

790-024

BGI/GUV-I 790-024

Information

Hartmetallarbeitsplätze

Empfehlungen Gefährdungsermittlung der
Unfallversicherungsträger (EGU) nach der
Gefahrstoffverordnung

Impressum

Herausgeber:
Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Mittelstraße 51
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitskreis Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger beim IFA

Layout & Gestaltung:
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Bereich Medienproduktion

Ausgabe September 2010

BGI/GUV-I 790-024 zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger
oder unter www.dguv.de/publikationen

Information

Hartmetallarbeitsplätze

Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger
(EGU) nach der Gefahrstoffverordnung

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Begriffsbestimmungen	7
3 Verfahren und Tätigkeiten	8
3.1 Herstellung und Verarbeitung von Hartmetallen	8
3.1.1 Pulvermetallurgie	8
3.1.2 Formgebung Grünteile (Pressen, Fräsen)	8
3.1.3 Sintern	8
3.2 Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen (Schleifereien)	8
3.2.1 Trockenschleifen	9
3.2.2 Nassschleifen	9
4 Probenahme und Analysenverfahren	9
5 Gefahrstoffexposition	10
5.1 Herstellung und Verarbeitung von Hartmetallen	10
5.2 Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen (Schleifereien)	11
6 Schutzmaßnahmen	12
6.1 Substitution	12
6.2 Technische Schutzmaßnahmen	12
6.3 Organisatorische Schutzmaßnahmen	13
6.3.1 Reinigung der Arbeitsplätze/-bereiche	13
6.3.2 Sozialräume (Umkleide-, Wasch- und Pausenräume)	13
6.3.3 Speisen, Getränke und Tabak	13
6.3.4 Unterweisung der Mitarbeiter	13
6.3.5 Betriebsanweisung	13
6.3.6 Arbeitsmedizinische Vorsorge, arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung	13
6.4 Persönliche Schutzausrüstungen	13
7 Empfehlungen	14
8 Anwendungshinweise	14
9 Überprüfung	14
Anhang 1 Probenahme und Aufschlussverfahren	15
1 Aufschlussverfahren	15
2 Vergleich der Analysenmethoden	15
3 Zusammenfassung und Bestimmungsgrenzen	16
Anhang 2 Messwerte Personengetragene Messungen	18
Anhang 3 Messwerte Stationäre Messungen	25
Anhang 4 Muster-Betriebsanweisungen "Herstellung von Hartmetallen" und "Schleifen von Hartmetall-Werkzeugen"	32
Anhang 5 Weiterführende Literatur	34
Notizen	35

Informationen enthalten Hinweise und Empfehlungen, die die praktische Anwendung von Regelungen zu einem bestimmten Sachgebiet oder Sachverhalt erleichtern sollen.



Informationen richten sich in erster Linie an den Unternehmer und sollen ihm Hilfestellung bei der Umsetzung seiner Pflichten aus staatlichen Arbeitsschutzvorschriften, Unfallverhütungsvorschriften und ggf. Regeln geben sowie Wege aufzeigen, wie Arbeitsunfälle, Berufskrankheiten und arbeitsbedingte Gesundheitsgefahren vermieden werden können.

Der Unternehmer kann bei Beachtung der in den Informationen enthaltenen Empfehlungen, insbesondere den beispielhaften Lösungsmöglichkeiten, davon ausgehen, dass er damit geeignete Maßnahmen zur Verhütung von Arbeitsunfällen, Berufskrankheiten und arbeitsbedingten Gesundheitsgefahren getroffen hat. Andere Lösungen sind möglich, wenn Sicherheit und Gesundheitsschutz in gleicher Weise gewährleistet sind. Sind zur Konkretisierung staatlicher Arbeitsschutzvorschriften von den dafür eingerichteten Ausschüssen technische Regeln ermittelt worden, sind diese vorrangig zu beachten.

Werden verbindliche Inhalte aus staatlichen Arbeitsschutzvorschriften oder aus Unfallverhütungsvorschriften wiedergegeben, sind sie im Anhang zusammengestellt.

Vorbemerkung

Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) nach der Gefahrstoffverordnung werden von

- den Trägern der gesetzlichen Unfallversicherung und
- dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

in Abstimmung mit den Ländern und der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) herausgegeben. Sie haben das Ziel, den Unternehmen eine Hilfe für den auf Tätigkeiten mit Gefahrstoffen bezogenen Teil der Gefährdungsbeurteilung zu geben und werden als Information in das Sammelwerk der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter der Bestellnummer BGI/GUV-I 790-001 ff. aufgenommen.

Diese Empfehlungen wurden erarbeitet in Zusammenarbeit von

- Fachausschuss Maschinenbau, Fertigungssysteme, Stahlbau (FA MFS), Mainz
- Vereinigung der Metallberufsgenossenschaften (VMBG), Düsseldorf
- Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM), Köln
- Berufsgenossenschaft Handel und Waren distribution (BGHW), Mannheim
- Fa. Kennametal, Fürth
- Wirtschaftsvereinigung Stahl, Düsseldorf
- Fachverband Pulvermetallurgie, Hagen
- Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Danksagung:

- Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA), Bochum und weitere an der Erarbeitung beteiligte Institute
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn
- Landesgewerbeamt des Saarlandes.

1 Anwendungsbereich

Diese Empfehlungen finden Anwendung auf die Gefährdungsbeurteilung in Arbeitsbereichen bei der Herstellung und Verarbeitung von Hartmetallen sowie der Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen. Sie legen Kriterien für die Einhaltung des Standes der Technik fest und geben Hilfestellungen für die Wirksamkeitsüberprüfung nach TRGS 402.

Diese Empfehlungen finden keine Anwendung auf:

- die Beurteilung von Gefährdungen bei der Herstellung von Carbiden
- die Beurteilung von Gefährdungen beim Einsatz von Zusatz-, Hilfs- und Umformstoffen (Bei der Herstellung verwendete Lösemittel sind gemäß TRGS 402 und TRGS 900 – Stoffe mit Arbeitsplatzgrenzwert, RCP-Methode – zu beurteilen)
- die Beurteilung von Gefährdungen in Arbeitsbereichen, in denen Hartmetallwerkzeuge angewendet werden (Bei der Anwendung von Hartmetallwerkzeugen sind die Expositionen gegenüber Hartmetallen in der Luft am Arbeitsplatz erfahrungsgemäß so gering, dass eine Gefährdung durch deren Inhaltsstoffe in der Regel auszuschließen ist.)
- die Beurteilung von Gefährdungen durch hautsensibilisierende Stoffe, die bei der Herstellung, Bearbeitung und Anwendung von Hartmetallen bzw. Hartmetallwerkzeugen entstehen und freiwerden können (Hautsensibilisierend sind z. B. ionische Verbindungen von Cobalt, Nickel und Chrom, siehe auch TRGS 401)
- die Beurteilung von Gefährdungen beim Recycling von Hartmetallwerkzeugen und Produktionsabfällen.

2 Begriffsbestimmungen

- **Hartmetall**

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, die aus einer oder mehreren Hartstoffphasen, häufig Wolframcarbid, und einer oder mehreren weichen metallischen Bindephasen, häufig Cobalt (Volumenanteil von 3 bis 30 %, häufig 5 bis 20 %) bestehen (siehe Abschnitt 3.1.1, Tabelle 1).

- **Grünteile**

Grünteile oder Grünformen sind mechanisch oder hydraulisch gepresste und/oder vorgesinterte (bei 700 bis 1000 °C) Werkstücke vor dem Sintern.

- **Sintern**

Beim Sintern werden die Grünteile in Sinteröfen bei Temperaturen bis zu 1500 °C und hohem Druck zu Halbfertig- oder Fertigteilen gesintert. Die Bindephase schmilzt dabei auf und verbackt die Hartstoffphase.

3 Verfahren und Tätigkeiten

Im Folgenden werden die Herstellung und die Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen beschrieben.

