

Leistungsfähigkeit von Messverfahren zur Überprüfung der Einhaltung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen für krebserzeugende Arbeitsstoffe, dargestellt am Beispiel der Metalle

J.-U. Hahn, C. Schon, R. Hebisch, A. Csomor, H. Bender, N. Lichtenstein

Zusammenfassung Für krebserzeugende Arbeitsstoffe wurden die Technischen Richtkonzentrationen (TRK) außer Kraft gesetzt und das Konzept der Exposition-Risiko-Beziehungen (ERB) eingeführt. Zur Beurteilung der Belastung von Beschäftigten stellt sich die Frage, ob die seinerzeit unter Berücksichtigung der Höhe der TRK entwickelten Messverfahren auch heute für die Überprüfung der Einhaltung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen geeignet sind. Insbesondere für die krebserzeugenden Metalle liegen diese Risikoschwellen in der Regel erheblich unter den Werten der alten TRK, sodass die Bestimmungsgrenzen der vorliegenden Standardmessverfahren den normativen Anforderungen nicht mehr genügen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung neuer Messmethoden, was in einigen Fällen durch Optimierung der bestehenden Analysenverfahren erfolgen kann. In anderen Fällen muss über Neuentwicklungen, teilweise mit anderen Techniken, nachgedacht werden. Hierbei stellt sich auch die Frage der Verfügbarkeit und Kosten neuer Methoden.

Performance of test methods for checking the observance of acceptable and tolerable concentrations of carcinogenic substances, described with reference to the example of metals

Abstract For carcinogenic substances the technical reference concentrations (TRK) were suspended and the concept of exposure-risk ratios was introduced. For assessing the exposure of workers the question arises of whether the test methods originally developed in consideration of the levels of the TRK are still suitable for assessing observance of the acceptable and tolerable concentrations. For the carcinogenic metals in particular, the latter risk thresholds are generally substantially lower than the values stated in the former TRK, with the result that the limits of detection of the existing standard test methods no longer satisfy the requirements of the standards. This gives rise to a need for new test methods to be developed. In some cases, this is possible by optimization of the existing analytical methods. In other cases, consideration must be given to the development of new methods, possibly involving different techniques. This also raises questions concerning the availability and costs of new methods.

1 Einleitung

Mit dem Inkrafttreten der Gefahrstoffverordnung vom Dezember 2004 und der Einführung des Konzepts der gesundheitsbasierten Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) wurden Luftgrenzwerte außer Kraft gesetzt, denen keine validen wissenschaftlichen Begründungen oder keine gesundheitsbasierten Ableitungen zugrunde lagen. Hierzu gehörten auch die Technischen Richtkonzentrationen (TRK) für krebserzeugende Arbeitsstoffe.

Um dennoch eine Beurteilung der Belastung von Beschäftigten im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung zu ermöglichen, setzte der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) eine Projektgruppe ein mit dem Ziel, ein Konzept zur Bewertung von Arbeitsplatzexpositionen bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen zu entwickeln. Die Projektgruppe hat ein stoffübergreifendes Risikokonzept mit einem integrierten Maßnahmenkonzept zur Risikominderung erarbeitet. Gemäß diesem Konzept wurde eine Risikogrenze definiert, oberhalb derer Arbeitnehmer künftig nicht mehr exponiert werden sollen (Toleranzrisiko), sowie eine Risikogrenze, unterhalb derer keine zusätzlichen Maßnahmen mehr zur Risikominimierung ergriffen werden müssen (Akzeptanzrisiko). Entsprechend diesen Risikogrenzen werden stoffspezifische Konzentrationsgrenzen – als Toleranzkonzentration (TK) und Akzeptanzkonzentration (AK) bezeichnet – festgelegt. Die Risikogrenzen basieren auf einer arbeitstäglichen Exposition von acht Stunden über 220 Tage im Jahr für 40 Arbeitsjahre. Diese geben das zusätzliche Risiko wieder, aufgrund einer beruflichen Exposition gegenüber einem krebserzeugenden Stoff an Krebs zu erkranken. Als Akzeptanzrisiko wurde 4 : 10 000 festgelegt, spätestens 2018 soll es auf 4 : 100 000 gesenkt werden. Arbeitsplatzrisiken unterhalb der Akzeptanzkonzentration werden als so niedrig im Vergleich mit anderen Arbeitsplatzrisiken und den Risiken des alltäglichen Lebens bewertet, dass diese akzeptiert werden können. Als Toleranzrisiko wurde ein Risiko von 4 : 1 000 festgelegt. Expositionen oberhalb der Toleranzkonzentration sollen

Dr. rer. nat. Jens-Uwe Hahn,
Dr. rer. nat. Christof Schon,
Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Dr. rer. nat. Anita Csomor,
Fachzentrum für Produktsicherheit, Regierungspräsidium Kassel.

Dr. rer. nat. Ralph Hebisch,
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund.

Prof. Dr. rer. nat. Herbert Bender,
BASF SE, Ludwigshafen.

Tabelle 1. Bereits veröffentlichte und noch diskutierte Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen (BekGS 910), Stand: April 2013.

