

Analytische Methoden für chemische Stoffe

Ergebnisse des EU-Projektes „Analytical Methods for Chemical Agents“ zur Bewertung von Verfahren zur Messung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen

D. Breuer, M. Quintana, A. Howe, M. Demange, C. Lützenkirchen, S. Springer, B. Uribe, A. Ensminger, N. Haunso, H.-H. Fricke, B. Janis, G. Lidén, M. Naray, M. Wright

Zusammenfassung Die „Chemical agents directive“ der Europäischen Union fordert die Nennung geeigneter Messverfahren für Gefahrstoffe. Da eine derartige Liste bisher nicht zur Verfügung stand, wurde von der Europäischen Kommission ein Projekt initiiert, bei dem eine Expertengruppe eine Liste von Messverfahren für die wichtigsten Gefahrstoffe erstellte. Darüber hinaus wurde die für Messungen in Arbeitsbereichen grundlegende Norm DIN EN 482 überarbeitet und den seit 1994 geänderten Randbedingungen angepasst. Dieser Normentwurf wurde Anfang 2005 vom zuständigen Normungsgremium CEN TC 137 angenommen. Weiterhin wurden Methodenlisten für die 126 der wichtigsten Stoffe und Stoffgemische erstellt und diese Methoden auf Eignung bewertet. Aus diesen Listen wurden im Mittel je zwei besonders geeignete Verfahren für eine weitere Evaluierung ausgewählt. Insgesamt wurden für 123 Stoffe in 228 Methodenblättern die Kenndaten zusammengestellt und die Eignung der Methoden abschließend bewertet. Eine Veröffentlichung als Datenbank ist geplant.

Analytical methods for chemical agents – Results of an EU project to assess procedures for measuring hazardous substances in work areas

Abstract The „Chemical agents directive“ of the EC requires suitable measuring procedures to be named for hazardous substances. As a list such as this was not available to date, the European Commission initiated a project in which a group of experts was to draft a list of measuring procedures for the most important hazardous substances. The standard EN 482 for taking measurements in work areas was also revised and adapted to the framework conditions modified since 1994. This draft standard was adopted by the standard-setting committee CEN TC 137 at the beginning of 2005. Also, lists of methods for 126 of the most important substances and mixtures were drafted, and the listed methods were evaluated in terms of suitability. From these lists, on average two especially well-suited procedures were selected for further evaluation. In total, the key data was compiled for 123 substances in 228 method sheets, and the suitability of the methods was then evaluated. Planning is underway for the lists to be published as a database.

Dietmar Breuer, Carina Lützenkirchen,

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BGIA, Sankt Augustin.

Maria Quintana, Begoña Uribe,

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Baracaldo, Spanien.

Alan Howe, Mike Wright,

Health and Safety Laboratory (HSL), Buxton, Großbritannien.

Martine Demange, André Ensminger,

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Nancy, Frankreich.

Silvia Springer,

Allgemeine Unfallversicherungsanstalt (AUVA), Wien, Österreich.

Niels Haunso,

Eurofins Danmark A/S, Galten, Dänemark.

Hajo-Hennig Fricke,

Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum.

Bruno Janis,

ENI Corporate (DIHSE), Rom, Italien.

Göran Lidén,

Institute for Applied Environmental Research (ITM), Stockholm, Schweden.

Miklos Naray,

National Center for Public Health (NCPH), Budapest, Ungarn.

1 Einleitung

Für die europäische Normung im Bereich der Messung und Bewertung chemischer Stoffe in Arbeitsbereichen ist das Normungskomitee CEN TC 137 „Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents“ zuständig. Seit Beginn seiner Arbeiten war die Zielsetzung, in keinem Falle Messverfahren für Einzelstoffe zu normen, sondern vielmehr die Definition von grundlegenden Anforderungen für z. B. Messverfahren [1], Probenahmepumpen [2], Sorptionsröhrchen [5] oder Diffusionssammler [4] festzulegen. Hintergrund dieses Ansatzes war, dass es interessierten Messstellen und Laboratorien mit definierten Anforderungen möglich sein sollte, aus den zahlreichen bereits vorhandenen Publikationen eine geeignete Messmethode auszuwählen.

Im Gegensatz dazu fordert die „Chemical agents directive“ 98/24/EC [5] die Nennung geeigneter Messverfahren für Gefahrstoffe. Als Konsequenz wurde von der Europäischen Kommission ein Projekt initiiert mit der Zielsetzung, eine Liste geeigneter Messverfahren zusammenzustellen, die den Anforderungen der im CEN TC 137 erarbeiteten Normen und hier im Speziellen der DIN EN 482 genügen. Selbstverständlich sollte das Projekt unter der Federführung des Normungsgremiums durchgeführt werden. Mitte 2003 wurde eine Projektgruppe unter der Federführung des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz – BGIA und unter Beteiligung zahlreicher europäischer Arbeitsschutzlaboratorien gegründet. Das Projekt BC/CEN/ENTR/000/2002-16 (Analytical Methods for Chemical Agents) wurde im Juli 2005 abgeschlossen [6], im Folgenden werden die Resultate zusammenfassend vorgestellt.

2 Projektstruktur

Da die aktuelle Norm DIN EN 482 aus dem Jahr 1994 stammt und seitdem zahlreiche Folgenormen erstellt wurden bzw. Normungsgrundlagen sich in einigen Punkten geändert haben, war es zunächst notwendig, die EN 482 zu überarbeiten. Dies sollte dazu genutzt werden, eine Liste geeigneter Messverfahren zusammenzustellen. Die Zielsetzung des Projektes gliedert sich demnach in die zwei Teile Überarbeitung der EN 482 und Zusammenstellung einer Liste von Messverfahren und Auswahl der geeigneten Verfahren nach Maßgabe der aktuellen und der überarbeiteten EN 482.

