

## **12 Einfache messtechnische Überwachung von Mehrkomponentensystemen an Arbeitsplätzen mittels mobiler Messgeräte**

- 12.1 Einleitung
- 12.2 Zu bestimmende Messgrößen
- 12.3 Übersicht über die einsetzbaren Analysenmethoden
  - 12.3.1 Bewährte Messmethoden für Mehrkomponentensysteme
    - 12.3.1.1 Prüfröhrchen
      - 12.3.1.1.1 Allgemeines
      - 12.3.1.1.2 Typische Prüfröhrchen-Reaktionssysteme
      - 12.3.1.1.3 Prüfröhrchenpumpen
      - 12.3.1.1.4 Durchführung der Messung und Auswertung
    - 12.3.1.2 Ionisationsmethoden
      - 12.3.1.2.1 Flammenionisationsdetektoren (FID)
      - 12.3.1.2.2 Photoionisationsdetektoren (PID)
    - 12.3.1.3 Infrarotspektrometrische Methoden
    - 12.3.1.4 Photoakustische Spektrometrie
    - 12.3.1.5 Elektrochemische Sensoren
    - 12.3.1.6 Geräte mit mehreren Messprinzipien
    - 12.3.1.7 Gaschromatographische Methoden
    - 12.3.1.8 Massenspektrometrische Methoden
  - 12.3.2 Weitere perspektivisch einsetzbare Messmethoden für Mehrkomponentensysteme
    - 12.3.2.1 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)
    - 12.3.2.2 Selected Ion Flow Tube Massenspektrometrie (SIFT-MS)
    - 12.3.2.3 Neuartige Geräte mit mehreren Messprinzipien
- 12.4 Anwendungsbereich mobiler Messgeräte für Gefahrstoffmessungen
- 12.5 Entscheidungskriterien und Anwendungshinweise für den Einsatz mobiler Messgeräte
- 12.6 Beispiele aus der Praxis
  - 12.6.1 Überwachung der Narkosegas-Konzentration an Anästhesiearbeitsplätzen
  - 12.6.2 Überwachung von Kohlenmonoxid als Leitkomponente in Kfz-Werkstätten
  - 12.6.3 Einsatz des Photoionisationsdetektors auf Baustellen
  - 12.6.4 Einsatz von Mehrfachmessungen in Abwasserrohrleitungen
  - 12.6.5 Prüfung der Wirksamkeit von Lüftungssystemen
  - 12.6.6 Einsatz des Photoionisationsdetektors im Produktionsbetrieb
- 12.7 Literatur

## 12.1 Einleitung

In der betrieblichen Praxis trifft man bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen in der Regel auf Mehrstoffsysteme. Ein einzeln auftretender Gefahrstoff kann eigentlich als Ausnahme betrachtet werden. Für die Arbeitsplatzüberwachung resultieren daraus verschiedene Aufgabenstellungen, die dementsprechend auch unterschiedliche Vorgehensweisen bedingen. Im Nachfolgenden werden verschiedene Möglichkeiten zur Lösung der damit verbundenen Probleme vorgestellt. Dies ist auf die Gruppe der Gase und Dämpfe beschränkt. Für Aerosole wird auf Kapitel 4 [1] dieser Methodensammlung verwiesen.

Die erste Frage ist üblicherweise die Klärung, welche Gefahrstoffe am Arbeitsplatz auftreten. So sollte zwar diese Kenntnis im Betrieb in Form eines Gefahrstoffverzeichnisses vorliegen, jedoch zeigt die Realität in vielen Fällen massive Defizite auf. Ursache für solche fehlenden Informationen kann z. B. sein, dass Inhaltsstoffe der eingesetzten Zubereitungen und Hilfsstoffe (z. B. Reinigungsmittel) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht bekannt sind, da entsprechende Informationen in Sicherheitsdatenblättern oder Merkblättern nicht oder unvollständig angegeben sind.

Eine weitere Fragestellung kann sein, ob es immer erforderlich ist, bis ins letzte Detail zu klären, welche Stoffe in welcher Konzentration am Arbeitsplatz auftreten. Oftmals genügt es, einen Summenparameter zu ermitteln. Anhand dieses Summenparameters und weiterer vorliegender Informationen wird dann entschieden, ob weiterführende Bestimmungen erforderlich sind. Als Information sind die eingesetzten Verfahren und Stoffe sowie mögliche Reaktionsprodukte von besonderer Bedeutung. Anderenfalls kann dieser Summenparameter bereits zur Expositionsbeurteilung ausreichen.

Ein weiterer zu klärender Aspekt ist die Thematik von Leitkomponenten. Dabei geht es darum, für Mehrstoffsysteme einen geeigneten Stoff zu erkennen, anhand dessen Konzentration Rückschlüsse auf die Konzentration der anderen relevanten Stoffe möglich sind. Diese Leitkomponente soll den Anwender in die Lage versetzen, möglichst einfach und schnell eine zuverlässige Information über die am Arbeitsplatz auftretenden Belastungen zu erhalten.

Summenparameter, Einzelstoffe oder Leitkomponenten können durch Geräte überwacht werden, die anhand optischer und/oder akustischer Signale beim Erreichen vorgegebener Alarmschwellen Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten auslösen. So ist in bestimmten Fällen eine Überwachung des Normalbetriebs erforderlich, um unmittelbar auf Gefahren zu reagieren, die z. B. bei Betriebsstörungen auftreten können. Ebenso ist dies bei Wartungs- und Reparaturarbeiten notwendig, da hier nicht vorhersehbare Ereignisse auftreten können.

## 12.2 Zu bestimmende Messgrößen

Zur vereinfachten messtechnischen Überwachung von Mehrkomponentensystemen sind folgende Messgrößen von Bedeutung:

- eine mehr oder weniger detaillierte Übersichtsanalyse über die Einzelstoffe in einem Mehrkomponentensystem,
- ein Summensignal aller auftretenden Stoffe oder zumindest von ausgewählten Stoffgruppen oder
- eine Leitkomponente zur repräsentativen Beschreibung der durch die auftretenden Stoffe verursachten Belastungen.

Entscheidungskriterien für den Einsatz eines bestimmten Messverfahrens sind die vorliegenden Vorinformationen zu den möglichen Stoffen oder Stoffgruppen. Im Vordergrund steht eine qualitative Aussage. Darüber hinaus liefern viele der derzeit zur Verfügung stehenden Geräte auch quantitative Informationen.

Bei allen nachfolgend beschriebenen Methoden ist vorher zu prüfen, ob Querempfindlichkeiten auftreten. Führen diese zu Minderbefunden, so darf die entsprechende Methode nicht eingesetzt werden.

## **12.3 Übersicht über die einsetzbaren Analysenmethoden**

Im Folgenden werden die Analysenmethoden vorgestellt, mit denen die im Abschnitt 2 genannten Aufgabenstellungen bearbeitet werden können. Dabei werden in erster Linie solche Methoden berücksichtigt, die sich gegenwärtig bereits in ihrer praktischen Anwendung bei Arbeitsplatzmessungen bewährt haben und kommerziell verfügbar sind. In einem zusätzlichen Abschnitt werden weitere Methoden beschrieben, die z. B. aufgrund von Analogiebetrachtungen aus anderen Anwendungsbereichen eine Alternative oder Ergänzung für die Praxis darstellen können.

### **12.3.1 Bewährte Messmethoden für Mehrkomponentensysteme**

In der bisherigen Praxis der Arbeitsplatzüberwachung haben sich verschiedene Methoden bewährt, die entweder Summensignale und/oder die Trennung in die Einzelstoffe beim Auftreten von Stoffgemischen liefern. Diesen Methoden ist gemeinsam, dass sie unmittelbar vor Ort ein Messsignal liefern, welches die gestellte Aufgabe erfüllt. Im Einzelnen sind dafür geeignet:

- Prüfröhrchen
- Ionisationsmethoden
- infrarotspektrometrische Methoden
- sensorbasierte Methoden mit unterschiedlichen Sensorprinzipien (z. B. elektrochemisch, Halbleiter)
- gaschromatographische Methoden
- massenspektrometrische Methoden
- Ionenmobilitätsspektrometrie

Werden diese Methoden mehrkanalig betrieben, so ist es ggf. unter Einbeziehung geeigneter chemometrischer Methoden möglich, aus den gelieferten Summensignalen weitergehende Einzelstoffinformationen abzuleiten.

### **12.3.1.1 Prüfröhrchen**

#### **12.3.1.1.1 Allgemeines**

Für die Bestimmung von Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft in Arbeitsbereichen werden in der Praxis häufig Prüfröhrchen eingesetzt. Die wesentlichen Vorzüge dieses Messverfahrens sind die relativ einfache Handhabung und in vielen Fällen das Vorliegen des Messergebnisses ohne Zeitverzögerung (häufig innerhalb weniger Minuten). Dennoch erfordert ihre Anwendung gute Kenntnisse über die Eigenschaften des eingesetzten Prüfröhrchens hinsichtlich Reaktionsmechanismus, Querempfindlichkeiten und Einfluss der Umgebungsbedingungen sowie die Verhältnisse am Arbeitsplatz in Bezug auf die Klimabedingungen wie Luftfeuchte und Temperatur sowie mögliche Störkomponenten.

Die Messeinrichtung besteht aus dem für den zu messenden Gefahrstoff geeigneten Prüfröhrchen und der dazugehörigen Pumpe. Das Ergebnis der Messung liegt bei den Kurzzeitprüfröhrchen innerhalb von einigen Minuten vor. Die Messung mit direkt anzeigenden Diffusionsprüfröhrchen erfordert keine Pumpe; sie können für Langzeitmessungen bis über mehrere Stunden eingesetzt werden. Da mit einer Reihe von Prüfröhrchen nur Kurzzeitmessungen durchgeführt werden können, ist in diesem Fall für eine Überwachung des Arbeitsplatzes der wiederholte Einsatz dieser Prüfröhrchen notwendig.

Prüfröhrchen bestehen aus Glas. Sie enthalten ein oder mehrere chemische Präparate, die mit dem zu messenden Gefahrstoff oder einem seiner Reaktionsprodukte unter Farbänderung reagieren. Eine im Prüfröhrchen eingebaute Vorschicht kann eine Filterschicht sein, in der Störsubstanzen zurückgehalten werden, oder eine Reaktionszone, in der aus dem zu messenden Gefahrstoff die Stoffe freigesetzt werden, welche dann in der Anzeigschicht zur Ausbildung einer Farbzone führen. Der Stoffumsatz im Prüfröhrchen verläuft in erster Näherung proportional zur Masse des reagierenden Gases oder Dampfes. Eine Übersicht über die Prüfröhrchentypen ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Normen DIN 33881-1 und -2 [2, 3] teilen die Prüfröhrchen ein und erläutern die speziellen Begriffe. Die Anforderungen an Prüfröhrchen und Prüfröhrchenpumpen sowie die dafür zu verwendenden Prüfverfahren sind in der DIN EN 1231 [4] festgelegt.

Das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitsschutz (BGIA) prüft Prüfröhrchen auf der Grundlage der DIN EN 1231. In einer Positivliste werden diejenigen Prüfröhrchen und Prüfröhrchenpumpen veröffentlicht, die mit positivem Ergebnis geprüft worden sind [5].