Stoff	CAS-Nr.	Akzeptanzkonzentration Risiko 4 : 10 000		Toleranzkonzentration Risiko 4 : 1 000	
		Vol.-Konzentration	Massenkonzentration	Vol.-Konzentration	Massenkonzentration
Acrylamid *	79-06-1		0,07 mg/m ³		0,15 mg/m ³
Acrylnitril *	107-13-1	0,12 ppm	0,26 mg/m ³	1,2 ppm	2,6 mg/m ³
Aluminiumsilikatfasern *			10 000 Fasern/m ³		100 000 Fasern/m ³
Anorganische Arsenverbindungen K1A und K1B			0,83 µg/m ³ (E)		8,3 µg/m ³ (E)
Asbest *			10 000 Fasern/m ³		100 000 Fasern/m ³
Benzo(a)pyren *	50-32-8		70 ng/m ³		700 ng/m ³
Benzol *	71-43-2	0,06 ppm	0,2 mg/m ³	0,6 ppm	1,9 mg/m ³
1,3-Butadien *	106-99-0	0,2 ppm	0,5 mg/m ³	2 ppm	5 mg/m ³
Cadmium und seine Verbindungen K1A und K1B			0,16 µg/m ³ (A)		1,6 µg/m ³ (A)
Cobalt und seine anorganischen Verbindungen K1A und K1B			0,5 µg/m ³		5 µg/m ³
Epichlorhydrin *	106-89-8	0,6 ppm	2,3 mg/m ³	2 ppm	8 mg/m ³
Ethylenoxid *	75-21-8	0,1 ppm	0,2 mg/m ³	1 ppm	2 mg/m ³
Hydrazin	302-01-2	1,7 ppb	2,2 µg/m ³	17 ppb	22 µg/m ³
4,4'-Methyldianilin *	101-77-9		70 µg/m ³		700 µg/m ³
Nitrosodimethylamin	62-75-9	23 ppt	0,07 µg/m ³	230 ppt	0,7 µg/m ³
Trichlorethen *	79-01-6	6 ppm	33 mg/m ³	11 ppm	60 mg/m ³

Für die mit * gekennzeichneten Stoffe wurden die Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen bereits veröffentlicht.

nicht toleriert werden und sind höchstens zeitlich befristet hinnehmbar.

Der AGS hat das ERB-Konzept (ERB: Exposition-Risiko-Beziehung) einvernehmlich gebilligt und in der Bekanntmachung zu Gefahrstoffen (BekGS) 910 „Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ [1] veröffentlicht. **Tabelle 1** zeigt die vom AGS in der BekGS 910 verabschiedeten und zurzeit diskutierten Risikokonzentrationen (Stand: 4/2015) [1]. Gemäß den vorliegenden ERB-Begründungspapieren werden die Akzeptanzkonzentrationen für Arsen, Cadmium und Cobalt in der Größenordnung von 0,2 bis 5 µg/m³ vorgeschlagen. Für Nickelverbindungen schlägt die europäische Grenzwertkommission einen Indicative Occupational Exposure Limit Value (IOELV) von 5 µg/m³ (A) und 10 µg/m³ (E) vor. Für Chrom(VI) wird eine Toleranzkonzentration von 1,0 µg/m³ (E) diskutiert. Eine Akzeptanzkonzentration lässt sich aufgrund der Datenlage zurzeit nicht ableiten.

Im Gegensatz zu den zurückgezogenen TRK [2] wird die Leistungsfähigkeit von Messverfahren bei der Festlegung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen nicht mehr berücksichtigt. Bedenkt man, dass für die Beurteilung von Arbeitsplatzkonzentrationen der Messbereich des verwendeten Messverfahrens nach DIN EN 482 [3] von einem Zehntel bis zum Doppelten des Grenzwertes betragen soll, gelangt man bei den geforderten Bestimmungsgrenzen (BG) geeigneter Messverfahren für krebserzeugende Metalle in den ng/m³-Bereich.

Dies führt zu der Frage, ob die messtechnische Überwachung der Akzeptanz- und der Toleranzkonzentration, insbesondere nach Absenkung des Akzeptanzrisikos auf 4 : 100 000, für krebserzeugende Metalle und Metallverbindungen mit den zurzeit zur Verfügung stehenden Messverfahren möglich ist.

2 Beschreibung der Messverfahren für metallhaltige Stäube

Eine Übersicht über validierte Messverfahren für Metalle, für die ERB aufgestellt wurden oder diskutiert werden, zeigt **Tabelle 2**.

2.1 Probenahme und Transport

An Arbeitsplätzen werden Partikel entweder als alveolen-gängige (A-) oder als einatembare (E-)Staubfraktion gesammelt und anschließend quantifiziert. Dies kann sowohl gravimetrisch zur Bestimmung der beiden Staubfraktionen als auch durch nachfolgende Analysenverfahren zur Bestimmung von Inhaltsstoffen dieser Staubfraktionen erfolgen. In welcher Staubfraktion die Inhaltsstoffe bestimmt werden müssen, hängt davon ab, für welche Fraktion der Grenzwert festgelegt wurde. Die Probenahme von Partikeln erfolgt personenge-tragen oder ortsfest. Die Probenahmeeinrichtungen bestehen aus der Sammelpumpe, dem Sammelkopf und dem Sammelmedium. Sie müssen die Anforderungen der europäischen Normung erfüllen. So muss deren Abscheidecharakteristik der DIN EN 481 [4] entsprechen. Die für die Probenahme verwendeten Sammel-pumpen müssen in Abhängigkeit von ihrem Volumenstrom der DIN EN 1232 [5] oder DIN EN 12919 [6] genügen.

Entsprechend der Aufgabenstellung einer Arbeitsplatzmessung ist die Probenahme strategisch und technisch zu planen. Die strategische Planung umfasst die Festlegung der Art der Probenahme, der Probenahmedauer, des Probenahmezeitpunktes und des Probenahmeortes unter Hinzuziehung der TRGS 402 [7]. Bei der technischen Planung muss sichergestellt werden, dass die Probenahme in Verbindung mit dem zugehörigen Analysenverfahren eine zuverlässige Bestimmung der Staubfraktionen und der relevanten Inhaltsstoffe ermöglicht. Dazu muss die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens ein Zehntel des zu überwachenden

Tabelle 2. Validierte Analysenverfahren für Metalle, für die ERB aufgestellt wurden oder diskutiert werden, Stand: April 2013.