3.1 Herstellung und Verarbeitung von Hartmetallen

Die Herstellung von Hartmetallen bzw. Hartmetallwerkzeugen erfolgt durch Erzeugen eines pressfertigen Pulvers, Granulats oder einer Knetmasse, die durch verschiedene Pressverfahren zu einem halbfesten Grünteil geformt wird. Dieses wird direkt oder nach mechanischer Bearbeitung durch einen Sinter- und/oder Heißpressvorgang in das endfeste Hartmetall überführt. Das Sintern erfolgt zum größten Teil unter Drücken im Bereich von 50 bis 100 bar. Eine Endbearbeitung erfolgt durch Nass- oder Trockenschleifen, Funkenerodieren oder Laserbearbeitung.

3.1.1 Pulvermetallurgie

Hartmetalle werden pulvermetallurgisch im Chargenbetrieb hergestellt. Das Abwiegen der Chargen erfolgt überwiegend von Hand, aber auch mit teil- oder vollautomatischen Mischanlagen. Ausgangsstoffe für die Hartmetallherstellung sind am häufigsten Wolframcarbid als Hartstoff und Cobalt als metallischer Binder. Weiterhin können andere Carbide und Bindemetalle eingesetzt werden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Hartstoffphasen und Bindephasen in Hartmetallen

Hartstoffphase	Bindephase
Wolframcarbid (WC)	Cobalt (Co)
Titancarbid (TiC)	Nickel (Ni)
Tantalcarbid (TaC)	Chrom (Cr)
Niobcarbid (NbC)	Eisen (Fe)
Chromcarbid (Cr_3C_2)	Molybdän (Mo)
Vanadiumcarbid (VC)	

Nach der Chargierung wird die Hartmetall-Pulvermischung einer Nassmahlung unterzogen. Hierzu kann in Einzelfällen eine Mahlflüssigkeit, meist organische Flüssigkeiten wie Alkohole, Aceton, Hexan oder auch Wasser verwendet werden. Zusätzlich kommen Presshilfsmittel zur Granulierung (z. B. Paraffine), Oxidationsschutz- und Dispergiermittel zum Einsatz.

Das Mahlen und Mischen erfolgt in geschlossenen Attritoren (Rührwerkskugelmöhlen) oder anderen Kugelmö-

hlen und dient zur weiteren Zerkleinerung der Pulverteilchen und zur Vereinheitlichung der Korngröße des Granulats.

Die nass gemahlenen Mischungen werden unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Stickstoff) sprühgetrocknet. Dazu wird die Suspension in einen Heißgastrockenturm eingedüst. Bei der Trocknung entsteht ein rieselfähiges Granulat mit einem Teilchendurchmesser von 20 bis 200 µm.

Zur Herstellung von Stäben können Chargen direkt – mit Zusätzen (z. B. paraffinische Kohlenwasserstoffe) versehen – in geschlossenen industriellen Knetanlagen zu pressfertigen Massen verarbeitet werden.

Das Pressen der Granulate zu Grünteilen erfolgt mit kinematischen, hydraulischen oder hydrostatischen Pressen sowie Strang- oder Spritzgusspressen. Dabei wird das pressfertige Granulat oder die Knetmasse in eine Form überführt, die eine mechanische Bearbeitung und Sinterung der Grünteile ermöglicht. Die Befüllung der Pressen erfolgt per Hand oder automatisch.

3.1.2 Formgebung Grünteile (Pressen, Fräsen)

Die Grünteile lassen sich – eventuell nach einer Wärmebehandlung (Vorsintern), um den Teilen eine notwendige Festigkeit zu geben – mit den herkömmlichen Metallbearbeitungsverfahren wie Drehen, Bohren, Fräsen, Sägen und Schleifen weiter bearbeiten, um einen möglichst endformnahen Zustand zu erreichen. Dies erfolgt mit CNC gesteuerten oder manuell bedienten Maschinen. Anfallende Metallstäube werden erfasst, abgeschieden und entweder direkt oder nach entsprechender Aufbereitung dem Rohstoff wieder zugeführt.

3.1.3 Sintern

Die direkt gepressten oder bearbeiteten, eventuell vorgesinterten Grünteile werden durch Sintern zur endgültigen Form und Festigkeit gebracht. Vereinfacht dargestellt werden die Metallbinder bei Temperaturen um 1350 °C flüssig, sodass ein Teil der festen Carbidpartikel in den metallischen Bindern gelöst wird. Dabei kommt es zu einem Volumenschwund von bis zu 50 %. Die verwendeten Sinteröfen arbeiten unter Druck (heiß-isostatisch) und/oder Vakuum bei Temperaturen zwischen 1300 und 1500 °C. Zum Teil werden Schutzgase wie Argon, Helium, Wasserstoff und Stickstoff verwendet.

3.2 **Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen (Schleifereien)**

Die Bearbeitung gesinterter Hartmetallwerkzeuge ist nur noch mit Feinbearbeitung wie Schleifen, Honen, Läppen oder Polieren, Funkenerodieren oder Laserbearbeitung möglich.

3.2.1 **Trockenschleifen**

Zum Trockenschleifen werden Schleifmaschinen, zu-
meist bestückt mit Diamantschleifscheiben, eingesetzt.
Der beim Trockenschleifen anfallende Staub kann in
gekapselten und abgesaugten Anlagen wiedergewon-
nen und in den Rohstoffkreislauf zurückgeführt werden.

3.2.2 **Nassschleifen**

Beim Nassschleifen wird ein Kühlschmierstoff zur Redu-
zierung der thermischen Belastung eingesetzt. Es kom-
men nicht wassermischbare und wassergemischte Kühl-
schmierstoffe zum Einsatz. Nicht wassermischbare
Kühlschmierstoffe haben den Vorteil, dass keine Metal-
le in Lösung gehen. Wassergemischte Kühlschmierstoffe
werden in Konzentrationen von 4 bis 8 % eingesetzt.
Beim Nassschleifen entstehender Hartmetallschlamm
kann ebenfalls in den Rohstoffkreislauf zurückgeführt
werden.

4 **Probenahme und Analysenverfahren**

Geeignete Probenahmeverfahren werden in der IFA-Arbeits-
mappe „Messung von Gefahrstoffen“ beschrieben.

Eine ausgereifte Analytik für die Bestimmung von Wolframcarbid
und Cobalt in luftgetragenen Hartmetallstäuben lag hingegen
nicht vor. Daher musste die vorhandene Metallanalytik auf ihre
Eignung für die Ermittlung von Hartmetallexpositionen überprüft
werden. Ziel war die Entwicklung eines Analysenverfahrens, das
einfach, schnell und empfindlich sein sollte. Die hierzu notwen-
digen Untersuchungen wurden mit Standardreferenzmaterialien,
Materialproben bekannter Zusammensetzung sowie Luftproben
aus dem Bereich der Hartmetallproduktion durchgeführt.

Die Versuche beschränkten sich im Wesentlichen auf die Be-
stimmung von Wolfram und Cobalt. Auswirkungen auf die Ge-
sundheit können aber alle an Hartmetallarbeitsplätzen auftre-
tenden Expositionen haben. Neben der am häufigsten
verwendeten Kombination von Wolframcarbid und Cobalt sind
auch weitere Kombinationen von Carbiden und Metallen mög-
lich (siehe Abschnitt 3.1.1). Daher sollte mit dem Messverfahren
auch die Bestimmung der Expositionen durch andere Metalle
möglich sein.

(Für eine explizite Beschreibung der Probenahme- und Auf-
schlussverfahren siehe Anhang 1.)

5 Gefahrstoffexposition

Eine Exposition gegenüber Hartmetallstäuben ist im gesamten Herstellungsprozess nicht auszuschließen. Aus diesem Grunde wurde im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) im Rahmen der Expositionsbewertung von Hartmetallarbeitsplätzen in den Jahren 2007 bis 2009 das Messprogramm „Expositionen an Hartmetallarbeitsplätzen“ durchgeführt.

Hierbei wurden bei der Herstellung und Bearbeitung von Hartmetallen systematisch Betriebs- und Expositionsdaten sowie Messwerte ermittelt und in der Expositionsdatenbank MEGA für statistische Auswertungen dokumentiert.