Um dies zu erreichen, wurden zunächst fünf Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Zielsetzungen gebildet (siehe **Tabelle 1**), wobei sich herausstellte, dass für organische Stoffe eine Gruppe ausreicht: Die zunächst vorgesehenen Gruppen für gaschromatografische und flüssigchromatografische Methoden wurden daraufhin im Projektverlauf zusammengeführt.

Am Gesamtprojekt beteiligten sich zehn Arbeitsschutzlabo- ratorien aus ganz Europa mit insgesamt 14 Mitarbeitern.

3 Überarbeitung der EN 482

Die derzeit geltende DIN EN 482 ist bereits älter als zehn Jahre und bedarf in zahlreichen Punkten einer Aktualisierung. Alle beteiligten Institutionen waren sich jedoch einig, dass sich die Norm in der derzeitigen Form bewährt hatte und nur die notwendigen Anpassungen durchgeführt werden sollten, die Grundanforderungen sollten beibehalten werden. Seit ihrer Erstellung sind jedoch auch zahlreiche neue Normen entstanden, wobei insbesondere die Veröffentlichung des GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) [7] als europäische Vornorm eine Änderung der DIN EN 482 erforderlich macht.

Mit dieser Vorgabe wurden die Aktualisierungen in die DIN EN 482 eingeführt. Die überarbeitete Fassung wurde Anfang 2005 vom TC 137 akzeptiert und im April als Entwurf veröffentlicht; die deutsche Übersetzung folgte im Juni 2005 [8]. Die wichtigsten Änderungen gegenüber der alten Norm sind:

- Für einige Messungen, wie z. B. „Übersichtsmessungen über die zeitliche und/oder räumliche Konzentrationschwankung“ gibt es keine numerische Anforderung an die Messunsicherheit mehr. Hintergrund dieser Änderung ist, dass bei solchen Messungen häufig Messmethoden mit verminderter Selektivität eingesetzt werden, die für die Fragestellung völlig ausreichen. Wichtig ist dabei, dass Verteilungen im Raum oder zeitliche Veränderungen korrekt wiedergegeben werden.

lungen im Raum oder zeitliche Veränderungen korrekt wiedergegeben werden.

- Für Kurzzeitmessungen wurde die Anforderung für den Bereich vom halben bis zum zweifachen Kurzzeitwert auf 50 % Messunsicherheit festgelegt. In der „alten“ Norm wurde nur von Grenzwertvergleichsmessungen gesprochen und nicht zwischen Kurzzeit- und Langzeitmessungen unterschieden. Bei Kurzzeitwertmessungen ist jedoch ein Messbereich von einem Zehntel bis zum halben Grenzwert nicht von Interesse.

- Einige Anforderungen an Messverfahren wurden konkretisiert, so gibt es jetzt z. B. einen gesonderten Unterpunkt zu „Transport und Lagerung“. An der Grundanforderung hat sich nichts geändert, jedoch wurde die Wichtigkeit der einzelnen Anforderungen neu bewertet.

- Die Berechnungsformel für die Messunsicherheit wurde der Vorgehensweise des GUM angepasst: Nach dessen Vorgabe ist es erforderlich, alle möglichen Komponenten der Messunsicherheit zu erkennen und wenn möglich zu quantifizieren. Soweit möglich, soll dies auch bei Messverfahren für Gefahrstoffe erfolgen.

Die neuen Berechnungsformeln für die Messunsicherheit berücksichtigen die zufälligen und die systematischen Komponenten der Messunsicherheit:

1. Quantitative Bestimmung der zufälligen und systematischen Messunsicherheiten der Probenahme u_{sr} und u_{snr} sowie der Analyse u_{ar} und u_{anr}
2. Berechnung der kombinierten Standard-Messunsicherheit u_c aus den Komponenten der Messunsicherheit.

$$u_c = \sqrt{u_{sr}^2 + u_{snr}^2 + u_{ar}^2 + u_{anr}^2} \quad (1)$$

3. Berechnung der erweiterten Messunsicherheit U mit dem Erfassungsfaktor $k = 2$.

$$U = 2 \cdot u_c \quad (2)$$

Der Erfassungsfaktor von 2 wurde gewählt, um die zeitraubende und umständliche Berechnung des Faktors über die Methode der Freiheitsgrade zu vermeiden. Bei dieser Methode hat der Faktor einen Wert zwischen 2 und 3 und mit zunehmender Zahl voneinander unabhängiger Experimente nähert er sich dem hier gewählten Wert von 2. Nach Ansicht der Projektteilnehmer und des TC 137 sollten bei einer Methodendvalidierung gemäß den Vorgaben der jeweiligen Normen eine ausreichende Zahl unabhängiger Einzelwerte vorliegen, so dass der Faktor näherungsweise 2 beträgt und diese Vereinfachung somit zulässig ist.

Tabelle 1. Struktur und Aufgaben der Arbeitsgruppen.

Funktion	Aufgabe	Koordination
Projektleitung	Koordination der Projektarbeit	BGIA
Arbeitsgruppe 1 Anforderungen	Überarbeitung der EN 482 Grundanforderungen für die Methodensammlung	BGIA
Arbeitsgruppe 2 Metalle und Aerosole	Auswahl der Metalle und Aerosolfractionen Geeignete Messverfahren für Metalle und Aerosole	HSL
Arbeitsgruppe 3/4 Organische Stoffe	Stoffauswahl der organischen Stoffe Geeignete Messverfahren für organische Stoffe	INSHT
Arbeitsgruppe 5 Sonstige Stoffe	Stoffauswahl der sonstigen Stoffe Geeignete Messverfahren für sonstige Stoffe	BGIA

Neben diesen Änderungen im normativen Text gibt es zwei neue informative Anhänge zur Norm.