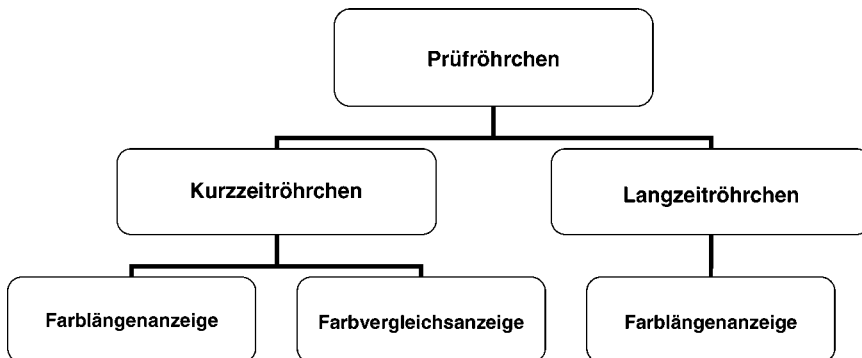


Abb. 1. Einteilung der Prüfröhrchentypen

#### 12.3.1.1.2 Typische Prüfröhrchen-Reaktionssysteme

Der innere Aufbau eines Prüfröhrchens ist abhängig von dem zu messenden Gefahrstoff, seiner zu bestimmenden Konzentration sowie der Anwesenheit möglicher Störkomponenten. Für den Anwender ist die Frage der Selektivität von großer Bedeutung. Daher werden in den Füllschichten der Prüfröhrchen nach Möglichkeit selektive Reagenzsysteme eingesetzt. Sind keine selektiven Reagenzien verfügbar, enthalten die Füllschichten vielfach verschiedene Reaktionssysteme, die je nach Aufgabenstellung untereinander kombiniert werden, um auf diese Weise die Selektivität zu steigern. Typische Beispiele für Reaktionssysteme in Prüfröhrchen sind [6]:

- die Bestimmung von Kohlenstoffdioxid durch Oxidation von Hydrazinhydrat. In Gegenwart von Kristallviolett als Redoxindikator kann diese Reaktion als weitgehend selektiv angesehen werden, da mögliche Störungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxid erst bei untypisch hohen Konzentrationen auftreten.
- klassenselektive Reaktionen, z.B. die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid mit Diiodpentoxid im sauren Medium zu elementarem Iod. Diese Reaktion erfolgt mit allen leicht oxidierbaren Stoffen. Durch den Einbau geeigneter Vorschichten wird die Selektivität für Kohlenstoffmonoxid gezielt gesteigert.
- Metallsalzfällungsreaktionen als Basis der Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchen. Metallsalze reagieren mit Schwefelwasserstoff unter Bildung schwerlöslicher Metallsulfide. Damit diese Reaktion abläuft, ist ein Mindestmaß an Wasser (Luftfeuchtigkeit) erforderlich.
- die Bestimmung von Stickstoffdioxid und elementaren Halogenen (z.B. Chlor). Durch Reaktion mit aromatischen Aminen (z.B. o-Toluidin) werden intensiv gefärbte Verbindungen gebildet. Mittels dieser Reaktion können auch chlorierte Kohlenwasserstoffe bestimmt werden. Dazu ist der Anzeigeschicht jedoch eine Oxidationsschicht vorgeschaltet, die Kaliumpermanganat oder Chrom-(VI)-Verbindungen ent-

hält. Dort werden die chlorierten Kohlenwasserstoffe oxidativ gespalten und Chlor freigesetzt, das in der sich anschließenden Anzeigeschicht eine Farbzone ausbildet.

- pH-Indikatoren, mit denen saure und basische Gase und Dämpfe zur Anzeige gebracht werden.
- Aromaten, die unter sauren Bedingungen mit Formaldehyd zu intensiv gefärbten chinoiden Verbindungen kondensieren. Ist das Röhrchen stattdessen mit Formaldehyd als Reaktionssystem gefüllt, können aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Xylol gemessen werden.

### **12.3.1.1.3 Prüfröhrchenpumpen**

Um die Luftprobe durch das Prüfröhrchen zu fördern, sind handbetriebene Balg-, Ball- und Kolbenpumpen im Handel. Balg- sowie Ballpumpen werden manuell vollständig zusammengedrückt und anschließend freigegeben. Der Saugvorgang läuft danach selbstständig ab, indem sich der Balg bzw. Ball wieder öffnet, bis er seine ursprüngliche Form wieder eingenommen hat. Bei Kolbenpumpen wird der Kolben vollständig aus dem Zylinder herausgezogen, wodurch im Zylinder ein Vakuum erzeugt wird und die Luftprobe bis zum Druckausgleich durch das Röhrchen nachströmt. Unabhängig vom Pumpentyp werden je Hub 100 mL Luft durch das Prüfröhrchen gefördert. Dennoch sollten Prüfröhrchen und Pumpen verschiedener Hersteller nicht miteinander kombiniert werden, weil unterschiedliche Saugcharakteristiken der Pumpen zu erheblichen Messfehlern führen können.

### **12.3.1.1.4 Durchführung der Messung und Auswertung**

Vor Beginn der Messung wird das Prüfröhrchen oder die Prüfröhrchenkombination an beiden Enden geöffnet und dicht mit der vom Hersteller empfohlenen Pumpe verbunden. Anschließend wird bei Prüfröhrchen mit Farblängenanzeige bzw. Farbvergleichsskala das vorgeschriebene Luftvolumen mit der Pumpe durch das Prüfröhrchen gesaugt. Bei Prüfröhrchen mit Farbvergleichsschicht werden so viele Pumpenhübe durchgeführt, bis die Anzeigeschicht die Farbintensität der Farbvergleichsschicht angenommen hat. Aus der Anzahl der bis dahin durchgeführten Pumpenhübe wird anhand einer Tabelle die Gefahrstoffkonzentration ermittelt. Bei Prüfröhrchen mit Farblängenanzeige wird die gesamte Länge der Verfärbung, auch wenn diese unterschiedliche Farben aufweist, herangezogen und der Konzentrationswert an der Skala ausgelesen. Ist im Messsystem eine Ampulle mit Reaktionsmittel enthalten, so ist diese entsprechend den Herstellerangaben vor oder nach der Messung zu öffnen.

Eine Weiterentwicklung der Prüfröhrchen-Messtechnik ist das Chip-Mess-System CMS. Es besteht aus einem für den zu messenden Gefahrstoff spezifischen Chip, der zehn Kapillaren mit chemischen Reagenzien enthält, und dem Auswertegerät, das eine Förderpumpe zum Ansaugen der Luftprobe, einen Detektor sowie ein Elektronik- und Softwaremodul zum Steuern und Regeln des Messablaufes, zur Signalverarbeitung und zum digitalen Anzeigen der gemessenen Konzentration beinhaltet.

Beim Einsatz von Prüfröhrchen ist zu berücksichtigen, dass diese teilweise giftige und umweltschädliche Substanzen enthalten, die nach Verwendung kontrolliert zu entsorgen sind.

### **12.3.1.2 Ionisationsmethoden**

Die wohl gebräuchlichsten Messmethoden zur schnellen und zuverlässigen Bestimmung von Summensignalen beruhen auf dem Prinzip der Flammen- und Photoionisation und sind als Flammen- (FID) bzw. Photoionisationsdetektor (PID) seit Jahrzehnten für die Ermittlung und Beurteilung der Belastungen durch chemische Arbeitsstoffe im Einsatz.

#### **12.3.1.2.1 Flammenionisationsdetektoren (FID)**

Flammenionisationsdetektoren (FID) sind als vielseitige Vor-Ort-Messgeräte etabliert. Mit ihnen kann die Ermittlung der Summe aller brennbaren Gase und Dämpfe in der Arbeitsplatzluft realisiert werden, die CH-Gruppen enthalten. Eine integrierte Pumpe führt die angesaugte Luft einer Wasserstoff-Flamme zu. Bei der Verbrennung entstehen Ionen und Elektronen, die im elektrischen Feld einen Stromfluss erzeugen. Die Konzentration der brennbaren Gase und Dämpfe wird anhand der Höhe des fließenden Stromes ermittelt. Dabei ist das aufgezeichnete Signal etwa proportional zur Zahl der Kohlenstoff-Atome und der Menge der zugeführten Probe. So liefert z.B. die gleiche Konzentration Ethan ein doppelt so großes Signal wie Methan, das nur die halbe Anzahl an Kohlenstoffatomen besitzt. Durch Kalibrierung des FID mit Propan wird nur eine grobe Mittelung über alle möglichen vorhandenen Kohlenwasserstoffe erreicht.

Der Flammenionisationsdetektor ist zwar mobil, jedoch nicht für die personengetragene Messung geeignet. Der Vorteil des Flammenionisationsdetektors liegt in der hohen zeitlichen Auflösung, die es ermöglicht, Konzentrationsverläufe aufzuzeichnen und Expositionsspitzen festzustellen. Eine stoffspezifische Messung ist bei gleichzeitigem Vorhandensein mehrerer Stoffe in der Arbeitsplatzluft nicht möglich. Damit liefert der FID in der Regel ein Summensignal für alle auftretenden Lösemitteldämpfe und Gase. An manchen Arbeitsplätzen ist der Einsatz eines FID wegen der Wasserstoff-Flamme und der mitzuführenden Druckgasflasche mit Wasserstoff nicht zulässig.

Die Messung mit einem FID wird nicht durch Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserdampf gestört, wie das beim unten beschriebenen Photoionisationsdetektor der Fall ist. Diese Eigenschaft kann für manche Anwendungszwecke ein entscheidendes Kriterium sein.

#### **12.3.1.2.2 Photoionisationsdetektoren (PID)**

Im Gegensatz zum FID sind Photoionisationsdetektoren heutzutage kompakte tragbare Geräte mit Akkubetrieb, die in vielen Fällen sehr handlich sind und nur wenige hundert Gramm wiegen. Dies ermöglicht auch personengetragene Arbeitsplatzmessungen.

Ebenso wie beim FID wird beim PID die Arbeitsplatzluft mittels einer integrierten Pumpe angesaugt. Die angesaugte Luft wird an einer Entladungsröhre (in der Regel UV-Lampe) vorbeigeführt. Üblicherweise ist die UV-Lampe mit Krypton gefüllt und das resultierende Ionisierungspotential liegt bei 10,6 eV. Ist das Ionisierungspotential der zu bestimmenden Stoffe kleiner als die Energie des eingestrahnten Lichts, erfolgt eine Ionisierung. Somit liefert auch der Photoionisationsdetektor ein Summensignal. Durch die Wahl der verwendeten Lampe kann die Selektivität des Detektors in Grenzen variiert werden. Daher besteht bei den meisten Anbietern die Möglichkeit, unterschiedliche Lampen einzusetzen. Für die Praxis bedeutet dies, dass bereits vor Ort Rückschlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Stoffe getroffen werden können. Treten an einem Arbeitsplatz mehrere Gefahrstoffe gleichzeitig auf, wie z. B. Benzol, Toluol, Ethanol, Aceton und Methanol, so liefert eine 11,7 eV-Lampe (Argon-Füllung) ein Summensignal für alle Stoffe. Verwendet man statt dessen eine mit Krypton gefüllte 10,6 eV-Lampe, so trägt Methanol nicht mehr zum Messsignal bei. Wird mit einer 9,5 eV-Lampe (Xenon-Füllung) gearbeitet, so liefert diese nur noch ein Signal für Benzol und Toluol.

Die Verwendung einer energiereicheren Lampe (11,7 eV) gegenüber der in der Standardversion gebräuchlichen 10,6 eV-Lampe ermöglicht zwar die Bestimmung eines breiteren Stoffspektrums, bedeutet aber auch eine sehr kurze Lebensdauer. Das dabei erforderliche optische Fenster aus Lithiumfluorid wird aufgrund dessen hygroskopischer Eigenschaften in Gegenwart von Feuchtigkeit langsam zersetzt. Dies passiert auch, wenn das Gerät nicht benutzt wird.

Wenn nicht bekannt ist, welcher Stoff oder welches Stoffgemisch vorliegt, so ist wie beim FID auch mit einem PID eine stoffspezifische Messung oft nicht möglich.

Beim Einsatz eines PID ist darauf zu achten, dass es infolge hoher Luftfeuchtigkeit zu deutlichen Signalabschwächungen gegenüber trockener Luft kommen kann. Dieser Quenching-Effekt entsteht dadurch, dass die in der Luft vorhandenen störenden Moleküle zwar nicht ionisiert werden, sie jedoch die UV-Strahlung absorbieren oder streuen können. Dieser Effekt führt dazu, dass nach der üblichen Kalibrierung des PID mit trockenem Prüfgas bei der Messung am Arbeitsplatz falsch negative Ergebnisse erhalten werden. Dies kann durch Befeuchtung des Prüfgases vermieden werden. Bei modernen Geräten erfolgt eine Korrektur der durch Feuchtigkeit verursachten Schwankungen durch entsprechende Auswertelgorithmen. Neben Wasserdampf wird die Messung auch durch die Gegenwart höherer Konzentrationen an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gestört.

Eine Verunreinigung durch Staub führt dagegen zu erhöhten Messwerten. Dieser Effekt wird durch zusätzliche Luftfeuchtigkeit noch deutlich verstärkt. Um dieses Problem zu minimieren, werden dem PID üblicherweise Partikel-Filter vorgeschaltet. Die Filter sind daher regelmäßig auszutauschen und die Messzelle regelmäßig zu reinigen.



### **12.3.1.3 Infrarotspektrometrische Methoden**

Die Infrarotspektrometrie (IR) ist eine gut etablierte Methode, die schon seit langer Zeit für Arbeitsplatzmessungen zum Einsatz kommt. Dabei wird unterschieden zwischen tragbaren Infrarot-Spektrometern und Sensoren, die auf dem Prinzip der IR-Absorption beruhen.

