

Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit

Von den Unfallversicherungsträgern
anerkannte Messverfahren zur Feststellung
der Konzentrationen krebserzeugender,
keimzellmutagener oder reproduktionstoxi-
scher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Impressum

Herausgegeben von:

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-9876

E-Mail: info@dguv.de

Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

im Sachgebiet „Gefahrstoffe“,

Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV

Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Prävention – Kompetenz-Center Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe

Gefahrstoffe, Biostoffe, Analytik

Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg

E-Mail: analytik@bgrci.de

Ausgabe Mai 2020

DGUV Information 213-582 zu beziehen bei Ihrem zuständigen

Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

Verfahren 01

Seite 5

Probenahme mit Pumpe, Abscheidung der alveolengängigen Stauffraktion (A-Staub) auf Partikelfilter, Infrarotspektroskopie nach gravimetrischer A-Staubbestimmung

Quarz und Cristobalit – 01 – IR

(erstellt: Juni 2012, redaktionell überarbeitet April 2020)

Verfahren 02

Seite 57

Probenahme mit Pumpe, Abscheidung der alveolengängigen Stauffraktion (A-Staub) auf Partikelfilter, Röntgendiffraktometrie nach gravimetrischer A-Staubbestimmung

Quarz und Cristobalit – 02 – XRD

(erstellt: Mai 2020)

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.XX und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-XX bzw. BGI/GUV-I 505-XX veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analysenverfahren der Reihe der DGUV Information 213-500 finden Sie unter <https://analytik.bgrci.de>

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe, Abscheidung der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) auf Partikelfilter, Infrarotspektroskopie nach gravimetrischer A-Staubbestimmung

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Messverfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit in Arbeitsbereichen.

Es sind personengetragene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Für die folgenden Stoffe ist das Verfahren validiert.

Name	Quarz	Cristobalit
CAS-Nr.	14808-60-7	14464-46-1
Summenformel	SiO ₂	SiO ₂
Molmasse	60,08 g/mol	60,08 g/mol

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte, Materialien und Chemikalien	9
1.1 Geräte und Hilfsmittel für die Probenahme	9
1.2 Geräte für Probenvorbereitung und Bestimmung	9
1.3 Chemikalien	10
2 Probenahme	12
3 Analytische Bestimmung	13
3.1 Probenaufbereitung	13
3.2 Analyse	19
4 Auswertung	21
4.1 Auswertung durch Bestimmung der integralen Absorption	23
4.2 Auswertung durch Subtraktion eines Referenzspektrums	26
4.3 Auswertung unter Berücksichtigung des Korngrößeneinflusses	28
5 Beurteilung des Verfahrens	37
5.1 Präzision und Wiederfindung	37
5.2 Nachweisgrenze	37
5.3 Erweiterte Messunsicherheit	38
5.4 Querempfindlichkeiten	39
6 Literatur	45
Anhang: Spektren von Quarz, Cristobalit und typischen Störsubstanzen	47

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Quarz und Cristobalit im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Partikelfilter gesaugt. Zunächst wird der A-Staub gravimetrisch und anschließend die Quarz- und Cristobalit-Konzentration infrarotspektroskopisch im A-Staub bestimmt.

Nachweisgrenze:

absolut: Sie liegt für reale Staubproben erfahrungsgemäß für Quarz und Cristobalit bei rund 0,03 mg.

relativ: Je nach verwendetem Probenahmesystem real zwischen 0,0013 und 0,13 mg/m³ für eine 2-stündige Probenahme (0,24 bis 8 m³ Probeluft) und zwischen 0,0003 bzw. 0,031 mg/m³ für eine 8-stündige Probenahme (0,96 bis 180 m³ Probeluft).

Selektivität:

Die Bestimmung ist für Quarz und Cristobalit selektiv, kann aber durch andere Staubkomponenten gestört werden. Eine eindeutige Identifizierung kann dadurch insbesondere bei niedrigen Quarz- und Cristobalit-Anteilen beeinträchtigt sein.

In solchen Fällen ist gegebenenfalls auf das röntgendiffraktometrische Verfahren auszuweichen.

Vorteile:	Vergleichsweise einfaches Verfahren mit geringem apparativem Aufwand, im Unterschied zur Röntgendiffraktion etwa um den Faktor 2 niedrigere Nachweisgrenze. Es sind personengetragene Messungen möglich.
Nachteile:	Im Vergleich zur Röntgendiffraktion kann die Analyse stärker durch andere Staubkomponenten gestört werden.
Apparativer Aufwand:	Durchflussgeregelte Pumpe mit Probenahmekopf und Partikelfilter Vakuumpumpe Schwingmühle oder Reibschale Glühofen Heizplatte Sedimentationsapparaturen bzw. fraktionierende Staubsammler (z. B. Impaktoren mit mehreren Stufen < 10 µm) Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR)

1 Geräte, Materialien und Chemikalien

1.1 Geräte und Hilfsmittel für die Probenahme

- Durchflussgeregelte Pumpe für personengetragene bzw. ortsfeste Probenahme (bei VC25 und PM-4F in Kombination mit dem Probenahmegerät) mit einem geeigneten Volumenstrom-Nennbereich, z. B. SG10 (10 l/min), Fa. GSM Messgerätebau, 41469 Neuss
- Staubsammelgeräte für personengetragene bzw. ortsfeste Probenahme der alveolengängigen Fraktion, z. B. FSP-10 oder PM4F, Fa. GSM Messgerätebau
- Membranfilter (Cellulosenitrat), Porengröße 8,0 µm, z. B. Typ SM11301, Fa. Sartorius Stedim Biotech, 37075 Göttingen, oder AE99, Fa. Whatman, 37586 Dassel

1.2 Geräte für Probenvorbereitung und Bestimmung

- Heizplatte mit Temperaturregelung (regelbare Temperatur bis 300 °C), z. B. Heizplatte PZ60ET (100 – 350 °C) mit Programmregler PR5SR der Fa. H. Gestigkeit, 40489 Düsseldorf
- Metallschiffchen (Wägeschiffchen)
- Schwingmühle (Kugelmühle) mit Metallbechern und -kugeln aus V2A-Stahl, z. B. Kugelmühle MM300, Fa. Retsch, 42781 Haan
- Porzellantiegel, Volumen 20 ml, z. B. Nr. 79C-1, Fa. Haldenwanger, 84478 Waldkraiburg
- Porzellanschalen, Ø 5 cm (zum Abdecken der Tiegel im Ofen), z. B. Nr. 33D-4, Fa. Haldenwanger
- Tiegelhalterung aus Eisen als Einschub für den Glühvorgang im Kammerofen (Selbstbau)
- Glühofen, möglichst programmierbar, z. B. Kammerofen, Fa. Heraeus, 63450 Hanau
- Vakuumpumpe (Enddruck < 80 hPa), z. B. Fa. Ilmvac, 98693 Ilmenau
- Presswerkzeug (Herstellen der Presstabletten), z. B. elektrohydraulische Presse, Fa. Perkin Elmer, 63110 Rodgau

- FTIR-Gerät, Wellenzahlbereich mindestens von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} , z. B. Nicolet 380 FTIR, Fa. Thermo Fischer Scientific, 63303 Dreieich, oder Bruker Vector 22, Fa. Bruker, 76275 Ettlingen
- analytische Waage (Wägebereich: ca. 220 g, Ablesbarkeit: 0,01 mg), z. B. Typ MC1, Fa. Sartorius, 37075 Göttingen, oder Fa. Mettler, 35353 Gießen
- Sedimentationsgefäße oder Kaskadenimpaktoren zur Quarz- bzw. Cristobalit-Partikelgrößenfraktionierung
- Reibschale aus Achat oder Borcarbid
- Pinsel (Dachshaarpinsel, um statische Aufladungen zu vermeiden)
- Cellulosenitrat-Membranfilter, $0,45\text{ }\mu\text{m}$ Porenweite, z. B. Nr. 11306-30-N, Fa. Sartorius Stedim Biotech, 37075 Göttingen
- Mikroliterpipetten, variables Volumen, Bereiche zwischen 50 und $1000\text{ }\mu\text{l}$, z. B. Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg (zur Herstellung von Standards für die Kalibrierung aus einer Suspension)
- Badthermostat mit Einbau-Kühlschlange, Arbeitstemperaturbereich muss $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ beinhalten, z. B. ED-13, Fa. Julabo Labortechnik, 77960 Seelbach (zur Herstellung von Standards für die Kalibrierung aus einer Suspension)
- Exsikkator mit Trockenmittel Silicagel orange
- Messkolben 100 ml, 250 ml
- Trockenschrank, gegebenenfalls explosionsgeschützt

Die in dieser Liste genannten Probengefäße werden (auch vor dem erstmaligen Gebrauch) mit destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol gereinigt und danach getrocknet und bei $40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zum nächsten Gebrauch gelagert.

1.3 Chemikalien

- Kaliumbromid, Uvasol, z. B. Nr. 1.04907, Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- 1,3-Butandiol zur Synthese, z. B. Nr. 8.01964.1000, Fa. Merck
- Ethanol, vergällt, entwässert, z. B. Nr. 642, Fa. Werner Hofmann, 40547 Düsseldorf
- Salzsäure rauchend 37% zur Analyse, z. B. Nr. 113386, Fa. Merck
- Natronlauge 2 N, z. B. Nr. 109136, Fa. Merck
- Quarzstaubsorten, z. B. Sikron SF 600, Fa. Quarzwerke, 50226 Frechen, oder Minusil 5, Fa. U.S. Silica, Berkley Springs (USA)
- Cristobalit-Staubsorten, z. B. Sikron SF 6000, Fa. Quarzwerke
- Silicagel orange, z. B. Art. Nr. P077.2, Fa. Carl Roth, 76185 Karlsruhe

2 Probenahme

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch den Probenahmefilter gesaugt, der sich in dem Sammelkopf des Probenahmegerätes befindet. Mit der Probenahme wird die alveolengängige Staubfraktion (A-Staub) gemäß DIN EN 481 [2] erfasst. Hierfür haben sich z. B. die Probenahmesysteme PM 4F, VC 25F, FSP-10, FSP BIA und MPG II bewährt (siehe Tabelle 2 in Abschnitt 5.2). Es ist darauf zu achten, dass die Filter in den Halterungen während des Transports staubdicht verschlossen sind. Das Material der Behältnisse sollte so beschaffen sein, dass statische Aufladungen möglichst vermieden werden.

Besondere Aspekte der Probenahme von Stäuben und die Darstellung möglicher Fehlerquellen sind in [1] beschrieben.

3 Analytische Bestimmung

In der Regel erfolgt bei Luftproben, in denen die Konzentration silikogener Komponenten bestimmt werden soll, auch eine Bestimmung der Staubmasse zur Ermittlung der A-Staubkonzentration. Die Kenntnis der hierdurch ermittelten Staubebelegung des Probenahmefilters ist von Bedeutung, da für die Analyse mittels Infrarotspektroskopie nur eine bestimmte Masse an Staub zur Analyse verwendet werden kann (bis zu 2 mg).

3.1 Probenaufbereitung

Im Folgenden werden zwei Varianten der Aufbereitung der Proben beschrieben. Durch Vorversuche ist zu ermitteln, welches Verfahren für die Anwendung geeignet ist.

Bei Anwendung der Variante 1 kann es z. B. bei zu schneller Aufheizrate bei der Vorbehandlung auf der Heizplatte zu nicht reproduzierbaren Minderbefunden kommen. Als Grund hierfür wird eine Reaktion zwischen Filtermaterial, Kaliumbromid (KBr) und Staub bei der Aufbereitung vermutet: Bei zu schnellem Aufheizen des beaufschlagten Nitrocellulosefilters in Anwesenheit von KBr kann Kaliumnitrat (KNO_3) bzw. Kaliumnitrit (KNO_2) und Kaliumoxid (K_2O) entstehen, das durch nachfolgende Reaktion mit dem Quarz der Probe Silikate bilden kann (Bildung von KNO_2 aus KNO_3 ab 330°C , daraus K_2O und nitrose Gase ab 441°C). Hierdurch wird der zu bestimmende Quarz der Probe selektiv umgewandelt. Sollte bei eigenen Versuchen ein Minderbefund an Quarz festzustellen sein, ist eine langsamere Aufheizrate zu wählen oder gemäß Variante 2 vorzugehen. Vergleichbare Effekte sind auch für die Aufbereitung von Cristobalit-haltigem Staub zu überprüfen.

Für die im Folgenden beschriebenen Aufbereitungsverfahren gilt allgemein, dass eine Presstablette nicht mehr als 2 mg Staub und nicht mehr als 1 mg Quarz enthalten soll. Bei Verwendung von bis zu 2 mg Staub ist zumeist ein Quarzgehalt von deutlich unter 1 mg im Staub zu erwarten, da in der überwiegenden Zahl von Arbeitsbereichen Quarzgehalte von unter 20 % Quarz

auftreten. In bestimmten Bereichen (z. B. Aufbereitung von Quarzsand oder -mehl) können aber auch Quarzgehalte im Staub von mehr als 50 % angetroffen werden. Die für die Herstellung einer Presstablette verwendete KBr-Menge variiert je nach Gerätekonfiguration zwischen etwa 250 und 450 mg. Die Massen der Presstabletten der Kalibrierung als auch der Proben sollen nicht mehr als 10 % voneinander abweichen.

Es empfiehlt sich, durch Vorversuche die maximal zu verwendende Staubmasse in einer Presstablette durch Versuche zu ermitteln. Eine zu große Staubmasse in einer Presstablette führt zu einer Reduzierung der Transmission, welche wiederum zu einer schlechteren Nachweisgrenze führt. In Einzelfällen führen auch bestimmte Begleitkomponenten einiger Arbeitsplatzstäube schon bei einer Masse von weniger als 1 mg zu Störungen der Transmission.

