

TRGS 613 - Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen

Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS)

Ausgabe: Oktober 2002
(BArbBl. 10/2002 S. [72](#);:12/2006 S. [172](#)**aufgehoben**)

Grenzwert definiert in der [Chemikalien-Verbotsverordnung Abschnitt 28](#)

Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) geben den Stand der sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen sowie arbeitswissenschaftlichen Anforderungen an Gefahrstoffe hinsichtlich Inverkehrbringen und Umgang wieder. Sie werden vom

Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS)

aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst.

Die TRGS werden vom Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung im Bundesarbeitsblatt bekannt gegeben.

Diese Regel enthält Vorschläge bezüglich des Einsatzes von Ersatzstoffen, Ersatzverfahren und der Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen.

Es ist berücksichtigt, dass die in dieser TRGS vorgeschlagenen Maßnahmen vom Grundsatz her technisch geeignet sind. Das gesundheitliche Risiko wird durch ihre Anwendung verringert. Das ökologische Risiko ist berücksichtigt worden.

Im Einzelfall muss jedoch sorgfältig geprüft werden, welche der vorgeschlagenen Maßnahmen auch im Hinblick auf die betriebsspezifischen Besonderheiten geeignet und zumutbar sind. Eine Unterschreitung von Grenzwerten entbindet nicht von der Prüfung der Einsatzmöglichkeit der in dieser TRGS vorgeschlagenen Maßnahmen. Hinsichtlich des Anwendungsbereiches der Umgangsvorschriften der Gefahrstoffverordnung ([GefStoffV](#)) sowie allgemein geltenden Begriffsbestimmungen wird auf die §§ [2](#) und [3](#) der GefStoffV hingewiesen.

1 Anwendungsbereich

(1) Diese Technische Regel für Gefahrstoffe gilt für Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen.

(2) Das wasserlösliche Chromat ist die Ursache der allergischen Zementekzeme. Durch Einsatz chromatarmer Zemente oder chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen, z.B. zementhaltiger Fliesenkleber und Trockenmörtel, können diese Erkrankungen weitgehend vermieden werden.

2 Begriffsbestimmungen und Hinweise

(1) Chromathaltiger Zement enthält mehr als 2 ppm wasserlösliche Chrom(VI)verbindungen (Chromate). Chromathaltige zementhaltige Zubereitungen enthalten mehr als 2 ppm Chromat, bezogen auf den Zementanteil. Den Herstellern wird empfohlen, den Chromatgehalt im Sicherheitsdatenblatt anzugeben. Chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen sind an der Aufschrift "Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen" [1] oder am R 43 zu erkennen.

(2) Chromatarmer Zement enthält weniger als 2 ppm lösliches Chrom(VI) [2] - [7]. Sie können durch die Zugabe eines Reduktionsmittels (z.B. Eisen(II)- oder Zinn(II)-sulfat) hergestellt werden.

(3) Chromatarmer zementhaltige Zubereitungen enthalten weniger als 2 ppm lösliches Chrom(VI), bezogen auf den Zementanteil. Sie können durch den Einsatz chromatarmer Zemente oder durch die Zugabe eines Reduktionsmittels (z.B. Eisen(II)- oder Zinn(II)-sulfat) hergestellt werden.

(4) Ersatzstoffe im Sinne dieser TRGS sind chromatarmer Zement und chromatarmer zementhaltige

Zubereitungen.

(5) Chromatarme Zemente und chromatarme zementhaltige Zubereitungen sind hinsichtlich des Chromatgehaltes nicht mit dem R 43 und nicht mit "Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen" zu kennzeichnen. Sie sind durch den Aufdruck "Chromatarm nach TRGS 613" auf dem Gebinde zu erkennen. Sollten andere sensibilisierende Komponenten als Chromat enthalten sein, ist die Kennzeichnung bezüglich dieser Komponenten nach den Regeln der Zubereitungs-Richtlinie vorzunehmen.

