

# Weiterentwicklung der FSP-Probenahme zur Ermittlung von Nickelkonzentrationen in der alveolengängigen Fraktion im Bereich Galvanotechnik

J. Poprizki, R. Van Gelder, W. Schneider, K. Pitzke

## 1 Einleitung

Im Berufsalltag sind gewisse Risiken für Beschäftigte nicht gänzlich auszuschließen, seien es chemische, biologische oder physikalische Einwirkungen oder stressbedingte Gesundheitsgefährdungen. Zur Abschätzung der Risiken im Zusammenhang mit chemischen Gefahrstoffen sind Beurteilungsmaßstäbe ein wichtiges Werkzeug. Für nicht krebserzeugende Gefahrstoffe werden als Beurteilungsmaßstab Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) abgeleitet. Ein AGW gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind (§ 2 Abs. 7 Gefahrstoffverordnung, GefStoffV) [1; 2]. Für die überwiegende Zahl der krebserzeugenden Stoffe ist derzeit kein AGW ableitbar – hier erfolgt die Expositionsbeurteilung nach dem Konzept der Exposition-Risiko-Beziehung (ERB) [3]. Die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 910 beschreibt die ERB als den Zusammenhang zwischen der Stoffkonzentration (bei inhalativer Aufnahme) und der statistischen Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer berufsbedingten Krebserkrankung [3]. Man unterscheidet dabei zwischen Akzeptanz- (AK) und Toleranzkonzentration (TK). Die AK ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft an einem Arbeitsplatz, die einem Akzeptanzrisiko von 4 : 10 000 entspricht und bei einer Überschreitung mit einem niedrigen, hinnehmbaren Risiko assoziiert wird. Die für Ende 2018 vorgesehene Absenkung auf das Risikoniveau 4 : 100 000 wurde verschoben; zunächst soll ein geeignetes Maßnahmenkonzept zu Erreichung des Schutzziels erarbeitet werden. Die TK ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft an einem Arbeitsplatz, die einem Toleranzrisiko von 4 : 1 000 entspricht und bei einer Überschreitung mit einem hohen, nicht hinnehmbaren Risiko verbunden wird.

Nickel unterliegt entsprechend seinem chemischen Vorkommen und Gefährdungspotenzial unterschiedlichen Beurteilungsmaßstäben. Für Nickelmetall ist in der TRGS 900 ein AGW in der alveolengängigen Fraktion (A-Fraktion) von  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und für Nickel und Nickelverbindungen in der einatembaren Fraktion (E-Fraktion) von  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  festgelegt [1]. Für Nickelverbindungen, die als krebserzeugend Kategorie 1A, 1B eingestuft sind, gilt laut TRGS 910 ein AK von  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in der A-Fraktion [3]. Die TK wurde aufgrund der nicht krebserzeugenden Wirkung ebenfalls auf  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  festgelegt; in diesem Fall entfällt also der Bereich des mittleren „tolerablen“ Risikos [3].

In der Galvanik werden Nickelverbindungen zur Abscheidung von metallischen Korrosionsschutzschichten (Vernickeln) eingesetzt, die inhalative Exposition von Nickelverbindungen in Form einatembarer Tröpfchen gilt als Hauptaufnahmeweg. Beim Vernickeln sind Konzentrationen von Nickelverbindungen in der A-Fraktion oberhalb der genannten AK bzw. TK zu erwarten, da von Konzentrationen der E-Fraktion im Bereich von  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  berichtet wird [4].

Die aktuelle Einstufung von Nickelverbindungen als krebserzeugend Kategorie 1A, 1B in der TRGS 910 mit AK und TK in der A-Fraktion stellt die messtechnische Überwachung von Nickelverbindungen insbesondere in Betrieben mit erhöhter Temperatur und erhöhter relativer Luftfeuchte vor eine neue Herausforderung. In Arbeitsbereichen galvanisierender Betriebe ist mit dem Auftreten von Nickelverbindungen in Form von Tröpfchen zu rechnen. Bei kleineren Tröpfchen mit einem aerodynamischen Durchmesser  $< 10 \mu\text{m}$  gelangt ein höherer Anteil bis in die Lungenalveolen, größere Partikel werden in den Atemwegen abgelagert und über den mukoziliären Transport (Selbstreinigungsprozess der Bronchien) in den Verdauungstrakt befördert. Die Hauptwirkungsweisen von Nickelverbindungen sind akute Irritationen der Atemwege, Sensibilisierung und chronische allergisch bedingte Hautschäden sowie Schädigung der oberen Atemwege [5; 6].