Variante 1

Filterveraschung bei Staubmassen unter 5 mg

Bei Staubmassen unter 5 mg werden die Filter unter Zusatz von 250 – 450 mg KBr verascht. In folgenden Fällen kann hiervon abgewichen werden:

- Niedriger Aschegehalt der Probe bekannt (z. B. Messungen im Steinkohlenbergbau): Es können Filterproben mit Staubmassen über 5 mg unter Zusatz von oben genannten KBr-Massen verascht werden, wenn zu erwarten ist, dass ein Rückstand von ca. 2 mg Mineralasche nicht überschritten wird.
- Hohe Quarzgehalte > 20 % werden erwartet: Wenn in der IR-Analyse zu hohe Quarzgehalte festgestellt werden, müssen die KBr-Tabletten gegebenenfalls durch Teilung und erneutes Verreiben mit zusätzlichem KBr weiter verdünnt und separat analysiert werden.

Der Filter wird mit einem Skalpell oder einer Schere halbiert und mit den staubbeaufschlagten Seiten aufeinandergelegt. In einem flachen konditionierten Porzellantiegel (zuvor gegläht bei 550 °C, im Exsikkator abgekühlt, gewogen) wird eine Spatelspitze KBr verteilt, die Filterhälften auf das KBr-Bett gelegt und die Restmenge des KBr (Gesamtmasse 250 – 450 mg) auf der Oberseite der Filterhälften verteilt.

Der Tiegel wird im Abzug auf eine kalte Heizplatte gestellt und die Heizstufe so eingestellt, dass die Heizplattentemperatur bei dieser Einstellung bis auf ca. 220 °C steigt. Es wird so lange erhitzt, bis der Filter vollständig schwarzbraun erscheint (ca. 2 h, längeres Erhitzen ist unschädlich).

Danach wird der Tiegel im Glühofen aufgeheizt und bei 550 °C gegläht (1 – 1,5 h Aufheizung, 2,5 – 3 h Haltezeit). Nach Öffnen des Ofens wird der abgekühlte, aber noch leicht warme Tiegel in einen Exsikkator mit Silicagel als Trockenmittel überführt, ohne Vakuum anzulegen. Nach Erkalten des Tiegels wird der Inhalt mit Hilfe eines Spatels und eines Pinsels in eine Reibschale überführt, mit dem Pistill unter leichtem Druck homogen verrieben und mit Hilfe von Spatel und Pinsel in das Presswerkzeug zur Herstellung der Presstablette überführt.

Filterveraschung bei Staubmassen über 5 mg

Der Filter wird in der Mitte so gefaltet, dass die staubbeaufschlagten Hälften aufeinander liegen, in einen zuvor konditionierten und gewogenen Porzellantiegel gelegt und mit 1,3-Butandiol satt getränkt. Die Probe im Tiegel wird wie oben beschrieben auf der Heizplatte vorverascht und dann im Glühofen bei 550 °C gegläht (1 – 1,5 h Aufheizung, 2,5 – 3 h Haltezeit)¹⁾. Nach Erkalten der Tiegel im Exsikkator wird der Glührückstand bestimmt. Der Glührückstand wird dazu mit Hilfe eines Spatels und des Pinsels im Tiegel zusammengeschoben und ein exakt eingewogenes Aliquot im

¹⁾ Bei der Vorveraschung ist darauf zu achten, dass das 1,3-Butandiol weitgehend verdampft ist (die Mindestzündtemperatur von 1,3-Butandiol liegt bei 375 °C).

Bereich von 0,5 – 2,5 mg in die Reibschale überführt (wenn Informationen über zu erwartende hohe Quarz- bzw. Cristobalit-Gehalte vorliegen, sind geringere Einwaagen sinnvoll). Der Glührückstand wird mit ca. 250 – 450 mg KBr versetzt, mit dem Pistill unter leichtem Druck homogen verrieben und mit Hilfe von Spatel und Pinsel in das Presswerkzeug überführt.

Variante 2

Der mit der A-Staubfraktion beaufschlagte Membranfilter wird in einem zuvor konditionierten und gewogenen Porzellantiegel mit 1,3-Butandiol getränkt (bis zu 3 ml) und zur Entfernung des Filtermaterials auf der Heizplatte stufenweise erhitzt:

- über die Dauer von einer Stunde bis 140 °C, anschließend
- über je eine weitere Stunde bis auf 220 °C und 300 °C, bis der Filter verascht bzw. das 1,3-Butandiol verdampft ist.

Es verbleibt ein schwarzer Rückstand. Anschließend wird die verbleibende Probe im Glühofen langsam bis auf 600 °C erhitzt (ca. 1 – 2 Stunden Aufheizzeit). Die Veraschung dauert insgesamt ca. 6 Stunden und soll eine Störung der IR-Bestimmung verhindern. Nach dem Abkühlen wird zum Glührückstand (= quarzhaltiger A-Staub) eine definierte Menge an KBr gegeben. Auf je maximal 2 mg Staub kommen 250 – 450 mg KBr. Zum restlosen Ablösen der Substanz von der Tiegelwandung wird der Tiegel mit Staub und KBr 15 Minuten im Ultraschall behandelt. Nach der Überführung in einen Metallbecher der Mühle wird die Probenmischung 5 Minuten lang durch Mahlen homogenisiert. Längere Mahldauern bringen keine Verbesserung.

Herstellen der Presstabletten

Von der Mischung aus Probensubstanz und KBr (Probenmischung) wird die für die Herstellung des Presslings benötigte KBr-Menge eingewogen (genaue Bestimmung durch Wägung, typischer Presslingsdurchmesser: 13 mm).

Beim Einfüllen der Mischung in das Presswerkzeug ist auf eine homogene Verteilung zu achten, um Massenanhäufungen beim Pressen zu vermeiden. Hierdurch soll eine möglichst gleichmäßige Dicke des Presslings erreicht werden. Nach Einbringen des Presswerkzeuges in die hydraulische Presse wird das Presswerkzeug ca. 1 Minute mit der Vakuumpumpe entgast und die KBr-Tablette mit einem Druck von 80 kN/cm^2 ca. 1 Minute gepresst.

Sichtbare Eintrübungen am Rand des fertigen Presslings sind ein Hinweis auf einen nicht optimalen Pressvorgang mit ungleich verteilter Mischung. Eine Überprüfung des Pressvorgangs und der Presseinrichtung kann erfolgen, indem Presslinge jeweils viermal gemessen werden, nachdem sie in der Halterung jeweils um 90 Grad in dieselbe Richtung rotiert wurden. Weichen die Ergebnisse signifikant voneinander ab, muss der Pressvorgang optimiert werden.

Um generell eine Trübung der Presstabletten zu vermeiden, sind die Probenmischung, das KBr, die Mahlgefäße und Presswerkzeuge bei 40°C im Trockenschrank zu trocknen und zwischen den Pressprozessen aufzubewahren. Werden Presstabletten nicht unmittelbar analysiert, können diese kurzfristig im Trockenschrank gelagert werden. Nach längerer Aufbewahrung müssen die Presstabletten neu gemahlen und gepresst werden (Masseverluste berücksichtigen, Tablette vor und nach dem Neupressen wiegen!).

Herstellen von Kalibrierstandards

Zur Kalibrierung ist die Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien (auch diese enthalten in der A-Staubfraktion amorphes SiO_2) nicht notwendig. Als Referenzmaterial sollten Quarzstäube verwendet werden, die den im Arbeitsbereich eingesetzten oder auftretenden Quarzstäuben vergleichbar sind. Eine Reinheit von z. B. 97 % Quarz, also kristallinem Anteil, ist durchaus ausreichend. Der Anteil anderer Phasen im gewählten Standard sollte unter 5 % liegen und kann phasenkontrastmikroskopisch abgeschätzt

werden (z. B. Anwendung des Analysenverfahrens nach VDI 3866 Blatt 4 [9]; Eugenol als Einbettungsflüssigkeit zur Unterscheidung von Quarz und anderen Mineralphasen). Technisch verwendete Cristobalit-Stäube erreichen nicht die genannte Reinheit, typische Cristobalit-Anteile liegen bei ca. 70 % (häufig neben Quarz und amorpher Kieselsäure). Der mikroskopisch abgeschätzte Cristobalit-Anteil wird bei der Kalibrierung verwendet; alternativ können Natriumhydroxid behandelte Cristobalit-A-Stäube eingesetzt werden, deren Quarzgehalt röntgendiffraktometrisch bestimmt wurde [7].

Presslinge für Kalibrierreihen sind den gleichen Aufbereitungsschritten zu unterziehen, denen auch die Proben unterliegen, um anhand dieser Kalibrierstandards die Nachweisgrenze des Verfahrens realistisch abschätzen zu können.

Für die Zugabe der definierten Masse des Quarz- oder Cristobalit-Standards einer Kalibrierprobe haben sich zwei Methoden bewährt:

- Die Masse des Standards wird direkt eingewogen und zur KBr-Masse gegeben. Zusätzlich wird ein 37-mm-Membranfilter dazugegeben, bevor die Aufbereitung der Probe, wie oben beschrieben, durchgeführt wird. Für die Einwaage geringer Massen des Standards (unter 100 µg) empfiehlt sich, vorher eine Verdünnung mit KBr anzusetzen. Hierzu wird eine Mischung aus KBr und dem Standard angesetzt, z. B. im Verhältnis 1990 mg KBr und 10 mg Quarz. Von dieser Mischung werden z. B. 10 mg eingewogen, um für einen Kalibrierstandard eine Quarzmasse von 50 µg zu erhalten. Die notwendige Masse des Standards kann dadurch indirekt durch Verwendung der Mischung mit größerer Genauigkeit eingewogen und dann um die für den Pressling noch fehlende Menge KBr ergänzt werden.
- Eine definierte Menge des Standards wird in einem 100- oder 250-ml-Messkolben in Wasser oder Ethanol suspendiert. Aus der Suspension wird nach Umfüllen in einen Erlenmeyerkolben und unter Rühren (Magnetrührstäbchen) temperiert bei 20 °C (Badthermostat) mittels Mikrolitertpipette die für den jeweiligen Kalibrierstandard notwendige Menge

Suspension entnommen und über einen Membranfilter abfiltriert. Der beaufschlagte Filter wird dann mit der notwendigen KBr-Menge der Aufbereitung, wie oben beschrieben, unterzogen. Die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührstäbchens ist so einzustellen, dass noch keine Blasen in der Suspension entstehen. Unter diesen Bedingungen ist sichergestellt, dass der Staub in der Suspension vollständig aufgerührt ist. Um die Homogenität der Suspension zu überprüfen, empfiehlt sich eine wiederholte Entnahme einer bestimmten Menge und anschließende Analyse.

Es empfiehlt sich, zwei Kalibrierreihen zu erstellen. Eine Kalibrierung sollte dabei den gesamten Anwendungsbereich des Verfahrens abdecken (maximal 1 mg) und aus mindestens 6, besser aber 10 äquidistanten Konzentrationsstufen zwischen 0,1 und 1 mg bestehen (jeweils Doppelbestimmung). Hierdurch kann die Linearität der Kalibrierung im gesamten Auswertebereich kontrolliert und belegt werden. Um die Nachweisgrenze des Verfahrens abschätzen zu können und die Vorgehensweise bei der Auswertung zu optimieren (zu Auswerteproblemen siehe Abschnitt 4), sollte eine zweite Kalibrierung im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 mg Quarz bzw. Cristobalit erstellt werden, ebenfalls aus mindestens 6 äquidistanten Konzentrationsstufen.

3.2 Analyse

Am Standort des FTIR-Gerätes sollte während der Messung die Raumtemperatur stabil bleiben und Zugluft sowie Sonneneinstrahlung vermieden werden. Auch eine Einwirkung durch fremde Vibrationen (z. B. Geräte in der Nachbarschaft) auf das Instrumentarium des Strahlengangs stört die Aufnahme eines Spektrums und erhöht unkontrolliert den Untergrund (Rauschen der Basislinie).

Den Gerätebeschreibungen des Herstellers ist zu entnehmen, unter welchen Bedingungen der Betrieb zu erfolgen hat; z. B. kann es notwendig sein, die Messkammer mit getrockneter Luft zu spülen oder Trockenpatronen zu verwenden, um eine Eintrübung bestimmter Elemente des optischen Systems zu vermeiden.

Die optimale Zahl der Scans, die bei der Analyse einer Probe durchgeführt werden, ist durch Vorversuche zu ermitteln. Zur Auswahl der Apodisation kann auf Empfehlungen des Geräteherstellers verwiesen bzw. durch Vorversuche ein für die Anwendung optimales Verfahren gewählt werden. Für die Analysen gemäß dieser Methode ist eine spektrale Auflösung von 4 cm^{-1} ausreichend (Parameterbeispiel für Bruker Vector 22: spektrale Auflösung 4 cm^{-1} , Bereich 4000 cm^{-1} bis 350 cm^{-1} , Apodisation: Blackman-Harris-3-Term, Zero-Filling Faktor 4, 120 Scans, Forward-Backward-Betrieb, Phasenkorrektur: Mertz-Methode, Phasenauflösung: 128 Punkte).

4 Auswertung

Die Auswertung des FTIR-Spektrums zur quantitativen Bestimmung der Quarzmasse erfolgt im Bereich der Doppelbande bei den Wellenzahlen 798 cm^{-1} und 779 cm^{-1} , die sich über den Bereich von 850 bis 720 cm^{-1} erstreckt (siehe Abbildung 1). Die Bestimmung der Cristobalit-Masse erfolgt anhand der Bande bei der Wellenzahl $621,5\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 7).