Element	Methode	Publikationsjahr	Quelle	Messprinzip	Bestimmungsgrenze in µg/m³
Antimon	IFA 6175	1990	[10]	Filtersammlung (Glasfaserfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Säureaufschluss GF-AAS	5
Antimon/ Antimontrioxid	BGI 505-29 Verfahren 3	2009	[13]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Säureaufschluss Hydridtechnik mit Anreicherung im Grafitrohr	0,26 (0,31 für Sb ₂ O ₃)
Arsen	IFA 6195	1990	[10]	Filtersammlung (Glasfaserfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Säureaufschluss GF-AAS	2
	BGI 505-3 Verfahren 3	1983	[13]	Filtersammlung (Glasfaserfilter oder Membranfilter) Probenahmenvolumen: 0,5 m³ Säureaufschluss Hydridtechnik gekoppelt mit AAS	0,04 (Nachweisgrenze)
	BGI 505-3 Verfahren 4	2013 (in Vorbereitung)	[13]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Säureaufschluss Hydridtechnik gekoppelt mit AAS	0,25
Beryllium	IFA 6300	1990	[10]	Filtersammlung (Glasfaserfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Säureaufschluss GF-AAS	0,5
	IFA 6300	1990	[10]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Säureaufschluss GF-AAS	0,05
	BGI 505-13 Verfahren 2	2009	[13]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Säureaufschluss GF-AAS	0,002
Cadmium	BGI 505-54	1994	[13]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Säureaufschluss GF-AAS	0,1
Chrom(VI)	IFA 6665	2013	[10]	Filtersammlung (Quarzfaserfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Elution mit NaOH Fotometrie	0,27
	BGI 505-5 Verfahren 2	1993	[13]	Filtersammlung (Glasfaserfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Nassaufschluss Fotometrie	2,5 (4,8 für CrO ₃)
Cobalt	BGI 505-15 Verfahren 3	2004	[13]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Säureaufschluss GF-AAS	1,8
Nickel	DFG-Luftanalysen	1983	[14]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,5 m³ Säureaufschluss GF-AAS	0,02 (Nachweisgrenze)
	IFA 8095	1997	[10]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 0,42 m³ Säureaufschluss GF-AAS	4
	BGI 505-10 Verfahren 3	2007	[13]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Säureaufschluss GF-AAS	0,47
Multielementverfahren	IFA-Arbeitsmappe	In Vorbereitung	[10]	Filtersammlung (Membranfilter) Probenahmenvolumen: 1,2 m³ Säureaufschluss ICP-MS	Cd: 0,5 As: 0,5 Ni: 1,2 Be: 0,17 Co: 0,17

Grenzwertes oder weniger betragen [3]. Je niedriger die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens im Vergleich zum Grenzwert liegt, desto kürzere Probenahmedauern sind möglich.

Bei ortsfesten Probenahmen können Sammelpumpen mit höherer Förderleistung – und damit verbunden auch höherem Gewicht – als bei personengetragenen Probenahmen eingesetzt werden. Damit können bessere Bestimmungsgrenzen erreicht werden. In den Fällen, in denen die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens mit personengetragener Probenahme nahe dem oder oberhalb des Grenzwertes liegt, ist die Überwachung der Grenzwerteinhaltung nur noch mittels ortsfester Probenahme möglich. Dies trifft insbesondere bei der messtechnischen Überwachung von Kurzzeitwerten zu, da hier die Probenahmedauer im Regelfall nur 15 min beträgt.

Für die Akzeptanzkonzentrationen werden keine Kurzzeitwerte festgelegt. Der Überschreitungsfaktor für die Toleranzkonzentrationen beträgt in der Regel 8, in Abhängigkeit von anderen toxischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe kann jedoch auch ein kleinerer Faktor festgelegt sein.

Der Sammelkopf ist so auszuwählen, dass er die gewünschte Staubfraktion abscheidet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Sammelmedium für die Probenahme geeignet ist. Ausschlaggebend für die Auswahl des Sammelmediums sind einerseits die Probenahmebedingungen vor Ort, andererseits aber auch die ggf. im Labor vorgesehenen weiteren Aufarbeitungen, wie z. B. Aufschlüsse.

Soll neben den Inhaltsstoffen auch die A- oder E-Staub-Fraktion bestimmt werden, sind die Sammelmedien (Filter) vor und nach der Probenahme zu konditionieren. Die Masse der unbeaufschlagten bzw. beaufschlagten Filter ist gravimetrisch mit einer Analysenwaage zu bestimmen. Die Ablesegenauigkeit der Waage sollte 0,01 mg betragen.

Für die analytische Bestimmung von Staubinhaltsstoffen ist der jeweilige Blindwert unbeaufschlagter Filter aus der gleichen Charge zu bestimmen. Es empfiehlt sich, dazu Filter zu verwenden, die, mit Ausnahme der Probenahme, den gleichen Arbeitsabläufen unterliegen.

Der Transport der Sammelmedien zur Probenahme und der Rücktransport der beaufschlagten Filter ins Labor hat so zu erfolgen, dass keine Probenverluste und Kontaminationen auftreten können. Ebenso sind die Proben bis zur Aufarbeitung und analytischen Bestimmung verlust- und verunreinigungsfrei zu lagern. Dabei sind die im Rahmen der Methodenvalidierung ermittelten Lagerungsfristen einzuhalten.

2.2 Aufarbeitung

2.2.1 Filtermaterial

Die Wahl des Filtermaterials kann Auswirkungen auf die Bestimmungsgrenzen haben. So verfügen Glasfaserfilter als Tiefenfilter zwar über eine hohe Beladungskapazität für die Stäube, auf der anderen Seite zeigen diese Filter häufig hohe und schwankende Blindwerte.

Eine Alternative sind Quarzfaserfilter, die sich durch niedrigere Blindwerte auszeichnen. Faserfilter allgemein können Störungen bei der Atomabsorptionsspektrometrie mit Graftrohrtechnik (GF-AAS) verursachen, die ebenfalls Auswirkungen auf die Bestimmungsgrenzen haben.

So bieten sich für die Staubsammlung vor allem Membranfilter an, die sich wegen ihrer Unbeständigkeit gegenüber konzentrierten Säuren nicht nur hervorragend aufschließen lassen, sondern auch niedrige Blindwerte haben. Diese können

bei der Überwachung der Akzeptanz-/Toleranzkonzentration nicht mehr vernachlässigt werden und haben bei der Anwendung empfindlicher Messmethoden (GF-AAS; Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, ICP-MS) auch Auswirkungen auf die Bestimmungsgrenzen. Die Blindwerte sind meist auf kontaminierte Cellulose bei der Herstellung der Filtermaterialien zurückzuführen.

