritzen oder Schmelzen und Gießen von Legierungen sowie beim Schleifen und Trennen von Legierungen mit „Funkenbildung“, hat die Beurteilung als als krebserzeugend eingestufte Nickelverbindung zu erfolgen. Bei diesen thermischen Verfahren in Gegenwart von Luftsauerstoff ist grundsätzlich eine Bildung von oxidischen Nickelverbindungen anzunehmen [1; 13].

Cadmium und Cadmiumverbindungen, als kanzerogen 1A und 1B eingestuft mit einer Akzeptanzkonzentration von $0,9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (A) und einer Toleranzkonzentration von

Tabelle 2 Organische Zinnverbindungen.

Stoffe	Beurteilungsmaßstab und Kurzzeitwert	Spezifität des Messverfahrens
Methylzinnverbindungen		
Triisooctyl-2,2',2''-((methylstannylidin)tris(thio))triacetat Bis[methylzinndi(isooctylmercaptoacetat)]sulfid Bis[methylzinndi(2-mercaptoethyleat)]sulfid	AGW: 1,0 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Methylzinnverbindungen		
Diisooctyl-2,2'-((dimethylstannyl)bis(thio))diacetat 2-Ethylhexyl-10-ethyl-4,4-dimethyl-7-oxo-8-oxa-3,5-dithia-4-stannatetradecanoat Bis(dimethylzinn(isooctylmercaptoacetat)]sulfid Bis(dimethylzinn(2-mercaptoethyleat)]sulfid	AGW: 0,05 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Methylzinnverbindungen		
Mono- und Dimethylzinnverbindungen mit Ausnahme der separat genannten Trimethylzinnverbindungen Tetramethylzinn*	AGW: 0,009 mg/m ³ 1(I) AGW 0,005 mg/m ³ 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
n-Butylzinnverbindungen		
Mono-n-butylzinnverbindungen, Di-n-butylzinnverbindungen, Tri-n-butylzinnverbindungen und Tetra-n-butylzinn*	AGW: 0,009 mg/m ³ 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
n-Octylzinnverbindungen		
Mono-n-octylzinnverbindungen, Di-n-octylzinnverbindungen, Tri-n-octylzinnverbindungen und Tetra-n-octylzinn*	AGW: 0,01 mg/m ³ 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Phenylzinnverbindungen	AGW: 0,002 mg/m ³ E 2(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Zinn(II)-Verbindungen, anorganische	AGW: 8 mg/m ³ E	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Nicht spezifisch bestimmbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Sn nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Sn-Verbindungen ist nicht möglich.
Zinn(IV)-Verbindungen, anorganische	AGW: 2 mg/m ³ E	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Nicht spezifisch bestimmbar. Die Bestimmung kann unspezifisch als Sn nach Säureaufschluss erfolgen, eine Unterscheidung von anderen Sn-Verbindungen ist nicht möglich.

* Einzelspezies

2 µg/m³ (A), basieren auf dem kritischen Toxizitätspunkt der Kanzerogenität in der Lunge, wohingegen der AGW von Cadmium und anorganischen Cadmiumverbindungen von 2 µg/m³ (E) auf die Nierentoxizität zurückzuführen ist [14].

Als weiterer schwierig zu beurteilender Gefahrstoff ist das Bismutvanadiumtetraoxid zu erwähnen. Der AGW von 1 µg/m³ (A) bezieht sich auf genau diesen Gefahrstoff. Betrachtet man die AGW anderer Metalle, dessen Einstufung sich auf den Elementgehalt des entsprechenden Metalls bezieht, ist hier eine verlässliche und etablierte Elementanalyse unmöglich. Was sollte bestimmt werden: Bismut, Vanadium oder gar beides? Darüber hinaus gibt es für Vanadium(IV)- und -(V)-Verbindungen noch einen AGW (siehe Tabelle 1). Auch hier gilt: Nach Säureaufschluss ist eine Unterscheidung dieser Spezies nicht mehr möglich.

Die Analyse von anorganischen und organischen Zinnverbindungen stellt die nächste Herausforderung dar. Die AGW anorganischer Zinnverbindungen sind differenziert in anorganische Zinn(II)-Verbindungen mit einem AGW von 8 mg/m³ (E) sowie die anorganischen Zinn(IV)-Verbindungen mit 2 mg/m³ (E). Die

Grenzwerte beziehen sich hierbei auf den Elementgehalt an Zinn. Eine Unterscheidung der vorliegenden Oxidationsstufe eines Metalls/Metalloids ist wiederum nur mit erheblichem Mehraufwand und als Einzelbestimmung möglich und nicht zielführend genug.