## 2 Messungen in der Galvanotechnik

Das Messprogramm 9192 „Galvanotechnik“ des Messsystems Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) ist die Grundlage für eine standardisierte Vorgehensweise bei Messungen in galvanotechnischen Betrieben und Eloxalanlagen [7]. Die Zielsetzung dieses Messprogramms ist einerseits die Überprüfung der Emission an Prozessbädern durch stationäre Messungen, um Empfehlungen für Schutzmaßnahmen geben zu können, und andererseits die Ermittlung der Exposition der Beschäftigten durch personengetragene Messungen, um die Gefährdung beurteilen zu können. Dieses Messprogramm dient unter anderem der Überwachung und quantitativen Bestimmung von Nickelverbindungen in der E-Fraktion. Hierbei wird der Gesamtstaub-Probenahmekopf GSP mit einer Pumpe mit einem Volumenstrom von  $10 \text{ l}/\text{min}$  (GSP-10) und einem Quarzfaserdoppelfilter als Probenträger für mindestens zwei Stunden stationär oder an der Person betrieben [8]. Der Quarzfaserdoppelfilter wird für Arbeitsplätze mit einer relativen Luftfeuchtigkeit  $> 50 \%$  und hohen Temperaturen empfohlen.

### 2.1 Zielsetzung

Durch die 2017 eingeführte Akzeptanzkonzentration von  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in der A-Fraktion für die als krebserzeugend Kategorie 1A und 1B eingestuften Nickelverbindungen besteht

Jana Poprizki, M.Sc., Dipl.-Chem. Rainer Van Gelder,  
Dipl.-Chem. Wolfgang Schneider, Dipl.-Chem. Katrin Pitzke,  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.



Bild 1. Grundanordnung der vier Probenahmen an einem Stativ.

die Notwendigkeit einer messtechnischen Überwachung in der A-Fraktion. Angelehnt an die Messstrategie des Messprogramms 9192 „Galvanotechnik“ wird der Feinstaub-Probenahmekopf FSP mit einem Aluminiumzyklon und einem Volumenstrom von 10 l/min (FSP-10) bei einer Messdauer von mindestens zwei Stunden eingesetzt [9].

Das Probenahmesystem FSP-10 ist ein Zyklonabscheider, der die groben Partikel von den feinen Partikeln trennt. Durch die angesaugte Luft entsteht im Zyklon ein Luftwirbel, in dem größere Partikel mit einer höheren Fliehkraft an den inneren Wänden abgeschieden und in einem Sammelbehälter aufgefangen werden. Der Luftstrom wird durch ein Tauchrohr in der Mitte des Zyklons abgesaugt, nur kleinere Partikel mit geringer Trägheit können diesem Luftstrom folgen und werden am nachfolgenden Filter abgeschieden. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Abscheideverhalten von trockenen Staubpartikeln und von Tröpfchen nicht wesentlich unterscheidet. Bei hohen Luftfeuchten nahe 100 %, wenn Kondensationseffekte nicht auszuschließen sind, könnte das Abscheideverhalten jedoch davon abweichen. Hierbei könnten Tröpfchen an den Innenwänden anhaften und der Sammlung auf dem Probenträger zugehen.

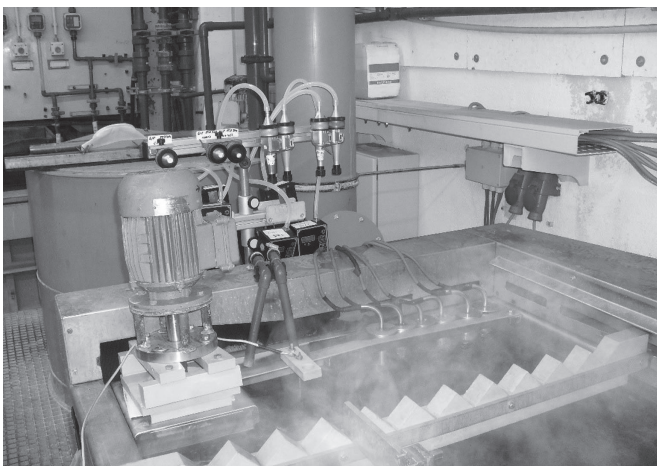


Bild 2. Positionierung der stationären Probenahme zur Emissionsquelle.