● Im Anhang B werden zunächst nochmals die wichtigsten Inhalte einer Methode für die Messung von Gefahrstoffen in Arbeitsbereichen zusammengestellt. Erfahrungen hatten gezeigt, dass nicht alle Publikationen zu Messverfahren die bereits in der „alten“ EN 482 genannten Anforderungen nach ISO 78/2 [9] erfüllen. Mit diesem Anhang sollen die notwendigen Inhalte nochmals verdeutlicht werden.

● Im Anhang C werden die sehr allgemeinen Formeln aus dem normativen Text erläutert. Anhand von Beispielen wird gezeigt, welche Komponenten der Messunsicherheit zu berücksichtigen sind. Exemplarisch wird die Messunsicherheit für das Probeluftvolumen abgeschätzt.

Das neue Verfahren zur Berechnung der Messunsicherheit erscheint auf den ersten Blick recht kompliziert und unübersichtlich, doch sollte bedacht werden, dass es Komponenten gibt, die auch bei verschiedenen Messmethoden gleich bleiben. In Abschnitt 4.3.2 wird auf diese Problematik eingegangen.

4 Zusammenstellung der Methoden

Parallel zur Überarbeitung der EN 482 wurden die Anforderungen und Grundlagen für die Methodenlisten und -auswahl erstellt. Prinzipiell gliederte sich die Vorgehensweise in drei Schritte:

1. Auswahl der Substanzen,
2. Zusammenstellung der Methodenlisten und
3. Auswahl der geeigneten Methoden.

4.1 Auswahl der Substanzen

Die Europäische Union hatte im Jahr 2000 für eine erste Liste von 63 Substanzen Luftgrenzwerte aufgestellt [10] und im Jahr 2002 eine weitere Vorschlagsliste mit 48 Substanzen veröffentlicht [11], letztere wurde aber bisher noch nicht rechtskräftig publiziert. Insgesamt gibt es in den verschiedenen europäischen Staaten Luftgrenzwerte für mehr als 1 000 Stoffe, Stoffgemische oder Zubereitungen. Für alle diese Stoffe Messverfahren auszuwählen, wäre weit über die Zielsetzung des Projektes hinausgegangen. Der wichtige erste Schritt der Projektgruppen war es daher, Kriterien für die Stoffauswahl festzulegen und die infrage kommenden Stoffe auszuwählen. Zu diesem Zweck wurde eine Tabelle mit Luftgrenzwerten aus Großbritannien, Schweden, Deutschland, Österreich, Spanien, Frankreich, Italien, Dänemark und den EU-Luftgrenzwerten einschließlich der vorgeschlagenen Grenzwerte der Jahre 2003 und 2004 zusammengestellt. Zusätzlich wurden in dieser Tabelle als Referenzkriterium Zahlen über die Anzahl der durchgeführten Messungen in Frankreich und Deutschland aus den Datenbanken COLCHIC des Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) und des BGIA (MEGA) aufgenommen [12; 13]. In beiden Ländern wurden in den 1990er Jahren zahlreiche Stoffe gemessen (COLCHIC: 595 Stoffe mit

Tabelle 2. Rangfolge der 20 meist untersuchten Stoffe aus den Datenbanken COLCHIC und MEGA.

Rang	COLCHIC	MEGA
1	einatembarer Staub	lungengängiger Staub
2	Toluol	Quarz
3	Aceton	einatembarer Staub
4	lungengängiger Staub	Toluol
5	Blei	Kohlenwasserstoffgemische
6	Xylol	Xylol
7	2-Butanon*	Formaldehyd
8	Eisen*	Ethylacetat
9	Ethylacetat	Ethylbenzol
10	Styrol	n-Butylacetat
11	Cristobalit	Aceton
12	Chrom	Blei
13	Fasern*	Nickel
14	Kohlenwasserstoffgemische	Kühlschmierstoffe*
15	Nickel	Styrol
16	n-Butylacetat	Ethanol
17	Ethylbenzol	2-Propanol*
18	Formaldehyd	Chrom(VI)
19	Mangan*	Trimethylbenzol*
20	Ethanol	Dieselmotoremissionen*

* Stoffe, die nicht in beiden Rangfolgen unter den ersten 20 auftreten

mehr als 500 000 Analysen zwischen 1987 und 2003; MEGA: 916 Stoffe mit mehr als 800 000 Analysen in den Jahren von 1995 bis 2003), wobei die Gesamtzahl der Analysen von einer relativ kleinen Zahl von Stoffen dominiert wurde. Interessant sind diese Statistiken insbesondere, wenn man die am häufigsten untersuchten Stoffe vergleicht: Sie sind in beiden Datenbanken in vielen Fällen übereinstimmend, wie **Tabelle 2** zeigt.

Zur Auswahl der Stoffe wurden die in **Tabelle 3** aufgeführten Kriterien festgelegt und die in **Tabelle 4** aufgeführten Stoffe bzw. Stoffgruppen ausgewählt, anschließend wurden für 126 Stoffe Methodenlisten erstellt.

4.2 Zusammenstellung der Methodenlisten

Nach der Auswahl der Stoffe bzw. Stoffgruppen wurden die Einzelsubstanzen festgelegt, für die Methodenlisten zu erstellen waren. Traten in einer Stoffgruppe eine oder mehrere

Tabelle 3. Kriterien für die Stoffauswahl.

Priorität	Kriterium
Hoch	Die Anzahl der Analysen für einen Stoff ist hoch (> 1 000 Messungen in zehn Jahren). Der Stoff ist von besonderem Interesse (z. B. Dieselmotoremissionen). Für den Stoff existiert ein EU-Grenzwert und Messungen erfolgten in signifikanter Anzahl (> 100 Messungen in zehn Jahren). Für den Stoff existiert ein Luftgrenzwert in den meisten EU-Ländern und Messungen erfolgten in signifikanter Anzahl.
Mittel	Für den Stoff existiert ein EU-Grenzwert und nur wenige bzw. gar keine Messungen sind erfolgt. Für den Stoff existiert ein Luftgrenzwert in den meisten EU-Ländern und nur wenige bzw. gar keine Messungen sind erfolgt. Für den Stoff existiert nur in wenigen Ländern ein Luftgrenzwert und die Anzahl der Messungen ist nicht sehr hoch (N << 1 000).
Niedrig	Für den Stoff existiert nur in wenigen Ländern ein Luftgrenzwert und nur wenige bzw. gar keine Messungen sind erfolgt.