Filterteilungen sind für die Überwachung von Toleranz- und Akzeptanzkonzentrationen nicht zu empfehlen. Sie können zu Fehlern führen, da zum einen die Homogenität der Staubbelegung optisch nicht feststellbar ist und sich zum anderen eine Verschlechterung der relativen Bestimmungsgrenze ergibt, weil eine geringere Staubmenge für die Analyse zur Verfügung steht.

2.2.2 Aufschlussverfahren

Für die meisten Analysenverfahren ist es notwendig, die im Staub vorhandenen Metalle und Metallverbindungen in eine gelöste Form zu überführen [8]. Je nach den Eigenschaften des zu bestimmenden Elementes bzw. seiner Verbindungen müssten für unterschiedliche Proben und in Abhängigkeit vom nachfolgenden Analysenverfahren verschiedene Aufarbeitungsverfahren angewandt werden. In der Praxis ist diese Forderung nur schwer umsetzbar, da in der Regel weder bekannt ist, in welcher Form das zu bestimmende Element im Staub vorliegt, noch wie die Matrix zusammengesetzt ist. Hohe Matrixkonzentrationen können verschiedene Störungen verursachen.

Um die Fehler beim Aufschluss zu minimieren und Kontaminationen zu verhindern, sollten alle Arbeitsschritte möglichst im selben Reaktionsgefäß durchgeführt werden. Aus denselben Gründen werden Verbundverfahren und Mehrstufenaufschlüsse nicht empfohlen. Kontaminationen lassen sich z. B. durch Verwendung hochreiner Reagenzien, durch eine effiziente Reinigung der Aufschlussgefäße mit Säuren in speziell für diesen Zweck entwickelten Spülmaschinen oder in Ausdämpfapparaturen minimieren. Da die meisten Analysenverfahren empfindlich gegen hohe Salzfrachten sind, sollten die Fremdsalzkonzentrationen in der Aufschlusslösung gering gehalten werden, um Störungen durch Matrixeffekte weitestgehend zu unterdrücken. Bei der Auswahl der Säuren oder Säuregemische ist also auch darauf zu achten, dass diese nicht zu konzentriert sind. Diese Einflussgrößen können Auswirkungen auf die Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens haben.

Folgende Aufschlussverfahren für luftgetragene Stäube haben sich in der Praxis bewährt [9]:

- oxidative Elution (Extraktion) mit Mineralsäuren,
 - druck- und mikrowellenunterstützte Aufschlussverfahren.
- Bei den offenen Aufschlüssen werden häufig Gemische aus Salzsäure und Salpetersäure (z. B. Königswasser 3 : 1) eingesetzt. Die Verwendung weiterer Säuren, z. B. Perchlorsäure, ist bei den meisten Proben nicht notwendig. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid kann bei Gegenwart organischer Bestandteile von Nutzen sein. Bei Einsatz geschlossener Systeme wie bei Mikrowellendruckaufschlüssen wird häufig noch Flusssäure zugegeben. Mikrowellendruckaufschlüsse benötigen oft kürzere Behandlungszeiten als konventionelle Aufschlüsse, der Reagenzienbedarf ist geringer und die Gefahr von Verlusten leichtflüchtiger Verbindungen deutlich reduziert. Die Forderung, den gesamten gesammelten Staub in Lösung zu bringen (Total- oder Vollaufschluss), ist kaum zu realisieren. Zur Überwachung der Grenzwertkonzentra-

tionen im Arbeitsschutz hat man sich daher auf eine einheitliche Vorgehensweise (Konventionsverfahren) geeinigt [10; 11]. Diese Vorgehensweise ist unter der Annahme gerechtfertigt, dass bei den gewählten Aufschlussbedingungen Metalle und Metallverbindungen, die nicht in Lösung gebracht werden können, auch im Körper nicht gelöst werden [12]. Für alle Aufschlussverfahren gilt, dass aus dem Ergebnis keine Aussagen zu den toxikologisch bedeutsamen Anteilen der Metalle/Metallverbindungen oder ihrer Bioverfügbarkeit möglich sind. Ebenso ist bei Anwendung dieser Aufschlüsse keinerlei Rückschluss auf die ursprünglich vorliegende Spezies möglich, z. B. hinsichtlich einer Unterscheidung von Cr(III) und Cr(VI).

2.3 Analysenverfahren

Staubinhaltsstoffe lassen sich mit verschiedenen analytischen Methoden nachweisen und quantifizieren. Die vom Arbeitskreis Luftanalysen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), der Arbeitsgruppe Analytik des Fachbereichs Rohstoffe und chemische Industrie (BGI 505) sowie die in der IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen veröffentlichten Analysenverfahren zur Bestimmung von Metallen und ihren Verbindungen und deren Messprinzip und Bestimmungsgrenze sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Darin sind auch ältere Verfahren enthalten, deren Bestimmungsgrenzen nicht nach den zwischenzeitlich verschärften normativen Anforderungen ermittelt wurden. Mit Ausnahme von Cr(VI) kann mit den hier aufgeführten Verfahren nur der Elementgehalt der einzelnen Metalle bestimmt werden, nicht jedoch die Oxidationsstufe oder Bindungsart.

Bei der Wahl des Analysenverfahrens sollten u. a. die Anzahl der zu bestimmenden Elemente, die Konzentrationsbereiche und die Matrix berücksichtigt werden. Der Messbereich in der AAS ist abhängig vom Atomisierungsverfahren. Mit der Flammen-AAS können nur vergleichsweise hohe Konzentrationen bestimmt werden, für Konzentrationen im Spurenbereich muss die GF-AAS oder alternativ die ICP-MS eingesetzt werden. Mit der Hydridtechnik können für Elemente wie Arsen und Antimon deutlich bessere Bestimmungsgrenzen erzielt werden als mit den klassischen AAS-Methoden. Mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) können große Messbereiche abgedeckt und mehrere Elemente gleichzeitig bestimmt werden [15]. Mit der ICP-MS lassen sich schnell und empfindlich mit einem weiten linearen Arbeitsbereich Multielementanalysen durchführen.