Ziel war es zu prüfen, ob die im FSP-10 üblicherweise eingesetzten Membranfilter durch die in der Galvanik standardmäßig im GSP-10 eingesetzten Quarzfaserdoppelfilter ersetzt werden können. Zu diesem Zweck wurden die Probenahmesysteme GSP-10 und FSP-10 jeweils mit einem Membranfilter sowie einem Quarzfaserdoppelfilter bestückt. Mittels stationärer Parallelmessungen der einatembaren und alveolengängigen Fraktion wurde somit die Konzentration von Nickelverbindungen in der Luft an galvanischen Bädern überprüft. Ausgewählt wurden Bäder, bei denen höhere Emissionen zu erwarten waren. Es soll eine Empfehlung dafür gegeben werden, ob und unter welchen Bedingungen das Probenahmesystem FSP-10 in galvanisierenden Betrieben eingesetzt werden kann.

Im März 2018 wurde das Messprogramm 9192 um eine entsprechende Handlungsanleitung in der Anlage 2 unter dem Titel „Weiterentwicklung der FSP-10-Probenahme zur Ermittlung von Nickelkonzentrationen in der Galvanotechnik“ erweitert.

Im Rahmen dieses Messprogramms nahmen daraufhin die Messtechnischen Dienste der Unfallversicherungsträger (MTD) betriebliche Messungen vor. Zusätzlich führte das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) Vergleichsmessungen mit FSP-10-Zyklonen aus dem standardmäßigen Aluminium und zusätzlich aus säurebeständigem Edelstahl durch, um den möglichen Einfluss vorhandener Säuredämpfe auf den Zyklon beurteilen zu können [10].

## 2.2 Messstrategie

Um die Eignung und Einsatzfähigkeit des FSP-10-Probenahmesystems in der Galvanotechnik zu überprüfen, wurden vier stationäre Parallelmessungen an Prozessbädern mit zu erwartender hoher Nickelemission durchgeführt. Jeweils zwei Probenahmesysteme GSP-10 und FSP-10 wurden mit jeweils einem 37-mm-Membranfilter bzw. einem 37-mm-Quarzfaserdoppelfilter bestückt (Bild 1).

Die Ansaugöffnungen sollten direkt zum Bad zeigen, um höchstmögliche Nickelkonzentrationen auf den Probenträgern zu erreichen. Jedoch musste darauf geachtet werden, dass mögliche Spritzer aus dem Bad nicht in das Probenahmesystem gelangen (Bild 2). Alle Probenahmen wurden mit einem Volumenstrom von 10 l/min und einer Messdauer von mindestens zwei Stunden durchgeführt. Waren aufgrund der Randbedingungen bei den Messungen geringere Nickelkonzentrationen zu erwarten, wurde die Probenahmedauer auf bis zu vier Stunden verlängert. Entscheidend war, dass die Probenahmedauer (von/bis) bei allen vier Probenträgern gleich war, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Bei jeder Messung mussten die relative Luftfeuchte und die Temperatur direkt am Stativ gemessen und dokumentiert werden. Diese Parameter sind mögliche Einflussfaktoren für einen Durchbruch der Emissionen durch den Probenträger aufgrund zu hoher Luftfeuchtigkeit bzw. für das Abscheideverhalten der luftgetragenen Partikel im Zyklon. Diese Messstrategie aus Anlage 2 im Messprogramm 9192 des MGU wird gegenwärtig weiterhin eingesetzt.

### 3 Ergebnisse

Seit März 2018 haben die MTD und das IFA mit dieser Messstrategie 45 Parallelmessungen durchgeführt. Kriterien für die Auswertung waren neben der parallelen Probenahme der A- und E-Fraktion im selben Arbeitsbereich, dass die Nickelkonzentrationen aller vier Probenahmen einer Messung oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Somit konnten für die Auswertung im Rahmen der Weiterentwicklung des FSP-10-Probenahmesystems die Ergebnisse von 25 Messungen herangezogen werden.