Bei der Auswertung sind zwei wesentliche Aspekte zu bedenken:

- Störungen durch Begleitkomponenten in den Stäuben (Verlauf der Basis in Mulden- oder Buckelform, Interferenzen mit Banden anderer Komponenten)
- Abhängigkeit der integralen Intensität und Extinktion von der Korngröße des zu untersuchenden Staubes

Zur Auswertung stehen die drei folgenden Verfahren zur Verfügung:

- Bestimmung der integralen Absorption im Bereich der analytischen Banden
- Subtraktion eines Referenzspektrums
- Verfahren zur Berücksichtigung des Korngrößeneinflusses

Die Auswertung muss mindestens aus einer kombinierten Anwendung der Auswerteverfahren mittels integraler Absorption (Abschnitt 4.1) und Subtraktion von Referenzspektren (Abschnitt 4.2) bestehen. Die Anwendung des Verfahrens zur Berücksichtigung des Korngrößeneinflusses (Abschnitt 4.3) ist optional und wird vor allem dann empfohlen, wenn eine vom eingesetzten Standard deutlich abweichende Korngrößenverteilung der eingesetzten Materialien oder auftretenden Stäube im Bereich der alveolengängigen Fraktion zu vermuten ist (z. B. Erzbergbau, Kohlebergbau, Einsatz von Ultrafeinstmehlen mit medianem Korndurchmesser von $1\text{ }\mu\text{m}$). Die Korngrößenverteilung ist im FTIR-Spektrum nicht zu erkennen, daher sollten Informationen, z. B. aus Sicherheitsdatenblättern oder technischen Informationen, herangezogen werden.

Im Folgenden werden die drei Verfahren im Detail beschrieben, wobei die Vorzüge und Grenzen sowie zu erwartende Fehlergrößen bei der Anwendung erläutert werden.

Um die drei Auswerteverfahren und deren Fehler besser einschätzen zu können, empfiehlt es sich, Mischproben herzustellen, die neben einem Standard-Quarz/-Cristobalit unterschiedliche Anteile von Störkomponenten enthalten (z. B. Titandioxid, Kalziumcarbonat, Korund, Feldspäte, Sillimanit). Die Mischproben eignen sich für Übungszwecke und schulen im Umgang mit störenden Einflüssen bei der Quantifizierung. Außerdem können somit zu erwartende Störungen bei bekannter Staubzusammensetzung besser erkannt und die Auswertestrategie danach optimiert werden. Für die Optimierung der Auswertung von Proben mit nur geringen Anteilen an Quarz bzw. Cristobalit ist eine Kalibrierreihe im unteren Anwendungsbereich geeignet (siehe Abschnitt 3.1).

Die Auswahl eines geeigneten Standards für die Kalibrierung ist nicht unproblematisch. Grundsätzlich muss der verwendete Standard auf Grund des starken Korngrößeneinflusses eine Korngrößenverteilung der alveolengängigen Staubfraktion gemäß DIN EN 481 [2] aufweisen. Es sollte sich bei dem Standard jedoch nicht um einen idealen Quarz im Sinne eines gemahlten Einkristalls handeln. Es ist bekannt, dass Proben von gezüchteten, kristallographisch nahezu störungsfreien Einkristallen bei FTIR-Analysen höhere integrale Intensität aufweisen als in Arbeitsbereichen auftretender Quarz. Eine Verwendung solcher idealer Quarze hätte zur Folge, dass die Quarzkonzentrationen an Arbeitsplätzen unterbewertet würden. Es wird deshalb empfohlen, als Standard zur Kalibrierung solche Quarzstäube zu verwenden, die auch industriell eingesetzt werden. Dies sind z. B. Sikron SF 600 der Fa. Quarzwerke, Frechen, oder Minusil 5 der Fa. U.S. Silica (USA). Es sollte auf jeden Fall eine mikroskopische oder laserbeugungsspektroskopische Kontrolle der Korngrößenverteilung erfolgen. Eventuelle Anteile größerer Partikel sind durch Sichtung oder Sedimentation zu entfernen. Erläuterungen zur Auswahl und Aufbereitung von Quarz- und Cristobalit-Proben für die Verwendung als Standard finden sich auch in Abschnitt 4.3.

4.1 Auswertung durch Bestimmung der integralen Absorption

Die Bestimmung der Quarz- bzw. Cristobalit-Masse einer Staubprobe mittels integraler Absorption im Bereich der auszuwertenden Doppelbande bzw. Bande ist die einfachste Auswertemethode. Abbildung 1 zeigt diese beispielhaft für Quarz (Absorptionsspektrum eines reinen Quarzes, nicht durch andere Staubkomponenten beeinträchtigt). Allerdings weist dieses Verfahren bei Störungen durch andere Begleitkomponenten im zu analysierenden Staub auch die größten Fehler auf. Die wesentlichen Probleme bei der Ermittlung der integralen Absorption sind Störungen in den Flanken durch Absorptionsbanden anderer Phasen und eine nicht ebene Basislinie im Bereich der Integration durch mulden- bzw. buckelförmige Störungen. Störungen in den Flanken führen dazu, dass die Integrationsgrenzen nicht eindeutig festgelegt werden können und die zu integrierende Fläche durch Überlagerungen nicht systematisch falsch positiv oder negativ ermittelt werden kann. Ebenso problematisch ist die Bestimmung der integralen Absorption bei buckelförmigen (falsch positiver Befund) oder muldenförmigen Störungen der Basislinie (falsch negativer Befund; siehe Abbildung 2). Der Einfluss des Basislinienverlaufs macht sich vor allem bei niedrigen Quarz- bzw. Cristobalit-Konzentrationen bemerkbar (siehe Abbildung 3a und 3b). Bei Quarzmassen unter ca. 100 µg sind Fehler von mehr als 50 % relativ zu erwarten.

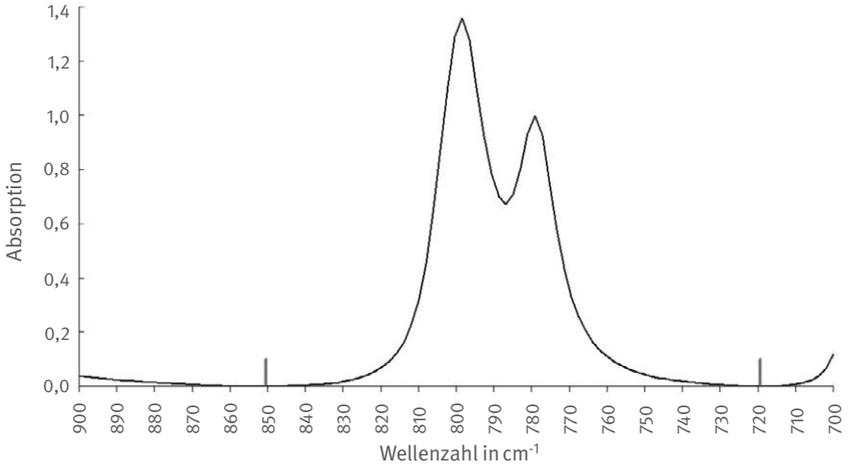


Abb. 1 Absorptionsspektrum von Quarz im Bereich der Doppelbande bei den Wellenzahlen 798 cm⁻¹ und 779 cm⁻¹. Die Markierungen bei Wellenzahl 850 cm⁻¹ und 720 cm⁻¹ zeigen die Integrationsgrenzen.

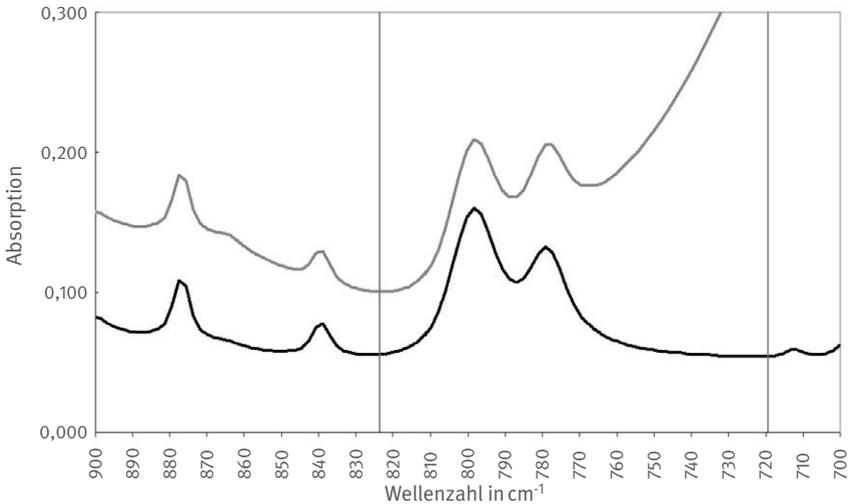


Abb. 2 Absorptionsspektrum von Quarz (80 µg) im Bereich der Doppelbande mit horizontaler Basislinie (schwarz) und muldenförmiger Basislinie (grau). Die rechte Begrenzung der zu integrierenden Fläche der Doppelbande ist von 720 cm⁻¹ scheinbar auf etwa 765 cm⁻¹ bei der Muldenlage verschoben.

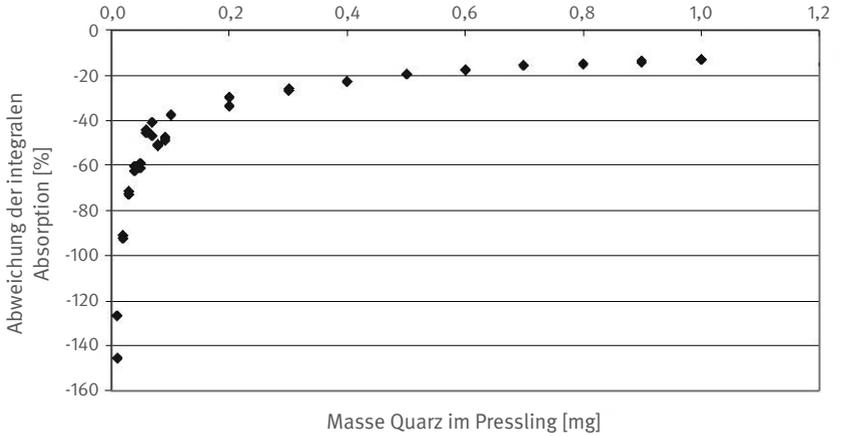


Abb. 3a Relativer Fehler bei der Bestimmung der Quarzmasse mittels Bestimmung der integralen Absorption bei Vorliegen buckelförmiger Störungen der Basislinie.

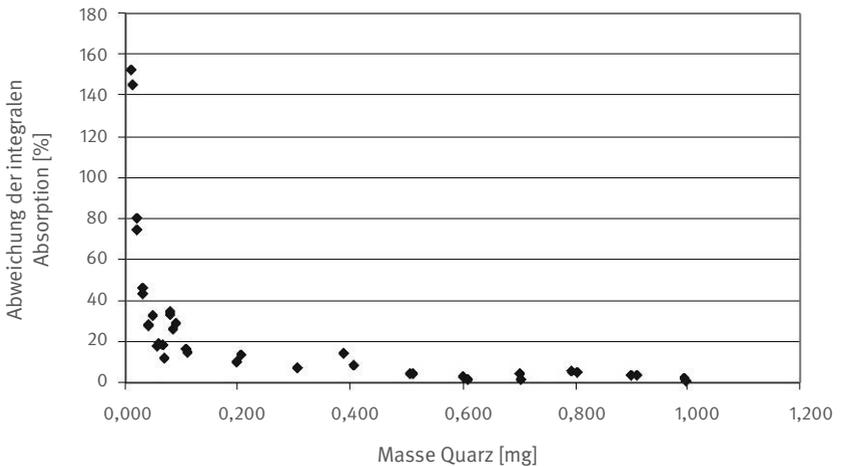


Abb. 3b Relativer Fehler bei der Bestimmung der Quarzmasse mittels Bestimmung der integralen Absorption bei Vorliegen muldenförmiger Störungen der Basislinie.

Eine Auswertung allein anhand der Bestimmung der integralen Absorption sollte nicht erfolgen. Es wird empfohlen, dieses Verfahren nur in Kombination mit den Verfahren nach Abschnitt 4.2 und/oder Abschnitt 4.3 anzuwenden, um mögliche Störungen identifizieren zu können. Aufschluss über den tatsächlichen Verlauf der Basislinie kann die Spektrensubtraktion nach Abschnitt 4.2 liefern.

Generell bleibt noch festzustellen, dass bei Ermittlung der Quarz- oder Cristobalit-Masse mittels integraler Absorption der Korngrößeneinfluss (siehe Abschnitt 4.3) nicht berücksichtigt wird. Im *Extremfall* (Staubfraktionen mit medianem Durchmesser $< 0,8 \mu\text{m}$ oder $> 4 \mu\text{m}$) können hierdurch relative Fehler von bis zu $\pm 20 \%$ auftreten. Bei den häufig auftretenden Kornverteilungen Quarz-/Cristobalit-haltiger Stäube an Arbeitsplätzen ist von Fehlern von bis zu $\pm 10 \%$ auszugehen.

4.2 Auswertung durch Subtraktion eines Referenzspektrums

Die Bestimmung der Quarz- oder Cristobalit-Masse kann auch durch Subtraktion des Spektrums eines reinen Standards mit definierter Einwaage vom Absorptionsspektrum der zu analysierenden Probe erfolgen. Die Subtraktion wird für den Auswertebereich der Doppelbande bzw. Bande durchgeführt, der auch zur Bestimmung der integralen Intensität verwendet wird (siehe Abschnitt 4.1). Der Faktor der Subtraktion wird so gewählt, dass das verbleibende Subtraktionsergebnis einen möglichst plausiblen Basislinienverlauf annimmt. Hierbei empfiehlt es sich, den Subtraktionsfaktor um den gewählten Faktor zu variieren, um erkennen zu können, wann die Subtraktion noch nicht ausreichend oder schon zu groß ist. Da unterschiedliche Quarze oder Cristobalite nicht immer eine völlig identische Morphologie der Absorptionsbanden aufweisen, sollten nach Möglichkeit Standardspektren von verschiedenen verfügbaren Quarz- oder Cristobalit-A-Stäuben mit bekannter Reinheit aufgenommen und zur Spektrensubtraktion verwendet werden. In Abbildung 4 ist das Ergebnis einer Spektrensubtraktion für eine

quarzhaltige Probe beispielhaft dargestellt. Da die Lage der beiden Absorptionsmaxima der Doppelbande bei der Probe und dem Standard nicht exakt übereinstimmen, ergibt sich als verbleibende Basislinie (in Abbildung 4 überhöht dargestellt) eine doppelt geschwungene Wellenlinie. In diesem Fall sollte ein anderer Quarzstandard verwendet werden, um den Faktor der Subtraktion optimal ermitteln zu können.