(6) Gefahrstoffe sind

1. gefährliche Stoffe oder Zubereitungen im Sinne des § [3a](#) des Chemikaliengesetzes, in Bezug auf diese TRGS vor allem sensibilisierende Stoffe [8],
2. Stoffe oder Zubereitungen, aus denen beim Umgang gefährliche Stoffe oder Zubereitungen nach Nummer 1 entstehen oder freigesetzt werden,
3. Erzeugnisse, bei deren Verwendung gefährliche Stoffe oder Zubereitungen entstehen oder freigesetzt werden.

(7) Arbeitgeber ist, wer Arbeitnehmer beschäftigt, einschließlich der zu ihrer Berufsausbildung Beschäftigten. Dem Arbeitgeber steht gleich, wer in sonstiger Weise selbständig tätig wird, sowie der Auftraggeber und Zwischenmeister im Sinne des Heimarbeitsgesetzes. Dem Arbeitnehmer stehen andere Beschäftigte, insbesondere Beamte und in Heimarbeit Beschäftigte, sowie Schüler und Studenten gleich.

3 Allgemeine Bestimmungen

(1) Der Arbeitgeber muss prüfen, ob Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse mit einem geringeren gesundheitlichen Risiko, als die von ihm in Aussicht genommenen erhältlich sind. Ist ihm die Verwendung dieser Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse zumutbar und ist die Substitution zum Schutz von Leben und Gesundheit der Arbeitnehmer erforderlich, so darf er nur diese verwenden. Das Ergebnis der Prüfung nach Satz 1 ist der zuständigen Behörde auf Verlangen darzulegen.

(2) Der Arbeitgeber hat die betroffenen Arbeitnehmer oder, wenn ein Betriebs- oder Personalrat vorhanden ist,

diesen bei der Ermittlung und Beurteilung nach Absatz 1 zu hören.

(3) Bevor der Arbeitgeber Arbeitnehmer beim Umgang mit Gefahrstoffen beschäftigt, hat er zur Feststellung der erforderlichen Maßnahmen die mit dem Umgang verbundenen Gefahren zu ermitteln und zu beurteilen. Welche Maßnahmen zur Abwehr der Gefahren zu treffen sind, die beim Umgang mit Gefahrstoffen entstehen können, hat der Arbeitgeber zu regeln, bevor er mit Gefahrstoffen umgeht.

(4) Das Verfahren zur Herstellung chromatarmer Zemente und chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen muss durch ausreichende Dosierung und Homogenisierung des Reduktionsmittels sicherstellen, dass bei jeder Bestimmung des wasserlöslichen Chromatgehaltes nach der Anlage zu dieser TRGS der Wert von 2 ppm wasserlöslichem Chromat (bezogen auf den Zementanteil) eingehalten wird. Die Bestimmung erfolgt nach dem in der Anlage zu dieser TRGS aufgeführten Analyseverfahren. Erfahrungen aus Skandinavien zeigen, dass eine homogene Verteilung des Reduktionsmittels im Zement erreicht wird, indem das Reduktionsmittel vor dem Mahlprozess zugegeben wird.

4 Ersatzstoffe

(1) Chromatarme Zemente und chromatarme zementhaltige Zubereitungen können chromathaltigen Zement und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen ersetzen.

(2) Eisen(II)-sulfat kann durch die Oxidation mit Luftsauerstoff bei Einwirkung von Feuchtigkeit an Wirksamkeit verlieren. Deshalb dürfen chromatarmer Zement und chromatarme zementhaltige Zubereitungen mit einem Verfallsdatum nach diesem Datum nur noch nach Prüfung des Chromatgehaltes verwendet werden.

5 Ersatzverfahren

Wird Zement in geschlossenen Anlagen oder ausschließlich in trockener Form eingesetzt und wird Hautkontakt vermieden, ist die Verwendung chromatarmer Zemente nicht notwendig. Dies gilt z.B. für die Herstellung von zementhaltigen Zubereitungen und vollautomatisch hergestellten Betonerzeugnissen.

