

Exposition-Risiko-Beziehung – Probleme für die Metallanalytik

Katrin Pitzke

Referat 2.1 Dr. J.-U. Hahn

Chemische Arbeitsstoffe – Metallanalytik

Beispiele krebserzeugender Gefahrstoffe (GHS – Global Harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien)

Gefahrstoff IFA	z. B.:	krebserzeugend
Arsen und seine Verbindungen	As_2O_3	1A
Beryllium und seine Verbindungen	Be	1B
Cadmium und seine Verbindungen	Cd	1B
Cobalt und seine Verbindungen	Co	2
Chrom(VI)-Verbindungen	Cr (VI)	1B
Nickel und seine Verbindungen	NiO	1A
Antimon und seine Verbindungen	Sb_2O_3	2

Bearbeitung einer Probe im IFA

- Probeneingang und Registrierung des beaufschlagten Probenträgers in der ZOB (Zentrale Organisation und Berichterstattung)
- Verteilung des beaufschlagten Probenträgers nach Analysenwunsch in die entsprechenden Labore



Schätzungen für mögliche risikobasierte Konzentrationswerte Bekanntmachung 910 AGS

Gefahrstoff IFA	Akzeptanzrisiko (in Diskussion) 4:100.000	ehemaliger TRK-Wert	Mögliche „Grenzwert“- Absenkung (TRK/risikobasierter Konzentrationswert)
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	Faktor
Arsen und seine Verbindungen	0,083	100	≈ 1205
Cadmium und seine Verbindungen	0,016	15	≈ 940
Cobalt und seine Verbindungen	0,050	100	2000

Schwermetallgehalte in der Luft

Gefahrstoff	Schwermetallgehalte im Feinstaub*	„Risikobasierte Konzentrationswerte“ 4:100.000	Faktor
	[µg/m ³]	[µg/m ³]	
Arsen	0,0028	0,080	≈ 30
Cadmium	0,0016	0,016	10
Nickel	0,0268		

* Jahresmittelwerte 2011, Wetzlar – Im Köhlersgarten, Hessen

Näherungsrechnung Mindestkonzentration Arsen

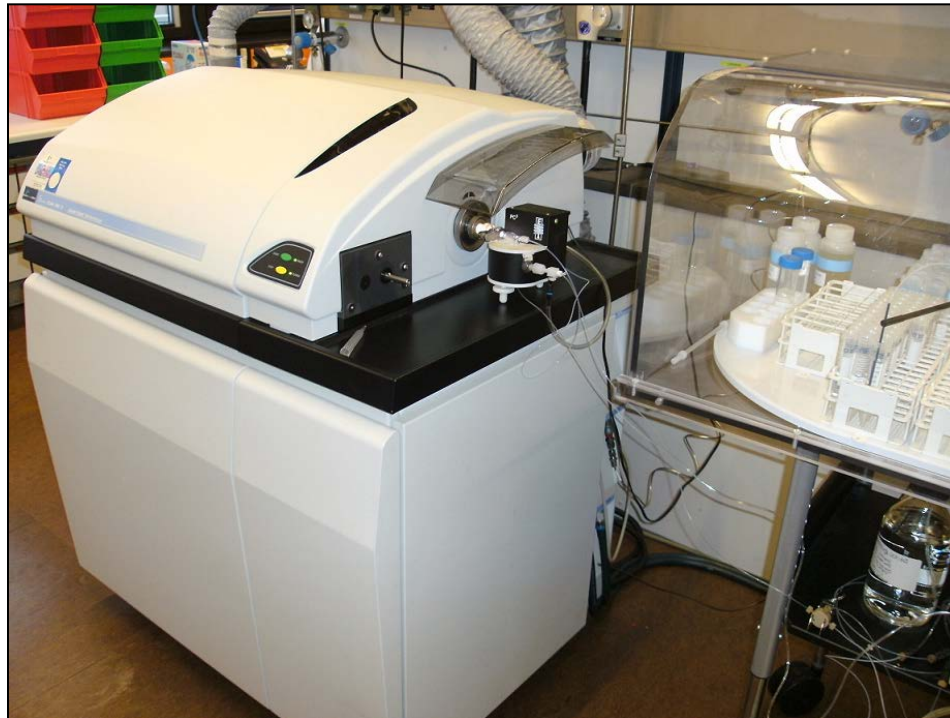
- Probeluftvolumen 3,5 l/min
- Probenahmedauer 2 h
- Aufschlussvolumen 20 ml
- Mindestverdünnung 5