Tabelle 4. Für die Methodenliste ausgewählte Stoffe und Stoffgruppen.

Metalle und Aerosole	Organische Stoffe	Sonstige Stoffe
SiO ₂	Aromatische Kohlenwasserstoffe	Ammoniak
einatembare Aerosole	Acetonitril	Dieselmotoremissionen
lungengängige Aerosole	Acrylate	Halogene
Ag	Alkohole	Cyanwasserstoff und Cyanide
As	Aldehyde	Fluorwasserstoff und Fluoride
Barium, löslich	Aliphatische Amine und Alkanolamine	Hydroxide
Be	Aliphatische Ether	Kühlschmierstoffe
Cd	Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Organische Säuren
Co	Amide	Partikuläre anorganische Säuren
Cr	Chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe	Flüchtige anorganische Säuren
Cu	Cyclische Ether	CO
Hg	Cyclische Kohlenwasserstoffe	CO ₂
Mn	Ester	N ₂ O
Ni	Glykolether	NO
Nickel, löslich	Glykolester	NO ₂
Pb	Halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe	PH ₃
Sb	Isocyanate	SO ₂
Sn	Ketone	
Chrom(VI)	Oxirane	
	Phenol	
	Kresol	

re Substanzen hoher Priorität auf, wurden auch Methodenlisten für Homologe aufgestellt, wenn diese sich mit den gleichen Messverfahren erfassen lassen. Dies traf beispielsweise auf Bromwasserstoff zu: Chlorwasserstoff und Salpetersäure erfüllen die Kriterien für Stoffe mit hoher Priorität und Bromwasserstoff lässt sich in der Regel mit den gleichen Messverfahren untersuchen.

4.2.1 Auswahl der Methoden

In den Methodenlisten erscheinen nur Methoden, die für die personengetragene Probenahme an Arbeitsplätzen entwickelt wurden. Nicht aufgenommen wurden solche, die ausschließlich

- für eine stationäre Probenahme entwickelt wurden,
- für Messungen in der Außenluft entwickelt wurden oder
- von Firmen und nicht von unabhängigen Institutionen publiziert wurden.

Folgende Quellen wurden als geeignet akzeptiert:

- ISO-, EN- bzw. DIN-Normen,

- Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) [14],
- Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen [15],
- Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen [16],
- BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen [17],
- MétroPol – Métrologie des polluants [18],
- Métodos de Toma de muestra y Análisis (MTA) [19],
- NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) [20],
- OSHA Sampling and Analytical Methods [21].

4.2.2 Inhalte der Methodenlisten

Die Methodenlisten geben einen Überblick zu den für einen Gefahrstoff verfügbaren Messmethoden. Am Beispiel der Liste für Natriumhydroxid (Bild 1) ist der Aufbau der Listen leicht nachzuvollziehen.

• Im Tabellenkopf und in den ersten vier Spalten sind die grundlegenden Informationen wie CAS-Nummer, EINECS-Nummer, die Quelle der Methode und die Veröffentlichungssprache zusammengestellt, weiterhin ist die systematische Nummer der Methode aufgeführt.

• In der vierten und fünften Spalte sind das Prinzip der Methode und empfohlene Probenahmebedingungen aufgeführt.

• Die sechste Spalte enthält den Arbeitsbereich bzw. bei Methoden für Metalle deren Bestimmungsgrenze.

• Die siebte Spalte enthält eine vorläufige Bewertung der Methoden.

• In der letzten Spalte „Bemerkungen“ werden z. B. Hinweise gegeben, wie Methoden eingestuft wurden oder ob es vergleichbare Methoden in anderen Methodensammlungen gibt.

Die hinterlegten Methoden wurden als geeignet ausgewählt und bei der Erstellung der Methodenblätter detailliert beurteilt.

4.2.3 Vorläufige Bewertung der Methoden

Die vorläufigen Bewertungen wurden von den Experten in den Arbeitsgruppen (Tabelle 1) vorgenommen und dienten im Wesentlichen dazu, für die weitere Bearbeitung die besonders geeigneten Methoden auszuwählen. Grundsätzlich wurden die Methoden in drei Kategorien eingeteilt:

Kategorie A: Die Methode erfüllt alle bzw. die meisten und wichtigen Kriterien der DIN EN 482.

Kategorie B: Die Methode erfüllt nicht alle Kriterien der DIN EN 482, hat aber das Potenzial, die Anforderungen zu erfüllen.

Kategorie C: Die Methode erfüllt die Anforderungen der DIN EN 482 nicht und besitzt nicht das Potenzial, die Anforderungen zu erfüllen.

Zur weiteren Evaluierung sollten nur Methoden der Kategorien A und B ausgewählt werden. Stand für einen Stoff keine Methode dieser beiden Kategorien zur Verfügung, wurde keine Methode empfohlen.