Organische Zinnverbindungen sind nach TRGS 900 in unterschiedliche Gruppen und AGW untergliedert (Tabelle 2). Auch hier bezieht sich der AGW auf den Elementgehalt Zinn, was zumindest die Analytik vereinfacht. Die Arbeitsplatzbeurteilung steht allerdings weiterhin im Fokus der genauen Ermittlung, welche organischen Zinnverbindungen am Arbeitsplatz eingesetzt werden oder gar entstehen können.

Derzeit wird im IFA an der Trennung einiger spezifischer organischer Zinnverbindungen geforscht. Hierbei wird eine Kopplungsmethode, bestehend aus flüssigchromatographischer Trennung und ICP-MS, eingesetzt. Eine erfolgreiche Trennung der in Bild 1 aufgeführten organischen Zinnverbindungen bei einer Konzentration aller Komponenten von 100 µg/L konnte erreicht werden. Eine ausführliche Methodenentwicklung steht noch aus, aber der vielversprechende Beginn ist gemacht.

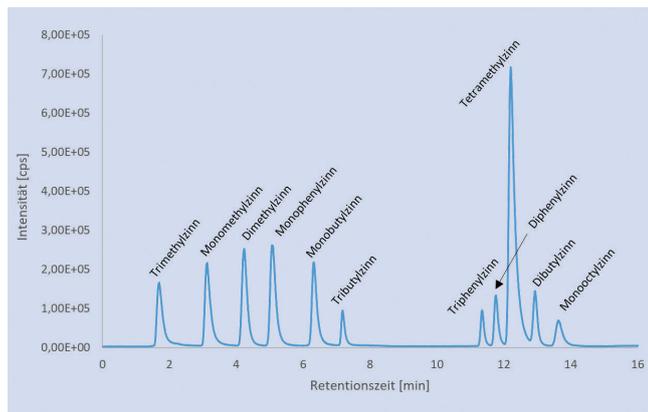


Bild 1 Chromatographische Trennung einiger organischer Zinnverbindungen. Grafik: K. Pitzke

2.3 Unspezifische Stoffgruppen bzw. Bestimmungsverfahren

Neben den beschriebenen Beurteilungsmaßstäben gibt es eine Reihe von Beurteilungsmaßstäben, die unspezifische Stoffgruppen betreffen oder Beurteilungsmaßstäbe, bei denen nur ein unspezifisches Bestimmungsverfahren eingesetzt werden kann. Die analytischen Ansätze beruhen hier in den meisten Fällen auf Konventionsverfahren. Eine Aufstellung dieser unspezifischen Beurteilungsmaßstäbe enthält **Tabelle 3**.

Der allgemeine Staubgrenzwert für die A- oder E-Fraktion ist ein Basis-AGW, bei dem die Beeinträchtigung der Funktion der Atmungsorgane von Beschäftigten gegenüber einer allgemeinen Staubeinwirkung verhindert werden soll. Als Basis für die Beurteilung benötigt man ausschließlich die Masse an Staub in der Luft im Arbeitsbereich. Die gesammelte Staubfraktion wird über die Wahl der Probenahmesysteme definiert; die Stäube werden dabei in der Regel auf Filtern abgeschieden. Das analytische Standardverfahren ist eine nachfolgende Wägung der gesammelten Stäube. Diese Methode ermöglicht zunächst keine weiteren Aussagen zu Inhaltsstoffen. Häufig werden die Filter jedoch weiter untersucht, z. B. auf Metalle oder Metalloide.

Ein entsprechendes Verfahren wird auch bei Hartholzstäuben eingesetzt. Als Konvention wird dabei die ermittelte Staubmasse als Hartholzstaub betrachtet – auch wenn andere Komponenten, z. B. durch parallele Bearbeitung, unterschiedlicher oder beschichteter Hölzer bei der Probenahme erfasst werden.

Eine besondere Form der unspezifischen Bestimmung erfolgt im Rahmen der coulometrischen Analyse von Dieselmotoremissionen im Hinblick auf den elementaren Kohlenstoff (EC). Der Beurteilungsmaßstab für EC bezieht sich nicht auf bestimmte Stoffe, sondern ist durch das angewendete Analysenverfahren (Coulometrie) definiert. Als EC werden die Stoffe zusammenfassend bewertet, die nach einer Desorption flüchtiger Komponenten (Erhitzung im Inertgasstrom) in den gesammelten Emissionen verbleiben und sich bei einer anschließenden Verbrennung oxidieren lassen und als CO₂ bestimmt werden [15].