Repräsentative Arbeitsplatzmessungen erfolgten mit personengetragenen und stationären Probenahmesystemen. Dabei wurden die alveolengängige Fraktion (A-Staub), die einatembare Fraktion (E-Staub) sowie Wolfram und Cobalt erfasst. Zusätzlich wurden die Expositionen gegenüber Nickel, Eisen, Chrom, Tantal, Niob, Titan, Molybdän und Vanadium ermittelt.

Bei der Hartmetallherstellung wurden die Expositionen in den folgenden Arbeitsbereichen ermittelt:

- Abwiegen der Metallpulvermischungen von Hand
- Pressen
- Formgebung der Grünteile
- Sintern für die endgültige Formgebung
- Nachbearbeitung durch Trocken- bzw. Nassschleifen.

Weiterhin wurden Messungen bei der Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen z. B. in Schleifereien durchgeführt. Hierbei lag der Fokus auf der Ermittlung der Exposition an Arbeitsplätzen, an denen trocken und nass geschliffen wurde.

Umfang der Expositionsdaten

Insgesamt wurden 2.480 Messwerte aus 52 Betrieben ermittelt. Bezogen auf die Branche „Hartmetallherstellung und -verarbeitung“ waren es 1.130 und auf die Branche „Schleiferei“ 1.350 Messwerte. Die Ergebnisse sind repräsentativ für die Schicht.

Die ermittelten Expositionsdaten wurden in der Expositionsdatenbank MEGA (Messdaten zur Exposition gegenüber Gefahrstoffen am Arbeitsplatz) zusammengeführt, dokumentiert und ausgewertet. In Tabelle 2 ist die Anzahl der Messwerte für die ermittelten Gefahrstoffe zusammengestellt.

Tabelle 2: Anzahl der Messwerte pro Gefahrstoff

Gefahrstoffbezeichnung	Anzahl Messwerte
Einatembare Fraktion	276
Cobalt und seine Verbindungen	271
Alveolengängige Fraktion	270
Wolfram und seine Verbindungen	270
Nickel und seine Verbindungen	175
Eisen und seine Verbindungen	161
Chrom (Gesamtchrom)	159
Tantal und seine Verbindungen	157
Titan und seine Verbindungen	146
Vanadium und seine Verbindungen	132
Niob und seine Verbindungen	128
Molybdän und seine Verbindungen	124

Beschreibung der Expositionsdaten

Die Schichtmittelwerte wurden entsprechend TRGS 402 ermittelt und statistisch ausgewertet. Dabei wurde differenziert zwischen Messungen an der Person und stationären Messungen im Arbeitsbereich. Für die Beurteilung der Exposition bei den jeweiligen Tätigkeiten werden die Ergebnisse der Messungen an der Person bevorzugt.

Weiterhin liefern auch die Ergebnisse der stationären Messungen wertvolle Erkenntnisse für die Beurteilung der Arbeitsbereiche. Alle Messergebnisse sind daher im Anhang 1 zusammengefasst.

5.1 Herstellung und Verarbeitung von Hartmetallen

In Tabelle 3 sind die 50- und 95-%-Werte für die personengetragenen Messungen in den untersuchten Arbeitsbereichen der Hartmetallherstellung und -verarbeitung zusammengestellt.

Die Messergebnisse zeigen, dass die Arbeitsplatzgrenzwerte für die einatembare und alveolengängige Fraktion sowie für Chrom in allen Arbeitsbereichen eingehalten werden.

Für die Stoffe Wolfram, Cobalt, Nickel und Tantal und deren Verbindungen beschreiben die 95-Perzentile den Stand der Technik.

Tabelle 3: 50- und 95-%-Werte der Expositionen in mg/m³ – personengetragene Probenahme

Arbeitsbereich (Perzentil)	A-Fraktion in mg/m ³	E-Fraktion in mg/m ³	Wolfram und seine Verbindungen in mg/m ³	Cobalt und seine Verbindungen in mg/m ³	Chrom und seine Verbindungen in mg/m ³	Nickel und seine Verbindungen in mg/m ³	Tantal und seine Verbindungen in mg/m ³
Abwiegen							
50-%-Wert	a. B.	0,76	0,14	0,058			
95-%-Wert	0,33	3,51	1,97	0,32			
Pressen							
50-%-Wert	a. B.	0,65	0,042	0,023	a. B.	a. B.	a. B.
95-%-Wert	0,42	1,92	0,77	0,34	0,0064	0,028	0,0066
Formgebung, Grünteile							
50-%-Wert	a. B.	0,25	0,11	0,013			
95-%-Wert	0,33	1,87	1,54	0,17			
Nassschleifen							
50-%-Wert	a. B.	0,26	0,01	+ 0,0017			
95-%-Wert	0,98	2,91	0,22	0,019			

a. B.: Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.

+ Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

5.2 Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen (Schleifereien)

In Tabelle 4 sind die 50- und 95-%-Werte für die personengetragenen Messungen in den untersuchten Arbeitsbereichen der Bearbeitung von Hartmetallwerkzeugen zusammengestellt.

Tabelle 4: 50- und 95-%-Werte der Expositionen in mg/m³ – personengetragene Probenahme

Arbeitsbereich (Perzentil)	A-Fraktion in mg/m ³	E-Fraktion in mg/m ³	Wolfram und seine Verbin- dungen in mg/m ³	Cobalt und seine Verbin- dungen in mg/m ³	Chrom und seine Verbin- dungen in mg/m ³	Nickel und seine Verbin- dungen in mg/m ³	Eisen und seine Verbindungen in mg/m ³
Trockenschleifen							
50-%-Wert	a. B.	+ 0,25	0,013	0,0021	a. B.	a. B.	0,032
95-%-Wert	0,69	6,82	2,56	0,33	0,034	0,017	0,31
Nassschleifen							
50-%-Wert	a. B.	0,29	0,028	a. B.	a. B.	a. B.	0,0036
95-%-Wert	0,57	2,35	0,34	0,033	0,0018	0,0036	0,085

Arbeitsbereich (Perzentil)	Titan und seine Verbindungen in mg/m ³	Vanadium und seine Verbindungen in mg/m ³	Niob und seine Verbindungen in mg/m ³	Tantal und seine Verbindungen in mg/m ³	Molybdän und seine Verbindungen in mg/m ³
Trockenschleifen					
50-%-Wert	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.
95-%-Wert	+ 0,0034	0,0048	a. B.	+ 0,0021	0,032
Nassschleifen					
50-%-Wert	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.
95-%-Wert	a. B.	a. B.	0,0027	a. B.	0,0035

a. B.: Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.

+ Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Die Messergebnisse zeigen, dass beim Nass- und Trockenschleifen die Arbeitsplatzgrenzwerte für die einatembare und alveolengängige Fraktion sowie für Chrom eingehalten werden. Für die Stoffe Wolfram, Cobalt, Nickel, Eisen, Titan, Vanadium, Niob, Tantal, und

Molybdän und deren Verbindungen beschreiben die 95-Perzentile den Stand der Technik. Insgesamt sind die Expositionen beim Nassschleifen geringer als beim Trockenschleifen.

6 Schutzmaßnahmen

Die Tätigkeiten an Hartmetallarbeitsplätzen reichen von einfachen Hilfstätigkeiten wie z. B. dem Befüllen von Pressen, dem Bestücken von Öfen oder dem Abnehmen von Presslingen bis hin zu hoch spezialisierten Tätigkeiten wie der Steuerung der Sprühtrockner und Sinteranlagen oder der Steuerung von CNC-Anlagen zur Formgebung.

6.1 Substitution

Der Unternehmer muss prüfen, ob die Werkstücke ohne Qualitätsverlust auch mit cobaltfreien Bindern hergestellt werden können. Ist dies der Fall, sind derartige Binder zu verwenden.

Bislang gibt es allerdings trotz umfangreicher Untersuchungen und Entwicklungen erst sehr wenige Einsatzbereiche, in denen cobaltfreie Binder mit gleichem Leistungsspektrum eingesetzt werden können.

Ferner ist darauf zu achten, dass im Rahmen der Produktion kritische Zusatzstoffe mit hoher Gefährdungswirkung möglichst durch weniger gefährliche Zusatzstoffe substituiert werden.