Die zur Bewertung genutzten Verfahrensmerkmale und Anforderungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Weiterhin wurden einige Kriterien festgelegt, die zwingend zu einer niedrigeren Bewertung führten. Beispiele hierfür sind die BGIA-Arbeitsmappe, deren Methoden meist nur in Kategorie B eingestuft werden konnten, weil die in Kurzform gehaltenen Methodenbeschreibungen nicht die Anforderun-

List No.	Substance	CAS-No.	EINECS-No.
45	Sodium hydroxide	1310-73-2	215-185-5

No.	Source and method name	Language	Year of publication	Principle of the method	Flow rate/ Recommended air volume	LOQ/ Validated working range	Indicative rating	Remarks
1	ISO 15202 Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductive coupled plasma emission spectrometry	English	Part 1:2000 Part 2:2001 Part 3:2004	Filter (e.g. MCE or QF) to collect the aerosol. Dissolution with deionised water. Analysis by ICP-AES.	2 l/min 30-960 l	No LOQ data	B	No performance data published in the method
2	DFG (E) DFG (D) Alkali metal hydroxides and alkali earth hydroxides	English German	2001 1998	QF filter to collect the aerosol. Dissolution with 10 ml eluent (H ₂ SO ₄ 0,005 M). IC analysis with conductivity detection.	3,5 l/min 420 l	LOQ: 0,041 mg/m ³ 420 l WR: 0,08-3,69 mg/m ³	A	Similar method described in BGIA 8090
3	BIA 8090 Natriumhydroxid	German	1998	QF filter to collect the aerosol. Dissolution with 10 ml eluent (H ₂ SO ₄ 0,005 M). IC analysis with conductivity detection.	3,5 l/min 420 l	LOQ: 0,044 mg/m ³ 420 l WR: 0,2-4 mg/m ³	B	Brief method description Similar method described in DFG method
4	Metropol fiche 028 Aérosols basiques	French	2002	PTFE filter to collect the aerosol. Dissolution with 50 ml aqueous IPA (15 %) solution and 2 ml saturated KCl. Potentiometric titration.	1-2 l/min 120 l	WR: 0,2-4 mg/m ³	B	No performance data published in the method Interferences by all acid and alkaline substances
5	OSHA ID-121 Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres	English	2002	PVC membrane filter to collect the aerosol. Dissolution with deionised water. Analysis by FAAS.	2 l/min 480 l	LOQ 0,0002 mg/m ³ 480 l	A	
6	NIOSH 7401 Alkaline dusts	English	1994	PTFE filter to collect the aerosols. Dissolution with 5 ml HCl (0,01 M). Acid base titration.	360 l	WR: 0,76-3,9 mg/m ³	B	Interferences by all acid and alkaline substances

Bild 1. Methodenliste für Natriumhydroxid.

Verfahrensmerkmal	Anforderung	Umsetzung
Quelle der Methode	Veröffentlicht in einer anerkannten Quelle	erforderlich
Aufbau der Methodenbeschreibung	ISO 78-2, prEN 482 Anhang B	die wichtigsten Teile müssen enthalten sein
Probenahmebedingungen	Angabe der Probenahmebedingungen	erforderlich Bei Aerosolen sind die Anforderungen an Aerosolprobenahmesystem für die einatembare und die lungengängige Fraktion zu beachten.
Transport und Lagerung	Beschreibung	erforderlich insbesondere bei kritischen Substanzen
Probenaufarbeitung	Beschreibung	erforderlich
Analysentechnik	Beschreibung	erforderlich
Arbeitsbereich der Methode	Anforderung der EN 482: 0,1- bis 2-facher LGW	erforderlich
Messunsicherheit	Anforderung der EN 482: 0,1- bis 0,5-facher LGW: ≤ 50 % 0,5- bis 2-facher LGW: ≤ 30 %	erforderlich häufig ist die Messunsicherheit nur für die analytischen Schritte der Methode angegeben
Systematische Abweichung	Informationen notwendig	erforderlich häufig ist die systematische nur für die analytischen Schritte der Methode angegeben
Wiederholbarkeit	Mindestens sechs unabhängige Wiederholungen bei drei verschiedenen Konzentrationen	erforderlich
Selektivität	Informationen notwendig	erforderlich
Umgebungsbedingungen	Informationen zu Einflüssen von Feuchtigkeit, Temperatur oder Druck sollten vorliegen, soweit sie relevant sind.	erforderlich
Eindeutigkeit	Informationen notwendig	bei Bedarf zu berücksichtigen

Tabelle 5. Kriterien für die vorläufige Bewertung der Analysenverfahren; LGW = Luftgrenzwert.

45-2 (2004)	Sodium hydroxide
CAS N°: 1310-73-2	EINECS N°: 215-185-5
EC-LV (8 h): - Lowest European LV (8h): 2 mg/m ³ Highest European LV (8h): 2 mg/m ³	EC-STLV: - Lowest European STLV: 2 mg/m ³ Highest European STLV: 4 mg/m ³