$C_{min} [\mu\text{g/l}] = \frac{1/10 \text{ risikobasierter Wert } [\mu\text{g/m}^3] \times \text{Probeluftvolumen } [\text{m}^3]}{\text{Aufschlussvolumen } [\text{l}]} \div \text{Verdünnungsfaktor}$

$$C_{\text{Min(As)}} [\mu\text{g/L}] = \frac{0,0083 \mu\text{g/m}^3 \times 0,42 \text{m}^3}{0,020 \text{l}} \div 5 = 0,035 \mu\text{g/l}$$

Analysenverfahren der Metallanalytik

- Empfindlichstes Analysenverfahren: ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)



Bestimmungsgrenzen ICP-MS

Gefahrstoff	Näherungsrechnung Mindest- konzentration Verdünnungsfaktor 5	Bestimmungs- grenze ICP-MS Messlösung	Faktor
	[µg/l]	[µg/l]	
Arsen	0,035	6	≈ 175
Cadmium	0,0068	6	≈ 900
Cobalt	0,021	2	≈ 100

Verbesserung von Bestimmungsgrenzen

- Bestimmungsgrenzen des Analysengerätes (Blindwertstreuungen)
- Einsatz von Filtern mit niedrigen konstanten Metallkonzentrationen/Materialmassen (Membranfilter): Kostenfaktor
 - Bestimmung und Verwaltung chargenabhängiger Blindwerte/Blindwertstreuungen: Kosten-, Zeit-, Personalfaktoren
- Einsatz von hochreinen, metallarmen Säuren (Kostenfaktor)
- Einsatz der Reinraumtechnik (Kosten-, Zeitfaktor; Baumaßnahmen)

Verbesserung der Bestimmungsgrenzen durch Erhöhung der Probeluftvolumina?

- Erhöhung der Gesamtstaubmasse führt folgende Probleme mit sich:
 - Staubmasseverlust bei Transport und Handhabung
 - Löslichkeitsprobleme beim Aufschluss
 - nicht spektrale Störungen wegen unbekannter hoher Gesamtsalzkonzentrationen
 - Vermehrung von spektralen Interferenzen und Erzielung falsch positiver Ergebnisse

Ausblick

- Metallanalytik krebserzeugender Gefahrstoffe im Reinraum
- Hochauflösende Massenspektrometer
 - Verbesserung der Bestimmungsgrenzen
 - Einfachere Interferenzbeseitigung
- Verbesserung der Bestimmungsgrenzen um mehrere Größenordnungen mittels direkter Verdampfung der Staubpartikel
 - Feststoffanalytik mittels Laserablation gekoppelt mit einem simultan arbeitenden ICP-Spektrometer



IFA

Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Literatur

- <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>, abgerufen Januar 2010.
- Bekanntmachung 910 – Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (Bekanntmachung zu Gefahrstoffen), 2008.
- Occupational Health Hazard Risk Assessment Project for California: Identification of Chemicals of Concern, Possible Risk Assessment Methods, and Examples of Health Protective Occupational Air Concentrations, USA, 2007.
- Hoover S., Occupational Health Hazard Risk Assessment Project for California, Presentation at CAL/OSHA Public Advisory Meeting, 2008.
- DIN EN 482, Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe, Berlin, 2006.
- DIN EN 32645, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Berlin, 1994.
- DIN EN 13890, Arbeitsplatzatmosphäre – Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metalloiden in Schwebstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren, Berlin, 2000.
- BGI 505-0, Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, Köln, 2003.
- IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin, 2009.
- IFA-Handbuch – Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz, Sicherheitstechnisches Informations- und Arbeitsblatt 120120.
- Aktuelle Entwicklung der Analytik unter dem Gesichtspunkt zukünftiger risikobasierter Grenzwerte für krebserzeugende Metalle und ihrer Verbindungen, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, M. Jaschke, Nr. 10, 2009.
- Leistungsfähigkeit von Messverfahren zur Überprüfung der Einhaltung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen für krebserzeugende Arbeitsstoffe, dargestellt am Beispiel der Metalle, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, Dr. J.-U. Hahn et. al., Nr. 6, 2013.