6.2 Technische Schutzmaßnahmen

Grundsätzlich sollte die Hartmetallherstellung und -verarbeitung in geschlossenen, abgesaugten Anlagen erfolgen. Eine Vielzahl von Verfahren läuft bereits in automatischen, geschlossenen und abgesaugten Anlagen ab, wie z. B. das Mahlen, die eigentliche Granulatherstel-

lung, ein Teil der Pressverfahren, die Bearbeitung von Grünlings- und Hartmetallrohteilen sowie der Sinterprozess.

Ist dies nicht möglich, müssen z. B. bei der Formgebung effektive, lokale Absaugungen verwendet werden. Beim Einwiegen und Mischen kleinerer Chargen haben sich beispielsweise Laborabzüge und bewegliche, einrichtbare Absaugungen bewährt.

Bei kurzfristigen Arbeitsprozessen mit hoher Staubexposition z. B. dem Abwiegen von Metallpulvermischungen oder Befüllen von Pressen muss zusätzlich persönliche Schutzausrüstung eingesetzt werden (siehe Abschnitt 6.4).

Bei der Nachbearbeitung von Hartmetallwerkstücken sollte nach Möglichkeit nass geschliffen werden. Der eingesetzte wassergemischte Kühlschmierstoff (KSS) sollte einen Komplexbildner („Buntmetallinhibitor“, z. B. Benzotriazolderivate) enthalten, sodass möglichst wenig Cobalt und Wolfram in Lösung gehen. Aerosole sind an ihrer Entstehungsstelle abzusaugen und abzuscheiden. Dabei ist insbesondere für Wolfram und Cobalt sowie für die in Tabelle 3 und 4 aufgeführten Stoffe mindestens der Stand der Technik im jeweiligen Arbeitsbereich anzustreben.

In einigen Arbeitsbereichen müssen verfahrensbedingt z. B. kleine Teile mit geringem Abtrag trocken geschliffen werden. In diesen Fällen ist der entstehende Hartmetallstaub direkt an der Entstehungsstelle zu erfassen, abzusaugen und abzuscheiden. Beim Einsatz nachführbarer

Erfassungseinrichtungen ist stets auf eine effektive Positionierung zu achten.

6.3 Organisatorische Schutzmaßnahmen

6.3.1 Reinigung der Arbeitsplätze/-bereiche

Grundsätzlich sind Staubaufwirbelungen und Ablagerungen von Stäuben am Arbeitsplatz bzw. im Arbeitsbereich zu vermeiden. Das Abblasen von Staubablagerungen mit Druckluft oder trockenes Fegen sind zu unterlassen.

Hartmetallstäube sind mit Feucht- oder Nassverfahren nach dem Stand der Technik oder mit saugenden Verfahren unter Verwendung geeigneter Staubsauger oder Entstauber (Industriestaubsauger oder Entstauber der Staubklasse M gemäß DIN 60335-2-69) zu entfernen.

Hartmetallarbeitsplätze sind mit den erforderlichen Mitteln zur Reinigung auszustatten. Das können Mittel zur Nassreinigung (Wasserschlauch und Waschbürste) oder zur Trockenreinigung (Staubsauger) sein.

6.3.2 Sozialräume (Umkleide-, Wasch- und Pausenräume)

Belastete und nicht belastete Bereiche von Umkleide-räumen sind zu trennen (Schwarz-Weiß-Prinzip). Separate Umkleideräume – getrennt durch Waschräume – sind anzustreben.

Auch vor einer kurzen Pause (trinken, rauchen usw.) müssen die Beschäftigten Hände und falls notwendig das Gesicht waschen, die Kleidung absaugen und die Schuhe säubern. Für die Reinigung der Kleidung haben sich spezielle Luftduschkabinen bewährt.

Umkleide-, Wasch- und Pausenräume (inkl. Mobiliar) sind feucht zu reinigen. Die Reinigung ist zu kontrollieren und zu dokumentieren.

6.3.3 Speisen, Getränke und Tabak

Essen, Trinken, Kaugummi kauen, Rauchen und Schnupfen sind in mit Hartmetallstäuben oder -aerosolen (beim Nassschleifen) belasteten Bereichen verboten.

Nahrungs- und Getränkeaufnahme oder das Rauchen sind nur in den dafür vorgesehenen Bereichen erlaubt, wenn zuvor die Hände und falls notwendig das Gesicht gewaschen wurden.

Die Zubereitung, der Verkauf und die Aufbewahrung von Speisen oder Getränken in kontaminierten Bereichen sind verboten.

Plätze zum Rauchen und für die Getränkeaufnahme sind genau festzulegen.

6.3.4 Unterweisung der Mitarbeiter

Inhalt und Form der Unterrichtung und Unterweisung der Mitarbeiter sind in § 14 GefStoffV festgelegt. Die Unterrichtung und Unterweisung erfolgt anhand der Betriebsanweisung, in der die auftretenden Gefährdungen und die entsprechenden Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Hartmetall beschrieben sind.

6.3.5 Betriebsanweisung

Die in § 14 der Gefahrstoffverordnung geforderte Betriebsanweisung ist in einer für die Beschäftigten verständlichen Form und Sprache abzufassen und an der Arbeitsstätte an geeigneter Stelle möglichst in Arbeitsplatznähe zugänglich zu machen.

In der Betriebsanweisung muss der Beschäftigte auf die Gefahren für Mensch und Umwelt bei der Tätigkeit mit Hartmetallstäuben sowie die erforderlichen Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln hingewiesen werden.

6.3.6 Arbeitsmedizinische Vorsorge, arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung

Beschäftigten an Hartmetallplätzen sind gemäß ArbMedVV Arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen anzubieten. Beschäftigte sind hierzu im Rahmen der arbeitsmedizinisch-toxikologischen Beratung zu unterweisen.

6.4 Persönliche Schutzausrüstungen

Bei Tätigkeiten mit kurzzeitig erhöhter Exposition wie z. B. dem Abwiegen von Metallpulvermischungen oder dem manuellen Mischen oder Befüllen von Pressen sind den Beschäftigten geeignete persönliche Schutzausrüstung (Atemschutz, Schutzhandschuhe) zur Verfügung zu stellen. Die Beschäftigten müssen die PSA bei den jeweiligen Tätigkeiten benutzen.

Als Atemschutz sind mindestens Halbmasken mit P2-Filtern oder Partikel filtrierende Halbmasken der Schutzstufe FFP2 mit Ausatemventil zu verwenden.

Wegen des allergisierenden Potenzials einiger Inhaltsstoffe (Cobalt, Nickel und Chrom) ist Hautkontakt zu vermeiden. Bei Tätigkeiten mit Hautkontakt ist ein Hautschutzplan aufzustellen.

7 Empfehlungen

Die Empfehlungen entsprechen dem Stand der Technik. Wird entsprechend dieser Empfehlungen gearbeitet, sind für A-Staub, E-Staub sowie Chrom und seine anorganischen Verbindungen die bestehenden Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) eingehalten.

Für die Stoffe Wolfram, Cobalt, Nickel, Tantal, Eisen, Molybdän und Vanadium sowie deren Verbindungen werden die 95-Perzentile als Beurteilungsmaßstab herangezogen. Diese Werte beschreiben die Exposition nach dem Stand der Technik.

8 Anwendungshinweise

Der Anwender dieser EGU muss bei Verfahrensänderungen und ansonsten regelmäßig, mindestens aber einmal jährlich, die Gültigkeit der Voraussetzungen überprüfen und das Ergebnis dokumentieren. Hierzu zählt unter anderem die Prüfung der unveränderten Gültigkeit dieser Empfehlungen. Die Überprüfung erfolgt im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung nach § 6 der Gefahrstoffverordnung.

EGU geben dem Arbeitgeber praxisgerechte Hinweise, wie er sicherstellen kann, dass die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) eingehalten werden bzw. der Stand der Technik erreicht ist. Bei Anwendung dieser Empfehlungen bleiben andere Anforderungen der Gefahrstoffverordnung, insbesondere die Informationsermittlung (§ 6) und die Verpflichtung zur Beachtung der Rangordnung der Schutzmaßnahmen (§ 9) bestehen.