Das Grundprinzip der IR-Spektrometrie beruht darauf, dass durch Absorption infraroter Strahlung im zu bestimmenden Molekül Schwingungen induziert werden. Die dabei absorbierte Strahlungsenergie und die zugehörige Wellenlänge können zur quantitativen und qualitativen Bestimmung der interessierenden Stoffe verwendet werden. Eine umfangreiche Beschreibung des Messprinzips unter Ausnutzung der IR-Absorption befindet sich in Kapitel 5 der Allgemeinen Vorbemerkungen dieser Methodensammlung [7].

Ein wesentlicher Vorteil der IR-Messgeräte besteht darin, dass der Detektor nicht direkt mit den zu bestimmenden Stoffen in Kontakt kommt. Messzelle und Detektor sind mittels optischer Teile voneinander getrennt. Das bringt einen weiteren Vorteil dahingehend mit sich, dass neben permanenten Gasen und Lösemitteldämpfen auch korrosive und reaktive Gase und Dämpfe ggf. gleichzeitig und selektiv in der Arbeitsplatzluft bestimmt werden können, ohne dass die Messvorrichtung in Mitleidenschaft gezogen wird.

Tragbare IR-Spektrometer sind zwar mobil, lassen jedoch aufgrund ihrer Abmessungen keine personengetragene Messung am Beschäftigten zu. Beim Einsatz eines IR-Spektrometers durchströmt die Arbeitsplatzluft eine Messküvette. Dabei wird üblicherweise bei einer oder mehreren vorgegebenen Wellenzahlen gemessen.

Mittels Fourier-Transform-Technik (FTIR) wird das gesamte IR-Spektrum aufgezeichnet. Dies ermöglicht u. a. eine nachträgliche Auswertung bisher nicht berücksichtigter Substanzen durch Anwendung chemometrischer Algorithmen. An ihre Grenzen stößt diese Vorgehensweise jedoch, wenn ein oder mehrere unbekannte Stoffe (zusätzlich) in der Arbeitsplatzluft auftreten.

### **12.3.1.4 Photoakustische Spektrometrie**

Als besondere Form der Infrarotspektroskopie kommt für die Arbeitsplatzüberwachung die Modifikation mit einem photoakustischen Detektor zum Einsatz. Das Messprinzip beruht dabei darauf, dass Druckänderungen mit einem Mikrofon gemessen werden. Die mit der Probeluft gefüllte Messküvette wird dazu verschlossen und mit gepulster IR-Strahlung vorgegebener Wellenlänge durchstrahlt. Als Strahlungsquelle wird dabei ein (Dioden-)Laser eingesetzt. Das in der Messküvette befindliche Gas oder der Lösemitteldampf absorbiert diese Strahlung und wird dadurch erwärmt. Als Folge der gepulsten Strahlung kommt es zu einem ständigen Wechsel zwischen Erwärmung und Abkühlung des Messgases. Die dabei auftretenden Temperaturschwankungen erzeugen Druckwellen, die dann mit dem Mikrofon als Frequenzänderung gemessen werden und Rückschlüsse auf Art und Konzentration der untersuchten Moleküle zulassen.

Die Vorteile der photoakustischen Spektrometrie liegen darin, dass keine Störsignale auftreten, kleine Messzellen wegen der kurzen Absorptionswege verwendet werden können und eine Messung bei Atmosphärendruck möglich ist. Die eingesetzten Mikrofone sind als Detektor kostengünstiger als IR-Detektoren und müssen nicht auf tiefe Temperaturen gekühlt werden.

Die photoakustische Spektrometrie ist ein untergrundfreies Messverfahren, das die einfachere Messung kleiner Signale ermöglicht, da kein störender Offset auftritt. Das Messsignal ist über mehrere Größenordnungen linear.

#### **12.3.1.5 Elektrochemische Sensoren**

Die in der Luft am Arbeitsplatz als Gase oder Dämpfe auftretenden Stoffe können in manchen Fällen mit Messgeräten, die mit elektrochemischen Sensoren ausgestattet sind, direkt angezeigt werden. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl derartiger Geräte entwickelt [8]. Hauptanwendungsgebiet dieser Sensoren ist die Bestimmung von anorganischen Gasen.

Ein elektrochemischer Sensor besteht in der Regel aus den folgenden Komponenten: einer hydrophoben gasdurchlässigen Membran, den Elektroden (Sensor-, Referenz- und Gegenelektrode), dem Elektrolyten und einem Filter. Das Prinzip eines elektrochemischen Sensors beruht darauf, dass dieser mit dem zu bestimmenden Gas reagiert und ein der Gaskonzentration proportionales elektrisches Signal liefert. Durch entsprechende Auswahl des Elektrolyten in der Messzelle und der Sensorelektrode kann die Selektivität für ein zu bestimmendes Gas verbessert werden; häufig geht dabei jedoch Empfindlichkeit verloren [10].

Die Lebensdauer von elektrochemischen Sensoren kann von der Gesamtmenge an Gas oder Dampf abhängen (einschließlich der Störkomponenten), der der Sensor während der Messungen ausgesetzt war. Durch bestimmte Stoffe (z. B. Silikone) werden elektrochemische Sensoren irreversibel belegt und müssen ausgetauscht werden. Daneben bestimmen auch andere Umweltbedingungen, insbesondere Temperatur und Luftfeuchtigkeit die Lebensdauer. Um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten, ist eine regelmäßige Kalibrierung mit entsprechenden Kalibriergasen erforderlich.

Bei einer Vielzahl von Sensoren können Querempfindlichkeiten auftreten. Deshalb ist vorher zu überprüfen, ob neben den zu bestimmenden Stoffen andere mögliche Störungen zu berücksichtigen sind. Die bei der Messung erzeugten Signale setzen sich dabei in der Regel jeweils aus Einzelbeiträgen der auftretenden Stoffe zusammen. Mit Hilfe geeigneter chemometrischer Auswertelgorithmen lassen sich anhand dieser Signale dann die Konzentrationen der einzelnen Stoffe berechnen. Auf diese Weise ist es für eine Reihe von Arbeitsplätzen möglich, die Konzentration von Lösemitteldämpfen direkt zu messen – aber immer unter der Voraussetzung, dass vorher alle auftretenden Stoffe bekannt und entsprechend kalibriert sind. Bei einer Entscheidung über den Einsatz eines derartigen Gerätes empfiehlt es sich daher immer, ggf. beim Anbieter nachzufragen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Entscheidung über eine Anwendung dieser Geräte besteht darin, vor deren Einsatz (letztlich sogar vor ihrer Beschaffung) die Aufgabenstellung exakt zu definieren. So gibt es einerseits relativ einfache und preiswerte Geräte, die bei Überschreitung einer vorher eingestellten Warn- und Alarmgrenze optisch und/oder akustisch warnen. Eine Konzentrationsmessung zur Arbeitsplatzbeurteilung ist damit nicht möglich, jedoch können z. B. Emissionsquellen aufgespürt werden. Diese Geräte dienen in erster Linie dem Personenschutz. Die zweite Gruppe solcher direkt anzeigenden Sensorgeräte verfügt neben diesen Fähigkeiten über die Möglichkeit der Datenspeicherung in Form von Konzentrationsverläufen. Das ermöglicht unter Verwendung entsprechender Auswertesoftware auch die Beurteilung der konkreten Belastungssituation bezüglich Schichtmittel- und Kurzzeitwert entsprechend TRGS 402 [9].

Derartige Messgeräte stehen sowohl für den personengetragenen als auch den stationären Einsatz zur Verfügung. Bei stationärem Einbau besteht die Möglichkeit einer Dauerüberwachung von Arbeitsplätzen. Es können dann z. B. raumluftechnische Anlagen gesteuert werden. Akkubetriebene personengetragene Geräte sollten eine Mindesttragezeit von 8 Stunden garantieren, um eine Messung über die gesamte Schicht durchführen zu können.

#### **12.3.1.6 Geräte mit mehreren Messprinzipien**

Moderne Sensor-Messgeräte verwenden mehrere Sensoren gleichzeitig. Neben den oben beschriebenen elektrochemischen Sensoren kommen auch Sensoren zur Anwendung, die auf folgenden Messprinzipien beruhen:

- PID,
- IR und Photoakustik,
- UV-Photometrie,
- Oberflächen-Chemolumineszenz,
- Chemolumineszenz,
- Halbleiter,
- membranbeschichtete Elektroden und
- Colorimetrie.

Die mit vielen Messgeräten gegebene Möglichkeit der Überwachung der unteren Explosionsgrenze (UEG) erfordert es, bei den dafür installierten (Halbleiter-)Sensoren ein besonderes Augenmerk auf die Kalibrierung zu legen. Die Geräte sind üblicherweise auf Methan eingestellt. In einigen Fällen ist bei der Überwachung der UEG eine stoffspezifische Kalibrierung erforderlich. Weiterhin ist der Hinweis erforderlich, dass die zur Überwachung der UEG eingestellten Konzentrationsbereiche dieser Sensoren nicht den Einsatz zur Bestimmung von Lösemittelkonzentrationen im Bereich der Arbeitsplatzgrenzwerte ermöglichen.

### **12.3.1.7 Gaschromatographische Methoden**

Mobile Gaschromatographen können gekoppelt mit geeigneten Detektoren als Analysengeräte eingesetzt werden. Die Gaschromatographie (GC) verbindet die Trennung von komplexen Stoffgemischen mit guter Nachweisempfindlichkeit. So kann bereits in einem Analysengang eine Vielzahl an Stoffen erfasst werden, wodurch ein Gesamtüberblick bezüglich der in der Luft in Arbeitsbereichen vorhandenen Stoffe gewonnen werden kann.

Bei der GC werden Stoffgemische in ihre Einzelkomponenten getrennt. Dies geschieht an zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, einer mobilen (inertes Gas wie z. B. Helium oder Stickstoff) und einer stationären Phase, bei der es sich um die Säulenbelegung handelt. Aufgrund unterschiedlicher physikalischer Wechselwirkungen der zu trennenden Substanzen mit dem Säulenmaterial wandern die Stoffe unterschiedlich schnell durch die temperierte Säule, so dass die Stoffe im Idealfall nacheinander das Säulenende verlassen. Durch geeignete Wahl der GC-Parameter wie Temperatur, Säulenmaterial und Säulenlänge können spezielle Trennprobleme bearbeitet werden. Das Anreicherungsverfahren, die Probenaufgabe und die Polarität der stationären Phase können zu erheblichen Diskriminierungseffekten führen. Mobile GC-Geräte sind nicht für personengetragene Messungen geeignet.

Beim Einsatz eines mobilen Gaschromatographen können Luftproben entweder über eine Probenschleife direkt angesaugt oder aber auf einer Anreicherungsseinheit (Adsorptionsröhrchen) fokussiert werden. Im Falle von Adsorptionsröhrchen werden die adsorbierten Stoffe thermisch desorbiert und anschließend in den Trägergasstrom dosiert. Mobile Gaschromatographen sind in der Regel mit einer internen Trägergasversorgung (Trägergastank) ausgestattet. Die Trennung der Stoffe kann bei einigen Geräten bei Temperaturen bis zu 300 °C durchgeführt werden. Zudem können die meisten Geräte parallel mit zwei Säulen gleichzeitig betrieben werden. Als Detektoren stehen für mobile Gaschromatographen üblicherweise Elektroneneinfangdetektoren (ECD), Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), Photoionisationsdetektoren (PID) und Flammenionisationsdetektoren (FID) zur Verfügung. Der Einsatz mobiler Gaschromatographen stellt somit deutlich höhere Anforderungen an die Qualifikation des Personals, da z. B. vorab die Auswahl einer geeigneten Säule zur Lösung des anstehenden Problems erfolgen muss.

Mobile Gaschromatographen eignen sich gut für eine kontinuierliche Arbeitsplatzüberwachung, wenn gleichzeitig mehrere flüchtige organische Lösemittel am Arbeitsplatz auftreten.

### **12.3.1.8 Massenspektrometrische Methoden**

Mobile Massenspektrometer mit Direkteinlass können als Analysengeräte für stoffspezifische Analysen eingesetzt werden. Sie liefern einen hohen Informationsgehalt zur Molekülstruktur von Substanzen und eignen sich auch zur Identifizierung von Gefahrstoffen in Stoffgemischen unbekannter Zusammensetzung.

Das Prinzip der Massenspektrometrie (MS) beruht darauf, dass Probenmoleküle in der Gasphase in einer Ionenquelle im Hochvakuum durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl ausreichend hoher Energie (zumeist 70 eV) ionisiert oder in ionisierte Bestandteile fragmentiert werden. Nach Beschleunigung der Ionen in einem elektrischen Feld können diese in Abhängigkeit von Masse und Ladung nach verschiedenen Prinzipien detektiert werden. Die dadurch erzeugten Massenspektren lassen Rückschlüsse auf die in der Arbeitsplatzluft vorhandenen Stoffe zu. Weiterführende Literatur zur MS befindet sich in den Allgemeinen Vorbemerkungen dieser Sammlung [11].