6 Verwendungsbeschränkungen

6.1 Empfehlungen für den Einsatz von Ersatzstoffen im Sinne von Nummer 3 Abs. 1

(1) Das größte Risiko, an zementbedingten Ekzemen zu erkranken, besteht in den Bereichen, in denen chromathaltiger Zement und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen nass und von Hand verarbeitet werden (z.B. Fliesen-, Fußboden- und Estrichleger, Verputzer, Pflasterer und Maurer).

(2) Grundsätzlich sind chromatarmer Zemente und chromatarmer zementhaltige Zubereitungen einzusetzen. Werden diese nicht angeboten, müssen Sie angefordert werden. Sind diese aus technischen Gründen nicht einsetzbar, müssen solche mit möglichst geringem Chromatgehalt eingesetzt werden. Die Chromatgehalte können vom Hersteller erfragt werden. Erhält der Arbeitgeber dort keine Auskunft, wird empfohlen, sich an die Arbeitsschutzbehörden der Länder oder die Berufsgenossenschaften zu wenden.

(3) Dies gilt auch für Transportbeton, soweit bei der Verwendung ein Hautkontakt nicht vermieden werden kann.

6.2 Weitere Arbeitsschutzmaßnahmen

(1) Besteht beim Einsatz von Zement und zementhaltigen Zubereitungen die Möglichkeit eines Hautkontaktes, sind - unabhängig vom Chromatgehalt - grundsätzlich Handschuhe zu tragen. Bewährt haben sich vor allem nitrilgetränkte Baumwollhandschuhe. Die maximale Tragedauer ist zu beachten. Lederhandschuhe sind auf Grund ihrer Wasserdurchlässigkeit nicht geeignet.

(2) Die Inverkehrbringer von Zement sind verpflichtet, über die Erforderlichkeit der Verwendung von nitrilgetränkten Baumwollhandschuhen zu informieren. Diese Verpflichtung ist erfüllt, wenn nitrilgetränkte Baumwollhandschuhe angeboten oder präsentiert werden.

7 Zumutbarkeit

Der Einsatz chromatarmer Zemente und chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen ist grundsätzlich wirtschaftlich zumutbar.

Literatur

- [1] Richtlinie [2001/60/EG](#) vom 7. August 2001 zur Anpassung der RL [1999/45/EG](#)
- [2] Veröffentlichung der dänischen Gewerbeaufsichtsverwaltung vom 28.11.1983
- [3] Regierungsbeschluss in Finnland über den Chromatgehalt von Bau- und Maurerzement vom Juli 1986
- [4] Vorschriften zum Thema: Wasserlösliche Chromsalze im Zement. Festgelegt am 23.10.1987 vom Amt für Arbeitsschutz in Norwegen
- [5] Vorschriften der Staatlichen Chemikalieninspektion über Chrombestandteile in Zement. Reichsgesetzblatt der Staatlichen Schwedischen Chemikalieninspektion vom 15.03.1989
- [6] Regelung Nr. 330/1989 »um krom i sementi« in Island (Order 330 vom 19. Juni 1989)
- [7] DIN EN 197-1: Zement Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2000; Februar 2001
- [8] Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS [540](#) "Sensibilisierende Stoffe" BArbBl. Heft 2/2000 S. 73-78

**Analysenverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromates in Zementen
und zementhaltigen Produkten ***

**Anlage zu
TRGS 613**

1 Anwendungsbereiche

(1) Das Verfahren ist zur Bestimmung von wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen im Zement und in zementhaltigen Produkten geeignet.

(2) Andere als die im folgenden beschriebene Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromats im Zement sind zugelassen, wenn nachgewiesen wird, daß sie für die Bestimmung geeignet sind.

(3) Teststäbchen sind zum Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung des wasserlöslichen Chromats im Zement und zementhaltigen Zubereitungen geeignet (siehe auch: Kersting, K., Adelman, M., Breuer, D. in: Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 59 (1999), Nr. 6, S. 247 - 250).

2 Grundlage der Methode

(1) Chrom(VI) oxidiert 1,5-Diphenylcarbazon zu 1,5-Diphenylcarbazon, das in wässriger Lösung mit Chrom einen rotviolett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion der gefärbten Lösung steht in linearer Beziehung zur Chrom(VI)-Konzentration und wird bei 540 nm photometrisch gemessen.