SUMMARY OF THE METHOD	
Language: English, German	Reference: Alkali metal hydroxides and alkali earth hydroxides: DFG, Analyses of Hazardous Substances in Air, Wiley-VCH, Volume 8 (2003). Alkali- und Erdalkalhydroxide: DFG, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen, Wiley VCH, 13. Lieferung (2003).
Summary: Air containing NaOH is drawn through a quartz fibre filter to collect the hydroxide. Desorption is carried out with diluted H ₂ SO ₄ . Quantitative determination is carried out by ion chromatography with chemical suppression.	
SAMPLING	
Sampler type	GSP sampler
Sampling substrate	QF-filter
Recommended flow rate	3,5 l/min
Recommended sampling time	2 h
Recommended volume	420 l
TRANSPORT AND STORAGE	
Description/conditions of transport and storage incl. specific issues	After sampling the filter cassette is closed with plastic caps provided. The samples can be stored in a refrigerator for at least four weeks.
ANALYSIS	
Sample preparation	For analysis the filter is placed in a screw cap vessel and covered with 10 ml of desorption solution (5 mM H ₂ SO ₄). The vessels are closed, sonicated for 15 minutes and left to cool for about 30 minutes. The sample solution is then filtered through a disposable filter and injected into the ion chromatograph.
Analytical technique	Analysis by chemically-suppressed IC and conductivity detection.
METHOD EVALUATION DATA	
Range studied	0,041 - 4,0 mg/m ³
Sampling bias	Overall uncertainty: < 5 % (according to EN 13890) Expanded uncertainty: included in sampling precision
Analytical bias	+ 2 %
Method bias	-
Sampling precision	Overall uncertainty: < 5,3 % (according to EN 13890) Expanded uncertainty: 9,2% (incorporates bias uncertainty)
Analytical precision	0,9 - 3,0 %
Method precision	-
Limit of quantification	0,041 mg/m ³ (0,02 mg per sample)
Overall uncertainty (EN 482)	15,7 - 17,1 %
Expanded uncertainty (prEN 482)	20,2 - 20,4 %
INFORMATION IN RELATION TO THE VALIDATION	
Is the sample dissolution procedure described widely applicable?	yes
Does the sample dissolution method include wall deposits, where applicable?	yes
Was a test gas atmosphere used, where applicable?	not applicable
How was the recovery determined?	From spiked filter samples an analytical recovery of 102 % was found.
Was the sampler capacity or breakthrough volume determined?	not applicable
Was temperature and RH considered, where appropriate?	Yes, up to 70 % humidity was not found to influence the results.
EVALUATION	
Rating category	A 1 (but the method does not discriminate between NaOH and particulate sodium salts).
Rationale for rating	Up to date methodology, detailed method description, overall uncertainty and expanded uncertainty requirements are met. The overall uncertainty data above have been calculated from the analytical bias and precision data given in the method, using the calculation method and sampling bias and precision estimates given in EN 13890. The expanded uncertainty data are calculated using the method described in the EU mandate report <i>Analytical methods for chemical agents</i> .
Observations	Blank values for sodium of all new batches of quartz fibre filters, all chemicals and equipment must be checked carefully.
Similar methods	BGIA 8090

Bild 2. Methodenblatt für Natriumhydroxid.

gen der DIN EN 482 erfüllen, oder die Métropol-Methoden des INRS, die in der Regel abgewertet werden mussten, weil in den Methodenbeschreibungen keine Kenndaten wie Präzision etc. genannt werden. Ein weiteres Beispiel ist bei Verfahren zur Bestimmung von Stäuben oder Staubinhaltsstoffen die Angabe eines für die geforderte Aerosolfraktion nicht geeigneten Probenahmesystems.

Sowohl INRS als auch BGIA haben auf diese nicht optimale Erfüllung der Normanforderung reagiert: In den überarbeiteten Métropol-Methoden werden nun auch Kenndaten aufgeführt und seit der 32. Lieferung der BGIA-Arbeitsmappe im Frühjahr 2005 werden Methodenbeschreibungen veröffentlicht, die den Anforderungen der DIN EN 482 entsprechen.

4.3 Methodenblätter

Die in den Methodenlisten farblich gekennzeichneten Methoden wurden weitergehend bewertet. Je Stoff wurden im Mittel zwei geeignete Methoden ausgewählt, insgesamt wurden 228 Methodenblätter für 123 Stoffe erstellt. Für Silber, Fluor und Propionsäure wurden keine Methodenblätter erstellt, weil keine geeigneten Methoden ausgewählt werden konnten.

Ein Methodenblatt sollte soviel Information wie möglich auf zwei Seiten zusammenfassen, wobei insbesondere die Erfüllung der Anforderungen nach der alten und neuen EN 482 bei der Bewertung im Vordergrund standen.

4.3.1 Inhalte der Methodenblätter

Die Angaben in der Kopfzeile der Methodenblätter ergeben sich aus den systematischen Nummern der Methoden in den Methodenlisten und der Grenzwertliste. Im Beispiel in Bild 2 sind die Luftgrenzwerte für Natriumhydroxid europaweit einheitlich, doch gibt es zahlreiche Stoffe, deren Luftgrenzwerte sich zum Teil deutlich unterscheiden.

Im ersten Teil der Methodenblätter werden die grundlegenden Daten, wie Ursprung der Methode, Probenahme, Transport oder Analyse, in Kurzform zusammengestellt. Im Rahmen der Bewertung ist jedoch der zweite Teil mit den Evaluierungsdaten der Methode wesentlich wichtiger. Im Teil „Method evaluation data“ werden die in den Methoden vorliegenden Daten angegeben und die „Overall uncertainty“ nach der geltenden EN 482 sowie die „Expanded uncertainty“ nach dem vorliegenden Normentwurf berechnet. Im Teil „Information in relation to the validation“ werden Randbedingungen der Validierung, wie z. B. die Probenträgerkapazität oder der Feuchteinfluss, genannt und im letzten Teil „Evaluation“ wird die endgültige Bewertung der Methode aufgeführt und kurz begründet.

4.3.2 Berechnung der Messunsicherheit

Zur Berechnung der Messunsicherheit (overall uncertainty) wurden die bekannten Gln. (3) der DIN EN 482 und für einatembare (4) und lungengängige (5) Aerosole gemäß DIN EN 13890 [22] verwendet.

$$OU = \frac{|\bar{x} - x_{ref}| + 2s}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$OU = \left(\left(|0,95 \cdot \text{bias}_{\text{analytical}}| + 0,05 \right) + 2 \cdot \sqrt{0,00278 + RSD_{\text{analytical}}^2} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

$$OU = \left(\left(|0,9 \cdot \text{bias}_{\text{analytical}}| + 0,1 \right) + 2 \cdot \sqrt{0,00518 + RSD_{\text{analytical}}^2} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Für die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit (expanded uncertainty) nach dem Normentwurf [7] wurden die in Abschnitt 3 aufgeführten Gleichungen, soweit wie möglich auf der Grundlage experimenteller Daten verwendet. Bei einigen Teilbeiträgen zur Messunsicherheit war es wenig sinnvoll, experimentelle Daten zu verwenden; dort wurden vorher vereinbarte Beträge eingesetzt.

Beispiele für experimentell ermittelte Teil-Messunsicherheiten sind:

- Reproduzierbarkeit der Analyse (Analytical precision),
- systematische Abweichung vom Sollwert (Wiederfindung, Bias). Dieser Betrag ist nur dann zu berücksichtigen, wenn die Methode keine Korrektur der systematischen Abweichung vorschreibt.

- Messunsicherheit der Volumeneinstellung (vgl. Annex C [7]).

Beispiele für vereinbarte Teilbeiträge zur Messunsicherheit sind:

- Stabilität des eingestellten Volumenstromes bei Probenahmpumpen ($u_{\text{pump-flow}} = 5\%$).
- Messunsicherheit durch das Probenahmesystem bei einatembaren Aerosolen ($u_{\text{samplere}} = \pm 8,1\%$), wobei sich dieser Gesamtbetrag aus drei Einzelbeiträgen zusammensetzt.
- Diverse Beträge der Messunsicherheit für die Volumensmessung, Reinheit von Chemikalien usw.

Je nach Typ der Validierung wurden weitere Messunsicherheitskomponenten eingeführt: So wurde z. B. bei Verfahren für Gase und Dämpfe, die nicht durch Versuche an einer Prüfgasstrecke evaluiert wurden oder die nicht bei verschiedenen Luftfeuchten geprüft wurden, je nach Vorgehensweise ein bestimmter zusätzlicher Anteil der Messunsicherheit mit eingerechnet.

Teilbeiträge für bestimmte Messunsicherheitskomponenten, die sich aus angenommenen mittleren Abweichungen ergeben, wurden als Rechteckverteilung berücksichtigt. Bei dieser Verteilung wird die angenommene zulässige Abweichung durch 3 dividiert. Beispiele hierfür sind die Anforderungen an die Regelung eines Volumenstromes bei Probenahmpumpen, die gemäß Anforderung der EN 1232 [2] einen gleichmäßigen Fluss von 5 % ($u = 5/\sqrt{3}\%$) erfüllen müssen, oder die Gleichmäßigkeit des Prüfgesetzes bei Einsatz einer dynamischen Prüfgasstrecke ($u = 3/\sqrt{3}\%$). Alle Einzelbeiträge sind im Abschlussbericht des Projektes aufgeführt.

Diese Vorgehensweise über Einzelkomponenten erscheint zunächst recht kompliziert, doch ist die Messunsicherheit z. B. mit einem Tabellenkalkulationsprogramm relativ einfach zu ermitteln. Einige Messunsicherheitskomponenten, wie z. B. der Messfehler beim gesammelten Luftvolumen oder der Messfehler durch ein verwendetes Probenahmesystem, sind bei unterschiedlichen Methoden gleich. Nach Festlegung der grundlegenden Messunsicherheitskomponenten verbleiben in der Regel nur die analysenspezifischen Komponenten der Messunsicherheit als Variable und somit ist die erweiterte Messunsicherheit leicht und rasch zu berechnen.

Beim Vergleich zwischen „Overall uncertainty“ und „erweiterter Messunsicherheit“ fällt auf, dass die Werte in der Regel sehr gut übereinstimmen, die der erweiterten Messunsicherheit sind jedoch stets etwas größer. Die Unterschiede sind allerdings nicht so gravierend, dass Methoden dadurch als ungeeignet eingestuft werden mussten.

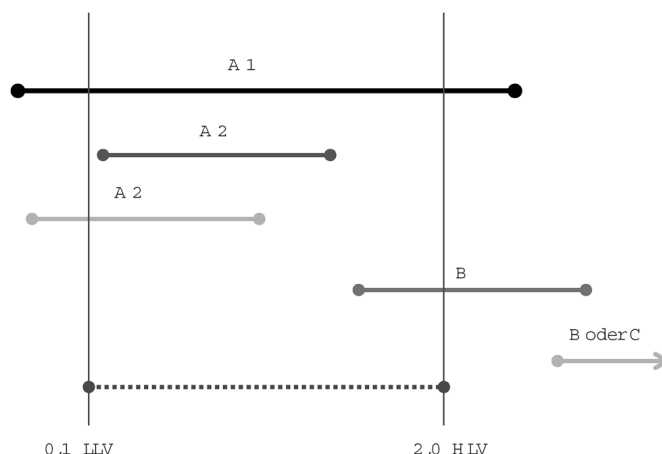


Bild 3. Beurteilungskategorien für die Eignung einer Methode nach ihrem Arbeitsbereich.

LLV: Niedrigster Luftgrenzwert; HLV: Höchster Luftgrenzwert

4.3.3 Abschließende Bewertung der Methoden

Für die abschließende Bewertung der Methoden wurden die meisten Kriterien aus der vorläufigen Bewertung übernommen, für die Kategorie A mussten sie jedoch genauer definiert werden, während die Definitionen für die Gruppe B und C weitgehend unverändert blieben. Die Kategorie A wurde in zwei Gruppen geteilt:

Kategorie A 1: Die Methode erfüllt alle Kriterien der EN 482, der Arbeitsbereich deckt den vollständigen Bereich von einem Zehntel des kleinsten europäischen Luftgrenzwertes bis zum Doppelten des höchsten europäischen Luftgrenzwertes ab.

Kategorie A 2: Die Methode erfüllt die meisten und wichtigsten Kriterien der EN 482, der Arbeitsbereich deckt den vollständigen Bereich von einem Zehntel des kleinsten europäischen Luftgrenzwertes bis zum Doppelten des höchsten europäischen Luftgrenzwertes nicht ab.

Bei der Einstufung in die Kategorie musste der Messbereich genau betrachtet werden – Methoden, deren Arbeitsbereich bei Konzentrationen deutlich oberhalb des kleinsten Luftgrenzwertes beginnt, mussten in Kategorie B eingestuft werden. In Bild 3 sind die Kriterien zur Einstufung der Methoden nochmals dargestellt.