Mit dieser Methode lassen sich Luftverunreinigungen am Arbeitsplatz auch noch in sehr niedrigen Konzentrationen qualitativ und quantitativ bestimmen. Zur quantitativen Bestimmung ist eine Kalibrierung für die zu bestimmenden Stoffe erforderlich.

Der Einsatz mobiler Massenspektrometer ist bei Arbeitsplatzmessungen aufgrund der hohen Kosten und personellen Anforderungen noch nicht etabliert. Jedoch haben die hohe Leistungsfähigkeit sowie die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten solcher Geräte in den letzten Jahren zur stetigen Verbesserung hinsichtlich Bedienerfreundlichkeit und Anschaffungskosten geführt, so dass der Einsatz mobiler Massenspektrometer bei Arbeitsplatzmessungen stetig steigt.

Massenspektrometer sind zwar mobil einsetzbar, aber aufgrund ihres großen Gewichts und ihrer Größe für die personengetragene Messung nicht geeignet. Auch der Einsatz mobiler Massenspektrometer stellt deutlich höhere Anforderungen an die Qualifikation des Personals.

Mobile Massenspektrometer arbeiten in der Weise, dass die Arbeitsplatzluft mit den zu bestimmenden Stoffen angesaugt wird und über einen Membraneinlass in die Ionenquelle gelangt. Der Membraneinlass hat den Vorteil, dass die zu bestimmenden organischen Stoffe in das System eingeschleust werden, aber Feuchtigkeit gleichzeitig ausgeschlossen wird.

Es existieren Geräte, die sowohl im Full-Scan als auch im Selected Ion Monitoring (SIM) betrieben werden können. Speziell im SIM-Modus können dabei ausgewählte Stoffe simultan in sehr niedrigen Konzentrationen (unterer ppb-Bereich) überwacht werden.

### **12.3.2 Weitere perspektivisch einsetzbare Messmethoden für Mehrkomponentensysteme**

Nachfolgend werden einige weitere Messmethoden kurz dargestellt, die sich bei der Lösung anderer Aufgabenstellungen bereits bewährt haben oder zumindest perspektivisch interessant erscheinen. Die Betrachtungen erstrecken sich dabei im Wesentlichen auf die Bereiche der Umweltüberwachung sowie der Prozess- und Qualitätskontrolle.

### 12.3.2.1 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) ist ein analytisches Messverfahren zum schnellen, selektiven und identifizierenden Nachweis von organischen Substanzen, die bei Raumtemperatur gasförmig in der Luft vorliegen. Mobile Ionenmobilitätsspektrometer sind erst seit der zweiten Hälfte der Neunzehnhundertundneunzigerjahre auf dem Markt, nachdem ein Gerät mit Membraneinlass und einem geschlossenen inneren Kreislauf für die enthaltene radioaktive Quelle entwickelt worden war.

Bei der IMS bewegen sich die durch ionisierte Wassermoleküle erzeugten Ionen in einem elektrischen Feld entgegen der Strömungsrichtung eines Driftgases zur Detektorelektrode. Ionen unterschiedlicher Masse und/oder Struktur erreichen dabei unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten, so dass sie in zeitlicher Abfolge zum Detektor gelangen. Die daraus resultierenden Ionenmobilitätskonstanten werden für die zu bestimmenden Stoffe durch Kalibrierung ermittelt und in einer Datenbank gespeichert. Beim Einsatz der IMS können die ermittelten Konstanten dann zur Identifizierung dieser Stoffe in der Arbeitsplatzluft verwendet werden. Die IMS benötigt keine Probenvorbereitung. Flüchtige organische Verbindungen können direkt in der Gasphase gemessen werden. Es können Summenparameter oder nach entsprechender Kalibrierung auch Einzelstoffe bestimmt werden.

Die Anwendungen der IMS sind sehr vielfältig. Solche Geräte werden zurzeit besonders in der Prozessanalytik zur kontinuierlichen Überwachung an festen Orten eingesetzt, wie z. B. zur Erfassung von Konzentrations-Zeit-Profilen. Des Weiteren werden IMS-Geräte im medizinischen Bereich zur Atemluftdiagnostik eingesetzt. Für die Analyse unbekannter Stoffe ist die IMS nicht geeignet, da die Messdaten durch einen zeitlichen Signalvergleich nur ein Mapping nicht aber eine direkte eindeutige Identifizierung eines Analyten ermöglicht.

Es existieren verschiedene handliche Geräte von robuster und kompakter Bauweise auf dem Markt, die aufgrund ihres Gewichtes für den mobilen Einsatz, jedoch nicht für eine personengetragene Messung geeignet sind. Die IMS besitzt einen begrenzten linearen Arbeitsbereich. Die absolute Nachweisgrenze liegt zwischen 100 pg und 1 ng und die relative Nachweisgrenze im unteren ppb-Bereich ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Für den zukünftigen Einsatz bei Arbeitsplatzmessungen bieten diese Geräte erweiterte Möglichkeiten bei der Überwachung von z. B. risikobasierten Akzeptanzwerten.

### 12.3.2.2 Selected Ion Flow Tube Massenspektrometrie (SIFT-MS)

Eine neue Technologie bei mobilen MS-Geräten bietet die SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Massenspektrometrie). Diese Geräte arbeiten in der Weise, dass Probenmoleküle in der Gasphase mit Vorläuferionen reagieren (vergleichbar der Technik von Quadrupol-Messungen mit chemischer Ionisierung). Die Vorläuferionen (z. B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  und  $\text{NO}^+$ ) werden durch Ionisierung von in der Ionenquelle befindlicher Luft und Wasserdampf mittels Mikrowellenentladung erzeugt. Die Ionisierung der Probenmoleküle in der „Flow Tube“ erfolgt sehr selektiv, da je nach Einstellung nur ein oder zwei ausgewählte

Reaktand-Ionen (Reaktionsprodukt aus dem zu bestimmenden Stoff und Vorläuferionen) nach Passieren des ersten Quadrupols dort hingelangen. Die SIFT-MS-Messung liefert ein Summenspektrum aller Substanzen, welches deren charakteristische Massen enthält. Die Identifizierung der Probenmoleküle erfolgt schließlich anhand der selektiven Auswahl der Reaktand-Ionen. Mit dieser Technik lassen sich Konzentrationsänderungen von Analyten in einer Probe mit hoher zeitlicher Auflösung dokumentieren, da eine quantitative Bestimmung nur Bruchteile einer Sekunde benötigt. Von Vorteil ist zudem, dass für eine quantitative Bestimmung keine Kalibrierungen mit Standards erforderlich sind, sie sind aber empfehlenswert, wenn direkt nach der Messung Ergebnisse angezeigt werden sollen. Die Quantifizierung erfolgt zumeist im SIM-Modus, so dass die Nachweisgrenze leichtflüchtiger Verbindungen im ppt-Bereich liegt.

Diese Technik eignet sich gut zum schnellen und sicheren Nachweis mit quantitativer Bestimmung bekannter sehr leichtflüchtiger oder reaktiver Substanzen. Besonders geeignet ist diese Technik für jede Anwendungsart, bei der Konzentrationsänderungen in Echtzeit von Bedeutung sind, so z.B. bei Verbrennungsprozessen oder verschiedenen Produktionsprozessen. Aufgrund seiner sehr hohen Empfindlichkeit und schnellen Arbeitsweise wird die SIFT-MS mittlerweile sehr häufig bei der Atemluftdiagnostik eingesetzt, um Stoffwechselprodukte wie z.B. Ammoniak und Isopren in bereits sehr niedrigen Konzentrationen zu detektieren.

Von Nachteil ist, dass die SIFT-MS-Technik aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit häufig falsch positive Ergebnisse anzeigt, obwohl die jeweilige Substanz nicht im Messgas vorhanden ist.

### **12.3.2.3 Neuartige Geräte mit mehreren Messprinzipien**

Seit einiger Zeit existieren auch mobile Messgeräte auf dem Markt, die mit mehreren Messprinzipien ausgestattet sind (siehe auch Abschnitt 12.3.1.6). Mit derartigen Geräten lässt sich ein breites Spektrum an Luftschadstoffen mit hoher Empfindlichkeit messen.

Ein Gerät, das mittlerweile gut erprobt ist, ist ein Gefahrstoff-Detektoren-Array (GDA), das aus einem Ionenmobilitätsspektrometer, einem Photoionisationsdetektor, einer elektrochemischen Zelle (Phosgen-Zelle) und zwei Halbleitergassensoren besteht. Aufgrund der verschiedenen Detektionstechniken lassen sich sehr unterschiedliche Stoffklassen in einem sehr großen Konzentrationsbereich erfassen. Dem sehr nachweisstarken IMS ist eine manuell bedienbare Verdünnungseinrichtung vorgeschaltet. Die Nachweisgrenze ist von der Substanz abhängig und liegt im Bereich zwischen  $10 \text{ mL/m}^3$  und  $10 \text{ }\mu\text{L/m}^3$ . Bei höheren Schadstoffkonzentrationen befindet sich das Gerät in der Sättigung, so dass die tatsächliche Konzentration nicht mehr ermittelt werden kann. In diesem Fall kann das Verdünnungsverhältnis durch Umschaltventile und Restriktionskapillaren optimiert werden.

Dieses Gerät eignet sich z. B. sehr gut zur kontinuierlichen Messung der Umgebungsluft und wurde erfolgreich zum quantitativen Nachweis von Begasungsmitteln in Frachtcontainern eingesetzt. Des Weiteren kann es zum Aufspüren von Leckagen und Quellen ver-

wendet werden. Über ein Display wird die vorhandene Konzentration einer ausgewählten Substanz angezeigt, so dass eine Quelle leicht aufzuspüren ist. Dieses Gerät kann sowohl stationär als auch personengetragen eingesetzt werden.

## **12.4 Anwendungsbereich mobiler Messgeräte für Gefahrstoffmessungen**

Messungen mit mobilen Messgeräten können u. a. aus folgenden Gründen durchgeführt werden:

- qualitative Ermittlung von Gefahrstoffen im Rahmen einer Arbeitsbereichsanalyse bzw. Gefährdungsbeurteilung (soweit sich dies nicht aus den Sicherheitsdatenblättern der verwendeten Stoffe ergibt),
- Ermittlung von Emissionsquellen und räumlichen Konzentrationsverteilungen oder
- Ermittlung von Konzentrationsverläufen und -spitzen.

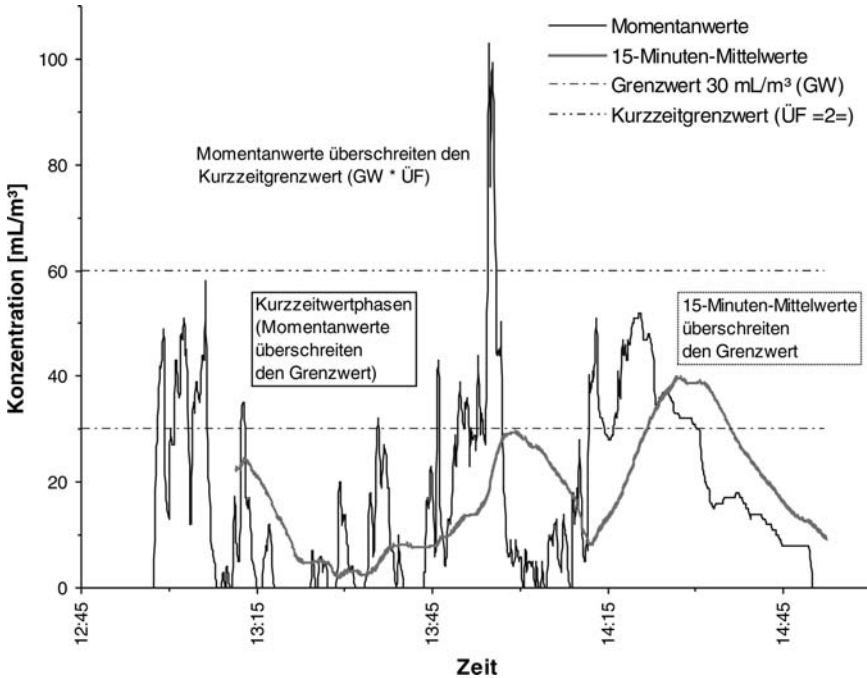
Bei diesen Messungen steht nicht immer die quantitative Bestimmung eines Einzelstoffes im Mittelpunkt, z. B. wenn durch das Messprinzip bedingt mehrere Stoffe in der Luft ein Summensignal ergeben (z. B. Photoionisationsdetektor, Flammenionisationsdetektor). Sie dienen unter anderem zum Sammeln von Vorinformationen und bilden die Grundlage für die Planung einer gezielten Ermittlung eines Schichtmittelwertes mittels spezifischer Analysenverfahren für Einzelstoffe. Weiterhin ergänzen sie solche Ermittlungen durch zusätzliche Informationen über räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilungen, die durch ein sammelndes Messverfahren nicht erhalten werden können. Es kann ausreichend sein, die Konzentration eines als Leitkomponente erkannten Stoffes zu verfolgen.

Räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilungen sind wichtig für die Einschätzung der Wirksamkeit von Be- und Entlüftungssystemen sowie von Arbeitsplatzabsaugungen in Arbeitsbereichen und geben einen detaillierteren Einblick in die Expositionsverhältnisse als ein Schichtmittelwert. Sie bieten damit eine umfassendere Beurteilungsgrundlage für Maßnahmen, die am Arbeitsplatz umgesetzt werden müssen bzw. umgesetzt wurden.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet von mobilen Messgeräten ist die Überwachung von Kurzzeitwerten, die ergänzend zu Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) in der TRGS 900 [12] als Überschreitungsfaktoren (ÜF) festgelegt sind. Dies setzt voraus, dass das Messgerät für die Messaufgabe geeignet ist und für die zu messenden Stoffe kalibriert wurde.

Von einer kurzzeitig erhöhten Exposition spricht man, wenn die augenblickliche Konzentration den Zahlenwert des Arbeitsplatzgrenzwertes überschreitet (nicht zu verwechseln mit dem Befund „Grenzwertüberschreitung“! – siehe Abbildung 2). Ein solcher Zeitabschnitt erhöhter Exposition wird Kurzzeitwertphase (KWP) genannt. Die Stoffe mit Arbeitsplatzgrenzwert werden entsprechend ihrer toxikologischen Eigenschaften in die Kategorien I und II unterteilt. Für beide Kurzzeitwertkategorien gilt, dass derartige





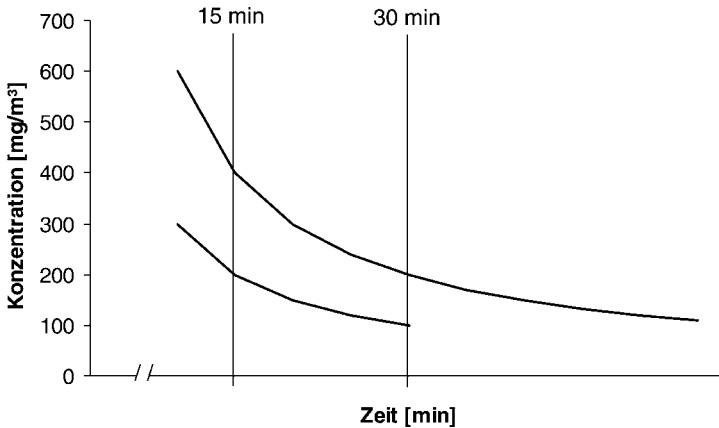
**Abb. 2.** Konzentrationsverlauf an einem direkt anzeigenden Messgerät mit Kurzzeitwertphasen und zugehörigen 15-Minuten-Mittelwerten

Phasen erhöhter Exposition maximal viermal in einer Schicht auftreten dürfen und der Abstand zwischen ihnen mindestens eine Stunde betragen sollte [12, 13].

Für die Stoffe der Kategorie II wird ein Überschreitungsfaktor festgelegt, der als Mittelwert in einer Kurzzeitwertphase von 15 Minuten einzuhalten ist. Dauert die Kurzzeitwertphase länger als 15 Minuten, so darf entsprechend Gleichung (1) das Produkt aus gemessener kurzzeitig erhöhter Exposition  $c_K$  und der Dauer  $t_K$  dieser kurzzeitig erhöhten Exposition das Produkt aus Arbeitsplatzgrenzwert oder entsprechendem MAK-Wert, Überschreitungsfaktor  $\ddot{U}F$  und 15 Minuten nicht überschreiten.

$$c_K \times t_K \leq AGW \times \ddot{U}F \times 15 \text{ min} \quad (1)$$

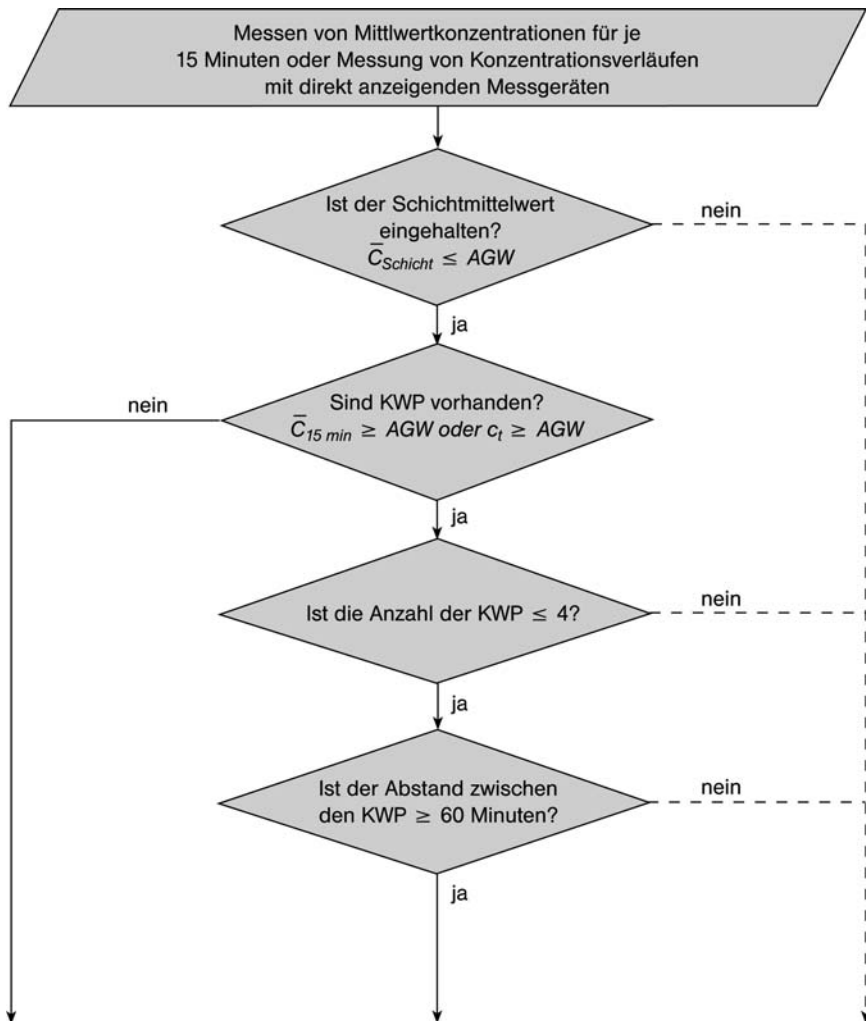
In Abhängigkeit vom Überschreitungsfaktor ist damit die maximal zulässige Dauer der Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes unterschiedlich lang. Dies wird in Abbildung 3 schematisch veranschaulicht.

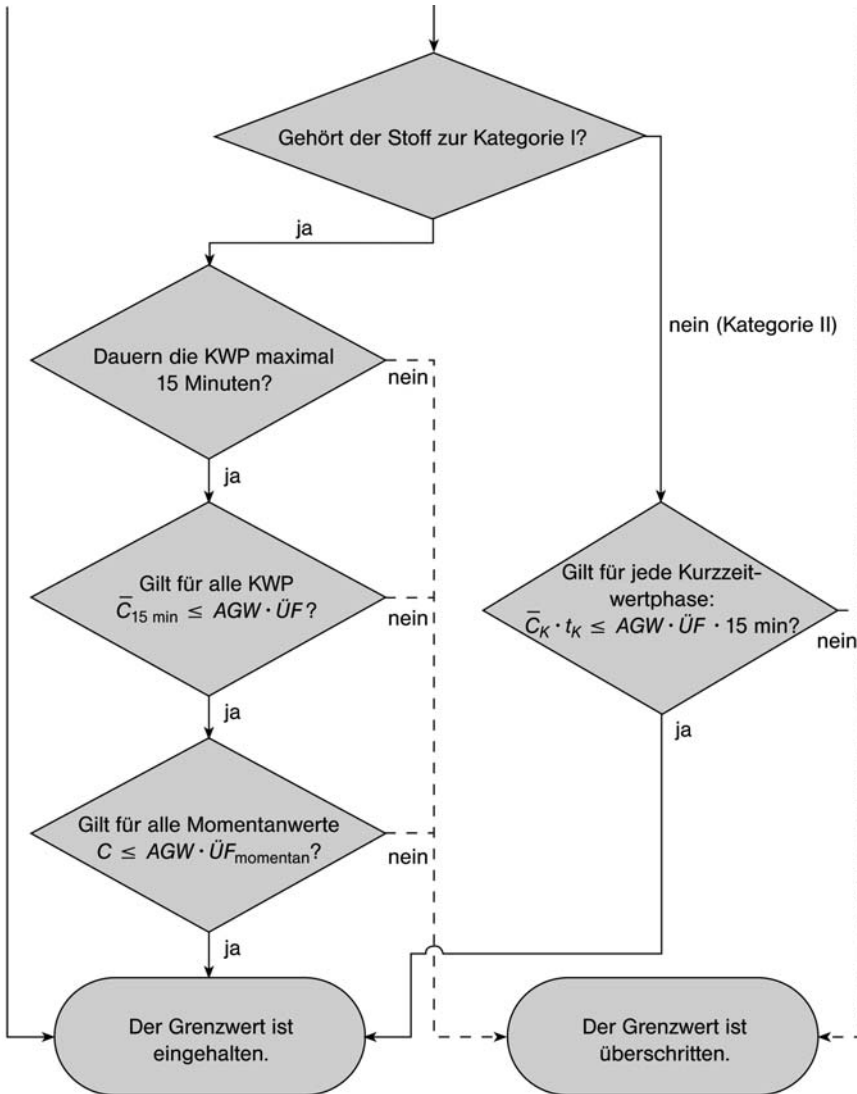


**Abb. 3.** Maximal zulässige Überschreitungsdauer und zugehörige Konzentration für einen Stoff mit dem Arbeitsplatzgrenzwert  $100 \text{ mg/m}^3$  bei zwei verschiedenen Überschreitungsfaktoren

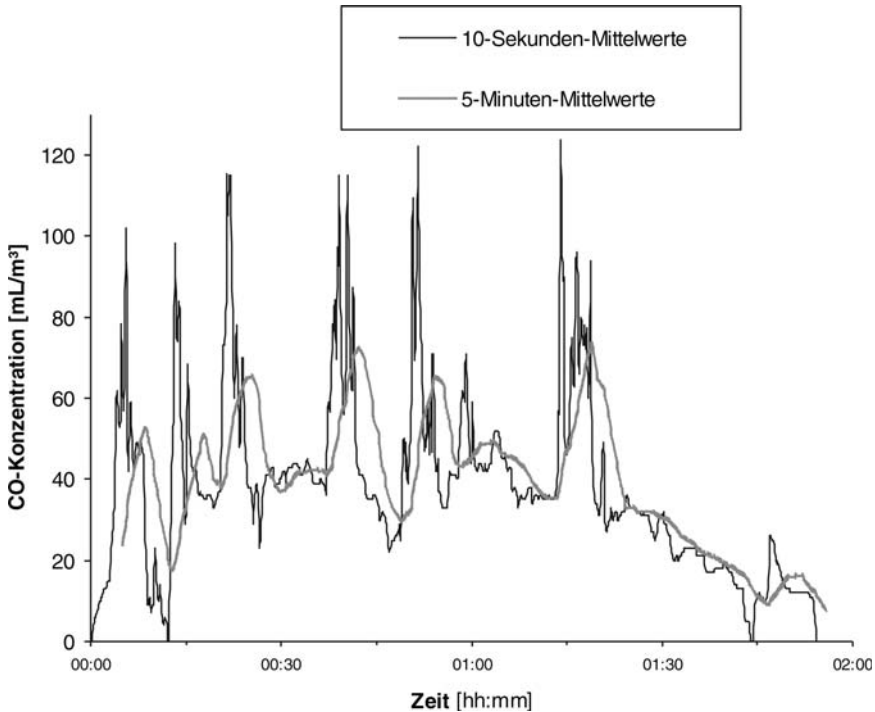
Für Stoffe der Kategorie I, bei denen lokale Wirkungen grenzwertbestimmend oder die atemwegssensibilisierend sind, wird ebenfalls ein Überschreitungsfaktor festgelegt, der als Mittelwert in einer Kurzzeitwertphase von 15 Minuten einzuhalten ist. Die Dauer dieser Kurzzeitwertphase darf aber im Gegensatz zur Kategorie II 15 Minuten nicht überschreiten. In begründeten Fällen wird zusätzlich ein Momentanwert festgelegt, der zu keinem Zeitpunkt überschritten werden darf. Dieser Überschreitungsfaktor für die Momentanwerte ( $\text{ÜF}_{\text{mom}}$ ) wird zur Unterscheidung mit jeweils einem Gleichheitszeichen vor und nach dem Zahlenwert gekennzeichnet. Zur Überwachung dieses Momentanwertes soll die Mittelungsdauer jedoch nicht weniger als 1 min betragen [9]. In Abbildung 4 ist schematisch die Vorgehensweise bei Arbeitsplatzmessungen für den Fall dargestellt, dass Schichtmittel- und Kurzzeitwert gleichzeitig für einen Stoff zu beurteilen sind.