9 Überprüfung

Diese EGU-Empfehlungen wurden im September 2010 erstmals verabschiedet. Sie werden in jährlichen Abständen überprüft. Sollten Änderungen notwendig werden, insbesondere aufgrund eventueller Grenzwertabsenkungen, werden diese veröffentlicht.

Anhang 1

Probenahme und Aufschlussverfahren

1 Aufschlussverfahren

Im ersten Schritt musste ein geeignetes Aufschlussverfahren für Hartmetallstäube gefunden werden. Alle Versuche wurden mit zertifiziertem Hartmetallstaub (Standardreferenzmaterial SRM 889 des NBS, Gaithersburg, USA) durchgeführt.

Das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft vorgeschlagene Aufschlussverfahren¹⁾ zur Überprüfung der Einhaltung der MAK-Werte erwies sich für die Bestimmung von Cobalt als gut geeignet, während eine Bestimmung von Wolfram aus Wolframcarbid nicht gelingt. Hier zeigte sich der Mikrowellendruckaufschluss (MWDA) überlegen (siehe Tabelle 5).

Der angewendete Mikrowellendruckaufschluss wurde vorab hinsichtlich Aufschlussprogramm und Säurezusammensetzung optimiert. Dabei wurden neben dem Standardreferenzmaterial SRM 889 auch andere Standards und andere Analysenverfahren wie Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) eingesetzt. Folgende Bedingungen haben sich schließlich als geeignet herausgestellt:

Gerät: Mars 5, CEM, 47475 Kamp Lintfort
 Säuregemisch: 6 Teile Salpetersäure (> 65 %)
 2 Teile Salzsäure (35 %)
 1 Teil Flusssäure (40 %)
 Säurevolumen: 18 mL
 Einwaage: 40 mg
 Temperatur: 200 °C
 Einwirkzeit: 30 Minuten

2 Vergleich der Analysemethoden¹⁾

Neben ICP-OES und ICP-MS kam mit der totalreflektierenden Röntgenfluoreszenz (TXRF) eine weitere Analyseverfahren zum Einsatz. Diese bietet große Vorteile bei der Probenvorbereitung. Mit der TXRF lassen sich viele Proben auch als Suspensionen vermessen, sofern diese stabil sind. Das Cellulosenitratfilter wird in Aceton gelöst und bildet mit dem gesammelten Staub eine Suspension. Mit Internen Standards versehen werden 2 µL dieser Suspension auf einen Probenträger gebracht und getrocknet. So in eine Matrix eingebettet, können die Proben sofort analysiert werden.

Grundsätzlich bietet die TXRF gegenüber der konventionellen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wegen ihrer speziellen Strahlungsgeometrie, bei der der Anregungsstrahl auf einem dünnen Probefilm total reflektiert wird, weitere Vorteile. Die Sekundärstrahlung wird oberhalb der Probe erfasst und kaum durch streuende Primärstrahlung gestört. Infolgedessen zeigen die Spektren nur einen sehr niedrigen spektralen Untergrund. Dies und eine hohe Fluoreszenzintensität ermöglichen niedrige Bestimmungsgrenzen.

Folgende Geräte wurden für den Methodenvergleich verwendet:

ICP-MS: Elan DRC II, Perkin Elmer, 63110 Rodgau
 ICP-OES: Optima 5300 DV, Perkin Elmer, 63110 Rodgau
 TXRF: Extra II, Rich. Seifert Röntgenwerk, 22926 Ahrensburg

(Das Gerät wird in dieser Form nicht mehr von der Fa. Seifert angeboten. Vergleichbare Geräte liefern die Firmen Bruker AXS, 76187 Karlsruhe und CAMECA, 85716 Unterschleißheim.)

1) Hebisch, R.; Fricke, H.H.; Hahn, J.U.; Lahaniatis, M.; Maschmeier, C.P.; Mattenklott, M.: Sampling and determining aerosols and their chemical components. Air Monitoring Methods 9 (2005), S. 3-40

Tabelle 5: Vergleich der Aufschlussverfahren

	Sollwert in %	Standardaufschluss nach DFG Istwert in %	Wiederfindung in %	Mikrowellendruckaufschluss Istwert in %	Wiederfindung in %
W	ca. 75	0,2 ± 0,07	0,3	70,6 ± 0,05	94
Co	9,50 ± 0,15	8,9 ± 0,14	94	8,7 ± 0,22	92
Ta	4,60 ± 0,15	nicht untersucht	./.	5,1 ± 0,28	111
Ti	4,03 ± 0,10	1,2 ± 0,07	30	3,7 ± 0,05	92

Die Vergleichsanalysen erfolgten mittels ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS).

Um einen Vergleich zwischen Suspensionstechnik und MWDA bei Anwendung der TXRF zu ermöglichen, wurden die Cellulose-nitratfilter für die Analyse luftgetragener Stäube geteilt. Die eine Hälfte wurde nach MWDA mittels ICP-OES bzw. ICP-MS analysiert, während die andere Hälfte in Aceton gelöst und mittels TXRF untersucht wurde. Im Anschluss wurde das Aceton abgedampft, der Rückstand einem MWDA unterzogen und abermals mittels TXRF untersucht. Dadurch ergeben sich in Tabelle 6 jeweils zwei TXRF-Ergebnisse. Alle Proben stammten aus Betrieben der Hartmetallherstellung.

Abgesehen von einem Ausreißer (Probe 2) zeigten alle Ergebnisse für beide Metalle sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Methoden. Der Ausreißer war vermutlich auf eine zu hohe und damit auch inhomogene Belegung des Filters zurückzuführen.

Die ICP-MS ist für die Bestimmung hoher Wolframkonzentrationen häufig zu empfindlich; bei den Cobalt-Analysen zeigten alle Analysemethoden eine sehr gute Übereinstimmung mit der TXRF.

3 Zusammenfassung und Bestimmungsgrenzen

Tabelle 7 zeigt die Bestimmungsgrenzen für Cobalt und Wolfram in Abhängigkeit vom Analysenverfahren.

Alle Methoden sind zur Analyse von Proben nach MWDA geeignet. Das gilt auch für Materialproben, mit denen ähnliche Versuche durchgeführt wurden. Die ICP-MS sollte allerdings aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit nur zur Bestimmung sehr niedriger Konzentrationen verwendet werden. Bei der TXRF kann auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden, da die Suspensionsmethode nach Filterauflösung mit Aceton sehr gute Ergebnisse liefert. Für Materialproben ist die Suspensionsmethode allerdings nicht zuverlässig und sollte nicht verwendet werden. In Tabelle 8 sind die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten für Luft- und Materialproben dargestellt.

Im Rahmen des im Folgenden dargestellten Messprogramms wurde wegen der vereinfachten Probenvorbereitung bevorzugt das TXRF-Verfahren nach Suspensionsangabe angewendet.

Tabelle 6: Ergebnisse der Vergleichsmessungen (Luftproben)

Probe		TXRF Filterdispersion	MWDA	ICP-OES MWDA	ICP-MS MWDA
1	W Co	1,4 0,2	1,7 0,2	1,7 0,2	0,3
2	W Co	35 6,2	40 5,8	44 7,4	7,0
3	W Co	1,6 0,2	1,6 0,2	1,7 0,3	0,2
4	W Co	0,2 0,03	0,2 0,03	0,3 0,05	0,04
5	W Co	1,8 0,2	1,8 0,2	1,7 0,3	./.
6	W Co	1,2 0,9	1,1 1,0	1,0 1,0	./.