Begleitsubstanzen können bei allen Analysenverfahren, vor allem in der AAS, zu Störungen führen (Matrixeffekt). Diese können in der GF-AAS beispielsweise durch Zugabe von Matrix-Modifiern oder Verwendung spezieller Grafitrohre minimiert werden.

2.4 Ermittlung von Bestimmungsgrenzen

Vor Anwendung eines Messverfahrens ist zu prüfen, ob dieses den normativen Anforderungen [3] entspricht. Eine Aussage darüber, ob die Konzentrationen beim Toleranz- und Akzeptanzrisiko entsprechend BekGS 910 [1] messtechnisch überwachbar sind, liefert die Bestimmungsgrenze.

Grundsätzlich gestaltet sich die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen und weiterer analytischer Kenndaten, z. B. Wiederfindung, für die Metallanalytik schwierig. Da die Bestimmungsgrenze für das gesamte Messverfahren ermittelt werden muss, stellt sich nicht nur die Frage nach geeigneten

Prüfmaterialien für die Verfahrensvalidierung, sondern auch danach, wie diese Prüfmaterialien auf das Filter eingebracht werden können (Dotierung). Weiterhin sind die Zusammensetzung der Stäube sowie ihre Partikelgrößenverteilung in der Regel unbekannt. Dies alles sind Probleme, wie sie bei der Validierung von Messverfahren für gas- und dampfförmige Stoffe nicht in diesem Umfang auftreten. Referenzluftproben und zertifizierte Referenzmaterialien von Stäuben an Arbeitsplätzen stehen nur in sehr geringem Umfang oder gar nicht zur Verfügung. In der Regel muss man Messverfahren für metallhaltige Stäube mit kommerziell erhältlichen Reinverbindungen validieren. Dabei sollte die Teilchengröße der Prüfmaterialien so klein wie möglich gewählt werden. Ferner wäre es wünschenswert, Substanzen zu verwenden, von denen anzunehmen ist, dass sie an dem zu untersuchenden Arbeitsplatz eingesetzt werden oder prozessbedingt entstehen können. Im Rahmen einer Verfahrensentwicklung für metallhaltige Stäube wird daher vorgeschlagen, die Kenndaten für den reinen Metallstaub des zu bestimmenden Metalls sowie zwei weitere, für die jeweilige Arbeitsplatzatmosphäre repräsentative Verbindungen des jeweiligen Metalls oder Metalloids, zu ermitteln. Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze sind keine Konstanten, sondern abhängig von der experimentellen Vorgehensweise und können demnach auch nur für das eingesetzte Prüfmaterial angegeben werden. Sie gelten nie generell für das gesuchte Metall [16].

Die Bestimmungsgrenze ist für das vollständige Messverfahren zu ermitteln, d. h. für die Probenahme und das anschließend eingesetzte Analysenverfahren [17]. Entsprechend DIN 32645 [16] besteht die Möglichkeit, die Bestimmungsgrenze direkt nach der Leerwertmethode oder indirekt nach der Kalibriergeradenmethode zu bestimmen. Beide Methoden liefern in der Regel gleichwertige Resultate. Da in der Praxis für Stoffe, deren Akzeptanz- und Toleranzkonzentration zu überwachen sind, üblicherweise keine Leerproben zur Verfügung stehen, kommt meistens die Kalibriergeradenmethode zur Anwendung.

Die für diese Methode ausgewählten Kalibrierpunkte sollten den Bereich bis etwa zum Zehnfachen der Nachweisgrenze umfassen. Die im Laborgebrauch sonst übliche Kalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich ist dafür nicht geeignet. Zur Ermittlung der Nachweisgrenze und der daraus ableitbaren Bestimmungsgrenze sind zehn Kalibrierproben zu erstellen, die jeweils zweifach zu vermessen sind. Für die Kalibrierproben ist unter Verwendung der vorgegebenen Gehalte und der ermittelten Messsignale die zugehörige Regressionsgerade zu berechnen.

Als Schnellschätzung für den Zusammenhang zwischen Bestimmungsgrenze (BG) und Nachweisgrenze (NG) gilt:

$$BG = 3 \times NG$$

Nach DIN EN 13890 [17] müssen zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen eines Analysenverfahrens folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Anzahl der Prüflösungen (Labor-Blindproben bzw. dotierte Labor-Blindproben): $n \geq 10$

- Anzahl der Messungen unter Wiederholbedingungen: $m \geq 2$

Dann gilt für die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens

$$NG = 3 \times s_n / b$$

mit

s_n : Messwertstreuung der Prüflösungen

b : Steigung der Regressionsgeraden (Kalibration)

und für die Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens

$$BG = 10 \times s_n / b$$

In der Praxis resultieren daraus drei Bereiche für die Beschreibung von Analyseergebnissen:

- unterhalb der Nachweisgrenze gilt die Anwesenheit eines Stoffes als nicht nachweisbar,
- zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze ist die Anwesenheit eines Stoffes nachgewiesen, jedoch ist keine Quantifizierung möglich,
- oberhalb der Bestimmungsgrenze ist eine Quantifizierung möglich, z. B. in Form einer Mengen- oder Konzentrationsangabe.

Bei der Betrachtung eines vollständigen Messverfahrens lassen sich unter Berücksichtigung des Volumenstromes der Sammelpumpe und der vorgegebenen Probenahmedauer die relative Nachweis- und Bestimmungsgrenze ableiten. Somit ergeben sich für die Arbeitsplatzmessungen Mindestprobenahmedauern, die gewährleisten, dass ein Gefahrstoff in der Luft am Arbeitsplatz überwacht werden kann.

2.5 Aussagen zur Einhaltung der Konzentrationsgrenzen

Für die Beurteilung von Expositionen bezüglich der Akzeptanz- (AK) und Toleranzkonzentration (TK) ergeben sich unter Berücksichtigung der Lage von Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) des angewandten Messverfahrens und unter der Annahme, dass $TK = 10 \times AK$ sowie $BG = 3 \times NG$, die folgenden Schlussfolgerungen.