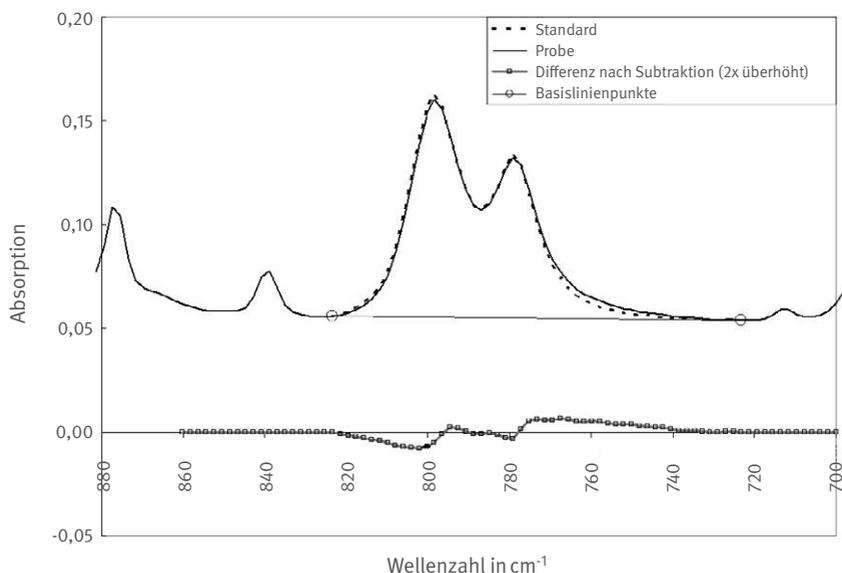


Abb. 4 Bestimmung der Quarzmasse einer Staubprobe durch Subtraktion des Spektrums eines Quarzstandards vom Absorptionsspektrum der Probe im Bereich der Doppelbande (Erläuterungen siehe Text)

Der Vorteil bei der Anwendung dieses Auswerteverfahrens im Vergleich zur Bestimmung der integralen Absorption gemäß Abschnitt 4.1 liegt darin, dass auch bei stark gestörten Basislinienverläufen, einschließlich buckel- und muldenförmiger Basislinien und Flankenlagen der Absorptionsbanden, zumeist befriedigende Quantifizierungen durchgeführt werden können.

Ergibt die Anwendung dieses Verfahrens keinen zufriedenstellenden (plausiblen) Basislinienverlauf des Subtraktionsergebnisses, ist auf das röntgen-diffraktometrische Analysenverfahren auszuweichen. Eine verlässliche Quantifizierung der Quarz- oder Cristobalit-Masse ist dann mittels Infrarot-spektroskopie nicht möglich.

Wie im Verfahren nach Abschnitt 4.1 wird auch hier nicht der Korngrößen-einfluss der zu analysierenden Proben berücksichtigt.

4.3 Auswertung unter Berücksichtigung des Korngrößeneinflusses

Quarz

Die analytischen Absorptionsbanden 798 und 779 cm^{-1} stehen unter einem störenden Einfluss von vielen Mineralen, wenn zur quantitativen Bestimmung der Peakflächen (F) die Basislinie $850 - 720\text{ cm}^{-1}$ benutzt wird, welche sich über einen weiten Bereich ausdehnt und eventuell in die Anstiegsbereiche anderer Mineralbanden hineinreicht (siehe Abschnitt 4.1). Deshalb wird bei dem im Folgenden beschriebenen Auswerteverfahren mit engeren Basislinienbereichen gearbeitet und die Doppelbande mit den Basislinien $814 - 784$ und $788 - 764\text{ cm}^{-1}$, wie in Abbildung 5 dargestellt, benutzt [3, 4].

In die Untersuchungen wurden industriell hergestellte Quarzmehle aus Sanden und gemahlene Bergkristalle verschiedener Herkunft einbezogen.

Die Quarzbanden sind auch im Partikelgrößenbereich von A-Staub sehr partikelgrößenabhängig; so kann die partikelgrößenbedingte Extinktionsabweichung bei Wahl eines nicht der Partikelgröße in der Probe angepassten Quarzstandards im Extremfall zu relativen Fehlern der Quarzbestimmung von bis zu $\pm 20\%$ führen (bezogen auf die Bestimmung der integralen Absorption). Daher wurde eine Funktion ermittelt, die bei Auftragen der auf die Quarzmasse $m = 1\text{ mg}$ normierten Extinktionen H (Peakhöhe über

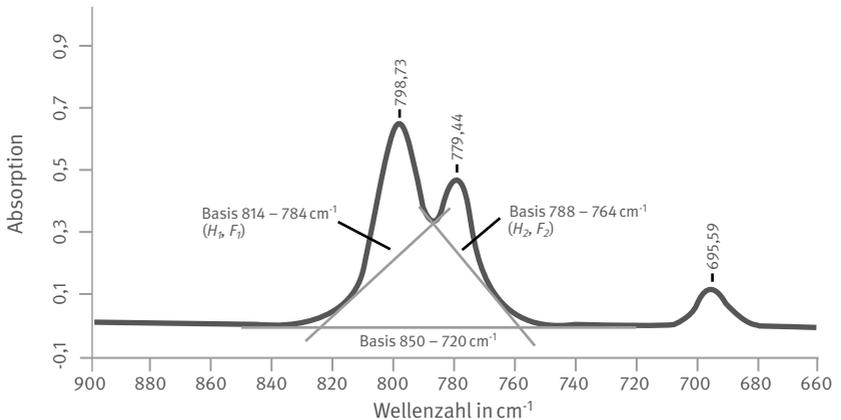


Abb. 5 IR-Spektrum von Quarz mit Darstellung der Basislinien zur Integration der Quarzdoppelbande
 H: Lot Peakspitze-Basislinie
 F: Integral (Fläche) über Basislinie in Extinktion (Absorption)

Basislinie) und F (Peakfläche) mit $(H_1 \cdot H_2)^{1/2} / m_{real}$ gegen $((H_1 \cdot H_2) / (F_1 \cdot F_2))^{1/2}$ von Quarzen verschiedener Herkunft und Partikelgrößenverteilung (innerhalb der A-Staubfraktion) einen linearen Zusammenhang ergibt (siehe Formel (1)). Hiermit können die Quarzmassen m partikelgrößenunabhängig bestimmt werden (siehe Abbildung 6).

$$(1) \quad m_{real} = \sqrt{H_1 \cdot H_2} / (A \cdot \sqrt{H_1 \cdot H_2} / F_1 \cdot F_2 - B)$$

m_{real} = analysierte Masse von Quarz in der Probe [mg]

H_1, H_2 = Bandenhöhe Peak 1 und 2 [Absorption des Peakmaximums]

F_1, F_2 = Flächenwert Peak 1 und 2 [integrale Absorption der Peakfläche]

A = Steigung der Regressionsgerade (siehe unten)

B = Achsenabschnitt der Regressionsgerade (siehe unten)

Die Quarzmasse m sollte 1 mg nicht überschreiten.

Die Koeffizienten A (24,218) und B (1,585) berechnen sich aus der Regressionsgeraden der Kalibrierung (Abbildung 6). Sie sind geräte- und software-spezifisch (Integrationsparameter) und können nicht auf andere IR-Geräte übertragen werden; verwendet wurde hier das Bruker Vector 22 mit der Software OPUS 6.

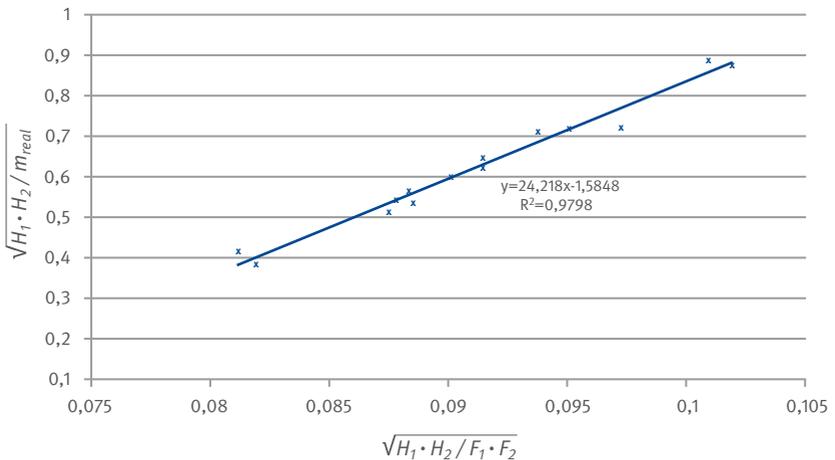


Abb. 6 Zusammenhänge zwischen Höhen- (H) und Flächenwerten (F) verschiedener Quarze unterschiedlicher Korngrößenverteilungen

Voraussetzung für die Ermittlung der notwendigen Parameter zur Anwendung dieses Auswerteverfahrens ist die Analyse unterschiedlicher Quarzfraktionen mit verschiedenem Median der Kornverteilung zwischen etwa 1,5 und 4 μm . Um möglichst enge Kornverteilungen zu erreichen, können verschiedene Kornfraktionen eines Materials z. B. mittels Kaskadenimpaktor oder Sedimentationsverfahren getrennt werden.

Neben der Herstellung eigener Quarzstaubfraktionen aus industriell eingesetzten Quarzen kann Quarz unterschiedlicher Herkunft, z. B. gemahlener Bergkristall, verwendet werden.

Die Gewinnung eines Quarz-A-Staubstandards aus einem Quarzmehl, z. B. Dörentruper Quarz Nr. 12 (DQ12) oder Sikron SF 600 der Fa. Quarzwerke, Frechen, kann auch durch Aufwirbeln des Quarzmehls mittels eines leichten Luftstromes in einem Gefäß, an das ein Feinstaub-Probenahmegerät MPG II angeschlossen ist, erfolgen (siehe z. B. [10]).

In Partikelgrößenfraktionen unterhalb ca. 1,5 µm enthält der Quarz, bedingt durch Aufmahlprozesse, deutliche Gehalte an amorphem SiO₂. Für Kalibrierzwecke müssen sie daher durch eine Natronlaugebehandlung nach Baumann [5, 6] gereinigt werden (Auflösen des amorphen SiO₂). Für die Ableitung der Koeffizienten A und B ist eine Quarzstaubfraktion mit mittlerer Korngröße von unter 1,5 µm aber nicht zwingend notwendig.

Eine Kalibrierfunktion ohne Korrektur des Partikelgrößeneinflusses ergibt sich durch Auftragung unterschiedlicher Massen eines Standards definierter Korngrößenverteilung gegen die Extinktionen, so z. B. gegen die geometrischen Mittelwerte von H_1 und H_2 :

$$(2) \quad \sqrt{H_1 \cdot H_2} = b \cdot m_{\text{unkorr}}$$

b = Steigung der Kalibrierfunktion

Hier wird ein Quarz-A-Staubstandard (z. B. DQ12 A-Staub) mit einem Median-durchmesser von ca. 2,2 µm verwendet, der sich im mittleren Bereich der Funktion in Abbildung 6 befindet. Der Faktor F wird definiert als $m_{\text{unkorr}}/m_{\text{real}}$. Er gibt die Abweichung der Masse einer Probe bei einer Auswertung mittels einer Kalibrierung ohne Berücksichtigung der Partikelgrößenkorrektur wieder. Der Faktor F ergibt sich zu

$$(3) \quad F = (A \cdot \sqrt{\frac{H_1 \cdot H_2}{F_1 \cdot F_2}} - B) / b$$

Der Faktor F ist 1, wenn die Extinktionen des verwendeten Quarz-A-Staubstandards eingesetzt werden. Die Faktoren F werden für die Endpunkte der Funktion in Abbildung 6 berechnet (größte und feinste Partikelfraktion); damit ergeben sich für den Gültigkeitsbereich der Berechnungsformel Werte zwischen $F = 0,6$ für die größten Partikel (Median der Kornverteilung $4 \mu\text{m}$) und $F = 1,4$ für die feinsten Partikel (Median der Kornverteilung $0,8 \mu\text{m}$). Außerhalb dieser Grenzen ist diese Auswertung nicht anwendbar. Der Faktor F muss somit bei jeder Analyse mit bestimmt werden.

Es ist notwendig, für das jeweils verwendete FTIR-Analysensystem die Berechnungsformel mit Hilfe von partikelgrößenklassierten Quarzstaubfraktionen individuell zu erstellen.

Hinweis: Die Lagerung dieser Presslinge kann zu Eintrübungen der KBr-Tabletten führen, die abweichende Messergebnisse zur Folge haben. Die KBr-Tabletten müssen in diesem Fall vor der Messung gemahlen und neu gepresst werden.