Die Bestimmung amorpher Kieselsäuren erfolgt relativ unspezifisch anhand eines infrarotspektroskopischen Verfahrens [16]. Dabei wird das Signal einer Schwingung der Si-O-Bindung ausgewertet. Da diese Bindung im Unterschied zu definierten kristallinen Phasen bei den amorphen Kieselsäuren Variationen in Län-

ge und Winkeln aufweist, ist das Signal sehr breit und unspezifisch. Es erlaubt weder die Unterscheidung der sehr unterschiedlichen Arten amorpher Kieselsäuren noch eine Abgrenzung von anderen amorphen SiO₂-haltigen Phasen (z. B. Fensterglas). Für die Auswertung ist daher zur Kalibrierung immer ein Standard des im Arbeitsbereich eingesetzten Stoffes nötig.

Grundsätzlich wäre die Methode der Wägung auch bei den schwerflüchtigen Mineralölen oder -produkten wie Kokosnussölen, stark raffinierten Mineralölen, Sulfonsäuren oder Weißölen einsetzbar. Bei einer Vorgehensweise, angelehnt an die vom National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) beschriebene Methode NMAM 5524 wäre eine unspezifische Messung dieser Mineralöle möglich [17]. Das Verfahren wird in Deutschland nicht angewendet. Hier wird in der Regel ein Konventionsverfahren mittels Infrarotspektrometrie eingesetzt, wie es z. B. für nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe beschrieben ist. Diese Verfahren ist spezifischer als eine Wägung, weil die Infrarotabsorptionen der CH-Schwingungen detektiert werden [18]. Auch hier handelt es sich um ein Konventionsverfahren. Eine Unterscheidung von anderen im Arbeitsbereich auftretenden organischen Verbindungen ist nicht möglich.

Der AGW für Bitumen kann ebenfalls nur angewendet werden, wenn das Konventionsverfahren zur Messung eingesetzt wird. Detektiert werden auch hier die Infrarot-Absorptionen der CH-Schwingungen. Die Auswertung erfolgt in Bezug zu einem repräsentativen Bitumenkondensat-Standard bzw. einem daraus abgeleiteten Umrechnungsfaktor, wenn ein Mineralöl für die Spektroskopie als Vergleichssubstanz eingesetzt wird [19].

Unübersichtlicher ist die Situation bei leicht und mittelschwerflüchtigen Mineralölprodukten. Diese werden recht häufig z. B. auch als Lösemittel eingesetzt. Zwei dieser Mineralöle Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte leichte (C₉ bis C₁₄ Aliphaten) und Kerosin (Erdöl), sind einzeln aufgeführt (vgl. Tabelle 3). Hier ist immer zu beachten, dass bei diesen Mineralölprodukten die CAS-Nr. kein Kriterium für eine genau definierte Zusammensetzung ist. Sie werden chemisch analytisch auch nicht bestimmt, da sie unter die große Gruppe der Kohlenwasserstoffgemische (RCP-Gemische) fallen. Für RCP-Gemische gibt es ein eigenes Beurteilungsschema [20]. RCP-Kohlenwasserstoffe werden gaschromatographisch analysiert. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Einzelverbindungen ist aber auch hier nur eine Summenaussage möglich.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Analyse von einzelnen Spezies, insbesondere bei anorganischen Verbindungen, stellt Analytiker immer wieder vor besondere Herausforderungen. In der Mehrzahl der Fälle ist eine spezifische Analytik nicht oder nur unter größtem Aufwand möglich. Die Analyse aller Spezies als Summe im Sinne einer "Worst Case"-Abschätzung ist bei diesen Grenzwerten der einzig sinnvolle Ansatz.

Der Aufwand für eine Speziesanalytik ist eigentlich nur zu rechtfertigen, wenn die Toxizität oder die Kanzerogenität einer Einzelspezies als besonders kritisch anzusehen ist. Ein Beispiel sind Chrom(VI)-Verbindungen, für die es bereits seit vielen Jahren eine Chrom(VI)-spezifische Analysemethode gibt. Die Kanzerogenität der Chrom(VI)-Verbindungen steht in keinem Vergleich zu den anderen Oxidationsstufen (0, II und III) von Chromverbindungen.

Tabelle 3 Beurteilungsmaßstäbe für nicht spezifische Stoffgruppen.