- Fall 1: Die Bestimmungsgrenze des eingesetzten Messverfahrens liegt um weniger als den Faktor 3 oberhalb der Akzeptanzkonzentration (**Bild 1**). Damit ist die Nachweisgrenze kleiner oder gleich der Akzeptanzkonzentration. Wird der Stoff nicht nachgewiesen, ist die Akzeptanzkonzentration eingehalten; eine Quantifizierung ist nicht möglich.

Beispiel: Die diskutierte Akzeptanzkonzentration für Cadmium beträgt $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gemessen in der alveolengängigen Staubfraktion. Liegt die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens zwischen $0,16$ und $0,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ist die Nachweisgrenze des Messverfahrens kleiner oder gleich $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Wird Cadmium nicht nachgewiesen, so ist die Akzeptanzkonzentration eingehalten. Es ist keine Aussage über die vorliegende Cadmiumkonzentration möglich.

- Fall 2: Die Bestimmungsgrenze des eingesetzten Messverfahrens ist größer als die dreifache Akzeptanzkonzentration, aber kleiner als die dreifache Toleranzkonzentration ($= 30 \times AK$), **Bild 2**. Eine Aussage zur Einhaltung der Toleranzkonzentration ist möglich, nicht jedoch zur Einhaltung der Akzeptanzkonzentration. Je nach Lage der Bestimmungsgrenze ist im Bereich der Toleranzkonzentration zum Teil auch eine Quantifizierung möglich.

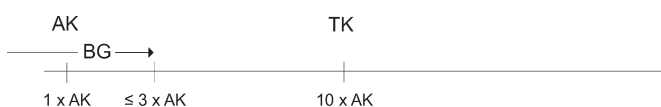


Bild 1. Akzeptanz- und Toleranzkonzentration bei niedriger Bestimmungsgrenze (AK: Akzeptanzkonzentration, TK: Toleranzkonzentration, BG: Bestimmungsgrenze).

Beispiel: Die diskutierte Akzeptanzkonzentration für Cadmium beträgt $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Liegt die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens zwischen $0,48$ und $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kann grundsätzlich keine Aussage zur Einhaltung der Akzeptanzkonzentration gemacht werden. Die Toleranzkonzentration in Höhe von $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird eingehalten, wenn mit dem Messverfahren kein Cadmium nachgewiesen werden kann. Eine quantitative Aussage über die vorliegende Cadmiumkonzentration zum Vergleich mit der Toleranzkonzentration ist nur dann möglich, wenn die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens kleiner $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist, d. h. unterhalb der Toleranzkonzentration liegt.

- Fall 3: Liegt die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens um mehr als den Faktor 3 oberhalb der Toleranzkonzentration, d. h. $> 30 \times AK$, so ist keinerlei Aussage zur Einhaltung von Akzeptanz- oder Toleranzkonzentration möglich. Das Messverfahren ist in diesem Fall für die Arbeitsplatzüberwachung nicht geeignet.

Beispiel: Die diskutierte Akzeptanzkonzentration für Cadmium beträgt $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Liegt die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens oberhalb $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ist das Messverfahren für die Beurteilung der Arbeitsplatzbelastung durch Cadmium nicht geeignet.

Falls die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens unterhalb der Akzeptanzkonzentration liegt, ist eine Mengen- oder Konzentrationsangabe auch unterhalb der Akzeptanzkonzentration möglich. Messverfahren, die diese Bedingungen erfüllen, sind für die Überwachung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentration uneingeschränkt geeignet.

3 Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit von Messverfahren

Um eine flächendeckende Überwachung der Einhaltung von Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen zu gewährleisten, sollten die Methoden von möglichst vielen Laboratorien mit vertretbarem Aufwand durchführbar sein. Wegen der extrem niedrigen Konzentrationen kommen als Analysenverfahren für Metalle im Wesentlichen nur die GF-AAS oder ICP-MS infrage.

Grundsätzlich ist es möglich, durch Variation der Probeluftvolumina bereits bei der Probenahme oder durch Minimierung der Volumina von Extraktions- bzw. Aufschlusslösungen bei der Aufarbeitung Einfluss auf die Bestimmungsgrenzen zu nehmen. Eine Vergrößerung des Probeluftvolumens und damit der Staubmasse auf dem Filter kann jedoch die Matrixeffekte vergrößern.

Bei zu hohen Aerosolkonzentrationen können längere Probenahmedauern bzw. höhere Probeluftvolumina dazu führen, dass die geprüften Bedingungen des Messverfahrens durch die Matrixbelastung nicht eingehalten werden. Ist das Aufschlussvolumen der Staubmasse nicht angemessen, so kann dies zu einem unvollständigen Aufschluss und damit zu Minderbefunden führen. Weiterhin kann der unbekannte Gesamtsalzgehalt der Messlösungen zu spektralen und nicht spektralen Interferenzen führen.

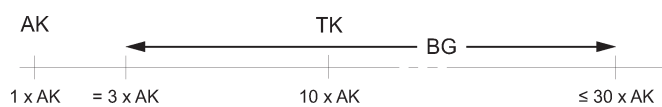


Bild 2. Akzeptanz- und Toleranzkonzentration bei hoher Bestimmungsgrenze.

Ein Hauptproblem der Metallanalytik luftgetragener Stäube besteht darin, dass sowohl die Staubmatrix als auch die stoffliche Zusammensetzung des gesuchten Analyten in der Regel unbekannt sind. Beim MIG/MAG-Schweißen verschiedener Edelstähle oder Legierungen kann beispielsweise nicht vorhergesagt werden, ob der alveolengängige Staub neben Nickelspinellen auch Nickeloxid (NiO) enthält [19]. Nickelspinelle sind im Gegensatz zu NiO nicht krebserzeugend. Die Bestimmungsgrenze für Nickel unterscheidet sich beim Vorliegen von Mischoxiden (Spinellen) von derjenigen für NiO.