Bei der Quarzanalyse muss jedes Probenspektrum daraufhin überprüft werden, ob die Basislinien Über- bzw. Unterschneidungen in den Flanken der Banden aufweisen. Zur Festlegung der Basislinienpunkte siehe Abbildung 5 und den dazu erläuternden Text. Ist dies der Fall, sollte versucht werden, ob eine Basislinienkorrektur unter Verwendung des gesamten Spektrums mit möglichst vielen Stützstellen Abhilfe schafft. Hierfür bietet die mit den FTIR-Geräten gelieferte Auswertesoftware in der Regel geeignete Möglichkeiten. Die Durchführung einer Basislinienkorrektur erfordert Erfahrung. Sie muss vorab an Beispielspektren mit bekannten Störkomponenten gewonnen werden.

Cristobalit

Ohne Korrektur des Partikelgrößeneffekts sind Fehlbestimmungen der Cristobalit-Masse anhand der Bande bei $621,5\text{ cm}^{-1}$ von maximal $\pm 15\%$ (integrale Extinktion F) möglich. Zur Bestimmung der Cristobalit-Konzentration in A-Stäuben wurde analog zum Quarz eine Formel abgeleitet, welche die Korrektur des Christiansen-Effektes beinhaltet [7]. Sie stellt die Abhängigkeit der Extinktion (Höhen- und Flächenwerte) unterschiedlicher Cristobalit-Proben von ihren mittleren Partikelgrößen und gleichzeitig von der Konzentration dar. Für Cristobalit vereinfacht sich die Formel (1) zur folgenden Formel (4), da nur jeweils eine Absorptionsbande ausgewertet wird:

$$(4) \quad m_{real} = \frac{H}{A \cdot (H/F) - B}$$

m_{real} = analysierte Masse von Cristobalit in der Probe [mg]

H = Bandenhöhe [Absorption des Peakmaximums]

F = Flächenwert [Integrale Absorption der Peakfläche]

A = Steigung der Regressionsgeraden

B = Achsenabschnitt der Regressionsgeraden

Die Untersuchungen an fraktioniertem Cristobalit SF 6000, SF 3000 bzw. Sepasil (Fa. Quarzwerke, Frechen) haben gezeigt, dass diese Formel für den Bereich der mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis $8\text{ }\mu\text{m}$ und bis zu einer Masse von $1,0\text{ mg}$ Cristobalit auf etwa 400 mg KBr anwendbar ist, unabhängig davon, welche der verwendeten Absorptionsbanden ($621,5\text{ cm}^{-1}$ bzw., bei Abwesenheit von Quarz, $794,6\text{ cm}^{-1}$) zur quantitativen Auswertung eingesetzt wird. Bei Einsatz dieser sehr fein gemahlener Cristobalite zur Gewinnung von feineren Fraktionen ist eine stärkere Verunreinigung durch amorphes SiO_2 im Vergleich zum Quarz zu erwarten. Deswegen werden alle Cristobalit-Feinstaubproben (gewonnen z. B. durch Sedimentation oder Feinstaubsammlung mit dem MPG II) folgender mehrstufiger Reinigung unterzogen:

- Suspendieren des Cristobalits in Natronlauge (2 N) im Becherglas (dünnflüssige Suspension, z. B. 20 mg Cristobalit in 2 bis 5 ml). Stehenlassen für 15 – 20 Minuten bei 100 °C.
- nach Erkalten Filtration über einen Cellulosenitratfilter mit 0,45 µm Porenweite und Waschen mit Wasser
- Neutralisieren der am Cristobalit anhaftenden Natronlauge durch Waschen des beaufschlagten Filters mit verdünnter Salzsäure (ca. 0,01 N)
- mehrmaliges Waschen der Cristobalit-Fraktion mit Wasser
- Trocknen im Trockenschrank bei ca. 105 °C

Durch die Natronlaugebehandlung ergeben sich hier zu vernachlässigende leichte Verschiebungen der Mediane der Korngrößenverteilung der Partikelgrößenfraktionen.

Zur Beschreibung des Gültigkeitsbereiches bei realen Proben wurden Soll-Faktoren (f) errechnet. Der Soll-Faktor gibt an, ob der mittlere Partikeldurchmesser einer realen Probe im Bereich der Gültigkeit der Formel zur partikelgrößenkorrigierten Massenbestimmung m_{real} des Cristobalits liegt. In Tabelle 1 sind für die drei entwickelten Auswertungsmodelle die Werte des Achsenabschnittes B und der Steigung A , die Formeln zur Berechnung des Soll-Faktors sowie seine Gültigkeitsintervalle zusammengefasst.

Üblicherweise wird die von Quarz, Tridymit und amorphem SiO_2 ungestörte Bande $621,5 \text{ cm}^{-1}$ zur Auswertung herangezogen.

Bei Störungen im Flankenbereich dieser Bande kann eine alternative Auswertung in dem Auswertebereich $630 - 610 \text{ cm}^{-1}$ benutzt werden, die Ermittlung der Höhen- und Flächenwerte erfolgt nach der Basislinienkorrektur (siehe Abbildung 7). Diese wird in der Regel durch Module der Auswertesoftware, die bei marktüblichen FTIR-Geräten mitgeliefert werden, ermöglicht. Die Durchführung einer Basislinienkorrektur erfordert Erfahrung. Sie muss vorab an Beispielspektren mit bekannten Störkomponenten gewonnen werden.

Tabelle 1 Daten zur Berechnung des Cristobalit-Gehaltes und des Soll-Faktors (Beispiel für das FTIR Bruker Vector 22)

Auswertungsmodell	Ermittlung der Masse	Formel des Soll-Faktors	Gültigkeitsintervall des Soll-Faktors
680 – 585 cm ⁻¹	A = 20,304 B = 0,686	$f = (45,31 \cdot H/F) - 1,53$	0,77 – 1,21
630 – 610 cm ⁻¹	A = 23,964 B = 1,320	$f = (53,48 \cdot H/F) - 2,95$	0,78 – 1,22
900 – 707 cm ⁻¹	A = 30,817 B = 0,271	$f = (43,9 \cdot H/F) - 0,386$	0,65 – 1,41

Die Grundlinie verläuft horizontal zur Wellenzahlenachse und wird durch den angegebenen Grundlinienpunkt auf der linken oder rechten Flanke der Absorptionsbande 621,5 cm⁻¹ anhand empirischer Erfahrungen festgelegt (Hinweis: In Abbildung 7 ist die rechte Flanke mit dem fixen Grundlinienpunkt 585 cm⁻¹ das Absorptionsminimum). Die Integrationsgrenzen sind

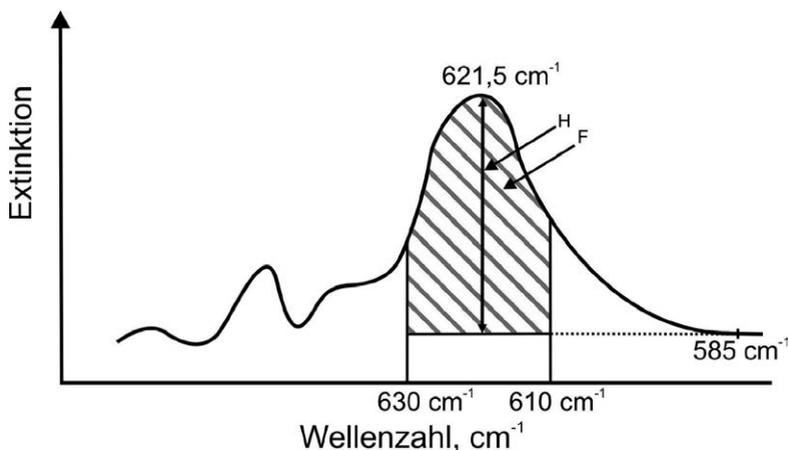


Abb. 7 Darstellung der Integration der basislinienkorrigierten Bande bei 621,5 cm⁻¹ im Falle von Flankenstörungen

festgelegt auf 630 und 610 cm^{-1} , was etwa den Flankenpunkten der Halbwertsbreite der Absorptionsbande von Cristobalit entspricht. Die Anwendung dieses Auswertungsmodells ist nur unter der Voraussetzung möglich, dass eine der Flanken der Absorptionsbande von Cristobalit bzw. einer der festgelegten Basislinienstützpunkte 680 cm^{-1} oder 585 cm^{-1} störungsfrei ist.

Bei der Cristobalit-Analyse muss jedes Probenspektrum daraufhin überprüft werden, ob in den Basislinien an den Flanken der Bande des Cristobalits Überlagerungen mit Banden anderer Phasen auftreten. Liegen diese vor, kann versucht werden, mit einer Basislinienkorrektur unter Verwendung des gesamten Spektrums mit möglichst vielen Stützstellen Abhilfe zu schaffen. Wenn dies keinen Erfolg hat, ist eine Auswertung nicht möglich. In diesem Fall ist auf die röntgendiffraktometrische Analyse auszuweichen.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Wiederfindungsrate: Die Wiederfindungsraten für Quarz und Cristobalit (Bande $621,5 \text{ cm}^{-1}$) wurden für die verschiedenen Auswertungen differenziert ermittelt:

- Die Wiederfindung nach den Abschnitten 4.1 und 4.2 wurde bei 3 Konzentrationsstufen mit jeweils 6 Bestimmungen durchgeführt. Die Wiederfindung liegt für $0,01 \text{ mg}$ Quarz bei $104,7\%$ mit einer Standardabweichung (s) von $2,3\%$, für $0,1 \text{ mg}$ Quarz bei $103,5\%$ ($s = 1,9\%$) und für $1,0 \text{ mg}$ Quarz bei $101,3\%$ ($s = 3,0\%$).
- Bei Anwendung der Auswertung nach Abschnitt 4.3 ergeben sich bei Quarz- bzw. Cristobalit-Massen zwischen $0,4$ und $0,7 \text{ mg}$ Wiederfindungen zwischen 95 und 104% bzw. 97 und 103% bei jeweils 3 Bestimmungen an 14 Standards bekannter Partikelgrößenverteilung.

5.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze wurde in Anlehnung an DIN 32645 [8] für Quarz und Cristobalit anhand der Kalibrierfunktion im unteren Messbereich (siehe Abschnitt 3.1) und der Leerwertmethode ermittelt. Beide Verfahren liefern vergleichbare Ergebnisse.

Die Analyse reiner Quarz- bzw. Cristobalit-Stäube ergibt dabei absolute Nachweisgrenzen von $0,01 \text{ mg}$ für Quarz und für Cristobalit (statistische Sicherheit 95% und $k = 3$). Diese günstigen Werte werden jedoch unter realen Bedingungen bei der Analyse staubbeaufschlagter Filter zum Teil nicht erreicht. Die Nachweisgrenze liegt erfahrungsgemäß dann jeweils bei rund $0,03 \text{ mg}$ absolut. Bezogen auf die verschiedenen Probenahmesysteme ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Werte der relativen Nachweisgrenze für Quarz und Cristobalit (Bande $621,5 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 2 Relative Nachweisgrenzen für Quarz und Cristobalit

Probe- nahme- system	Filter- durch- messer [mm]	Luftvolu- men- strom [m ³ /h]	Probe- nahme dauer [h]	Probe- luftvolu- men [m ³]	relative Nachweisgrenze	
					ideal [mg/m ³]	real ^{*)} [mg/m ³]
VC 25F	150	22,5	2	45	0,0004	0,0013
			8	180	0,0001	0,0003
PM 4F	70	4,0	2	8	0,001	0,004
			8	32	0,0003	0,001
FSP-10	37	0,6	2	1,2	0,008	0,025
			8	4,8	0,002	0,006
FSP-BIA	37	0,12	2	0,24	0,042	0,13
			8	0,96	0,010	0,031
MPG II	47	2,8	2	5,6	0,0018	0,0054
			8	22,4	0,0004	0,0013

^{*)} Nachweisgrenze bei ungünstiger Probenmatrix oder Störungen im Bereich der relevanten Absorptionsbanden

5.3 Erweiterte Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit U nach DIN EN 482 [11] bei Einsatz der Probenahmesysteme FSP-10 (10 l/min) und PM 4F (4 m³/h) wurde unter Zugrundelegung der analytischen Präzision (Verfahren nach Abschnitt 4.3) von 2,0 % bei 0,5 mg Quarz bzw. 1,9 % bei 0,43 mg Cristobalit für die ideale und reale absolute Nachweisgrenze (0,01 bzw. 0,03 mg) für Quarz und Cristobalit abgeschätzt [4, 7].

Bei Einsatz des Probenahmesystems PM 4F beträgt die erweiterte Messunsicherheit für Quarz- bzw. Cristobalit-Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,10 und 0,15 mg/m³ bei einer Probenahmedauer zwischen 2 und 8 Stunden rund 24 %.

Für das Probenahmesystem FSP-10 ergibt sich eine erweiterte Messunsicherheit von 24 bis 26 %, mit Ausnahme der 2-stündigen Probenahme bei der Konzentration 0,01 mg/m³. Hier errechnet sich ein Wert von 30 bzw. 56 % (in Bezug auf die ideale bzw. die reale Nachweisgrenze) für die erweiterte Messunsicherheit.

Eine detaillierte Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach DIN EN 482 [11] findet sich beispielhaft in [7] und im Verfahren 02 (Röntgendiffraktometrie, Abschnitt 5.3).

Bei der Abschätzung der Messunsicherheit bei sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich von 0,01 mg/m³ sollte im Einzelfall auch der Einfluss der ubiquitären Belastung berücksichtigt werden. Zu bedenken ist, dass die ubiquitäre Belastung mit Quarz-A-Staub in der Luft in der Größenordnung von 0,001 mg/m³ liegt, durchaus aber auch Werte von bis zu etwa 0,01 mg/m³ erreichen kann.