(2) Um reduzierend wirkende Stoffe (z.B. Sulfid und Sulfit) zu entfernen, wird gesättigtes Bromwasser zugesetzt. Der Überschuss Brom wird durch Kochen aus der Lösung entfernt.

3 Geräte

- Spektralphotometer
- Vollpipetten, Nennvolumen 20 ml
- Küvetten, Schichtdicken 1 cm und 5 cm
- Messkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml
- Messpipetten, Nennvolumen 2 ml und 5 ml
- Weithalskolben, Nenngröße 250 ml

4 Reagenzien

Als Reagenzien werden solche des Reinheitsgrades »zur Analyse«, als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

- Diphenylcarbazonlösung:

1 g 1,5-Diphenylcarbazon, $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$ (DPC), wird in 100 ml Aceton gelöst und mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert. Die Lösung wird in einer braunen Glasflasche aufbewahrt. Sie ist im Kühlschrank bei 4 °C etwa zwei Wochen haltbar und darf für die Verwendung keine Färbung aufweisen.

- Salzsäurelösung:
Konzentrierte Salzsäure wird mit Wasser im Verhältnis 1:1 gemischt.
- gesättigte Bromlösung: Wasser ist unter Schütteln solange Brom zuzusetzen, bis ein bleibender Bodensatz entsteht.
- 15 % Natronlauge:
Es ist eine 15%ige (Massenprozent) Natronlauge, NaOH, herzustellen.
- Chrom(VI)-Stammlösung:
2829 mg Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, werden in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, in Wasser gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 1 mg Chrom(VI) pro ml.
- Chrom(VI)-Standardlösung:
5 ml Chrom(VI)-Stammlösung werden in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettiert und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 5 µg Chrom(VI).

5 Aufstellen einer Bezugskurve

Ist zweifelhaft, ob die Analyse ohne oder mit Berücksichtigung reduzierender Substanzen durchzuführen ist, so sind beide Verfahren anzuwenden. Bei übereinstimmenden Ergebnissen kann das Verfahren ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen angewandt werden.

5.1 Aufstellen einer Bezugskurve mit Berücksichtigung reduzierender Substanzen

(1) In Weithalskolben werden 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml und 4,0 ml der Chrom(VI)-Standardlösung pipettiert. Dies entspricht 2,5 µg, 5,0 µg, 7,5 µg, 10,0 µg, 15,0 µg und 20 µg Chrom. Ein weiterer Kolben wird für die Blindprobe verwendet.

(2) Die Lösungen werden mit etwa 40 ml Wasser verdünnt und anschließend werden 5 ml Bromlösung zugesetzt. Es entsteht eine deutliche Gelbfärbung. Danach werden 2 ml Natronlauge zugesetzt und gut vermischt. Die Proben

werden nun ca. eine Minute gekocht und etwa 5 Minuten abgekühlt. Man setzt 2 ml Salzsäurelösung zu, wobei sich eine deutliche Gelbfärbung einstellt. Ist dies nicht der Fall, werden weitere 2 ml Salzsäurelösung zugesetzt. Das Brom wird durch Kochen aus der Lösung entfernt, wobei der Kochvorgang nach der Entfärbung sofort eingestellt wird. Der pH-Wert der Lösung soll nach dem Kochen 2 betragen. Ist dies nicht der Fall, so ist der pH-Wert mit Salzsäure einzustellen.

(3) Nach dem Abkühlen werden die Proben in Meßkolben, Nenngröße 100 ml, überführt, mit 2 ml Diphenylarbazidlösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 15 Minuten ist die Extinktion bei einer Wellenlänge von 540 nm gegen die Blindprobe zu messen.

(4) Die Kalibrierung ist mindestens in Doppelbestimmung durchzuführen. In der Kalibrierungskurve wird die Extinktion als Funktion der Konzentration dargestellt.