Im Gegensatz zur Verwendung direkt anzeigender Messgeräte ist bei einer fünfzehnminütigen Anreicherung auf einer Sammelphase die Begründung für die Einhaltung der Spitzenbegrenzung nur verbal und in begrenztem Umfang auf Grund der Kenntnisse der Technologie und des Arbeitsprozesses möglich. Die Nachweismöglichkeit der Einhaltung von Momentanwerten mit mobiler Messtechnik ist stark von den technischen Parametern der Geräte abhängig, wobei die entsprechenden Leistungsanforderungen [14, 15] zu erfüllen sind. Wesentlich für die Eignung eines Messgerätes zur Beurteilung der Einhaltung von Kurzzeitwerten sind dabei die sogenannten Zeiten  $t_{90}$  und  $t_{10}$ . Die Zeit  $t_{90}$  charakterisiert die Dauer, die das Gerät benötigt, um nach Beaufschlagen mit einer definierten Konzentration 90 % der Endkonzentration anzuzeigen. Die Zeit  $t_{10}$  wird nach Ende der Beaufschlagung benötigt bis das Signal auf 10 % der vorher vorhandenen Konzentration abfällt. Die Zeit  $t_{90}$  darf 2,5 Minuten und  $t_{10}$  5 Minuten nicht überschreiten. Selbst wenn der Detektor auf Konzentrationsänderungen sehr schnell reagiert, kann durch eine Mittelwertbildung im Gerät die Aussagefähigkeit eingeschränkt wer-





**Abb. 4.** Graphische Darstellung der gleichzeitigen Beurteilung von Schichtmittel- und Kurzzeitwerten (KWP = Kurzzeitwertphasen,  $\ddot{U}F$  = Überschreitungsfaktor)



**Abb. 5.** Auswirkung der Datenerfassungsrate bei einem direkt anzeigenden Messgerät für Kohlenmonoxid

den, wie die Beispiele in Abbildung 5 zeigen. Die Überwachung eines 15-Minuten-Mittelwertes stellt mit normkonformen Messgeräten [14, 15] kein Problem dar.

## 12.5 Entscheidungskriterien und Anwendungshinweise für den Einsatz mobiler Messgeräte

Die im Abschnitt 12.3.1 dargestellten Messmethoden eignen sich grundsätzlich für die Arbeitsplatzüberwachung. In Abhängigkeit von der konkreten Aufgabenstellung wird im Regelfall immer eine Methode der Wahl resultieren, die sich als besonders geeignet empfiehlt. Die Verfügbarkeit wird dabei nicht als Kriterium berücksichtigt.

Nachfolgend werden dem Anwender Hilfestellungen geliefert, welche Aufgabenstellungen in der Praxis gelöst werden können und welche Methode dazu geeignet ist. Im anschließenden Abschnitt 12.6 werden dann noch einige Praxisbeispiele erläutert, bei denen die in diesem Kapitel beschriebenen Messmethoden ihre Eignung bewiesen haben.

**Tab. 1.** Entscheidungskriterien für die Auswahl der beschriebenen Messmethoden

Messmethode	Signalfunktion bei akuten Gefährdungen / Messsignal sofort verfügbar	Ermittlung von Schichtmittelwerten	Ermittlung von Kurzzeitwerten	Anschaffungskosten	personelle Anforderungen bei Messungen	Bestimmung von Einzelstoffen in Stoffgemischen (Selektivität)	personengetragen einsetzbar
Prüf Röhrchen	ja (bei Kurzzeitröhrchen)	eingeschränkt	ja	sehr niedrig	gering	eingeschränkt	ja
Flammenionisationsdetektoren (FID)	ja	ja	ja	mittel	mittel	nein	nein
Photoionisationsdetektoren (PID)	ja	ja	ja	mittel	mittel	nein	ja
Infrarotspektrometrische Methoden	ja	ja	ja	hoch	mittel	ja	nein
Photoakustische Spektrometrie	ja	ja	ja	hoch	hoch	ja	nein
Sensorbasierte Methoden	ja	ja	ja	niedrig	gering	eingeschränkt	ja
Gaschromatographische Methoden	ja, mit Verzögerung	eingeschränkt	eingeschränkt	hoch	hoch	ja	nein
Massenspektrometrische Methoden	ja	ja	ja	sehr hoch	hoch	ja	nein

**Tab. 1 (Fortsetzung).** Entscheidungskriterien bei der Auswahl der beschriebenen Messmethoden

<b>Messmethode</b>	<b>Querempfindlichkeiten / Störungen</b>	<b>Einfluss klimatischer Bedingungen</b>	<b>Identifizierung von Emissionsquellen und Leckagen</b>	<b>Ermittlung räumlicher und/oder zeitlicher Verteilungen der Gefahrstoffbelastungen</b>	<b>Einsatz bei explosionsfähiger Atmosphäre</b>
Prüffröhrchen	abhängig vom Typ	gering (abhängig vom Typ)	eingeschränkt	aufwändig (viele Röhrchen erforderlich)	geeignet (abhängig vom Typ)
Flammenionisationsdetektoren (FID)	Kondensationseffekte	gering	gut	gut	geeignet (abhängig vom Typ)
Photoionisationsdetektoren (PID)	mittel	mittel	gut	gut	geeignet
Infrarotspektrometrische Methoden	mittel	mittel	eingeschränkt	eingeschränkt	geeignet
Photoakustische Spektrometrie	mittel	mittel	eingeschränkt	eingeschränkt	geeignet
Sensorbasierte Methoden	mittel (abhängig vom Typ)	gering	gut	gut	geeignet
Gaschromatographische Methoden	Kondensationseffekte	gering	schlecht	schlecht	geeignet
Massenspektrometrische Methoden	gering	gering	gut	gut	geeignet

Eine wesentliche Unterscheidung bei der Aufgabenstellung besteht darin, ob es sich um die Identifizierung akuter Gefährdungen handelt oder ob eine Beurteilung der Belastungen der Beschäftigten erfolgen soll. Im ersten Fall muss die Messmethode nur ein Signal liefern, das dem zu bestimmenden Stoff und dem Ausmaß der resultierenden Gefährdung entspricht. Bei Überschreitung einer vorgegebenen Alarmschwelle oder eines anderen vorgegebenen Kriteriums muss dann die optische und/oder akustische Anzeige erfolgen, die entsprechenden Handlungsbedarf signalisiert. Soll dagegen eine Beurteilung der Belastungen, z. B. im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung nach Arbeitsschutzgesetz [16] erfolgen, muss eine Datenregistrierung mit anschließender Auswertung hinsichtlich Schichtmittelwert und Kurzzeitwertkriterien möglich sein.

In Tabelle 1 wird für die beschriebenen Messmethoden die Erfüllung der wesentlichen Kriterien und Aufgabenstellungen dargestellt. Mit Ausnahme der Prüfröhrchen sind alle in Tabelle 1 aufgeführten Messsysteme wiederholt einsetzbar.

Werden die Messmethoden für Stoffgemische eingesetzt, so kommt der Frage möglicher Querempfindlichkeiten oder Störeinflüsse besondere Bedeutung zu. Liegen weitere Stoffe vor, die das Messsignal für den zu bestimmenden Stoff beeinflussen können, so ist die beste Lösung eine Trennung dieser Stoffe mit daraus resultierenden Einzelsignalen für jeden Stoff. Dies ist z. B. eine Domäne der gaschromatographischen Methoden. Ist mit der ausgewählten Messmethode eine derartige Trennung nicht möglich, so darf diese nur dann angewendet werden, wenn die Querempfindlichkeit zu einer Erhöhung des Messwertes führt. In diesem Fall kann der angezeigte Konzentrationswert dann als Messwert für den zu messenden Gefahrstoff angenommen werden. Eine Überbewertung der Gefahrstoffkonzentration ist aus Sicht des Arbeitsschutzes zulässig. Eine weitere Möglichkeit zur Lösung eines derartigen Problems ergibt sich dann, wenn aufgrund von Vergleichsmessungen mit anerkannten oder empfohlenen Messverfahren die Größe einer positiven Querempfindlichkeit bekannt ist. Diese kann dann über einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Dabei ist sicherzustellen, dass sich die Zusammensetzung der Luft im Arbeitsbereich gegenüber der Vergleichsmessung nicht verändert hat.

Unter Kostenaspekten sollte zunächst abgewogen werden, ob die Ermittlung der Gefahrstoffbelastung mittels direkt anzeigender Messgeräte kostengünstiger ist als die Messung durch Probenahme und anschließende analytische Bestimmung in einem Labor.

Eine Vielzahl mobiler Messgeräte ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Stoffe. Einige dieser Messgeräte sind von vornherein so konzipiert, dass dies auf der Basis des zugrunde liegenden Auswertalgorithmus' möglich ist. Bei anderen Geräten – insbesondere bei solchen mit elektrochemischen Sensoren – kann schnell eine gewünschte Kombination der zu bestimmenden Stoffe zusammengestellt werden. So lassen sich auch in Mehrfachmessgeräten Sensoren unterschiedlichen Wirkprinzips gleichzeitig nutzen. Einzelne Verfahren besitzen eine gute Selektivität (MS mit Direkteinlass, PID für aromatische Kohlenwasserstoffe). Direkt anzeigende Messgeräte sollten nur für Messungen innerhalb des kalibrierten Bereiches eingesetzt werden, da ansonsten Mindebefunde resultieren können.

Für den Einsatz direkt anzeigender Messgeräte ist ein umfangreiches Vorwissen bezüglich der Gerätefunktion, möglicher Störkomponenten, Interferenzen und einer Matrix-



problematisch erforderlich. Um belastbare Messergebnisse zu erhalten, sind erhebliche Vorarbeiten im Labor notwendig. So muss das Messsystem u. U. für die erwarteten Stoffe kalibriert werden. Zur Durchführung einer zuverlässigen Bewertung der Messergebnisse ist eine möglichst genaue Kenntnis über die am zu beurteilenden Arbeitsplatz oder bei den ausgeführten Tätigkeiten auftretenden Stoffe und deren Konzentrationsbereiche erforderlich.

Bei mobilen Geräten ist eine regelmäßige Reinigung der Messzellen durchzuführen. In der Gaszuleitung zur Messzelle kann es zur Kondensation halb- und schwerflüchtiger Verbindungen kommen. Dies führt zu einem hohen Blindwert des Messsystems. Außerdem kann der Sensor kontaminiert werden.

## **12.6 Beispiele aus der Praxis**

### **12.6.1 Überwachung der Narkosegas-Konzentration an Anästhesiearbeitsplätzen**

Bei der Narkoseführung mit Inhalationsnarkotika werden die Patienten üblicherweise mit einem Gemisch aus 50 bis 70 Vol.-% Lachgas und 30 bis 50 Vol.-% Sauerstoff beatmet. Vielfach werden dem Atemgas zusätzlich volatile Narkotika wie Desfluran, Enfluran, Halothan, Isofluran oder Sevofluran im Bereich von 0,5 bis einigen Vol.-% beigegeben, so dass für das Anästhesiepersonal folgende Expositionsszenarien möglich sind:

- Exposition gegenüber Lachgas
- Exposition gegenüber Lachgas und volatilem Anästhetikum
- Exposition gegenüber volatilem Anästhetikum

Neben den Narkosegasen sind im Rahmen der Gefährdungsanalyse auch Expositionen gegenüber Haut- und Oberflächendesinfektionsmitteln (z. B. Alkohole, Aldehyde) zu berücksichtigen.

Da das Verhältnis der Zusammensetzung der Narkosegase in der Luft am Arbeitsplatz in etwa der des vom Patienten eingeatmeten Frischgases entspricht, kann aus der in der Raumluft gemessenen Lachgaskonzentration und der Kenntnis über die Frischgaszusammensetzung die Konzentration des volatilen Anästhetikums in der Luft des Arbeitsbereiches abgeschätzt werden. Lachgas ist somit bei der messtechnischen Überwachung von Narkosegasen als Leitkomponente anzusehen.