5.4 Querempfindlichkeiten

Zur Identifikation von Querempfindlichkeiten durch andere Minerale bei der quantitativen Auswertung eines IR-Spektrums ist es zunächst empfehlenswert, eine qualitative Interpretation durchzuführen. So werden durch die Aufnahme des gesamten IR-Spektrums im Bereich der Wellenzahlen von 4000 cm⁻¹ bis 350 cm⁻¹ fast immer auch Hinweise auf die Existenz anderer Bestandteile neben Quarz bzw. Cristobalit erhalten. Spektren einiger möglicherweise störender Phasen sind im Anhang dargestellt. Darüber hinaus können zusätzliche Informationen, wie z. B. Angaben zur Herkunft der Probe

(Arbeitsbereich), eine zielgerichtete Suche nach in der Probe enthaltenen Komponenten wesentlich erleichtern. Insgesamt gibt die qualitative Interpretation so Aufschluss darüber, wie mögliche Querempfindlichkeiten eliminiert oder berücksichtigt werden können.

Liegen Querempfindlichkeiten durch Carbonate, bestimmte Oxide und andere salzsäurelösliche Verbindungen vor, lassen sich diese wie folgt eliminieren:

- Lösen des KBr-Presslings in 40 ml konzentrierter Salzsäure bei Siedehitze über 30 Minuten
- Versetzen mit 50 ml Wasser, Behandlung mit Ultraschall über 10 Minuten
- Filtration durch einen 0,45 µm Cellulosenitrat-Membranfilter
- Veraschung des Membranfilters
- Anfertigen eines neuen KBr-Presslings
- erneute Messung

Störungen der Auswertebande von Quarz

Für die Quarzanalyse mit Partikelgrößenkorrektur nach Abschnitt 4.3 wurden an synthetischen Mischproben aus Quarz-A-Staub und anderen Mineralen für die in Tabelle 3 zusammengestellten Mischungen Querempfindlichkeiten festgestellt, die für Quarz eine Abweichung der Wiederfindung von mehr als $\pm 10\%$ ergeben.

Die größten Störungen liegen bei Albit, Orthoklas, Mikroklin und Sillimanit vor. Cristobalit zeigt ab ca. 50 % Anteil in Mischung mit Quarz eine starke Querempfindlichkeit. Die genannten Störungen sind kaum durch eine gezielte Probenvorbehandlung zu eliminieren. Eine alternative Quantifizierung des Quarzgehaltes kann in Einzelfällen die Integration der Quarzbande bei 695 cm^{-1} liefern (geringer Partikelgrößeneinfluss) oder die Spektrensubtraktion gemäß Abschnitt 4.2; im Regelfall sollte ergänzend eine röntgendiffraktometrische Analyse erfolgen.

Tabelle 3 Relevante Querempfindlichkeiten bei der Bestimmung von Quarz im Bereich der Doppelbande bei 798 und 779 cm^{-1} gemäß dem Auswerteverfahren nach Abschnitt 4.3 durch andere Mineralphasen

Mineral	Mineralanteil in Mischung [%]	Wiederfindung Quarz [%]
Orthoklas	17	110
	38	137
	50	150
Mikroklin	19	106
	37	117
	53	137
Albit	17	85
	37	75
	52	59
Sillimanit	21	80
	38	59
	49	44
Cristobalit	49	90
	66	39

Bei folgenden Mischungen aus Quarz und anderen Mineralen blieb der Einfluss auf die Wiederfindung bei unter $\pm 10\%$: Oligoklas, Bytownit, Kaolin, Portlandzement, Montmorillonit, Labradorit, Talk, Schamotte, Fällungs Kieselsäure (amorph), Volclay (Natrium-Bentonit).

Störungen der Auswertebande von Cristobalit

Bedingt durch die vielen Querempfindlichkeiten ist das infrarotspektroskopische Verfahren der Cristobalit-Bestimmung eher für Arbeitsplätze

geeignet, an denen keine die Cristobalit-IR-Analyse störenden Stoffe auftreten. Im Zweifelsfall sollte eine zusätzliche röntgendiffraktometrische Analyse, gegebenenfalls nach Rückgewinnung des Staubes durch Auflösung der KBr-Tablette, erfolgen.

Querempfindlichkeiten der Cristobalit-Analyse mit Partikelgrößenkorrektur nach Abschnitt 4.3

In einer zusätzlichen Probenbehandlung mittels Salzsäure können Störungen durch bestimmte Minerale entweder fast oder ganz eliminiert werden (Vorgehensweise siehe Abschnitt 5.4). Dies trifft z. B. auf Carbonate (Calcit, Dolomit, Magnesit), Oxide (Hämatit), Silikate (Wollastonit, Nephelin) und Sulfate (Anhydrit, Baryt) zu.

Eine Auflistung potenziell störender Minerale gibt Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4 In Stäuben vorkommende Minerale, die zu Querempfindlichkeiten bei der Cristobalit-Bestimmung führen können

Bezeichnung	Störungen [cm^{-1}] der Cristobalit-Bande bei	
	621 cm^{-1}	794,6 cm^{-1}
Quarz	–	798; 779
Amorphe Kieselsäure	–	ca. 820 – 720
Hämatit	552; 596	–
Korund	607; 642	797
Albit	646; 587; 534	787; 761; 744; 724
Orthoklas	583; 605; 649	772; 729
Mikroklin	585; 646	772; 729
Sanidin	545; 586; 638	780; 725

Bezeichnung	Störungen [cm^{-1}] der Cristobalit-Bande bei	
	621 cm^{-1}	794,6 cm^{-1}
Wollastonit	681; 645; 567	965; 930; 903
Sillimanit	573; 635; 690	889; 818; 750
Talk	535; 670; 691	–
Kaolin (geglüht bei 550 °C)	–	breite Bande 950 – 700
Biotit	680	730
Phlogopit	692	816; 732
Anhydrit	595; 613; 677	–
Baryt	610; 639	–
Calcit	–	876; 712

Vorgehensweise bei der Auswertung der Bande bei 621,5 cm^{-1}

Korund, Orthoklas, Mikroklin, Sanidin und Sillimanit stören auch schon bei kleinen Gehalten; in der Regel müssen solche Proben röntgendiffraktometrisch analysiert werden.

Amorphe Kieselsäure und geglühter Kaolin (Metakaolinit) stören die Analyse nicht. Quarz stört nur, wenn eine hohe Quarzkonzentration neben einer niedrigen Cristobalit-Konzentration auftritt. Störungen durch Talk, Biotit und Phlogopit können durch Anwendung des Auswertungsmodells 630 – 610 cm^{-1} minimiert werden (siehe Abschnitt 4.3 zu Cristobalit). Anhydrit, Calcit und Baryt stören nach der in Abschnitt 5.4 angegebenen Salzsäurebehandlung nicht. Das Entfernen von Baryt erfordert aber bei größeren Anteilen im Staubgemisch größere Salzsäuremengen und eine längere Behandlungsdauer.

Störungen durch Wollastonit lassen sich durch Salzsäurevorbehandlung vermeiden (Nachteil: eventuell Bildung amorpher Kieselsäure).

Weitere Hinweise zur Minimierung von Störungen im Flankenbereich der Auswertebanden finden sich in [7].

6 Literatur

- [1] Hebisch, R., Fricke, H.-H., Hahn, J.-U., Lahaniatis, M., Maschmeier, C.-P., Mattenklott, M.
Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen
In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Hrsg.)
Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
Band 1: Luftanalysen, Teil II „Spezielle Vorbemerkungen“, Abschnitt 4
Wiley-VCH, Weinheim, 14. Lieferung 2005
- [2] DIN EN 481:1993-09
Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Mes-
sung luftgetragener Partikel
Beuth Verlag, Berlin 1993
- [3] Fricke, H.-H.
Untersuchungen zur Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur Einzelbe-
stimmung verschiedener Tonmineralien bei Anwesenheit von Quarz, Kohle und
Stäuben aus Baustoffen unter besonderer Berücksichtigung kleiner Substanz-
mengen
Wissenschaftlicher Abschlussbericht: Forschung Nr. 7260/03/048/01
Kommission der europäischen Gemeinschaften (Hrsg.), IGF Bochum, 1990
- [4] Tribus, O.
Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Beispiel der quantitativen Be-
stimmung von Quarz und der qualitativen Bestimmung von Asbest
Masterarbeit an der Fakultät für Chemie und Biochemie an der Ruhr-Universität
Bochum, 2006
- [5] Baumann, H.
Oberflächeneigenschaften und Auflösungsverhalten von Siliziumdioxid
Beiträge zur Silikose-Forschung, 85, (1965) 1 – 49

- [6] Baumann, H., Rasche, B.
Bericht des Silikose-Forschungsinstitutes der Bergbau-Berufsgenossenschaft,
6, (1971) 51
- [7] Reinhold, O.
Anwendung der FTIR-Spektroskopie für die quantitative Cristobalitanalyse im
Arbeitsschutzbereich
Dissertation an der Fakultät für Chemie und Biochemie an der Ruhr-Universität
Bochum, 2009
Als Download unter: [https://hss-opus.ub.ruhr-uni-bochum.de/opus4/
files/2145/diss.pdf](https://hss-opus.ub.ruhr-uni-bochum.de/opus4/files/2145/diss.pdf)
- [8] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter
Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [9] VDI 3866 Blatt 4:2002-02
Bestimmung von Asbest in technischen Produkten – Phasenkontrastmikros-
kopisches Verfahren
Beuth Verlag, Berlin 2002
- [10] Health and Safety Laboratory – HSE
Crystalline silica in respirable airborne dusts – Direct-on-filter analyses by in-
frared spectroscopy and X-ray diffraction (MDHS 101). Methods for the Determi-
nation of Hazardous Substances (MDHS)
HSE Books, Sudbury (2005)
Als Download unter: www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs101.pdf
- [11] DIN EN 482:2006-10
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit
von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2006

Anhang

Spektren von Quarz, Cristobalit und typischen Störsubstanzen

Für jede Substanz ist zum einen das gesamte IR-Spektrum dargestellt. Zum anderen ist zusätzlich der für die Auswertung von Quarz und Cristobalit relevante Bereich des Spektrums zwischen 550 und 950 cm^{-1} vergrößert dargestellt, um die Art der Querempfindlichkeit für die Quarz- bzw. Cristobalit-Bestimmung besser erkennbar zu machen.