Die Temperatur bei den Messungen lag zwischen 21 und 32 °C, die relative Luftfeuchte zwischen 54 und 73 %, wobei lediglich fünf Messungen relative Luftfeuchten > 50 % aufwiesen. Bei acht Vergleichsmessungen mit parallel eingesetzten FSP-10-Zyklonen aus Edelstahl und Aluminium waren alle Ergebnisse vergleichbar. Daraus lässt sich schließen, dass umgebende Dämpfe, zum Beispiel von Schwefelsäure oder Salzsäure, keinen nennenswerten Einfluss auf die Probenahme haben. Die Säurebelastung in der Luft von galvanischen Betrieben scheint nicht ausreichend hoch zu sein, um den Aluminiumzyklon anzugreifen.

Alle Nickelkonzentrationen in der A-Fraktion lagen unterhalb der Akzeptanzkonzentration von 6 µg/m<sup>3</sup>. Der AGW von 30 µg/m<sup>3</sup> wurde von allen Nickelkonzentrationen in der E-Fraktion unterschritten.

Die Nickelkonzentrationen in der A-Fraktion (Membran- und Quarzfaserdoppelfilter) lagen zwischen 0,06 und 1,86 µg/m<sup>3</sup>. Mit den parallel beaufschlagten Filtern (Membran- und Quarzfaserdoppelfilter) der E-Fraktion wurden Nickelkonzentrationen zwischen 0,71 und 18,3 µg/m<sup>3</sup> gemessen. Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze (BG) erfolgte nach der Leerwertmethode nach DIN EN 52645 [11]. So ergab sich eine Bestimmungsgrenze für Nickel für das Gesamtverfahren bei zweistündiger Probenahme und 1,2 m<sup>3</sup> Probeluftvolumen für den Membranfilter von 0,22 µg/m<sup>3</sup> und für den Quarzfaserdoppelfilter von 0,29 µg/m<sup>3</sup>. Valide Messwerte unter den hier für das Standardverfahren dargestellten Bestimmungsgrenzen konnten unter anderem durch längere Probenahmedauern von bis zu vier Stunden und damit höhere Probeluftvolumina ermittelt werden. Die Bestimmungsgrenze erfasst alle Einflüsse von verwendeten Gerätschaften, Chemikalien und der Umgebungsbedingungen und wird arbeitstäglich neu ermittelt.

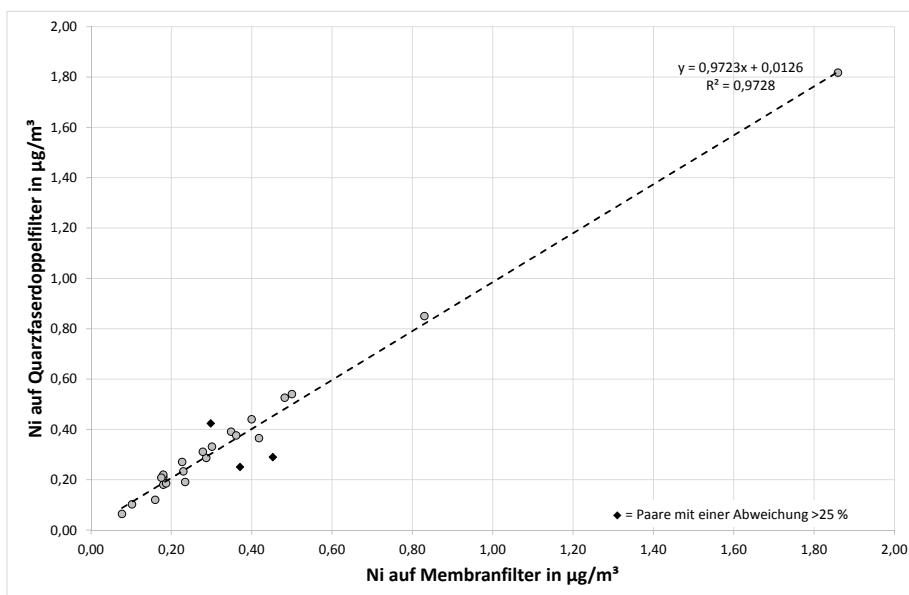


Bild 3. Korrelation der 25 Paare der Nickelkonzentration auf Quarzfaserdoppelfilter und Membranfilter in der A-Fraktion.