*Beispiel:*

*Lachgas wird im Frischgas mit 60 Vol.-%, Isofluran mit 1 Vol.-% dosiert. Im Arbeitsbereich des Anästhesisten werden  $45 \text{ mL/m}^3$  Lachgas gemessen. Die Isofluran-Konzentration kann nach der folgenden Formel abgeschätzt werden:*

$$c(\text{Isofluran}) [\text{mL}/\text{m}^3] = \frac{c(\text{Lachgas}) [\text{mL}/\text{m}^3] \times \text{Dosierung} (\text{Isofluran}) [\text{Vol}\%]}{\text{Dosierung} (\text{Lachgas}) [\text{Vol}\%]} \quad (2)$$

$$c(\text{Isofluran}) [\text{mL}/\text{m}^3] = \frac{45 [\text{mL}/\text{m}^3] \times 1 [\text{Vol}\%]}{60 [\text{Vol}\%]} = 0,75 \approx 1 [\text{mL}/\text{m}^3] \quad (3)$$

*Da Lachgas infrarotes Licht im Wellenlängenbereich zwischen 4,42 und 4,63  $\mu\text{m}$  absorbiert, kann die messtechnische Überwachung der Lachgaskonzentration im Arbeitsbereich mit Infrarot-Messgeräten erfolgen. Dazu wird das Messgerät am Anästhesiarbeitsplatz z. B. auf das Narkosegerät gestellt und die Öffnung des Ansaugschlauches in der Nähe der Atemorgane der zu überwachenden Person platziert. Personengetragene Messgeräte können z. B. auch in die Brusttasche des Kasacks bzw. Kittels gesteckt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Eintrittsöffnung des Messgerätes frei zugänglich ist. Der Vorteil personengetragener Messgeräte besteht darin, dass die tatsächliche Exposition bestimmt werden kann.*

Werden ausschließlich volatile Anästhetika eingesetzt, ist eine messtechnische Überwachung der Narkosegaskonzentration mit Infrarotmessgeräten nicht möglich.

### **12.6.2 Überwachung von Kohlenmonoxid als Leitkomponente in Kfz-Werkstätten**

In Kfz-Werkstätten tritt aufgrund von Fahrzeugbewegungen und der dort ausgeführten Tätigkeiten eine Reihe von Gefahrstoffen auf. Als Abgaskomponenten sind insbesondere Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Dieselmotoremissionen zu nennen. Weiterhin werden bei Arbeiten an der Kraftstoffanlage Lösemitteldämpfe (einschließlich Benzol) freigesetzt. Weitere Gase und Dämpfe treten bei Reinigungsarbeiten oder beim Einkleben von Scheiben auf. Beim Bearbeiten von Oberflächen oder bei Schweißarbeiten kommt es zur Freisetzung von Stäuben bzw. Schweißrauch.

Die Vielzahl der auftretenden Stoffe macht eine vollständige Überwachung sowohl unter messtechnischen als auch unter Kostenaspekten sehr aufwändig. Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, dass Kohlenmonoxid mit etwa 70 % den hauptsächlichen Beitrag zur Belastung der Beschäftigten leistet. Auf dieser Grundlage wurden Empfehlungen für Kfz-Werkstätten erstellt, die den Betrieben eine vereinfachte Überwachung der Gefahrstoffbelastung anhand der Leitkomponente Kohlenmonoxid ermöglichen [17].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Da seit der Erstellung dieser Empfehlungen Änderungen im Fahrzeugbestand (Anteil von Fahrzeugen mit Diesel- und Ottomotor) sowie neuere Entwicklungen bei der Motorentechnik und der Abgasnachbehandlung eingetreten sind, werden diese Empfehlungen zur Zeit überprüft und ggf. diesen Entwicklungen angepasst.

Zur Messung der Kohlenmonoxidbelastungen wird die Verwendung eines direkt anzeigenden Diffusionsröhrchens oder eines Messgerätes mit einem elektrochemischen Sensor für Kohlenmonoxid empfohlen. Aufgrund der im Winter wegen der geschlossenen Hallentore höheren Belastung ist die Messung während dieser Jahreszeit durchzuführen. Ergibt die Messung, dass die Kohlenmonoxidkonzentration 70 % des geltenden Arbeitsplatzgrenzwertes von  $30 \text{ mL/m}^3$  [12] nicht überschreitet, d.h. maximal etwa  $20 \text{ mL/m}^3$  beträgt, so kann davon ausgegangen werden, dass die Werkstatt entsprechend den Empfehlungen keine erhöhten Belastungen aufweist.

Neben der einfachen Messbarkeit des Kohlenmonoxids weist dieses als Leitkomponente noch einen zweiten wesentlichen Vorteil auf. Maßnahmen (insbesondere Lüftungstechnik) zur Verringerung der Belastungen durch Kohlenmonoxid führen gleichzeitig zur Verringerung der Belastung durch andere auftretende Stoffe.

### **12.6.3 Einsatz des Photoionisationsdetektors auf Baustellen**

Für die messtechnische Überwachung von Gefahrstoffen auf Baustellen werden häufig Photoionisationsdetektoren herangezogen, da diese aufgrund ihrer geringen Größe und einfachen Bedienung einen schnellen Überblick über die Gefahrstoff-Exposition der Beschäftigten geben können. Unter folgenden Bedingungen können die PIDs auch beim Auftreten von Stoffgemischen zu deren Überwachung herangezogen werden:

- Die Zusammensetzung des Stoffgemisches in der Luft am Arbeitsplatz während der Tätigkeiten (vorab ermittelbar z. B. über einen Probeschurf) ist bekannt.
- Die Schadstoffzusammensetzung im Arbeitsbereich ist nahezu konstant.
- Die gesuchten Stoffe haben einen repräsentativen Anteil am PID-Signal.

Diese Bedingungen können beispielsweise bei Kontaminationen mit Kohlenwasserstoffgemischen (z. B. Vergaserkraftstoff und Diesel auf alten Tankstellen) erfüllt sein. Kraftstoffe setzen sich im Wesentlichen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen zusammen, denen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (sog. „BTEX“) beigemischt sein können. Letztere müssen auf den Baustellen aufgrund ihrer toxischen (Toluol, Ethylbenzol, Xylole) bzw. krebserzeugenden Wirkung (Benzol) erfasst werden. Da BTEX vom PID erheblich empfindlicher angezeigt werden als die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wird das PID-Signal maßgeblich von ihnen bestimmt. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen bei Arbeiten auf kraftstoffkontaminierten Geländen konnte zudem festgestellt werden, dass das spezifische Gefahrstoff-Profil in der Luft weitgehend konstant ist [18]. Somit kann das PID-Signal auch für die messtechnische Überwachung der Benzol-Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz herangezogen werden, ohne dass eine sonst notwendige, projektbezogene Bestimmung der Schadstoffzusammensetzung in der Luft für die Festlegung eines baustellenspezifischen Alarmwertes notwendig ist. Entsprechende Vorgaben (z. B. Kalibrierung des PID auf Benzol, Alarmwert:  $8 \text{ mL/m}^3$ ) sind dem Merkblatt „Mindestschutzmaßnahmen bei Arbeiten zur Sanierung von Tankstellen“ [19] zu entnehmen.

### 12.6.4 Einsatz von Mehrfachmessgeräten in Abwasserrohrleitungen

Während der Arbeiten in Abwasserrohrleitungen (z. B. Reinigung oder Sanierung) treten verschiedene Gefahrstoffe auf, die toxische Wirkungen besitzen bzw. die Atemluft verdrängen. Zur Überwachung dieser Stoffe werden üblicherweise Warngeräte eingesetzt, die mit elektrochemischen, IR-spektroskopischen und ggf. mit katalytischen Sensoren ausgerüstet sind. Diese werden vor Beginn der Arbeiten zur Freimessung bzw. während der Arbeiten als Warneinrichtungen eingesetzt.

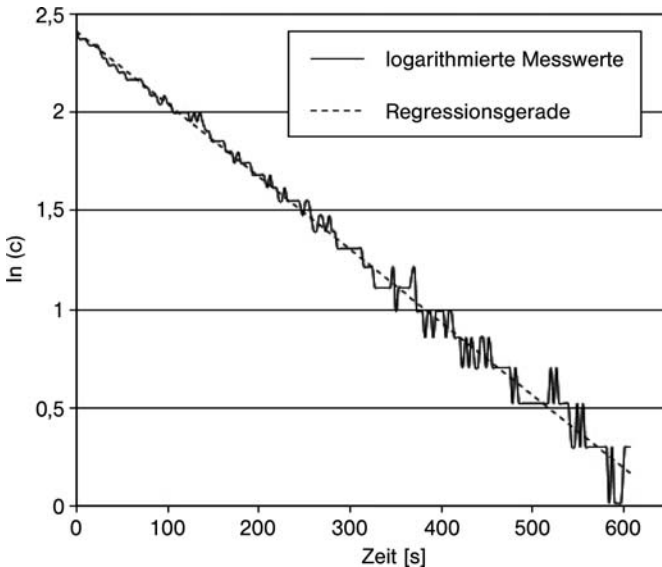
Zu erfassen sind:

- **explosionsgefährliche Atmosphäre**  
(verantwortliches Gas: Methan ( $\text{CH}_4$ ))  
Anzeige: UEG (untere Explosionsgrenze)  
Alarmwerte: 10 % UEG und 20 % UEG
- **Schwefelwasserstoff**  
Anzeige:  $\text{mL/m}^3 \text{ H}_2\text{S}$   
AGW:  $10 \text{ mL/m}^3$   
Alarmwerte:  $10 \text{ mL/m}^3$  und  $20 \text{ mL/m}^3$
- **Sauerstoff-Gehalt**  
Anzeige: Vol.-%  $\text{O}_2$   
Alarmwert: 19 Vol.-% (Unterschreitung)
- **Kohlendioxid**  
Anzeige: Vol.-%  $\text{CO}_2$   
AGW: 0,5 Vol.-% (=  $5000 \text{ mL/m}^3$ )  
Alarmwerte: 0,5 Vol.-% und 1,0 Vol.-%

Alle Stoffe sind gleichzeitig zu bestimmen, da von ihnen toxische Wirkungen ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ), Explosionsgefahr ( $\text{CH}_4$ ) und eine atemluft- bzw. sauerstoffverdrängende Wirkung ( $\text{CO}_2$ ) ausgehen. Während  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{O}_2$  mit elektrochemischen Sensoren detektiert werden, stehen für die UEG-Bestimmung neben elektrochemischen auch katalytische und IR-spektrometrische Sensoren zur Verfügung. Für die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung ist in Abwassersystemen ein IR-spektrometrischer Sensor einzusetzen, da das dort ebenfalls auftretende  $\text{H}_2\text{S}$  zu einer Vergiftung der entsprechenden elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Sensoren und damit zu sehr kurzen Standzeiten führen würde. Im Gegensatz zu der sonst üblichen Messung der Gefahrstoffe in Atemhöhe erfolgt die Messung in Kanalsystemen in Hüfthöhe (personengetragene Messung) bzw. auf dem Boden (stationäre Messung), um eine Anreicherung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  am Kanalboden (die Gase sind schwerer als Luft) zu berücksichtigen.

### 12.6.5 Prüfung der Wirksamkeit von Lüftungssystemen

Wird in einem Arbeitsbereich ein Gefahrstoff verwendet, dessen Konzentration sich durch ein direkt anzeigendes Messgerät messen und aufzeichnen lässt, kann man unter bestimmten Bedingungen die Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen wie einer techni-



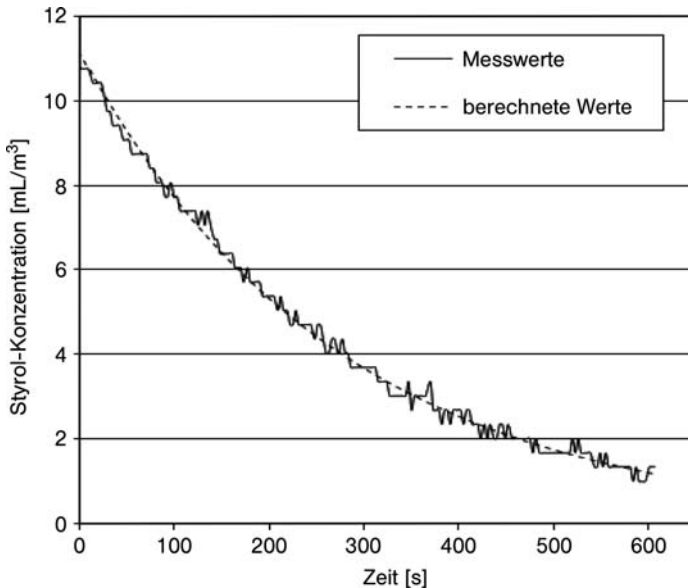
**Abb. 6.** Darstellung der logarithmierten Messwerte der Styrolkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit und der zugehörigen Regressionsgeraden

schen Raumlüftung oder Absaugung beurteilen. Dazu verwendet man die Luftwechselzahl  $\lambda$ . Sie gibt an, wie oft je Zeiteinheit die Luft in einem Raum ausgetauscht wird. Die Luftwechselzahl ist der Quotient aus dem Volumenstrom der in den Raum einströmenden Luft sowie dem Raumvolumen und wird üblicherweise in der Einheit  $\text{h}^{-1}$  angegeben.

Dem mathematischen Modell zur Berechnung der Luftwechselzahl aus Konzentrationsverläufen liegt die Annahme zugrunde, dass in dem betrachteten Raum eine vollständige Durchmischung von Luft und Gefahrstoff erfolgt. Bei großen Räumen (z.B. Werkhallen) trifft dies in der Regel nicht zu. Aber auch hier kann es Teilbereiche geben, die diese Bedingung erfüllen. Idealerweise sollte der Gefahrstoff nicht in der Umgebungsluft (Volumenkonzentration der Messkomponente  $c_{v(L)} = 0$ ) enthalten sein. Bei Anwesenheit der Messkomponente in der Umgebungsluft, die in den Raum nachströmt, muss diese Konzentration bekannt sein (z. B. für Kohlendioxid). Findet nach Beendigung der Arbeiten keine Freisetzung des Gefahrstoffes mehr statt, verringert sich die Konzentration der Messkomponente  $c_{v(t)}$  entsprechend der folgenden Gleichung:

$$c_{v(t)} = c_{v(0)} e^{-\lambda t} + c_{v(L)} \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung, dass  $c_{v(L)} = 0$  ist oder als Konstante von  $c_{v(t)}$  abgezogen werden kann, sind die Werte zu logarithmieren. Werden diese Werte gegen die Zeit aufgetragen, erhält man eine Gerade (Abbildung 6). Aus dem Anstieg kann die Luftwechselzahl



**Abb. 7.** Zeitlicher Verlauf der Messwerte der Styrolkonzentration und der über Gleichung (4) berechneten Styrolkonzentrationen

berechnet werden. Mit Hilfe der linearen Regression lassen sich aus dem Achsenabschnitt und dem Anstieg Funktionswerte berechnen und nach Entlogarithmieren wie in Abbildung 7 darstellen. Abbildung 7 zeigt die gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Konzentrationen.

In diesem Beispiel wurde in einer Halle mit einer technischen Lüftungsanlage gemessen, nachdem mit Styrol getränkte Wicklungen aus einem Tränkbehälter entnommen und in einen Trockenofen befördert wurden. Nach Verschließen des Tränkbehälters sinkt die Konzentration wie in Abbildung 7 dargestellt ab. Als Messgerät wurde ein Infrarot- Gasanalysator verwendet. In diesem Beispiel wurde ein Luftwechsel von  $13,3 \text{ h}^{-1}$  berechnet.

### 12.6.6 Einsatz des Photoionisationsdetektors im Produktionsbetrieb

Für die Untersuchung von Arbeitsplätzen, an denen Phenolharze verarbeitet werden, können Photoionisationsdetektoren eingesetzt werden, da hier eine spezifische und empfindliche Detektion des freien Phenols als flüchtigem Monomerbestandteil des Harzes erfolgen kann. Andere typischerweise an diesen Arbeitsplätzen auftretende Stoffe wie Aceton, Methyl ethylketon und Formaldehyd werden vom PID nicht angezeigt. Hier kann somit eine gezielte Untersuchung von Arbeitsvorgängen im Prozessablauf durch-

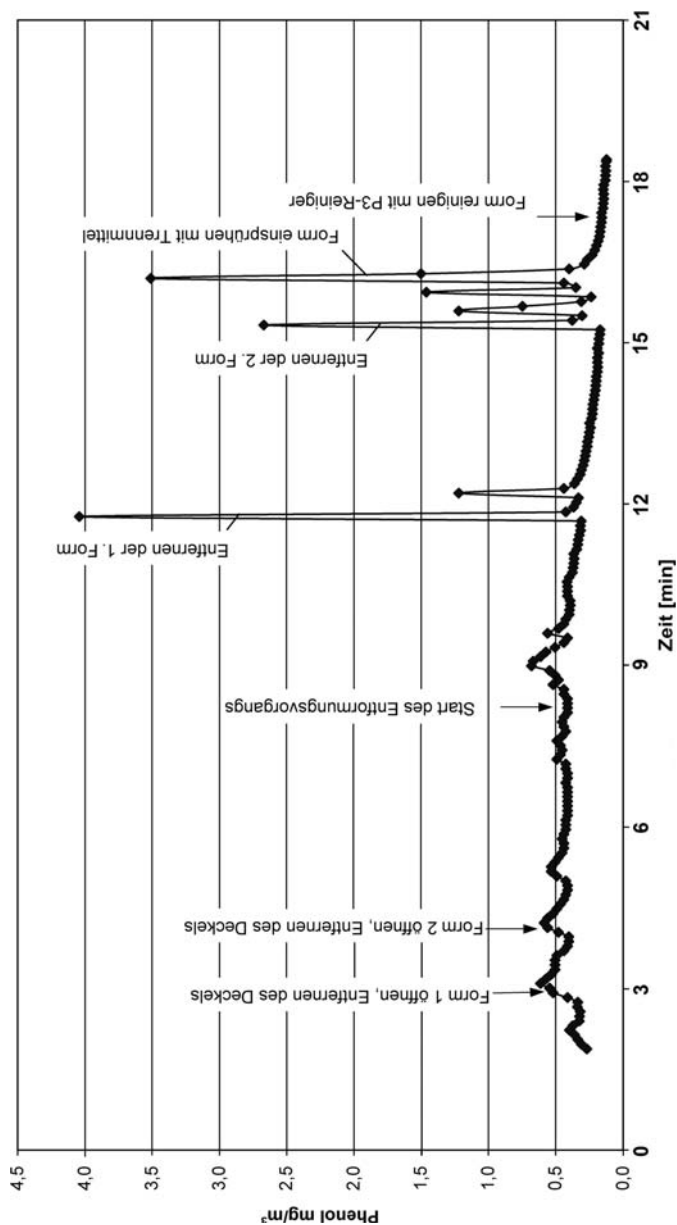


Abb. 8. Personengelegene Messung mit einem PID beim Entformen einer Pressform

geführt werden, um unerwünschte Stofffreisetzungen in die Arbeitsplatzluft erkennen zu können. Ziel ist es, aus diesen detaillierten Kenntnissen des Prozesses Maßnahmen zur Verbesserung der Arbeitsplatzbedingungen abzuleiten und damit die Belastung der Mitarbeiter zu reduzieren.

Folgende Arbeitsvorgänge wurden hierbei untersucht:

- Befüllen von Formen mit einer Mischung aus Kurzschnittfasern und Phenolharz,
- Heißpressen der Faser-Harz-Mischungen unter gleichzeitigem thermischen Aushärten des Harzes,
- Öffnen der Form und Entfernen des Deckels,
- Entformen des ausgehärteten Körpers,
- Oberflächenbehandlung der Form für den nächsten Pressvorgang.

Der Schichtmittelwert für Phenol, der durch eine personengetragene Messung ermittelt wurde, lag deutlich unterhalb des Arbeitsplatzgrenzwertes von  $7,8 \text{ mg/m}^3$  [12], jedoch wurden bei den PID-Messungen einzelne Emissionsspitzen erkannt (siehe Abbildung 8). Diese Spitzen konnten durch geeignete Maßnahmen am Arbeitsplatz minimiert werden. So wurde die Absaugung während der Entformung der Körper verbessert und ein abgesaugter Tunnel mit Förderband installiert, in dem die Formkörper abkühlen und gleichzeitig zur nächsten Arbeitsstation transportiert werden.

Nach Entfernen der Formen werden diese für die nächste Befüllung vorbereitet, indem sie mit einem Trennmittel eingestrichen werden. Dieses sollte laut Herstellerangaben aromatenfrei sein. Interessanterweise stellte sich jedoch bei der Untersuchung heraus, dass das Trennmittel Toluol enthielt (Bestätigung durch GC/MS-Analyse im Labor). Die Anwendung dieses Mittels wurde daraufhin umgehend eingestellt und ein toluolfreies Trennmittel eingesetzt.

## 12.7 Literatur

- [1] *Hebisch, R., Fricke, H.-H., Hahn, J.-U., Lahaniatis, M., Maschmeier, C.-P., Mattenklott, M.* (2005) Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, H. Greim (Hrsg.) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen, 14. Lieferung, S. 1–40. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [2] Deutsches Institut für Normung (2007) DIN 33881-1 Messen mit Prüfröhrchen, Einteilung. Beuth Verlag, Berlin
- [3] Deutsches Institut für Normung (2006) DIN 33881-2 Messen mit Prüfröhrchen, Begriffe. Beuth Verlag, Berlin
- [4] Deutsches Institut für Normung (1997) DIN EN 1231 Arbeitsplatzatmosphäre: Kurzzeit-prüfröhrchen-Messeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [5] Messung von Gefahrstoffen – BGIA-Arbeitsmappe – Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen (2006) Kennzahl 9021, Prüfröhrchen-Messeinrichtungen nach DIN EN 1231 – Positivliste. Erich Schmidt Verlag, Berlin



- [6] Dräger Safety AG & Co. KGaA (2004) Dräger-Röhrchen-/CMS-Handbuch. Boden, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse, 14. Aufl., Lübeck
- [7] Deutsche Forschungsgemeinschaft (1978) Greim, H. (Hrsg.) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen. Band 1, Allgemeine Vorbemerkungen Kap. 5 Spektroskopie. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [8] *Hebisch, R., Poppek, U.* (2008) Empfohlene Analysenverfahren für Arbeitsplatzmessungen – Dokumentation. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: Sicherheit – Gesundheit – Wettbewerbsfähigkeit (inklusive CD-ROM), 19., überarbeitete und ergänzte Auflage. Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven
- [9] TRGS 402 (2008) Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. [www.baua.de](http://www.baua.de)
- [10] *Chou, J.* (2000) Hazardous Gas Monitors. A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. McGraw-Hill Book Company, New York
- [11] *Bruchmann, A., Lahaniatis, M. R., Schwabe, R., Tschickardt, M., Kettrup, A.* (2003) GC/MS-Kopplung. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft, H. Greim (Hrsg.) Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen, 13. Lieferung, S. 186–218. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [12] TRGS 900 (2008) Arbeitsplatzgrenzwerte. [www.baua.de](http://www.baua.de)
- [13] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2008) MAK- und BAT-Werte-Liste 2008, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 44. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [14] Deutsches Institut für Normung (2000) DIN 45544-1 Arbeitsplatzatmosphäre – Elektrische Geräte für die direkte Detektion und die direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe – Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [15] Deutsches Institut für Normung (2000) DIN 45544-2 Arbeitsplatzatmosphäre – Elektrische Geräte für die direkte Detektion und die direkte Konzentrationsmessung toxischer Gase und Dämpfe – Teil 2: Anforderungen an das Betriebsverhalten von Geräten für Konzentrationsmessungen im Bereich von Grenzwerten. Beuth Verlag, Berlin
- [16] Arbeitsschutzgesetz vom 7. August 1996 (BGBl. I S. 1246), zuletzt geändert durch Artikel 227 der Verordnung vom 31. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2407)
- [17] Messung von Gefahrstoffen – BGIA-Arbeitsmappe – Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen (2000) Kennzahl 1035, BG/BGIA-Empfehlungen zur Überwachung von Arbeitsbereichen: Instandhaltungsarbeiten an Personenkraftwagen in Werkstätten. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [18] Merkblatt: Mindestschutzmaßnahmen bei Arbeiten zur Sanierung von Tankstellen. Stand 8/1999, TIEFBAU 10/1999, S. 626–628
- [19] *Emmel, Ch., Feige-Munzig, A., Hoffmann, S.* (1999) Messtechnische und arbeitsmedizinische Begleitung von Arbeiten der Tankstellensanierung – Ergebnisse. TIEFBAU 3, S. 133–148

Autoren: *Ralph Hebisch, Christoph Emmel, Claus-Peter Maschmeier,  
Rüdiger Meyer zu Reckendorf, Gerda Nitz, Karl-Heinz Pannwitz*