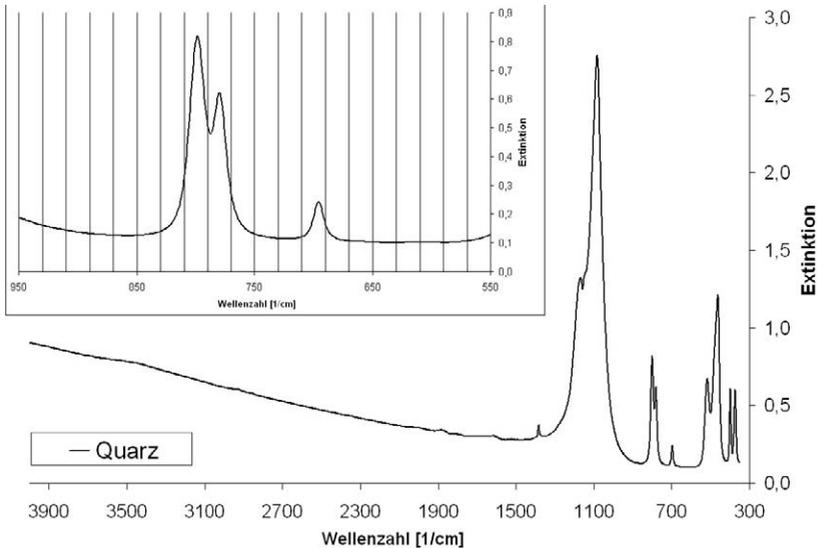


Abb. A.1 FTIR-Spektrum von Quarz

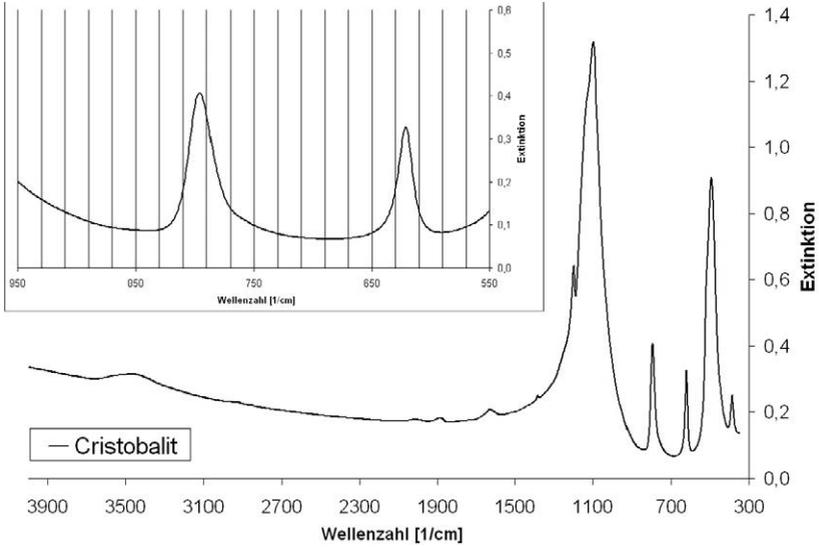


Abb. A.2 FTIR-Spektrum von Cristobalit

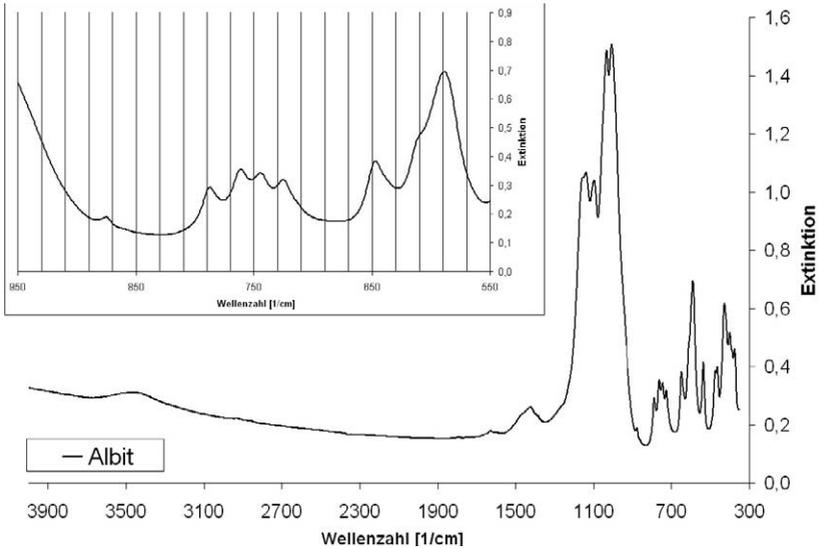


Abb. A.3 FTIR-Spektrum von Albit

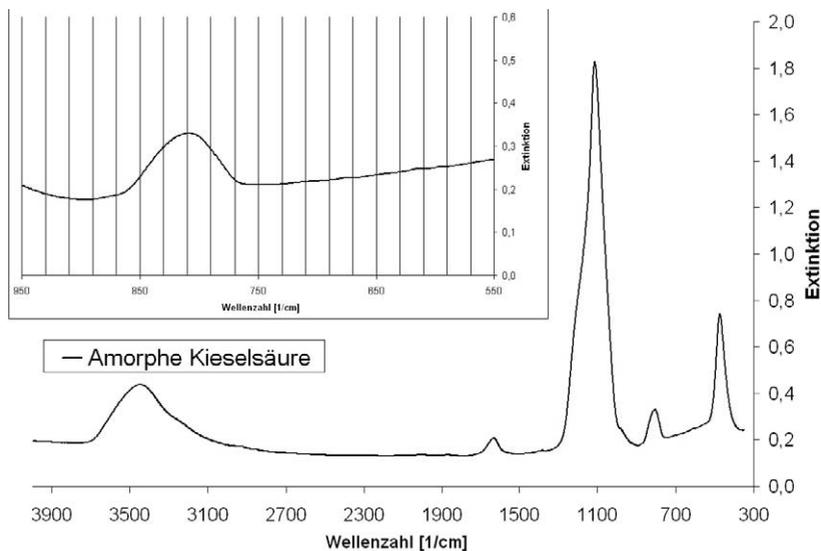


Abb. A.4 FTIR-Spektrum von amorpher Kieselsäure

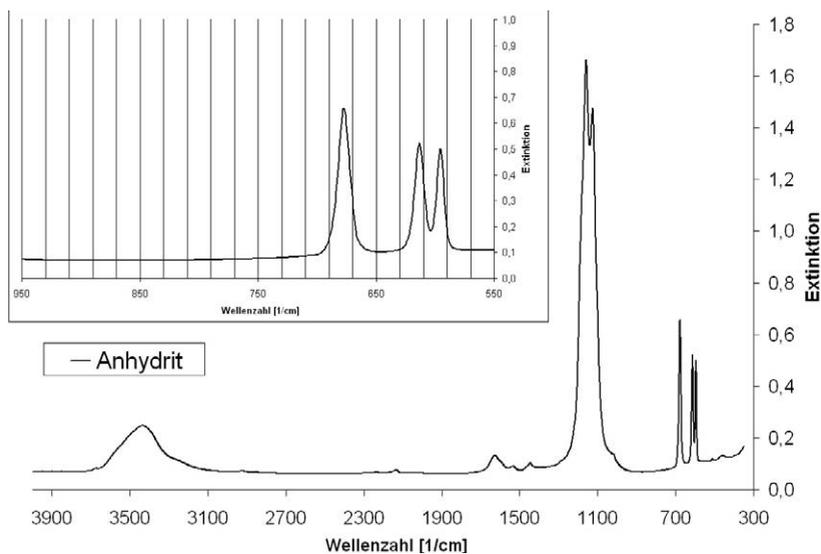


Abb. A.5 FTIR-Spektrum von Anhydrit

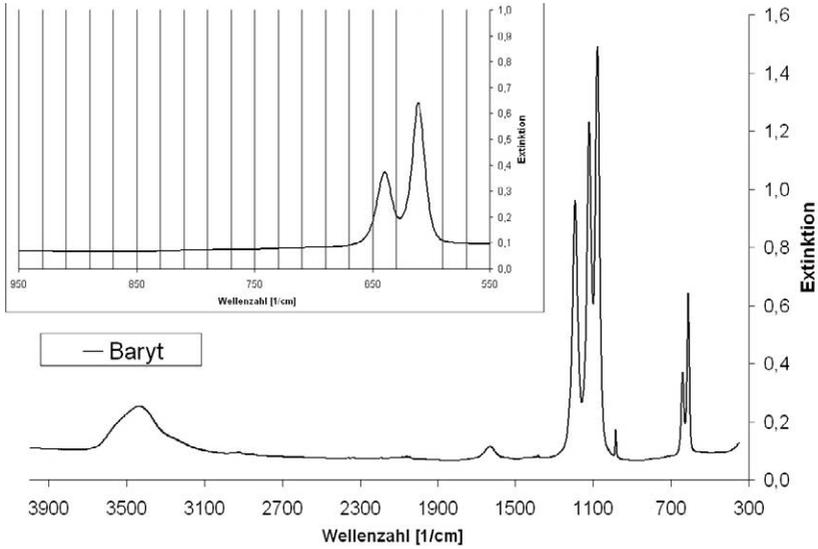


Abb. A.6 FTIR-Spektrum von Baryt

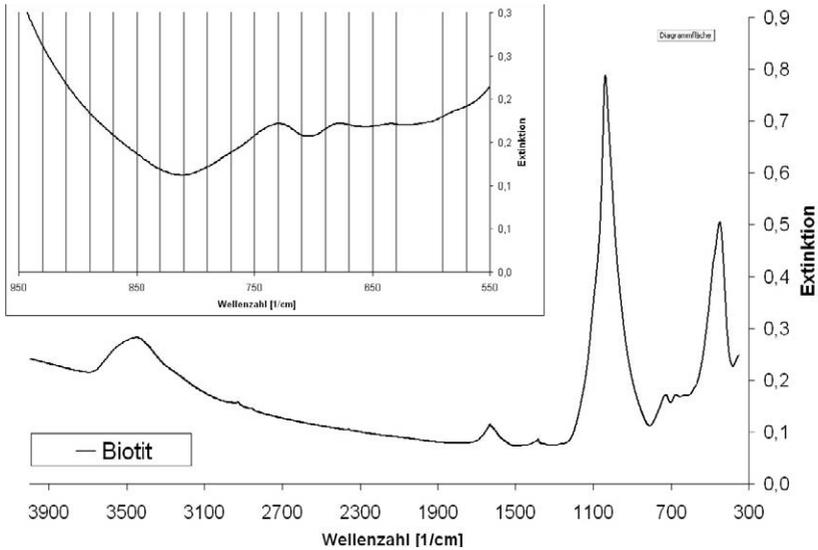


Abb. A.7 FTIR-Spektrum von Biotit

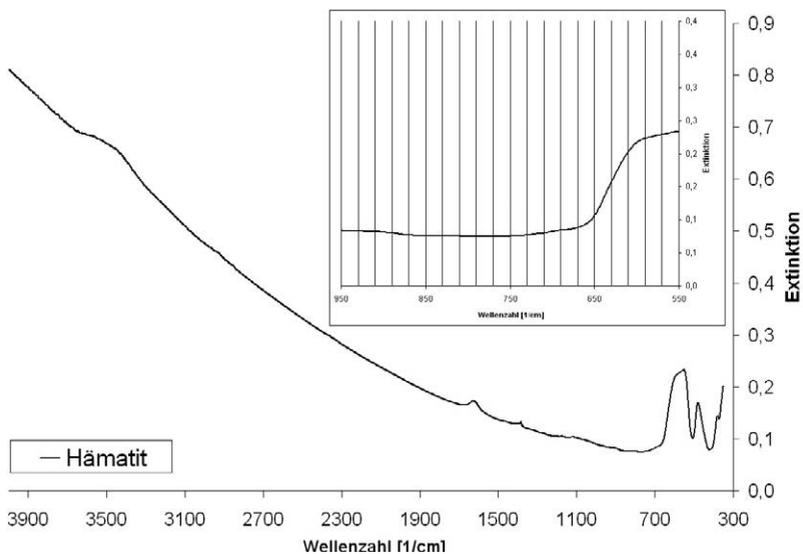


Abb. A.8 FTIR-Spektrum von Hämatit

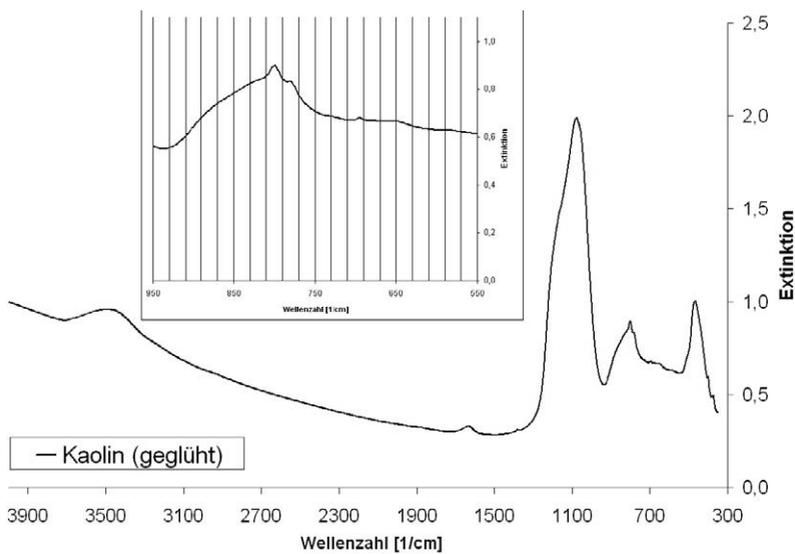


Abb. A.9 FTIR-Spektrum von geblühtem Kaolin

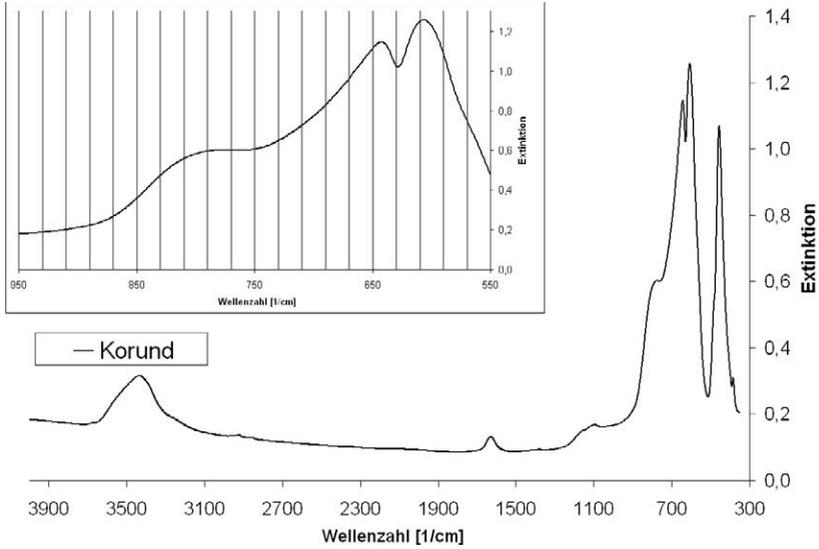


Abb. A.10 FTIR-Spektrum von Korund

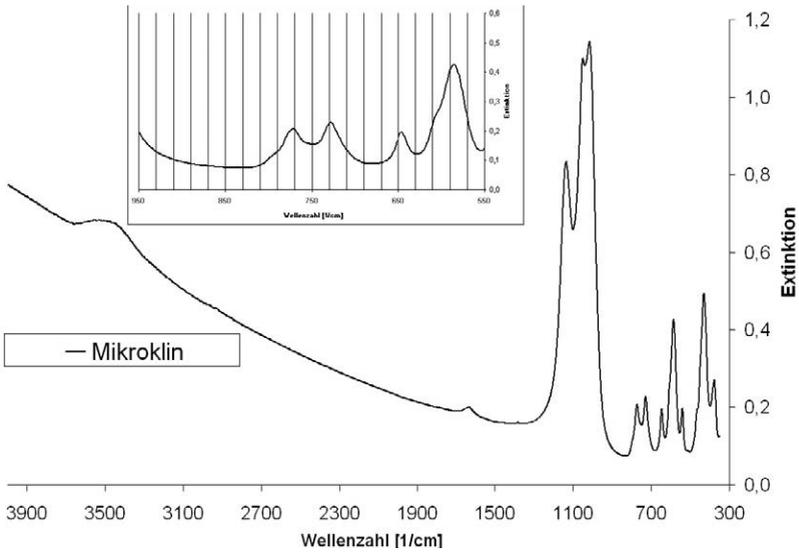


Abb. A.11 FTIR-Spektrum von Mikroklin

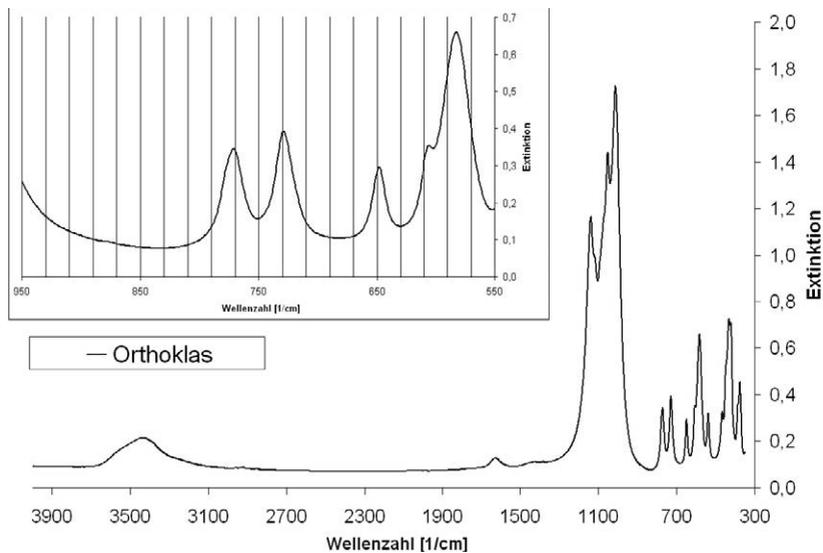


Abb. A.12 FTIR-Spektrum von Orthoklas

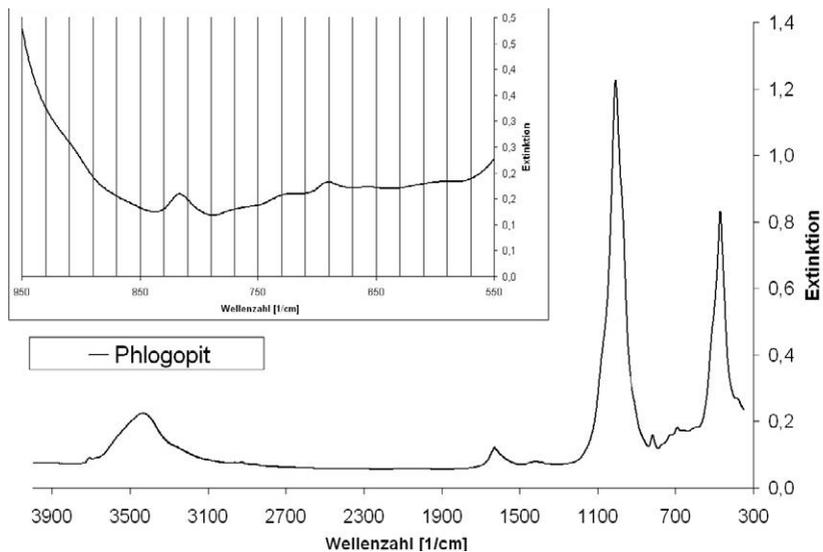


Abb. A.13 FTIR-Spektrum von Phlogopit

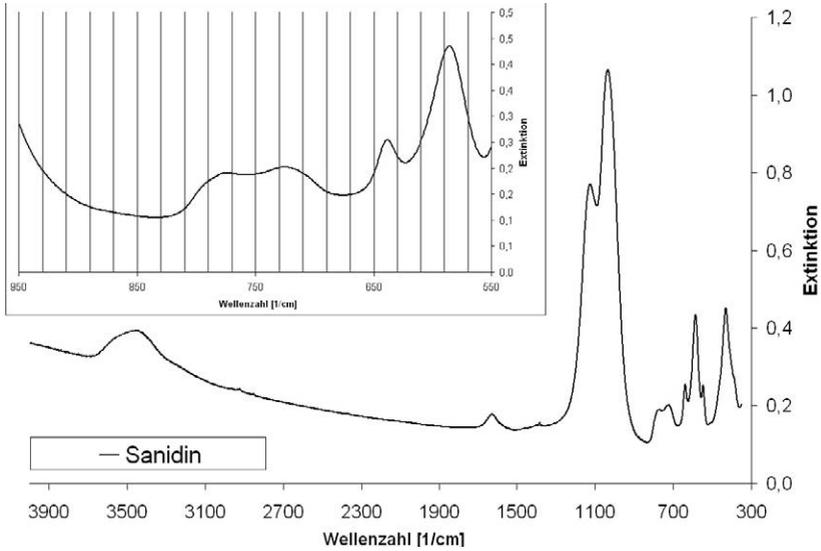


Abb. A.14 FTIR-Spektrum von Sanidin

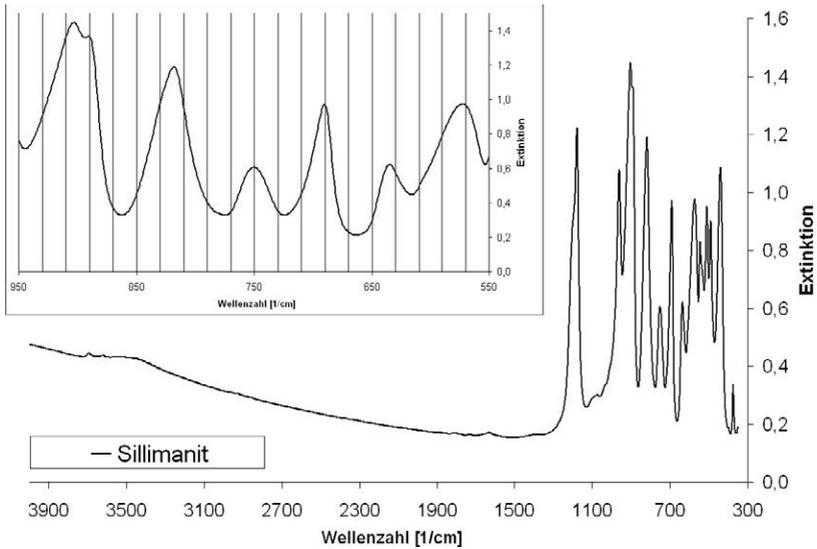


Abb. A.15 FTIR-Spektrum von Sillimanit

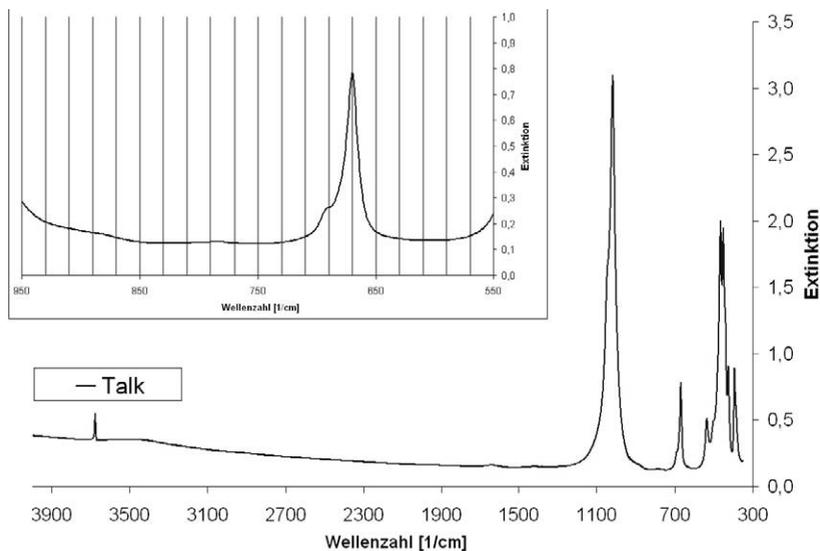


Abb. A.16 FTIR-Spektrum von Talk

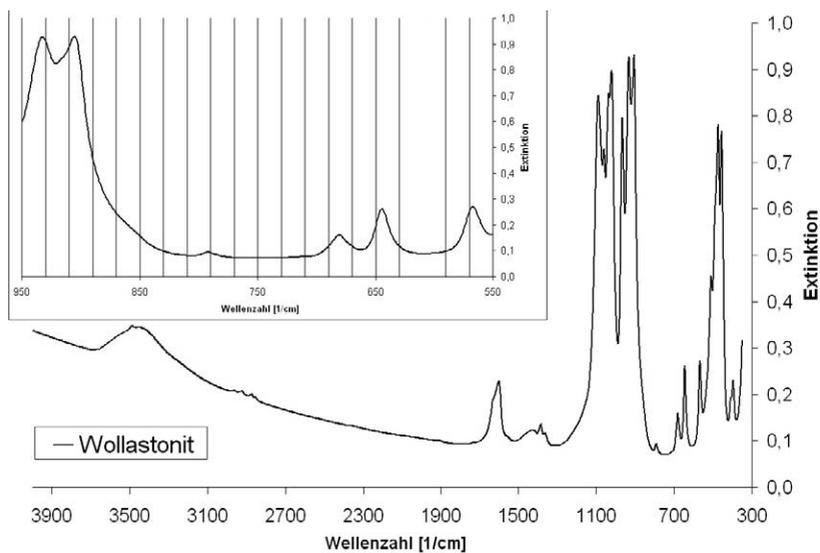


Abb. A.17 FTIR-Spektrum von Wollastonit

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe, Abscheidung der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) auf Partikelfilter, Röntgendiffraktometrie nach gravimetrischer A-Staubbestimmung

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit in Arbeitsbereichen.

Es sind personengetragene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Für die folgenden Stoffe ist das Verfahren validiert.

Name	Quarz	Cristobalit
CAS-Nr.	14808-60-7	14464-46-1
Summenformel	SiO ₂	SiO ₂
Molmasse	60,08 g/mol	60,08 g/mol

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	59
1 Geräte, Materialien und Chemikalien	61
1.1 Geräte und Hilfsmittel für die Probenahme.....	61
1.2 Geräte und Materialien für Probenvorbereitung und Bestimmung.....	61
1.3 Chemikalien.....	63
2 Probenahme	64
3 Analytische Bestimmung	65
3.1 Probenaufbereitung.....	65
3.2 Analyse.....	72
4 Auswertung	78
5 Beurteilung des Verfahrens	79
5.1 Präzision und Wiederfindung.....	79
5.2 Nachweisgrenze.....	79
5.3 Erweiterte Messunsicherheit.....	81
5.4 Querempfindlichkeiten.....	85
6 Literatur	86
Anhang: Einfluss der Absorption bei der röntgendiffraktometrischen Analyse von Stäuben.....	89

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Quarz und Cristobalit im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

Messprinzip:

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen Partikelfilter gesaugt. Zunächst wird der A-Staub gravimetrisch und anschließend die Quarz- oder Cristobalit-Konzentration röntgendiffraktometrisch im A-Staub bestimmt.