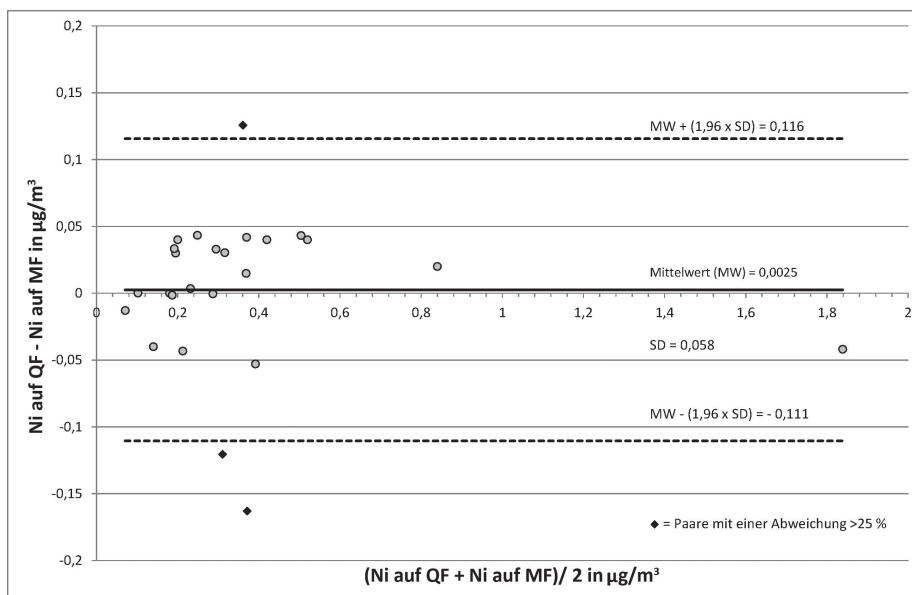


Bild 4. Bland-Altman-Diagramm der 25 Paare der Nickelkonzentration auf Quarzfaserdoppelfilter (QF) und Membranfilter (MF) in der A-Fraktion.

#### 3.1 Statistische Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt zeigten sich für alle 25 Messwertpaare der A-Fraktion sehr gute Übereinstimmungen der Nickelkonzentrationen auf beiden Filtertypen. Die überwiegenden Messwertpaare wiesen eine Abweichung < 25 % auf, lediglich drei Messwertpaare hatten eine Abweichung von ca. 40 %. Da die Nickelkonzentrationen in der A-Fraktion häufig in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich lagen, sind diese Abweichungen nicht ungewöhnlich. Das Bestimmtheitsmaß der Regression der Messwertpaare in der A-Fraktion mittels Membran- und Quarzfaserdoppelfilter liegt bei 0,97 (Bild 5).

Da eine hohe Korrelation nicht unbedingt bedeutet, dass zwischen den beiden Messmethoden eine gute Übereinstimmung besteht, wurden zusätzlich Bland-Altman-Diagramme erstellt [12 bis 14]. Dieser grafische Vergleich