Stoffe	Beurteilungsmaßstab und Kurzzeitwert	Spezifität des Messverfahrens
Allgemeiner Staubgrenzwert - Alveolengängige Fraktion - Einatembare Fraktion	AGW: 1,25 A AGW: 10 E 2(II)	Keine Aussagen zu Inhaltsstoffen möglich. Die Bestimmung erfolgt mittels Wägung der Masse an Staub auf Filtern. Die Unterscheidung der Aerosolfractionen erfolgt über die Probenahme.
Bitumen: Dampf und Aerosol bei der Heißverarbeitung von Destillations- und Air-Rectified-Bitumen	AGW: 1,5 mg/m ³ 2(II)	Die Bestimmung erfolgt über ein Konventionsverfahren unspezifisch mittels Infrarotspektrometrie. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Chloralkane, C14–17 (Chlorierte Paraffine C14–17)	AGW: 6 mg/m ³ E 8(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Kann gleichzeitig als Partikel und Dampf auftreten.
Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelt leichte (C9 bis C14 Aliphaten)		Diese Kohlenwasserstoffe fallen unter die RCP Definition, eine Bewertung hat auf dieser Basis zu erfolgen. Die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffgemischen unter der CAS-Nr. 64742–47–8 ist variabel.
Dieselmotoremissionen (Dieselrußpartikel, als EC (elementarer Kohlenstoff))	AGW: 0,05 mg/m ³ A	Die Bestimmung erfolgt über ein Konventionsverfahren durch Verbrennung des elementaren Kohlenstoffs und anschließende coulometrische Titration.
Hartholzstaub	AGW: 2 mg/m ³ E	Die Bestimmung erfolgt mittels Wägung der Masse an Hartholzstaub auf Filtern. Weitere am Arbeitsplatz vorliegende Stäube werden mit erfasst.
Kerosin (Erdöl)		Diese Kohlenwasserstoffe fallen unter die RCP Definition, eine Bewertung hat auf dieser Basis zu erfolgen. Die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffgemischen unter der CAS-Nr. 8008–20–6 ist variabel.
Kieselglas	AGW: 0,3 mg/m ³ A	Die Bestimmung erfolgt infrarotspektrometrisch nach Filterveraschung. Detektiert wird eine Si-O Schwingung bei 800 cm ⁻¹ , eine Unterscheidung unterschiedlicher amorpher Kieselsäuren ist nicht möglich.
Kieselgur, gebrannt	AGW: 0,3 mg/m ³ A	
Kieselgur, ungebrannt	AGW: 4 mg/m ³ E	
Kieselgut	AGW: 0,3 mg/m ³ A	
Kieselrauch	AGW: 0,3 mg/m ³ A	
Kieselsäuren, amorphe	AGW: 4 mg/m ³ E	
Kohlenwasserstoffgemische, Verwendung als Lösemittel (Lösemittelkohlenwasserstoffe), additiv-frei Fraktionen (RCP-Gruppen): C6-C8 Aliphaten C9-C14 Aliphaten C9-C14 Aromaten	AGW: C6-C8 Aliphaten: 700 mg/m ³ C9-C14 Aliphaten: 300 mg/m ³ C9-C14 Aromaten: 50 mg/m ³ 2(II)	Die Bestimmung erfolgt gaschromatographisch. Die Auswertung erfolgt über die Summierung der Signale der Kohlenwasserstoffe im jeweiligen Bereich. Je nach Zusammensetzung ergeben sich unterschiedliche Gemischgrenzwerte.
Kokosnussöl	AGW: 5 mg/m ³ A 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar. Die Bestimmung kann z. B. über ein Konventionsverfahren unspezifisch mittels Infrarotspektrometrie erfolgen. Detektiert werden die Absorptionen der CH-Schwingungen, eine Unterscheidung von anderen in Arbeitsbereich auftretenden organischen Verbindungen ist nicht möglich. Alternativ wäre die Wägung der Filter möglich.
Mineralöle (Erdöl), stark raffiniert	AGW: 5 mg/m ³ A 4(II)	
Weißes Mineralöl (Erdöl)	AGW: 5 mg/m ³ A 4(II)	
Sulfonsäuren, Erdöl-, Calciumsalze	AGW: 5 mg/m ³ A 4(II)	Kein empfohlenes Messverfahren verfügbar.

Für die Unterscheidung von Spezies bei so komplexen Beurteilungswerten wie beim Nickel sind strategische Ansätze sinnvoller. Eine sorgfältige Recherche zu den am Arbeitsplatz auftretenden Spezies und daraus folgend die Wahl der geeigneten Spezies zur Beurteilung sind als pragmatischer Ansatz sinnvoll und bereiten deutlich weniger Aufwand.