Will man Verfahren anbieten, die für viele – möglichst alle – Arbeitsbereiche einsetzbar sind, so muss man bei der Festlegung der Bestimmungsgrenzen auch möglichst alle Einflussfaktoren berücksichtigen. Dies führt zu höheren Bestimmungsgrenzen. Unter diesen Voraussetzungen ist die Anwendung der Näherungsmethode nach DIN EN 15890 [17] eine gute Option. Deshalb ist es erstrebenswert, wenn Probenahme und Analytik in einer Hand liegen. Vor Beginn der Messungen sind Recherchen – auch vor Ort – durchzuführen, um festzustellen, in welcher Form die jeweiligen Analyten am Arbeitsplatz auftreten können. Voruntersuchungen zur Zusammensetzung der Matrix sind sehr hilfreich. So würde z. B. die Gegenwart geringer Mengen von CuCl_2 im Staub die Analyse von Nickel mittels Grafitrohrtechnik massiv beeinflussen und zu deutlichen Minderbefunden führen. Um verschiedene Geräte und Laboratorien miteinander vergleichen zu können, ist es wichtig, dass eine Methodenbeschreibung alle Randbedingungen und Parameter der Validierung enthält, insbesondere wie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt wurden. Die Bestimmungsgrenzen sollten für eine Reihe von Verbindungen des zu bestimmenden Metalls (Elements) gezielt ermittelt und angegeben werden. Keinesfalls dürfen sich die Bestimmungsgrenzen nur auf Standardlösungen beziehen [22]. Letztendlich stellt aber die absolute Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze der jeweiligen Analysenmethode auch bei Ausschöpfung aller Möglichkeiten von Strategie, Probenahme und Analyse eine Grenze für die Nachweisstärke dar, die nicht unterschritten werden kann. Mehrere Faktoren haben Einfluss auf die Bestimmungsgrenzen [19].

3.1 Allgemeine Einflussfaktoren

- Im niedrigen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Konzentrationsbereich ist es notwendig, auch kleinste Fehlermöglichkeiten zu berücksichtigen. Je niedriger die zu bestimmende Konzentration ist, desto größer ist die Gefahr systematischer Fehler. Systematische Fehler betreffen die Richtigkeit der Analyse und können sowohl zu Minderbefunden als auch zu Überbefunden führen.
- Alle verwendeten Materialien wie Filter, Reagenzien (einschließlich des verwendeten Wassers) und Geräte für Aufschluss und Verdünnungen können Verunreinigungen enthalten. Diese können Störkomponenten oder geringste Mengen des gesuchten Analyten (Blindwerte) sein. Daher sollte man bereits bei der Beschaffung der Materialien darauf achten, dass die Gehalte in den Filtermaterialien bekannt sind, die Reagenzien weitestgehend blindwertfrei sind, geeignete Geräte aus Quarz oder Perfluoralkoxy-Polymeren verwendet werden und diese nach Verwendung mit Säuren gereinigt werden, um Verschleppungen zu vermeiden.
- Auch die Umgebungsluft im Labor kann bei der Spurenanalytik zu Blindwerten führen.

Weiter zu beachten sind die Möglichkeit von Adsorptionsverlusten an den Gefäßwandungen und die Beständigkeit der Messlösungen. Dabei spielt auch das Gefäßmaterial eine wichtige Rolle. Glasgefäße sind bei der Bestimmung sehr niedriger Konzentrationen ungeeignet.

3.2 Einflussfaktoren bei AAS mit Grafitrohrtechnik

- Jegliche Interferenzen haben Einfluss auf die Höhe der Bestimmungsgrenzen. Spektrale Interferenzen sind bei der Grafitrohrtechnik relativ gering. Meist handelt es sich um unspezifische Strahlungsverluste durch Untergrundabsorption, die sich durch entsprechende Untergrundkorrekturen (Deuteriumlampe, Zeeman-Technik) relativ gut eliminieren lassen. Allerdings verstärkt die Deuteriumkorrektur das Rauschen und bei der Zeeman-Korrektur müssen z. T. deutliche Empfindlichkeitsverluste in Kauf genommen werden.
- Nicht spektrale Interferenzen entstehen beim Atomisierungsvorgang und werden durch die Matrix verursacht. Häufig beobachtet man Dissoziations- und Verdampfungsinterferenzen. Im ersten Fall verhindern die Begleitsubstanzen in der Probe die vollständige Dissoziation des zu bestimmenden Elements, im zweiten ist eine vorzeitige Verdampfung verantwortlich. Durch den Einsatz von Modifiern und die Verwendung von Grafitrohren mit einer Plattform lassen sich diese Probleme reduzieren. In einigen Fällen hilft auch die Standardadditionsmethode zur Störungskompensation. Enthält die Probenmatrix Carbidgebildner (Mo, W, Ta, V), stören diese die Analyse z. B. durch Veränderung der Oberfläche des Grafitrohrs und die Bildung schwerflüchtiger Verbindungen.

3.3 Einflussfaktoren bei ICP-MS

- Bei der ICP-MS [21] spielen spektrale Interferenzen eine größere Rolle. Im Vordergrund stehen dabei isobare Überlagerungen von natürlich vorkommenden Isotopen verschiedener Elemente gleicher Masse. Diese können auf isobare Isotope oder isobare Reaktionsprodukte (Molekülinterferenzen) zurückgeführt werden.
- Ferner können im Plasma auch doppelt geladene Ionen entstehen. Doppelt geladene Ionen erscheinen dann bei ihrer halben Masse, da die Detektion nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung erfolgt.
- Nicht spektrale Interferenzen, also Einflüsse der Matrix, sind bei der ICP-MS nicht zuletzt durch den hohen Energieeintrag durch das Argonplasma (ca. 7 000 °C) deutlich seltener zu beobachten. Dazu trägt auch der notwendige Einsatz verdünnter Lösungen bei, da der Gesamt-Feststoffgehalt ca. 0,1 % nicht übersteigen sollte. Durch interne Standards, an die Matrix angepasste Kalibrierlösungen oder durch Standardaddition kann man nicht spektrale Interferenzen weitestgehend vermeiden.