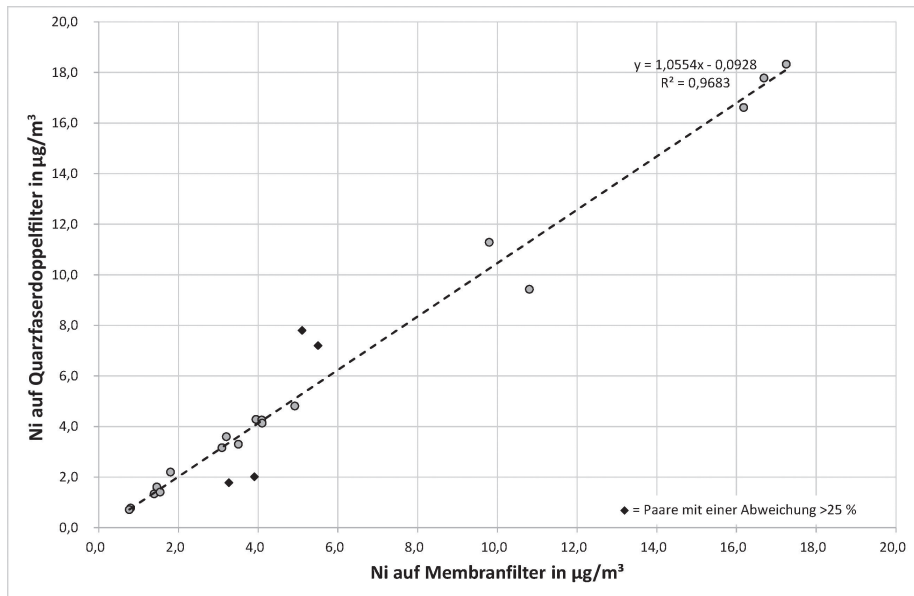


Bild 5. Korrelation der 22 Paare der Nickelkonzentration auf Quarzfaserdoppelfilter (QF) und Membranfilter (MF) in der E-Fraktion.

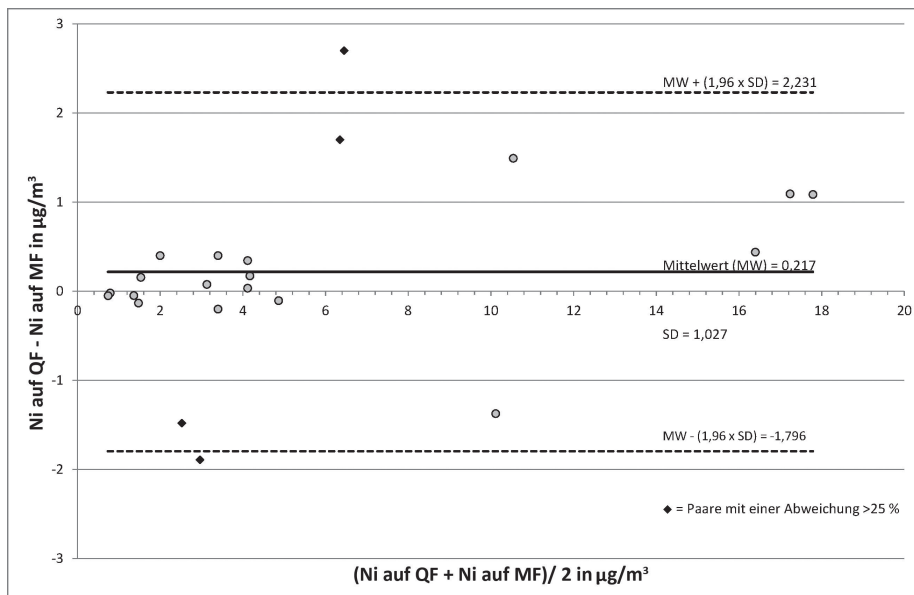


Bild 6. Bland-Altman-Diagramm der 22 Paare der Quarzfaserdoppelfilter (QF) und Membranfilter (MF) in der E-Fraktion.

ermöglicht Aussagen über die Schwankungsbreite, systematische Fehler und über Abhängigkeiten der Abweichung von der Konzentration. Bild 4 zeigt einen Mittelwert der Differenzen beider Probenahmen zu Nickelverbindungen in der A-Fraktion von 0,0025 µg/m<sup>3</sup>. Das bedeutet, dass die beiden Verfahren vergleichbare Ergebnisse liefern. Bis auf die drei Messwertpaare mit Abweichungen von ca. 40 % liegen alle Wertepaare deutlich innerhalb der Grenzen für eine Übereinstimmung, berechnet aus dem Mittelwert der Differenzen ±1,96 multipliziert mit der Standardabweichung (SD) der Differenzen. Systematische Fehler und konzentrationsabhängige Abweichungen sind nicht zu erkennen.

Von den 25 parallel gemessenen Nickelkonzentrationen der E-Fraktion konnten drei Paare nicht berücksichtigt werden, da es bei der Beaufschlagung der Quarzfaserdoppelfilter zu Unregelmäßigkeiten bei der Probenahme kam. Es lagen

weitere vier Messwertpaare mit einer Abweichung > 25 % vor, das Bestimmtheitsmaß liegt auch hier bei 0,97 (Bild 5).

Im Bland-Altman-Diagramm beider Probenahmen zu Nickelverbindungen in der E-Fraktion liegt der Mittelwert der Differenzen bei 0,217 µg/m<sup>3</sup> (Bild 6). Zwei der vier Messwertpaare mit Abweichungen von > 25 % liegen innerhalb der Grenzen für eine Übereinstimmung. Systematische Fehler und konzentrationsabhängige Abweichungen sind auch hier nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse sowohl in der A- als auch in der E-Fraktion mit Membran- und Quarzfaserdoppelfiltern sind gut vergleichbar.

Während an fast allen Messorten die relative Luftfeuchte unter 50 % lag, erfolgten fünf Parallelmessungen bei einer Luftfeuchte zwischen 58 und 73 %. Gerade bei hohen Luftfeuchten wurden abweichende Wiederfindungen zwischen den verschiedenen Filtermaterialien erwartet, dies hat sich nicht bestätigt.

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Auswertung zeigt eine gute Übereinstimmung der 22 bzw. 25 Parallelmessungen auf Quarzfaserdoppelfilter und Membranfilter sowohl in der E- als auch in der A-Fraktion. Ein Einfluss der Luftfeuchte wurde für relative Feuchten von bis zu 75 % nicht gefunden.

Aufgrund dieser Auswertung wird das Probenahmeverfahren FSP-10 mit Quarzfaserdoppelfilter zur quantitativen Bestimmung von Nickel in der A-Fraktion in der Galvanotechnik als geeignet bewertet. Ab Januar 2019 wird dieses Verfahren als Standardverfahren im MGU in der Galvanotechnik eingesetzt.

Der Quarzfaserdoppelfilter als Probenträger im FSP-10 gilt vor allem als Empfehlung für Arbeitsplätze mit einer zu erwartenden relativen Luftfeuchte von mehr als 50 % und wenn mit Spritzgefahr und/oder mit Funkenflug zu rechnen ist.

2019 sollen weitere Parallelmessungen nach den hier beschriebenen messstrategischen Vorgaben stattfinden, insbesondere an Arbeitsplätzen mit einer relativen Luftfeuchte >50 % und hohen Temperaturen, um weitere statistische Auswertungen vornehmen zu können. Des Weiteren sind Messungen bei höheren Nickelkonzentrationen wünschenswert, um die Aussage der Vergleichbarkeit der beiden Messverfahren über einen höheren Konzentrationsbereich abzusichern.

## Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). B ArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55, zul. geänd. GMBL. (2018) Nr. 28, S. 542-545.
- [2] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV). BGBl. I S. 1643-1692, zul. geänd. BGBl. I (2017), S. 626-653.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). GMBL. (2014) Nr. 12, S. 258-270, zul. geänd. GMBL. (2018) Nr. 28, S. 545.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen (TRGS 561). GMBL. (2017) Nr. 43, S. 786-812.
- [5] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen (TRGS 401). GMBL. (2008) Nr. 40/41, S. 818-845, zul. ber. GMBL. (2011) Nr. 40/41, S. 175.
- [6] Technische Regeln für biologische Arbeitsstoffe und Gefahrstoffe: Sensibilisierende Stoffe für die Atemwege (TRBA/TRGS 406). GMBL. (2008) Nr. 40/41, S. 845-855.
- [7] MGU-Messprogramm 9192 „Galvanotechnik“: Handlungsanleitung, Version 1.2 (2018).
- [8] Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub) (Kennzahl 3010). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). 27. Lfg. X/01. Berlin: Erich Schmidt 1998 – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappedigital.de/3010](http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/3010)
- [9] Geräte zur Probenahme der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) (Kennzahl 3020). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 21. Lfg. X/98. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt 1998 – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappedigital.de/3020](http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/3020)
- [10] *Breuer, D.; Heckmann, P.; Gusbeth, K.; Schwab, G.; Blaskowitz, M.; Moritz, A.* et al.: Sulfuric acid at workplaces – applicability of the new Indicative Occupational Exposure Limit Value (IOELV) to thoracic particles. *J. Environ. Monit.* 14 (2012), S. 440-445.
- [11] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Ausg. 11/2008. Berlin: Beuth 2008.
- [12] Bland-Altman-Diagramm. <https://de.wikipedia.org/wiki/Bland-Altman-Diagramm>
- [13] *Bland, J. M.; Altman, D. G.*: Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *Lancet* 327 (1986) Nr. 8476, S. 307-310.
- [14] *Bland, J. M.; Altman, D. G.*: Comparing methods of measurement: why plotting difference against standard method is misleading. *Lancet* 346 (1995) Nr. 8982, S. 1085-1087.