Konzentrationsangaben in mg/m³

Tabelle 7: Bestimmungsgrenzen verschiedener Analysemethoden

Metall	Probenahmesystem	Probenträgerart	Luftvolumen in m ³	TXRF Susp.	Konzentration in µg/m ³		
					TXRF*	ICP-OES*	ICP-MS*
Co	PAS-Pumpe, GSP-10	MF 11301 37 mm	1,2	0,8	1,3	3,4	0,8
W	PAS-Pumpe, GSP-10	MF 11301 37 mm	1,2	4,2	4,8	17	1,7

* Verfahren mit Mikrowellendruckaufschluss

Tabelle 8: Einsatzmöglichkeiten der angewandten Methoden

Luftproben		Materialproben	
TXRF	Sehr gut einsetzbar als Suspension	TXRF	Nicht einsetzbar als Suspension
	Gut einsetzbar nach MWDA		Gut einsetzbar nach MWDA
ICP-OES	Gut einsetzbar nach MWDA	ICP-OES	Gut einsetzbar nach MWDA
ICP-MS	Bedingt einsetzbar für Wolfram, sehr gut einsetzbar für kleine Konzentrationen, jeweils nach MWDA	ICP-MS	Bedingt einsetzbar für hohe Wolframkonzentrationen, sehr gut einsetzbar für kleine Konzentrationen, jeweils nach MWDA

Anhang 2

Messwerte Personengetragene Messungen

Übersicht:

- Tabelle 9: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Abwiegen
- Tabelle 10: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Pressen
- Tabelle 11: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Formgebung Grünteile
- Tabelle 12: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Trockenschleifen
- Tabelle 13: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Nassschleifen
- Tabelle 14: Schleiferei; Trockenschleifen
- Tabelle 15: Schleiferei; Nassschleifen

Tabelle 9: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Abwiegen
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m³				
						25-%- Wert ²⁾	50-%- Wert ²⁾	75-%- Wert ²⁾	90-%- Wert ²⁾	95-%- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m³	13	5	12 92,3	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,33
E-Fraktion AGW: 10 mg/m³	14	6	3 21,4	0,25	100	0,29	0,76	1,24	3,19	3,51
Wolfram und seine Verbindungen	13	6	2 15,4	0,0017	-	0,0051	0,14	0,44	1,63	1,97
Cobalt und seine Verbindungen	13	6	2 15,4	0,0017	-	0,015	0,058	0,16	0,25	0,32
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m³	3	3	1 33,3	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	7	4	1 14,3	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	9	4	1 11,1	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	2	2	0	0	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	3	3	1 33,3	0,017	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	1	1	1 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.

Tabelle 10: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Pressen
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit κ-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m³	κ GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m³	17	10	14 82,4	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,32	0,42
E-Fraktion AGW: 10 mg/m³	17	10	5 29,4	0,25	100	a. B. ³⁾	0,65	1,25	1,65	1,92
Wolfram und seine Verbindungen	17	10	4 23,5	0,0017	-	0,0022	0,042	0,34	0,65	0,77
Cobalt und seine Verbindungen	17	10	5 29,4	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,023	0,077	0,15	0,34
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m³	11	7	6 54,5	0,0017	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0025	0,0052	0,0064
Nickel und seine Verbindungen	13	9	7 53,8	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0041	0,016	0,028
Eisen und seine Verbindungen	10	6	4 40	0,0042	-	a. B. ³⁾	0,0067	0,024	0,2	0,21
Titan und seine Verbindungen	10	6	10 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Vanadium und seine Verbindungen	9	6	9 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	9	6	8 88,9	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	11	7	10 90,9	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0066
Molybdän und seine Verbindungen	8	5	6 75	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.

Tabelle 11: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Formgebung Grünteile
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25-%- Wert ²⁾	50-%- Wert ²⁾	75-%- Wert ²⁾	90-%- Wert ²⁾	95-%- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	12	5	11 91,7	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,33
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	12	5	6 50	0,25	100	a. B. ³⁾	0,25 ⁴⁾	0,6	1,22	1,87
Wolfram und seine Verbindungen	12	5	0	0	-	0,013	0,11	0,34	0,99	1,54
Cobalt und seine Verbindungen	12	5	2 16,7	0,0017	-	0,0028	0,013	0,043	0,083	0,17
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	5	3	4 80	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	6	3	5 83,3	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	3	2	2 66,7	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	7	3	7 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	4	3	4 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	5	4	5 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	8	4	8 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	4	3	4 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 12: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Trockenschleifen
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m³	3	3	3 100	0,25	100	-	-	-	-	-
E-Fraktion AGW: 10 mg/m³	3	3	2 66,7	0,25	100	-	-	-	-	-
Wolfram und seine Verbindungen	3	3	0	0	-	-	-	-	-	-
Cobalt und seine Verbindungen	3	3	2 66,7	0,0017	-	-	-	-	-	-
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m³	2	2	2 100	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	3	3	2 66,7	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.

2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.

Tabelle 13: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Nassschleifen
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	13	9	11 84,6	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,43	0,98
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	13	9	4 30,8	0,25	100	a. B. ³⁾	0,26	0,55	2,18	2,91
Wolfram und seine Verbindungen	12	9	3 25	0,0017	-	0,0017 ⁴⁾	0,01	0,069	0,20	0,22
Cobalt und seine Verbindungen	12	9	4 33,3	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,0017 ⁴⁾	0,0053	0,0086	0,019
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	6	6	5 83,3	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	7	7	6 85,7	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	6	6	3 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	7	7	7 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 14: Schleiferei; Trockenschleifen
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	20	18	17 85	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,37	0,69
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	22	20	11 50	0,25	95,5	a. B. ³⁾	0, 25 ⁴⁾	0,57	1,29	6,82
Wolfram und seine Verbindungen	22	20	4 18,2	0,0017	-	0,0047	0,013	0,071	0,32	2,56
Cobalt und seine Verbindungen	22	20	10 45,5	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,0021	0,0081	0,039	0,33
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	18	16	12 66,7	0,0017	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,002	0,014	0,034
Nickel und seine Verbindungen	19	17	13 68,4	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0021	0,011	0,017
Eisen und seine Verbindungen	19	17	4 21,1	0,0042	-	0,0042 ⁴⁾	0,032	0,070	0,14	0,31
Titan und seine Verbindungen	19	17	18 94,7	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0034 ⁴⁾
Vanadium und seine Verbindungen	15	13	14 93,3	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0048
Niob und seine Verbindungen	16	14	16 100	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Tantal und seine Verbindungen	20	18	19 95	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0021 ⁴⁾
Molybdän und seine Verbindungen	16	14	11 68,8	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0018	0,014	0,032

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Anhang 2

Messwerte Personengetragene Messungen

Tabelle 15: Schleiferei; Nassschleifen
Personengetragene Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25-%- Wert ²⁾	50-%- Wert ²⁾	75-%- Wert ²⁾	90-%- Wert ²⁾	95-%- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	38	22	27 71,1	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,28	0,45	0,57
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	40	22	16 40	0,25	100	a. B. ³⁾	0,29	0,83	1,21	2,35
Wolfram und seine Verbindungen	40	22	7 17,5	0,0017	-	0,0065	0,028	0,078	0,22	0,34
Cobalt und seine Verbindungen	40	22	21 52,5	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0053	0,013	0,033
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	27	13	25 92,6	0,0017	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0018
Nickel und seine Verbindungen	24	11	19 79,2	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0031	0,0036
Eisen und seine Verbindungen	25	14	9 36	0,0042	-	a. B. ³⁾	0,0064	0,021	0,054	0,085
Titan und seine Verbindungen	21	11	21 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Vanadium und seine Verbindungen	22	11	21 95,5	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Niob und seine Verbindungen	19	10	18 94,7	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0027
Tantal und seine Verbindungen	22	12	21 95,5	0,017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Molybdän und seine Verbindungen	19	9	18 94,7	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0035

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.

Anhang 3

Messwerte Stationäre Messungen

Übersicht:

- Tabelle 16: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Abwiegen
- Tabelle 17: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Pressen
- Tabelle 18: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Formgebung Grünteile
- Tabelle 19: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Trockenschleifen
- Tabelle 20: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Nassschleifen
- Tabelle 21: Schleiferei; Trockenschleifen
- Tabelle 22: Schleiferei; Nassschleifen

Tabelle 16: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Abwiegen
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	13	6	11 84,6	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,25 ⁴⁾	0,33
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	13	6	8 61,5	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,28	0,37	0,48
Wolfram und seine Verbindungen	12	6	4 33,3	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,024	0,12	0,15	0,18
Cobalt und seine Verbindungen	13	6	4 30,8	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,0040	0,024	0,054	0,063
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	3	3	1 33,3	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	5	4	4 80	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	8	4	5 62,5	0,0083	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	2	2	0	0	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	3	3	1 33,3	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	1	1	1 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 17: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Pressen
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	17	10	16 94,1	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,24 ⁴⁾
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	17	10	10 58,8	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,29	0,57	0,88
Wolfram und seine Verbindungen	16	10	6 37,5	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,018	0,12	0,20	0,31
Cobalt und seine Verbindungen	16	10	4 25	0,0017	-	0,0017 ⁴⁾	0,0071	0,02	0,043	0,069
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	10	7	9 90	0,0042	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0018 ⁴⁾	0,0020 ⁴⁾
Nickel und seine Verbindungen	12	9	8 66,7	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0019	0,028	0,039
Eisen und seine Verbindungen	9	6	5 55,6	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	9	6	9 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	8	6	8 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	8	6	7 87,5	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	10	7	10 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Molybdän und seine Verbindungen	7	5	5 71,4	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 18: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Formgebung Grünteile
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m³	10	4	9 90	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,25 ⁴⁾	0,25 ⁴⁾
E-Fraktion AGW: 10 mg/m³	12	5	8 66,7	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,26	0,27	0,45
Wolfram und seine Verbindungen	12	5	0	0	-	0,018	0,054	0,063	0,16	0,21
Cobalt und seine Verbindungen	12	5	1 8,3	0,0017	-	0,0025	0,0056	0,013	0,017	0,044
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m³	5	3	4 80	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	5	3	5 100	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	3	2	3 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	7	3	7 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	4	3	4 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	5	4	5 100	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	8	4	8 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	4	3	4 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 19: Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Trockenschleifen
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25-%- Wert ²⁾	50-%- Wert ²⁾	75-%- Wert ²⁾	90-%- Wert ²⁾	95-%- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	3	3	3 100	0,25	100	-	-	-	-	-
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	3	3	2 66,7	0,25	100	-	-	-	-	-
Wolfram und seine Verbindungen	3	3	0	0	-	-	-	-	-	-
Cobalt und seine Verbindungen	3	3	2 66,7	0,0017	-	-	-	-	-	-
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	2	2	2 100	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	3	3	2 66,7	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	2	2	1 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	2	2	2 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.

2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a.B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a.B. berücksichtigt.

Tabelle 20 Hartmetalle, Herstellung und Verarbeitung; Nassschleifen
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25-%- Wert ²⁾	50-%- Wert ²⁾	75-%- Wert ²⁾	90-%- Wert ²⁾	95-%- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	13	9	11 84,6	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,25 ⁴⁾	0,30
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	13	9	9 69,2	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,25 ⁴⁾	0,50	0,58
Wolfram und seine Verbindungen	13	9	4 30,8	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,0087	0,035	0,082	0,13
Cobalt und seine Verbindungen	13	9	7 53,8	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0038	0,0050	0,0068
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	6	6	6 100	0,0017	100	-	-	-	-	-
Nickel und seine Verbindungen	8	7	7 87,5	0,0017	-	-	-	-	-	-
Eisen und seine Verbindungen	6	6	3 50	0,0042	-	-	-	-	-	-
Titan und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Vanadium und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Niob und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0017	-	-	-	-	-	-
Tantal und seine Verbindungen	7	7	7 100	0,0042	-	-	-	-	-	-
Molybdän und seine Verbindungen	6	6	6 100	0,0017	-	-	-	-	-	-

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 21: Schleiferei; Trockenschleifen
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m ³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m ³				
						25- %- Wert ²⁾	50- %- Wert ²⁾	75- %- Wert ²⁾	90- %- Wert ²⁾	95- %- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m ³	22	20	18 81,8	1,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,55 ⁴⁾	1,63
E-Fraktion AGW: 10 mg/m ³	21	18	9 42,9	0,25	100	a. B. ³⁾	0,28	0,41	0,78	1,73
Wolfram und seine Verbindungen	21	18	3 14,3	0,0017	-	0,0027	0,012	0,051	0,38	0,48
Cobalt und seine Verbindungen	21	18	10 47,6	0,0017	-	a. B. ³⁾	0,0017 ⁴⁾	0,0053	0,048	0,052
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m ³	15	13	11 73,3	0,0017	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0017 ⁴⁾	0,014	0,067
Nickel und seine Verbindungen	17	14	12 70,6	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0015 ⁴⁾	0,0048	0,010
Eisen und seine Verbindungen	18	15	5 27,8	0,0042	-	a. B. ³⁾	0,026	0,066	0,12	0,44
Titan und seine Verbindungen	18	15	18 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Vanadium und seine Verbindungen	14	12	13 92,9	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0054
Niob und seine Verbindungen	14	12	14 100	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Tantal und seine Verbindungen	18	16	18 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Molybdän und seine Verbindungen	15	12	13 86,7	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0015 ⁴⁾	0,014

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Tabelle 22: Schleiferei; Nassschleifen
Stationäre Messungen

Gefahrstoff Grenzwert	Anzahl Mess- daten	Anzahl Betriebe	Häufigkeit <-Werte Anzahl %	Höchste Bestimmungs- grenze in mg/m³	< GW % ¹⁾	Konzentrationen in mg/m³				
						25-%- Wert ²⁾	50-%- Wert ²⁾	75-%- Wert ²⁾	90-%- Wert ²⁾	95-%- Wert ²⁾
A-Fraktion AGW: 3 mg/m³	40	21	31 77,5	0,25	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,36	0,56
E-Fraktion AGW: 10 mg/m³	41	23	19 46,3	0,25	100	a. B. ³⁾	0,24 ⁴⁾	0,58	0,99	1,35
Wolfram und seine Verbindungen	42	23	9 21,4	0,0017	-	0,0018	0,015	0,047	0,13	0,15
Cobalt und seine Verbindungen	42	23	25 59,5	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0038	0,012	0,018
Chrom und seine Verbindungen AGW: 2 mg/m³	28	14	27 96,4	0,0017	100	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Nickel und seine Verbindungen	24	11	23 95,8	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Eisen und seine Verbindungen	25	14	14 56	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	0,0098	0,045	0,073
Titan und seine Verbindungen	21	11	21 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Vanadium und seine Verbindungen	22	11	22 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Niob und seine Verbindungen	18	10	18 100	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Tantal und seine Verbindungen	22	12	22 100	0,0042	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾
Molybdän und seine Verbindungen	19	9	19 100	0,0017	-	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾	a. B. ³⁾

- 1) Unter Heranziehung des vorgegebenen Grenzwertes GW ist der Prozentsatz der Werte unterhalb des GW angegeben.
- 2) Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) des jeweiligen Messverfahrens sind bei der Auswertung mit der halben a. B. berücksichtigt.
- 3) Die Anzahl der Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden. Daher wird für diesen Summenhäufigkeitswert keine Konzentration angegeben.
- 4) Dieser Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Anhang 4

Muster-Betriebsanweisungen „Herstellung von Hartmetallen“ und „Schleifen von Hartmetall-Werkzeugen“

Firma: _____	BETRIEBSANWEISUNG gemäß GefStoffV § 14 und TRGS 555	Bearbeiter: _____
Datum: _____		
1. Anwendungsbereich		
Herstellen von Hartmetall Abteilung: _____ Arbeitsplatz: _____		
2. Gefahrstoffbezeichnung		
Hartmetall enthält Cobalt (Co) Produktname: _____		
3. Gefahren für Mensch und Umwelt		
	• Einatmen von Hartmetallstaub kann zur „Hartmetall-Staublunge“ führen • Cobalt kann zu allergischen Reaktionen in den Atemwegen und auf der Haut führen • Cobalt und Hartmetall (Mischung aus Wolframcarbid und Cobalt) steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen	
4. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln		
   	• Vor Arbeitsbeginn Absauganlage einschalten • Am Arbeitsplatz nicht essen, trinken, rauchen und keine Lebensmittel aufbewahren • Arbeits- und Verkehrsbereich täglich reinigen Beim Umgang mit offenen Hartmetallpulvermischungen: • Staubbildung vermeiden durch langsamen und vorsichtigen Umgang beim Umfüllen und Schütten • Verwendung von Druckluft und Kehren mit Besen verboten, immer Staubsauger verwenden • Bei kurzfristig stärker staubenden Tätigkeiten Staubmasken mit P2-Filter verwenden • Bei Arbeitsende Maschine, Arbeitsplatz und Arbeitskleidung mit dem bereitgestellten Staubsauger reinigen: _____ • Vor Arbeitsbeginn Hände und Unterarme mit Hautschutzmittel (s. Hautschutzplan) einreiben: _____ • Vor Pausen und nach Arbeitsende Hände und Unterarme mit warmem Wasser und mildem (nicht scheuernd!) Hautreiniger (s. Hautschutzplan) waschen: _____ • Anschließend Hautpflegemittel (s. Hautschutzplan) auftragen: _____	
5. Verhalten bei Störungen und im Gefahrfall		
 	• Bei Ausfall der Absauganlage Arbeit unterbrechen und Vorgesetzten informieren • Verschüttetes Pulver vorsichtig aufnehmen, nicht aufkehren, Atemschutz tragen • Bei Pulveraustritt und starker Verstaubung ist zu informieren: _____	
6. Verhalten bei Unfällen – Erste Hilfe		
	• Ersthelfer und Vorgesetzten verständigen • Verletzungen, auch geringen Umfangs, versorgen lassen • Auf Umgang mit Hartmetallpulver hinweisen • Bei Hautreaktionen Vorgesetzten informieren	
7. Instandhaltung, Entsorgung		
• Täglich Wirksamkeit der Absauganlage prüfen, Betriebsanleitung beachten • Gebrauchte Staubfilter in besonders gekennzeichneten Behältern sammeln • Hartmetallpulver Abfälle getrennt sammeln, in besonders gekennzeichneten Behältern sammeln • Instandhaltung und Entsorgung erfolgt durch: _____		
Datum: _____	Unterschrift: _____	

Firma: _____

BETRIEBSANWEISUNG

gemäß GefStoffV § 14 und TRGS 555

Bearbeiter: _____

Datum: _____

1. Anwendungsbereich

Trocken- und Nassschleifen von Hartmetallwerkzeugen mit Absaugeinrichtung
Abteilung: _____ Arbeitsplatz: _____

2. Gefahrstoffbezeichnung

Hartmetallwerkzeuge enthalten Cobalt (Co)
Produktname: _____

3. Gefahren für Mensch und Umwelt



- Einatmen von Hartmetallstaub (-aerosole, -dämpfe) kann zur „Hartmetall-Staublunge“ führen
- Cobalt kann zu allergischen Reaktionen in den Atemwegen und auf der Haut führen
- Cobalt steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen
- Intensiver Hautkontakt mit Kühlschmierstoff (KSS) zerstört den Säureschutzmantel der Haut; kann zu Hautreizungen, mechanischer Beschädigung der Haut und damit zu Hautinfektionen führen
- Kühlschmierstoffe gefährden Erdreich und Grundwasser

4. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln



- Vor Arbeitsbeginn Absaugeinrichtung einschalten
- Am Arbeitsplatz nicht essen, trinken, rauchen und keine Lebensmittel aufbewahren
- Arbeits- und Verkehrsbereich täglich reinigen

Beim Trockenschleifen:

- Bei Einsatz nachführbarer Erfassungseinrichtungen auf effektive Positionierung achten
- Bei Arbeitsende Maschine, Arbeitsplatz und Arbeitskleidung mit dem bereitgestellten Staubsauger reinigen: _____

Beim Nassschleifen:

- Vor Arbeitsbeginn Hände und Unterarme mit Hautschutzmittel (siehe Hautschutzplan) einreiben: _____
- Vor Pausen und nach Arbeitsende Hände und Unterarme mit warmem Wasser und mildem (nicht scheuernd!) Hautreiniger (siehe Hautschutzplan) waschen: _____
- Anschließend Hautpflegemittel (siehe Hautschutzplan) auftragen: _____
- Hautkontakt mit Kühlschmierstoff (KSS) möglichst vermeiden, dazu gehört:
 - Hände nicht mit KSS reinigen
 - feuchte Kleidung sofort wechseln
 - Spritzschutz bzw. Gummischürze verwenden
 - mit verschmutzten Händen nie Mund, Nase, Augen berühren
- Zum Reinigen Einwegpapiertücher verwenden (nicht in die Kleidung stecken!)

5. Verhalten bei Störungen und im Gefahrfall

Notruf: _____



- Bei Ausfall der Absauganlage Arbeit unterbrechen und Vorgesetzten informieren
- Verschüttete KSS mit Papiertuch, Bindemittel aufnehmen: _____
- Bei intensivem KSS-Kontakt Handschuhe _____ verwenden
- Wird besonderer Geruch, Farbänderung, Fremdöl, Flocken- oder Schaumbildung festgestellt, ist zu informieren: _____

6. Verhalten bei Unfällen – Erste Hilfe

Notruf: _____



- Ersthelfer und Vorgesetzten verständigen
- Verletzungen, auch geringen Umfangs, versorgen lassen
- Auf Umgang mit KSS hinweisen
- Bei Hautreaktionen Vorgesetzten informieren

7. Instandhaltung, Entsorgung

- Täglich Wirksamkeit der Absauganlage prüfen, Betriebsanleitung beachten
- Gebrauchte Staubfilter in besonders gekennzeichneten Behältern sammeln
- Täglich KSS-Konzentration mit Handrefraktometer durch Fachkundigen prüfen lassen; ggf. anhand der Tabelle nachdosieren
- Mit KSS getränkte Tücher, Lappen in besonders gekennzeichneten Behältern sammeln
- Instandhaltung und Entsorgung erfolgt durch: _____

Datum: _____

Unterschrift: _____

Anhang 5

Weiterführende Literatur

Nachstehend sind die insbesondere zu beachtenden einschlägigen Vorschriften und Regeln zusammengestellt.

Die jeweils aktuellen Schriften finden Sie unter:

www.baua.de
www.beuth.de
www.dguv.de/publikationen

1 Gesetze, Verordnungen

Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) mit zugehörigen Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), insbesondere
TRGS 400 „Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“,
TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“,
TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“,
TRGS/TRBA 406 „Sensibilisierende Stoffe für die Atemwege“,
TRGS 500 „Schutzmaßnahmen“,
TRGS 555 „Betriebsanweisung und Information der Beschäftigten“,
TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“,
TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“,
TRGS 906 „Verzeichnis krebserzeugender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV“,
TRGS 907 „Verzeichnis sensibilisierender Stoffe (Bekanntmachung des BMA nach § 52 Abs. 3 Gefahrstoffverordnung“,
Verordnung zur Rechtsvereinfachung und Stärkung der arbeitsmedizinischen Vorsorge,
Arbeitsstättenverordnung (ArbStättV) mit zugehörigen Technischen Regeln für Arbeitsstätten (ASR), insbesondere
ASR A1.3 „Sicherheits- und Gesundheitsschutzkennzeichnung“.

2 Vorschriften, Regeln und Informationen der gesetzlichen Unfallversicherungsträger

Unfallverhütungsvorschriften

„Grundsätze der Prävention“ (BGV/GUV-V A1).

Regeln

„Arbeitsplatzlüftung – Lufttechnische Maßnahmen“ (BGR 121),
„Benutzung von Atemschutz“ (BGR/GUV-R 190),
„Benutzung von Augen- und Gesichtsschutz“ (BGR/GUV-R 192),
„Benutzung von Schutzhandschuhen“ (BGR/GUV-R 195).

Informationen

„Sicherheit durch Betriebsanweisungen“ (BGI 578),
„Hautschutz in Metallbetrieben“ (BGI 658),
BIA-Report 4/2004 „Einsatz von Kühlschmierstoffen bei der spanabhebenden Metallbearbeitung“,
BGIA-Report 9/2006 „Absaugen und Abscheiden von Kühlschmierstoffemissionen“.

3 Weitere Schriften

Mitteilung 45 (MAK- und BAT-Werte Liste 2009) der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

**Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)**

Mittelstraße 51
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de