5.2 Aufstellen einer Bezugskurve ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen

(1) In Weithalskolben werden 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml und 4,0 ml der Chrom(VI)-Standardlösung pipettiert. Dies entspricht 2,5 µg, 5,0 µg, 7,5 µg, 10,0 µg, 15,0 µg und 20 µg Chrom. Ein weiterer Kolben wird für die Blindprobe verwendet.

(2) Die Lösungen werden mit etwa 40 ml Wasser verdünnt. Man setzt 2 ml Salzsäurelösung zu. Der pH-Wert der Lösung soll 1-2 betragen. Ist dies nicht der Fall, so ist der pH-Wert mit Salzsäure einzustellen.

(3) Die Proben werden in Meßkolben, Nenngröße 100 ml, überführt, mit 2 ml Diphenylarbazidlösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 15 Minuten ist die Extinktion bei einer Wellenlänge von 540 nm gegen die Blindprobe zu messen.

(4) Die Kalibrierung ist mindestens in Doppelbestimmung durchzuführen. In der Kalibrierungskurve wird die Extinktion als Funktion der Konzentration dargestellt.

6 Probenaufbereitung und Analyse

(1) 10,0 g Zement oder zementhaltiges Produkt werden auf 0,01 g genau eingewogen, in einem 250-ml-Becherglas mit 40 ml Wasser versetzt und 15±1 Minuten intensiv gerührt (Rührfisch 40 mm, 300 Umdrehungen/Minute). Die Wassermenge kann bei Erfordernis variiert werden. Unmittelbar nach Ablauf der 15 Minuten wird die Suspension ohne Nachwaschen durch eine trockene 125-ml-Glasfritte der Porosität 3 in eine trockene Absaugflasche abgesaugt. Von dem Filtrat werden 20 ml abpipettiert und, wie bei der Kalibrierung (siehe 5 Aufstellung einer Bezugskurve) beschrieben, aufgearbeitet. Weist das Filtrat eine starke Gelbfärbung auf, so ist ein geringeres Volumen zu entnehmen.

(2) Das Filtrat zementhaltiger Zubereitungen kann Trübungen enthalten, die durch einfache Filtration nicht zu beseitigen sind. Diese Proben sind zu zentrifugieren und anschließend über einen engporigen Membranfilter zu filtrieren. Als Blindprobe sollte bei diesen Proben ein aufgearbeitetes Filtrat der jeweiligen Probe ohne Zugabe von Diphenylcarbazid verwendet werden.

(3) Zeigen die Proben nach der Aufarbeitung eine Trübung, so ist vor der Extinktionsmessung eine Filtration durchzuführen.

7 Auswertung

Aus der Kalibrierkurve werden für die Extinktionswerte die entsprechenden Chrom(VI)-Werte abgelesen. Die Umrechnung in ppm erfolgt durch die Formel:

$$K = \frac{(C \cdot V_1)}{(M \cdot V_2)}$$

K = Konzentration von Chrom(VI) in ppm

C = Konzentration von Chrom(VI) in µg in der Probe

V₁ = Eluationsvolumen

V₂ = entnommenes Volumen

M = Masse des eluierten Rohstoffes in g

Bei zementhaltigen Zubereitungen entspricht M dem Zementgehalt (Gew%) der Zubereitung.

*) Bei chromatarmen Zementen ist das Reduktionsmittel häufig nicht homogen im Sack verteilt. Zur Bestimmung des Chromatgehaltes sind an drei unterschiedlichen Stellen des Sacks gleichgroße Proben zu entnehmen. Diese Proben sind intensiv zu mischen. Anschließend kann aus der Mischprobe der Chromatgehalt bestimmt werden.

umwelt-online - Demo-Version

(Stand: 07.12.2013)

Alle vollständigen Texte in der aktuellen Fassung im Jahresabonnement
Nutzungsgebühr: 95.- € brutto

(derzeit ca. 3000 Titel s.[Übersicht](#) - keine Unterteilung in Fachbereiche)

[AGB/Online-Anmeldung](#)

Die Zugangskennung wird kurzfristig übermittelt

[Referenzen ? Fragen ?](#)
[Abonnentenzugang/Volltextversion](#)

Archiv