Möglicherweise gibt es in der Zukunft Weiterentwicklungen in den Analysetechniken, die Speziesanalytik erlauben. Ein derartiger Ansatz wird derzeit im IFA für organische Zinnverbindungen verfolgt, wo mit einer geeigneten Trenntechnik die einzelnen Spezies selektiv der Analyse zugeführt werden. ■

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) Ausgabe: GMBI. (2014) Nr. 12, S. 258–270; zul. geänd. GMBI. (2021) Nr. 39–40, S. 895.
- [3] Technische Regel für Gefahrstoffe: Krebserzeugende N-Nitrosamine der Kat 1A und 1B (TRGS 552). GMBI. (2018) Nr. 48, S. 913–934.
- [4] Technische Regel für Gefahrstoffe: Blei (TRGS 505). GMBI. (2021) Nr. 26, S. 582–598.
- [5] The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace, Hexan-Isomeren (außer

- n-Hexan) und Methylcyclopentan. MAK Value Documentation, 2009. onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb11054ismd0047
- [6] Technische Regel für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd. GMBI. (2016) Nr. 43, S. 843-846.
- [7] Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz. Hrsg.: Ausschuss für Gefahrstoffe des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales, 2020. [www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AGS/pdf/Messverfahren.pdf?__blob=publicationFile&v=6%20\(baua.de\)](https://www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AGS/pdf/Messverfahren.pdf?__blob=publicationFile&v=6%20(baua.de))
- [8] Howe, A.; Musgrove, D.; Breuer, D.; Gusbeth, K.; Moritz, A.; Demange, M. et al.: Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 1: Sampling hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) from a test gas atmosphere. *J. Occup. and Environm. Hyg.* 8 (2011), S. 492-502
- [9] The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace, Acetic anhydride. MAK Value Documentation, 2018. onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb10824e6519
- [10] The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace, Lithium und seine anorganischen Verbindungen. MAK Value Documentation, 2014. onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb743993anod0056
- [11] Pitzke, K.; Poprizki, J.; Schwank, T.: Aufbereitungsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube (Kennzahl 6015). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Erich-Schmidt, Berlin 2018. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/IFA-AM_6015
- [12] Zatka, V. J.; Warner, J.S.; Maskery, D.: Chemical speciation of nickel in airborne dusts: analytical method and results of an interlaboratory test program. *Environmental Science & Technology* 26 (1992) Nr. 1, S. 138-144.
- [13] Conard, B.R.; Zelding, N.; Bradley, G.T.: Speciation/fractionation of nickel in airborne particulate matter: Improvements in the Zatka sequential leaching procedure. *Journal of Environmental Monitoring* 10 (2008) Nr. 4, S. 532-540.
- [14] Begründung zu Nickelverbindungen in TRGS 910. Hrsg.: Ausschuss für Gefahrstoffe des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales, 2017. www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/910/910-nickel.pdf?__blob=publicationFile&v=3
- [15] Pitzke, K.; Pflaumbaum, W.: Anwendung der Luftgrenzwerte bei Herstellung, Be- und Verarbeitung von metallischem Nickel und Nickellierungen (Kennzahl 0537). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Erich-Schmidt, Berlin 2018. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/IFA-AM_0537
- [16] Begründung zu ERB Cadmium in TRGS 900 und 910. Hrsg.: Ausschuss für Gefahrstoffe des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales, 2021. www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/910/910-cadmium.pdf?__blob=publicationFile&v=2
- [17] DGUV Information: Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff im Feinstaub – anwendbar für partikelförmige Dieselmotor-Emissionen in Arbeitsbereichen (213–544). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin 1995.
- [18] Mattenklott, M.: Kieselsäure, amorph (Kennzahl 7710). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Erich-Schmidt, Berlin 2011. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/IFA-AM_7710
- [19] NIOSH Manual of Analytical Methods, fifth edition, METALWORKING FLUIDS (MWF) ALL CATEGORIES, Method Nr. 5524. Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2014.
- [20] Blaskowitz, M.; Heckmann, P.; Breuer, D.: Kühlschmierstoffe und sonstige komplexe Kohlenwasserstoffgemische, nichtwassermischbar (Kennzahl 7750/1). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Erich-Schmidt, Berlin 2005. www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/IFA-AM_7750-1-1
- [21] Breuer, D.; Engel, C.; Maschmeier, C.-P.: Bitumendämpfe und Bitumen-aerosole, In: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace, Air Monitoring Methods. MAK Value Documentation, 2009. onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am805242d0016
- [22] Werner, S.; Pflaumbaum, W.: Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische, additivfrei (RCP) (Kennzahl 0514/2). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Erich-Schmidt, Berlin 2019.

Dipl.-Chem. Katrin Pitzke

Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin.