



IFA

Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Aktuelles zur Messung und Beurteilung von Gefahrstoffen

Erfahrungsaustausch der Gefahrstoffmessstellen

Messung und Beurteilung von Gefahrstoffen, Dr. W. Pflaumbaum
Berlin, 15.03.2017

Themenübersicht

- [Ringversuche und Referenzmaterialien](#)
- [Empfehlung zur Anwendung der Nickelgrenzwerte](#)
- [Neue Kohlenwasserstoffgrenzwerte \(RCP\)](#)
- [TRGS 900 – Frühjahr 2017](#)
- [Quarz – Beurteilungsmaßstab](#)
- [TRGS 910 – neue Stoffeinträge in Vorbereitung](#)
- [Neue EU-Grenzwerte](#)
- [CLP-Verordnung – neue KMR-Einstufungen vom Juli 2016](#)
- [TRGS 900 – November 2016](#)



IFA

Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Neue Entwicklungen zu Ringversuchen und Referenzmaterialien im IFA

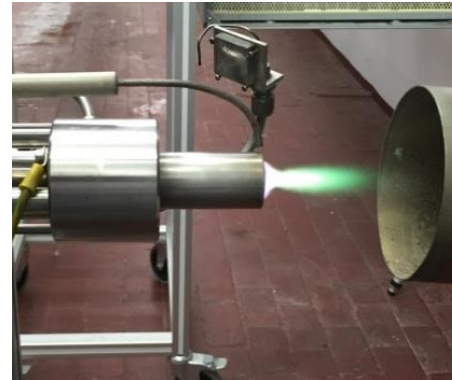
Erfahrungsaustausch der Gefahrstoffmessenstellen 2017

Franziska Nürnberger, IFA

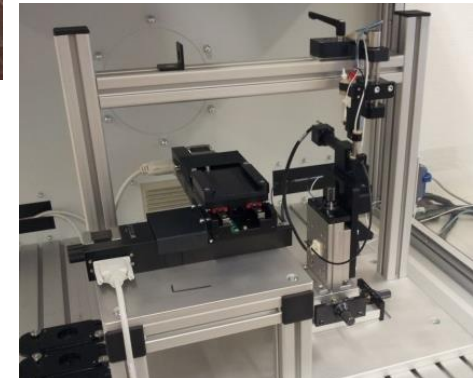
Herstellung von Referenzmaterialien im IFA

- zwei verschiedene Projekte zur Herstellung von Referenzmaterialien werden zur Zeit im IFA durchgeführt

❖ **Nanopartikelgenerator:
Metalloxidnanopartikel**



❖ **Mikrodosierung:
nichtflüchtige, anorganische Säuren**

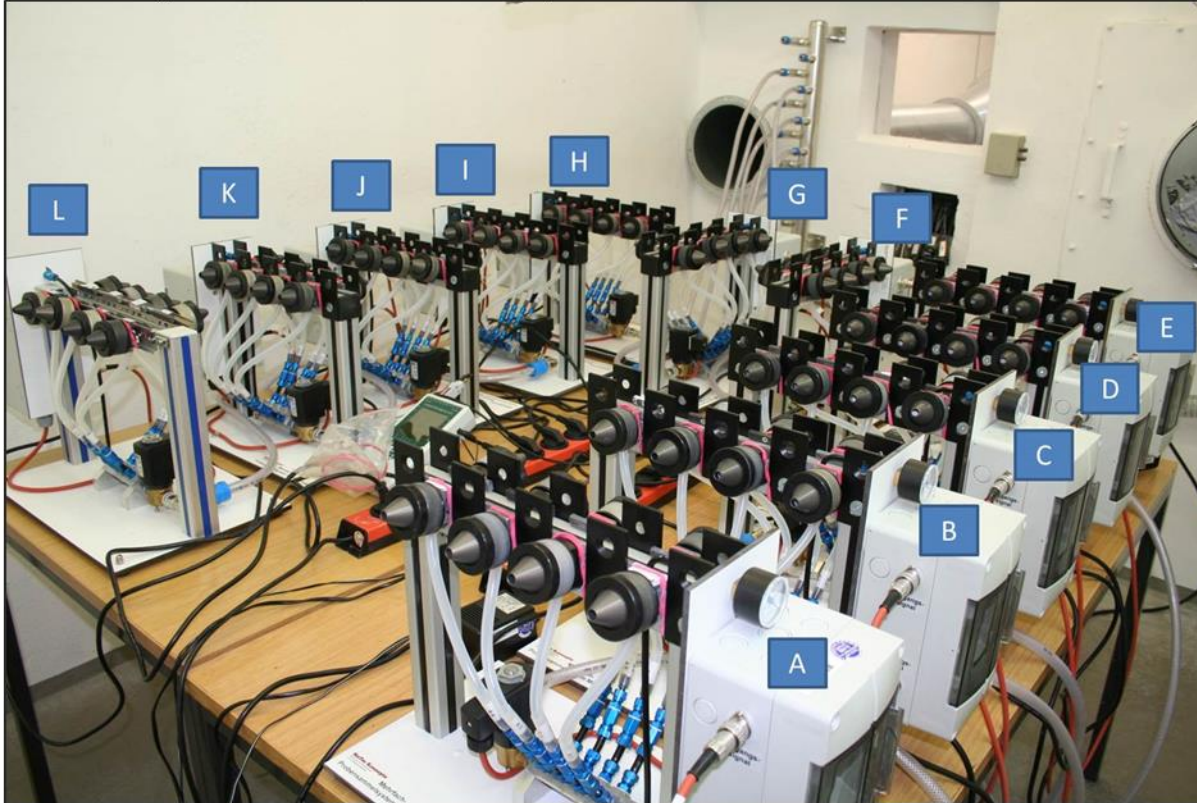


Referenzmaterialien für die Metallanalytik

- reproduzierbare Herstellung von Metallpartikeln mit einem Nanopartikelgenerator, Einspeisung in Windkanal und anschließende Einleitung in Messkammer
- standardisierte Probenahme mit 12 Mehrfachprobenahmesystemen mit je 8 kritischen Düsen auf Cellulose-Nitrat-Filter
- Zinkkonzentration an allen 96 Probenahmedüsen wurde untersucht
 - relative Standardabweichung: 1,3 %

Referenzmaterialien für die Metallanalytik

Aufstellung der Mehrfachprobennahmesysteme in der Messkammer



Referenzmaterialien für die Metallanalytik

Aufstellung der Mehrfachprobenahmesysteme in der Messkammer



Mittelwerte und Standardabweichung (SD) der Zinkkonzentration an den einzelnen Probenahmeeinheiten

Probenahmeeinheit MPSS	Mittelwert β_{Zn} in mg/m ³	SD in mg/m ³	Relative SD in %
A	0,125	0,002	1,6
B	0,124	0,002	1,3
C	0,124	0,002	1,7
D	0,124	0,001	0,5
E	0,124	0,003	2,0
F	0,124	0,002	1,2
G	0,123	0,002	1,8
H	0,123	0,001	1,1
I	0,124	0,001	0,5
J	0,124	0,002	1,3
K	0,123	0,000	0,4
L	0,123	0,001	0,6
Gesamtübersicht	0,124	0,002	1,3

Ergebnisse Ringversuch Metalle 2016

- 2016 erstmals Ringversuch mit belegten Filtern durchgeführt
 - 3 Konzentrationen, Belegung mit Zink, Kupfer, Blei, Cobalt, Nickel
- 26 Teilnehmende
- relative Vergleichsstandardabweichung: 5 - 11 %
- sehr gleichmäßige Verteilung für alle fünf Analyten bei allen drei Konzentrationen
- der Mittelwert der Teilnehmenden und der Referenzwert aus der Qualitätskontrolle des IFA passen gut zusammen

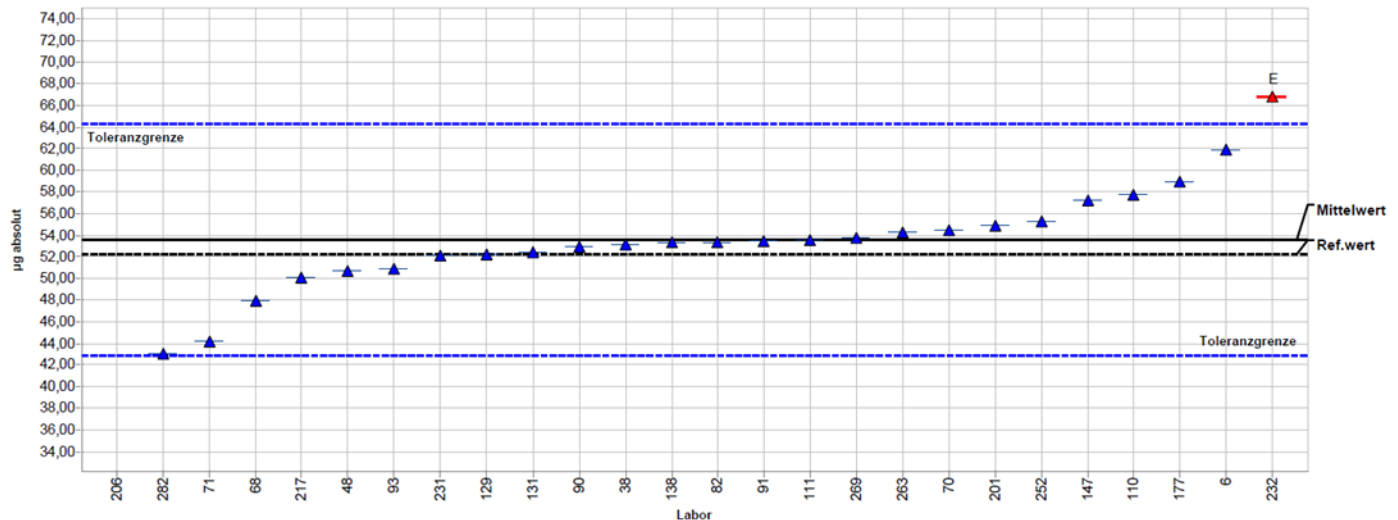
Ergebnisse Ringversuch Metalle 2016

- 2016 erstmalig
- 3 Konzentrationen
- 26 Teilnehmer
- relative Verteilung
- sehr gleichmäßige Konzentrationen
- der Mittelwert
- Qualitätskoeffizient

Grafische Auswertung der Ergebnisse des Ringversuchs Metalle 2016 am Beispiel von Blei für Probe 3

Einzeldarstellung Mittelwerte

Merkmal	Blei	Mittelwert	53,548 µg absolut
Probe	3	Vgl.-Stdabw.	4,898 µg absolut
Methode	ISO 5725-2	Rel.Vergleich-STD	9,15%
Rel.Soll-STD	10,00% (Limited)	Ref.wert	52,200 µg absolut
Anzahl Labore:	25	Toleranzbereich:	42,838 - 64,257 µg absolut (Z-Score <= 2,00)



Referenzmaterialien mittels Mikrodosierung

- halbautomatische Dotierung von Cellulose-Nitrat-Filtern mit anorganischen Säuren (H_2SO_4 und H_3PO_4) mittels Piezoelektrischer Mikrodosierung
- berührungsloses Dosieren kleinster Flüssigkeitsmengen
- gleichmäßige Verteilung der Substanzen auf dem Filter durch Dotierung in einer Spirale
- mit dem Mikrodosiersystem können reproduzierbar Filter mit einer gewünschten Zielkonzentrationen belegt werden

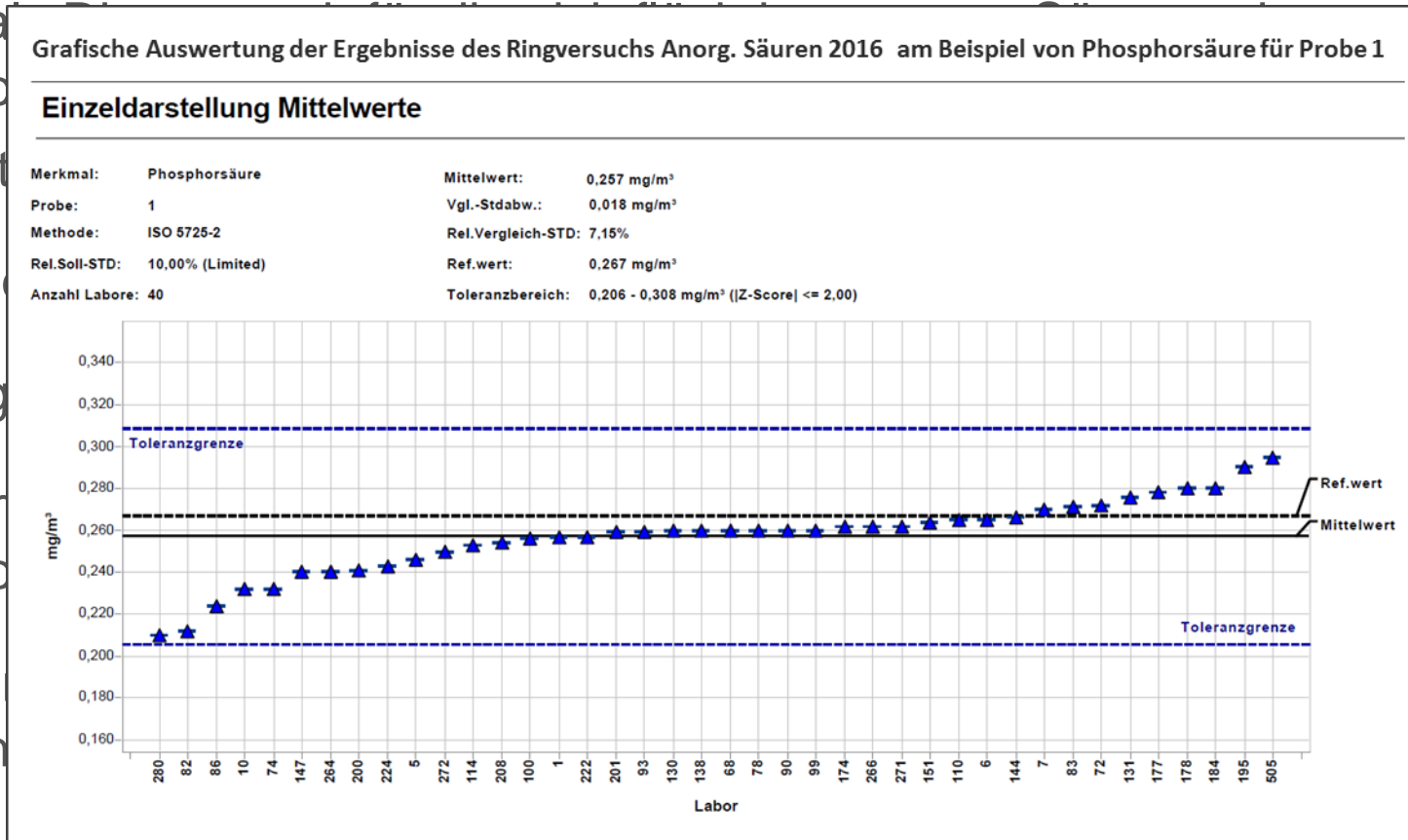


Ergebnisse Ringversuch anorg. Säuren 2016

- 2016 erstmals Ringversuch für die nichtflüchtigen anorg. Säuren mit mittels Mikrodosierung belegten Filtern durchgeführt
 - 2 Konzentrationen, Belegung mit Schwefel- und Phosphorsäure
- 41 Teilnehmende
- relative Vergleichsstandardabweichung: 5 – 12 %
- sehr gleichmäßige Verteilung für beide Analyten bei beiden Konzentrationen
- der Mittelwert der Teilnehmenden und der Referenzwert aus der Qualitätskontrolle des IFA passen gut zusammen

Ergebnisse Ringversuch anorg. Säuren 2016

- 2016 erstmalig mittels Mikrogravimetrie
- 2 Konzentrationen
- 41 Teilnehmer
- relative Vergleichbarkeit
- sehr gleichmäßige Konzentrationen
- der Mittelwert
- Qualitätskon



Anwendbarkeit der Nickelkonvention

- Entwickelt 1997 für die Abgrenzung MAK/TRK
- Unterscheidung Ni-Metall (MAK) und Ni-Oxide (TRK)
- Zuordnung der Verfahren und Nickelgehalte in Legierungen
- Diente der Zuordnung von Maßnahmen
- **Nicht mehr anwendbar**
- Grund: K 1A-Einstufung von Nickelmischoxiden (CLP-Verordnung)
- Ni-Oxid/Mischoxidbildung bei allen thermischen Verfahren
- AGW für Nickelmetall nur bei Tätigkeiten ohne Oxidbildung ausgenommen Oberflächenoxidierung
- Hinweise in der TRGS Metalle

Neue Nickelkonvention

Arbeitsverfahren, bei denen der AGW von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (A-Fraktion) für Nickelmetall zur Beurteilung herangezogen werden kann, sind beispielsweise:

- nichtmaschinelles Handschleifen oder Nassschleifen von Legierungen ohne „Funkenbildung“
- Walzen von Legierungen
- Bohren, Drehen, Fräsen, Bürsten, Polieren, Sägen und mechanisches Schneiden von Legierungen

Neue Nickelkonvention

Der AGW für Nickelmetall kann auch zur Beurteilung herangezogen werden, wenn

- durch geeignete Untersuchungen, z. B. Röntgendiffraktion oder negativen Glyoximtest oder
- auf Basis einer Literaturrecherche Untersuchungsergebnisse dafür vorgelegt werden können,

dass bei der Herstellung sowie der Ver- und Bearbeitung von metallischem Nickel und Nickellegierungen keine als krebserzeugend eingestuften Nickelverbindungen gebildet werden.

Neue Nickelkonvention

Arbeitsverfahren, bei denen zukünftig die Akzeptanzkonzentration von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (A-Fraktion) für krebserzeugende Nickelverbindungen (als Ni bestimmt) zur Beurteilung herangezogen werden kann, sind beispielsweise:

- Schweißen (Elektroden oder Draht) und thermisches Schneiden mit bzw. von Legierungen
- Metallspritzen von Legierungen
- Schmelzen und Gießen von Legierungen
- Schleifen und Trennen von Legierungen mit „Funkenbildung“

IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen

- Informationen und Erläuterungen zur neuen Nickelkonvention in der Kennzahl 0537



<https://www.ifa-arbeitsmappedital.de/inhalt.html>

Neue Grenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (RCP-Konzept)

RCP = reciprocal calculation procedure

Grenzwerte seit 2007

<p>Kohlenwasserstoffgemische, Verwendung als Lösemittel (Lösemittelkohlenwasserstoffe), additiv-frei siehe auch Abschnitt 2.9 (TRGS 900)</p>	<p>mg/m³</p>	<p>Ausgenommen, aber in der RCP-Formel berücksichtigt mit eigenem AGW</p>
<p>Fraktionen:</p>		<p>n-Hexan</p>
<p>C5-C8 Aliphaten</p>	<p>1500</p>	<p>Cyclohexan</p>
<p>C9-C15 Aliphaten</p>	<p>600</p>	<p>Naphthalin</p>
<p>C7-C8 Aromaten</p>	<p>200</p>	
<p>C9-C15 Aromaten</p>	<p>100</p>	

Berechnung des Grenzwertes

$$\frac{1}{AGW_{\text{Gemisch}}} = \frac{\text{Fraktion}_a}{AGW_a} + \frac{\text{Fraktion}_b}{AGW_b} + \dots + \frac{\text{Fraktion}_n}{AGW_n}$$

Fraktion: Massenanteil im flüssigen Lösemittelgemisch

- Ein Kohlenwasserstoffgemisch besteht aus mehr als einer Fraktion (RCP-Gruppe), **gilt auch für UVCB-Stoffe**, oder
- ein Einzel-Kohlenwasserstoff wird zugesetzt oder muss berücksichtigt werden oder
- ein Kohlenwasserstoffgemisch wird durch Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffgemische hergestellt.

UVCB = Substances of Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials

Vorschlag für eine neue Gruppeneinteilung

Kohlenwasserstoffgemische, Verwendung als Lösungsmittel, additiv-frei	mg/m ³	ausgenommen, aber Berücksichtigung in RCP-Formel mit eigenem AGW	mg/m ³
C6-C8 Aliphaten	700	n-Hexan	180
C9-C14 Aliphaten	300	Decalin	29
C9-C14 Aromaten	50		

Die Berechnung der für die Gefährdungsbeurteilung maßgeblichen Arbeitsplatzgrenzwerte nach dem RCP-Konzept wird in der Nummer 2.9 beschrieben.

Ausnahmen von den Gruppengrenzwerten

Ausgenommen aus RCP-Formel	mg/m ³	Grenzwerte in Vorbereitung
Stoff- und Bewertungsindex		
C5-Aliphaten (Pentane)	3000	Diethylbenzol-Isomeren
Toluol	190	n-Butylbenzol
Xylole	440	1,2,4-Triethylbenzol
Ethylbenzol	180	Tetrahydronaphthalin (Tetralin)
Naphthalin	0,5	Biphenyl
Benzol (TRGS 910)		Methylnaphthalin-Isomeren

Rundungsregel

Die errechneten Arbeitsplatzgrenzwerte
sind wie folgt auf- oder abzurunden:

- $< 100 \text{ mg/m}^3$: auf volle 25 mg/m^3
- $> 100 \text{ mg/m}^3$: auf volle 50 mg/m^3

Anwendung stoffspezifischer AGW

- Wenn ein Lösemittelgemisch einen Einzel-Kohlenwasserstoff enthält und kein Kohlenwasserstoffgemisch/UVCB.
- Wenn ein Lösemittelgemisch mehrere Einzel-Kohlenwasserstoffe enthält und kein Kohlenwasserstoffgemisch/UVCB
z. B. ein Gemisch aus Propan-2-ol, Methylcyclohexan, Cyclohexan, n-Heptan.
- In diesem Fall sind die Stoffe entsprechend TRGS 402 mit ihrem Arbeitsplatzgrenzwert zu beurteilen und fließen in die Berechnung des Bewertungsindex nach TRGS 402 ein.

TRGS 900 – Frühjahr 2017

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
Chlorierte Biphenyle PCB (PCB 28 + PCB 52 + PCB 101 + PCB 138 + PCB 153 + PCB 180) x 5 (berechnet als Summe der Indikatorkongenere x 5)	1336-36-3	0,003	8 (II)	DFG, AGS, 11, H, Z
Diethanolamin	111-42-2	0,5	1 (I)	AGS, H, Y, Sh, 11, 6
3-(3,5-Di-<i>tert</i>-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester	2082-79-3	20 E	2 (II)	DFG, Y
Ethylacetat	141-78-6	730	2 (I)	DFG, Y

TRGS 900 – Frühjahr 2017

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
Isotridecan-1-ol	27458-92-0	21	2 (II)	AGS,11,Y
Natriumtrichloracetat	650-51-1	2 E	1 (I)	DFG, H, Y
4-tert-Octylphenol	140-66-9	4	1 (I)	DFG, 11
Trichloressigsäure	76-03-9	1,4	1 (I)	DFG, Y
Trinitrotoluol	118-96-7	0,1	2 (II)	AGS, H, Sh

Quarz und Cristobalit

- Keine Akzeptanz- und Toleranzkonzentration, kein AGW
- Beurteilungsmaßstab $0,05 \text{ mg/m}^3$ A-Fraktion
siehe GMBI. (2016) Nr. 31, S. 622
- Aufnahme in TRGS 559 „Mineralischer Staub“
- Keine Vorgaben zur Berücksichtigung beim Bewertungsindex

TRGS 910 – AGS November 2016

Neue Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen

Stoff	Akzeptanzkonzentration (Risiko 4×10^{-4})	Toleranzkonzentration (Risiko 4×10^{-3})	
Benzotrichlorid	0,0015 mg/m ³	0,015 mg/m ³	ÜF = 8
Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien)	0,52 mg/m ³	5,2 mg/m ³	ÜF = 1

TRK Benzotrichlorid: 0,1 mg/m³

TRK Chloropren: 18 mg/m³

TRGS 402 – Inhalative Exposition

- Anforderungen an Messverfahren für Stoffe mit Akzeptanz- und Toleranzkonzentration überarbeitet
- AGS-Liste geeigneter Messverfahren: Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz
- www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-402.html

4. Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten

- Richtlinie (EU) 2017/164
- ABI. EU (2017) Nr. L 27, S. 115
- Nationale Umsetzung bis 21. August 2018
- Bereits umgesetzt: Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Ethylacetat
- Neu: Cyanwasserstoff, Natriumcyanid, Kaliumcyanid (1 mg/m³ als CN)
Terphenyl, hydriert (19 mg/m³)

4. Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten

- AGW > EU-Arbeitsplatz-Richtgrenzwert
 - Acrylaldehyd: EU 0,05 mg/m³ AGW 0,2 mg/m³
 - Bisphenol A: EU 2 mg/m³ AGW 5 mg/m³
 - 2-Ethylhexanol: EU 5,4 mg/m³ AGW 54 mg/m³
 - Kohlenmonoxid: EU 23 mg/m³ AGW 35 mg/m³
 - Lithiumhydrid: EU 0,02 mg/m³ AGW 0,025 mg/m³
 - Nitroethan: EU 62 mg/m³ AGW 310 mg/m³
 - Schwefeldioxid: EU 1,3 mg/m³ AGW 2,5 mg/m³

CLP-Verordnung – 9. Anpassung (KMR-Stoffe)

Stoffbezeichnung	CAS-Nummer	K	M	R _D	R _F
Acetochlor (ISO)	34256-82-1	2			2
Bisphenol A 4,4'-Isopropylidendiphenol	80-05-7				1B
Bleimetall, Pulver ($\varnothing < 1$ mm), R_D: C \geq 0,03 % (im Gemisch) Bleimetall, massiv ($\varnothing \geq 1$ mm)	7439-92-1			1A	1A
Brodifacoum (ISO)	56073-10-0			1A	
Bromadiolon (ISO)	28772-56-7			1B	
Bupirimate (ISO)	41483-43-6	2			
tert-Butylhydroperoxid	75-91-2		2		
Chlorophacinon (ISO)	3691-35-8			1B	

CLP-Verordnung – 9. Anpassung (KMR-Stoffe)

Stoffbezeichnung	CAS-Nummer	K	M	R _D	R _F
Coumatetralyl (ISO)	5836-29-3			1B	
1,2-Dichlorpropan	78-87-5	1B			
Dicyclohexylphthalat	84-61-7			1B	
Difenacoum (ISO)	56073-07-5			1B	
Difethialon (ISO)	104653-34-1			1B	
3,7-Dimethylocta-2,6-diennitril	5146-66-7		1B		
Dinatriumoctaborat	12008-41-2 12280-41-2			1B	1B
Flocoumafen (ISO)	90035-08-8			1B	
E-Glas-Mikrofasern		1B /2			

CLP-Verordnung – 9. Anpassung (KMR-Stoffe)

Stoffbezeichnung	CAS-Nummer	K	M	R _D	R _F				
Perfluornonan-1-säure und seine Natrium- und Ammoniumsalze	375-95-1	2		1B	2				
	21049-39-8								
	4149-60-4								
Phenol, dodecyl-, verzweigt Phenol, 2-dodecyl-, verzweigt Phenol, 3-dodecyl-, verzweigt Phenol, 4-dodecyl-, verzweigt Phenol, (Tetrapropenyl)-Derivate	121158-58-5				1B				
	210555-94-5								
	74499-35-7								
	245-430-1					2			
	68694-11-1							1B	

Liste der krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe (KMR-Liste) www.dguv.de/ifa Webcode d4754

TRGS 900 – November 2016

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
2-Amino-ethanol	141-43-5	0,5	1 (I)	DFG, EU, Y, Sh, 11
Brommethan	74-83-9	3,9	2 (I)	DFG, Y
n-Butylamin	109-73-9	6,1	=2,5=; 2 (I)	DFG, Y
sec-Butylamin	13952-84-6	6,1	=2,5=; 2 (I)	DFG
iso-Butylamin	78-81-9	6,1	=2,5=; 2 (I)	DFG
tert-Butylamin	75-64-9	6,1	=2,5=; 2 (I)	DFG

TRGS 900 – November 2016

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
1-Chlorbutan	109-69-3	12	2 (II)	AGS
Dichlormethylbenzol (Isomerengemisch, ringsubstituiert)	29797-40-8	8	2 (II)	AGS, Y
Diethylamin	109-89-7	6,1	=2,5=; 2 (I)	DFG, H, 6
Dimethoxymethan	109-87-5	960	2 (II)	AGS, Y
Dimethylsulfoxid (DMSO)	67-68-5	160	2 (I)	DFG, Z, H
Ethylacrylat	140-88-5	8,3	2 (I)	DFG, EU, Y, Sh, H

TRGS 900 – November 2016

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
Glycerin	56-81-5	200 E	2 (I)	DFG, Y
Hexachlor-1,3-butadien	87-68-3	0,22	2 (II)	DFG, Y, H, 11
3-Iod-2-propinylbutyl-carbamat	55406-53-6	0,058	2 (I)	DFG, Y, Sh, 11
Methacrylsäure	79-41-4	180	2 (I)	DFG, Y
Methoxyessigsäure	625-45-6	3,7	2 (II)	DFG, Z, H
4-Methylpent-3-en-2-on	141-79-7	8,1	2 (I)	DFG, H

TRGS 900 – November 2016

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
Oxydipropanol (Dipropylenglykol)	25265-71-8	100 E	2 (II)	DFG, Y, 11
Pentanole (alle Isomere)		73	2 (I)	DFG, Y
o-Phenylphenol, Biphenyl-2-ol	90-43-7	5 E	1 (I)	DFG, Y, 11
o-Phenylphenol-Natrium Natrium-2-biphenylat	132-27-4	2 E	1 (I)	DFG, Y
Phosphortrichlorid	7719-12-2	0,57	1 (I)	DFG, Y

TRGS 900 – November 2016

Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	mg/m ³	KZW	Bemerk.
Phosphorylchlorid	10025-87-3	0,13	1 (I)	DFG, Y
Stickstoffdioxid	10102-44-0	0,95	2 (I)	EU, 22
Stickstoffmonoxid	10102-43-9	2,5	2 (II)	EU, 22
Triphenylphosphat, isopropyliert Phenol, isopropyliert, Phosphat (3:1)	68937-41-7	1 E	2 (II)	DFG

22 Gilt nicht für die Bereiche konventioneller Tunnelbau und geschlossene Arbeitsbereiche Bau bis 31. Oktober 2017, gilt nicht für den Bereich Bergbau bis 31. Oktober 2021.