Die überwiegende Zahl der ausgewählten Methoden erfüllen die Kriterien nach Kategorie A 2 (116), es gibt jedoch auch eine Reihe von Methoden, die das Kategorie-A-1-Kriterium (62) erfüllen bzw. in Kategorie B (50) eingestuft wurden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des EU-Projektes „Analytical Methods for Chemical Agents“ wurde eine umfangreiche Zusammenfassung von geeigneten Messmethoden für Gefahrstoffe in Arbeitsbereichen erstellt. Die Erfahrungen des Projektes haben gezeigt, dass die in DIN EN 482 genannten Anforderungen an Messverfahren sehr praxisgerecht sind und für die meisten Stoffe Messmethoden zur Verfügung stehen, die diese Anforderungen erfüllen.

Die Arbeit des Projektes soll weitergeführt werden, um sicherzustellen, dass die Methodenlisten und -blätter auf aktuellem Stand bleiben, und um darüber hinaus weitere

Methodenlisten zu erstellen und geeignete Methoden auszuwählen. Nach übereinstimmender Meinung der Experten sollten Methodenlisten und -blätter für ca. 200 Stoffe ausreichen, um für mehr als 95 % der anstehenden Messungen geeignete Methoden zu empfehlen.

Die Übersicht zu den Luftgrenzwerten in Europa soll ebenfalls laufend aktualisiert und ergänzt werden. Zunächst ist vorgesehen, die amerikanische ACGIH-Liste und einige weitere europäische Listen einzuarbeiten. Die Aktualisierung soll zum Jahresende 2005 erfolgen, so dass Anfang 2006 eine erweiterte Liste zur Verfügung steht.

Um die Methodenlisten, Methodenblätter und die Grenzwertliste der Öffentlichkeit zugänglich zu machen, wird derzeit eine Datenbank auf den englischsprachigen Internetseiten des BGIA vorbereitet. Somit haben interessierte Laboratorien die Möglichkeit, sich rasch und kompetent über Messmethoden für Gefahrstoffe zu informieren.

Danksagung

Der Europäischen Kommission sowie der EFTA wird für die Initiierung und großzügige Förderung des Projektes gedankt. Weiterhin danken wir dem Deutschen Institut für Normung DIN für die Unterstützung bei der Durchführung des Projektes.

Literatur

- [1] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Berlin: Beuth 1994.
- [2] DIN EN 1232: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen. Berlin: Beuth 1997.
- [3] DIN EN 1076: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpenbetriebene Sammelröhrchen zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen. Berlin: Beuth 1997.
- [4] DIN EN 838: Diffusionssammler für Gase und Dämpfe – Anforderungen und Prüfung. Berlin: Beuth 1995.
- [5] Richtlinie 98/24/EG des Rates vom 7. April 1998 zum Schutz von Gesundheit und Sicherheit der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische Arbeitsstoffe bei der Arbeit (vierzehnte Einzelrichtlinie im Sinne des Artikels 16 Absatz 1 der Richtlinie 89/391/EWG. ABl. EG (1998) Nr. L 131, S. 1-23.
- [6] Projekt BC/CEN/EN/TR/000/2002-16 – Analytical Methods for Chemical Agents – Final Report, Sankt Augustin, 27. Juni 2005.
- [7] DIN V ENV 13005: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen. Berlin: Beuth 1999.
- [8] E DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen. Berlin: Beuth 2005.
- [9] ISO 78-2: Chemistry – Layouts for standards – Part 2: Methods of chemical analysis. Ausg.: 2003.
- [10] Richtlinie 2000/39/EG der Kommission vom 8. Juni 2000 zur Festlegung einer ersten Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten in Durchführung der Richtlinie 98/24/EG des Rates zum Schutz von Gesundheit und Sicherheit der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische Arbeitsstoffe bei der Arbeit. ABl. EG (2000) Nr. L 142, S. 47-50.
- [11] Advisory committee on safety, Hygiene and health protection at work, opinion on proposal 11280/3/02 establishing a 2nd list of IOELVs under directive 98/24/EC, Brussels (2002).
- [12] Vincent, R.; Jeandel, B.: COLCHIC – Occupational exposure to chemical agents database: current contents and development perspectives. Appl. Occup. Environm. Hyg. 16 (2001) Nr. 2, S. 115-121.
- [13] Stamm, R.: MEGA-Database: One million data since 1972. Appl. Occup. Environm. Hyg. 16 (2000) Nr. 2, S. 159-163.
- [14] Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS). Hrsg.: Health and Safety Laboratory (HSL), Harpur Hill, Buxton. www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/
- [15] Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen. Hrsg.: Greim, H. Weinheim: Wiley-VCH 1976 – Losebl.-Ausg.
- [16] Berufsgenossenschaftliche Informationen: Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (BGI 505). Köln: Carl Heymanns 1983 bis 2001. www.hvbg.de/d/pages/praev/vorschr/bgvr/bgvr1.html
- [17] BGIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BGIA, Sankt Augustin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.bgia-arbeitsmappdigital.de
- [18] MétroPol – Métrologie des polluants (Recueil des méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques). Hrsg.: Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Paris. www.inrs.fr/metropol
- [19] Métodos de Toma de muestra y Análisis (MTA). Hrsg.: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). www.mtas.es/insht/en/information/mtm_en.htm
- [20] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), DHHS (NIOSH) Publication 94-113 (August, 1994), 1st Supplement Publication 96135, 2nd Supplement Publication 98119, 3rd Supplement 2003154. www.cdc.gov/niosh/nmam/
- [21] Sampling and Analytical Methods. Hrsg.: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Salt Lake City. www.osha.gov/dts/sltc/methods
- [22] DIN EN 13890: Arbeitsplatzatmosphäre – Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2003.