4 Fazit

Mit der Einführung des ERB-Konzepts und der Ableitung ausschließlich toxikologisch und epidemiologisch begründeter Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen stellt sich die Frage nach den messtechnischen Möglichkeiten, die Einhaltung dieser Konzentrationen zu überwachen. Die noch nicht veröffentlichten, aber diskutierten Konzentrationswerte für einige Metalle liegen so niedrig, dass die zurzeit verfügbaren validierten und teilweise veröffentlichten Verfahren für Arbeitsplatzmessungen nicht in allen Fäl-

len den Anforderungen der DIN EN 482 [5] genügen, ein Zehntel der Akzeptanzkonzentration bestimmen zu können. An dieser Stelle wird nochmals darauf hingewiesen, dass für Arbeitsplatzmessungen die Bestimmungsgrenzen aufgrund der am Arbeitsplatz vorliegenden Matrix um ein Vielfaches höher liegen können als die Bestimmungsgrenzen, die Hersteller für ihre Analysengeräte angeben. Diese Bestimmungsgrenzen werden in der Regel mit Standardlösungen für die reine analytische Bestimmung ohne Probenahme und Aufarbeitung einer Probe ermittelt.

Diese Problematik gilt mehr oder weniger für alle krebserzeugenden Metalle. Aber auch für einige krebserzeugende organische Verbindungen sind die zurzeit vorliegenden Standardverfahren für die Überprüfung der Einhaltung von Toleranz- und Akzeptanzkonzentrationen nicht ausreichend leistungstark. Zum Beispiel lässt sich für Nitrosodimethylamin die diskutierte Toleranzkonzentration von $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit dem Messverfahren mit einer Bestimmungsgrenze von $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ noch gut abdecken. Bei der Akzeptanzkonzentration von $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gelingt dies nur noch mit Einschränkung.

Grundsätzlich ist es möglich, durch höhere Probeluftvolumina (längere Probenahmedauer und/oder höherer Volumenstrom) und/oder Minimierung der Volumina von Extraktions- bzw. Aufschlusslösungen die Bestimmungsgrenzen von Messverfahren in gewissen Grenzen zu verbessern. Dies mag bei einigen der existierenden Messverfahren gelingen, ist jedoch nicht in allen Fällen – zumindest nicht in ausreichendem Maße – möglich.

Somit bleibt die Entwicklung neuer Verfahren, die auf anderen analytischen Methoden basieren. Für Benzol z. B. kann der Ersatz des lösemittelextraktionsbasierten Bestimmungsverfahrens durch ein Verfahren mit Thermodesorption eine Bestimmungsgrenze ermöglichen, die auch die Akzeptanzkonzentration überprüfbar macht. Für die Gruppe der krebserzeugenden Metalle muss noch nach Lösungen gesucht werden, die zum einen die erforderlichen Bestimmungsgrenzen ermöglichen, zum anderen aber auch einen zeitlichen und apparativen Aufwand umfassen, der Arbeitsplatzanalytik noch bezahlbar bleiben lässt.

Literatur

- [1] Bekanntmachung zu Gefahrstoffen: Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (BekGS 910). GMBI. (2008) Nr. 43/44, S. 883-935; zul. geänd. GMBI. (2011) Nr. 10, S. 194.
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Technische Richtkonzentrationen für gefährliche Stoffe (TRGS 102). Ausg. 9/1993. BArbBl. (1993) Nr. 9, S. 65; aufgehoben BArbBl. (2006) Nr. 5, S. 42.
- [3] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2012.
- [4] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Berlin: Beuth 1993.
- [5] DIN EN 1232: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen: Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 1997.
- [6] DIN EN 12919: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die Probenahme von chemischen Stoffen mit einem Volumendurchfluß über 5 l/min: Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 1999.
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). Ausg. 2/2010. GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd. GMBI. (2011) Nr. 9, S. 175.
- [8] Bock, R.: Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden. Weinheim: Wiley-VCH 2001.
- [9] Lumpp, R.; Klein, M.; Bieber, E.; Bunzel, F.; Eckermann, U.; Frels, C.; Günther, W.; Hagemann, C.; Koch, C.; Olschewski, A.; Temme, C.: Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren zur Elementbestimmung in Schwebstaub und Staubniederschlag. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 72 (2012) Nr. 1/2, S. 64-71.
- [10] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [11] Welz, B.; Sperling, M.: Atomabsorptionsspektrometrie. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH 1997.
- [12] Hebisch, R.; Fricke, H.-H.; Hahn, J.-U.; Lahaniatis, M.; Maschmeier, C.-P.; Mattenklott, M.: In: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (Hrsg.): Luftanalysen. Bd. 1: Spezielle Vorbemerkungen, Abschnitt 4 „Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen“. 14. Lfg. Weinheim: Wiley-VCH 2005.
- [13] Berufsgenossenschaftliche Information: Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (BGI 505). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin.
- [14] Greim, H. (Hrsg.): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Weinheim: Wiley-VCH.
- [15] Nölte, J.: ICP Emissionspektrometrie für Praktiker. Weinheim: Wiley-VCH 2002.
- [16] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth 2008.
- [17] DIN EN 13890: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [18] Lausch, H.: Untersuchungen der Zusammensetzung und Struktur von oxydischen Komponenten in freigesetzten Stäuben in der Arbeitsluft bei der Herstellung und Verarbeitung nickelhaltiger metallischer Werkstoffe – nickelhaltige Stäube. Abschlussbericht. Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin 1999.
- [19] Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie. Hrsg.: Analytik Jena AG. www.msscien.com/aj/Fund_AAS/web/images/fundamentals_de.pdf
- [20] Guide to inorganic analysis in AA, ICP-OES and ICP-MS. Hrsg.: PerkinElmer LAS, Shelton, CT USA, 2004.
- [21] Kromidas, S. (Hrsg.): Handbuch Validierung in der Analytik. Weinheim: Wiley-VCH 2000.