Nachweisgrenze:

absolut: Sie liegt für reale Staubproben erfahrungsgemäß für Quarz und Cristobalit bei rund 0,090 mg (Quarz, Reflex 0,182 nm) bzw. 0,045 mg (Cristobalit, Reflex 0,404 nm), im idealen Fall (ungestörte Reflexe) bei ca. 1/3 der angegebenen Werte.

relativ: Für Quarz liegt sie je nach verwendetem Probenahmesystem real zwischen 0,38 und 0,011 mg/m³ für eine 2-stündige Probenahme (0,24 bis 8 m³ Probeluft) und zwischen 0,094 bzw. 0,0010 mg/m³ für eine 8-stündige Probenahme (0,96 bis 180 m³ Probeluft). Für Cristobalit liegen die Werte zwischen 0,19 und 0,0056 mg/m³ (2 h Probenahme) bzw. 0,047 und 0,0014 mg/m³ (8 h Probenahme).

Selektivität:

Die Bestimmung ist für Quarz und Cristobalit selektiv, kann aber durch andere Staubkomponenten gestört werden. Eine eindeutige Identifizierung von Cristobalit kann dadurch insbesondere bei niedrigen Cristobalit-Anteilen beeinträchtigt sein.

Vorteile:	Im Vergleich zur Infrarotspektroskopie wird die Analyse in der Regel nicht so stark durch andere Staubkomponenten gestört. Es sind personengetragene Messungen möglich.
Nachteile:	Apparativ aufwändigeres Verfahren. Im Unterschied zur Infrarotspektroskopie etwa um den Faktor 2 höhere Nachweisgrenze.
Apparativer Aufwand:	Durchflussgeregelte Pumpe mit Probenahmekopf und Partikelfilter Röntgendiffraktometer

1 Geräte, Materialien und Chemikalien

1.1 Geräte und Hilfsmittel für die Probenahme

- Durchflussgeregelte Pumpe für personengetragene bzw. ortsfeste Probenahme (bei PM 4 F in Kombination mit dem Probenahmegerät) mit einem geeigneten Volumenstrom-Nennbereich, z. B. SG10 (10 l/min), Fa. GSM Messgerätebau, 41469 Neuss
- Staubsammelgeräte für personengetragene bzw. ortsfeste Probenahme der alveolengängigen Fraktion, z. B. FSP-BIA, FSP-10, VC 25F oder PM 4 F, Filterkassetten für Probenahmefilter, Fa. GSM Messgerätebau, oder MPG III / II, Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim
- Membranfilter (Cellulosenitrat), Porengröße 8,0 µm, z. B. Typ SM11301, Fa. Sartorius Stedim Biotech, 37075 Göttingen, oder AE99, Fa. Whatman, 37586 Dassel

1.2 Geräte und Materialien für Probenvorbereitung und Bestimmung

- Röntgendiffraktometer, z. B. XRD 3000 T/T der Fa. General Electric (vormals Fa. Richard Seifert), 22926 Ahrensburg, oder Bragg-Brentano Diffraktometersystem Stoe Stadi P, Fa. Stoe, 64295 Darmstadt
- Langfeinfokus-Cobalt-Röntgenröhre, z. B. PANalytical, Typ C-Tech Co A LFF, Fa. PANalytical, Eindhoven/Niederlande, oder CX-Co 12x04-S 1800 W Kurz-Anode, Fa. GE Sensing & Inspection Technologies, 22902 Ahrensburg
- Schneideinrichtung zum Teilen von staubbelegten Probenfiltern mit dem Skalpell (Eigenbau, siehe Abbildung 1) oder Stanze zum Ausstanzen definierter Filterstücke aus großen beaufschlagten Probenfiltern
- Porzellantiegel hoch¹⁾, z. B. Nr. 79C-1 oder flach, z. B. 33c-4b, Fa. Morgan Thermal Ceramics Haldenwangen, 84478 Waldkraiburg
- Porzellanschalen, Ø 5 cm (zum Abdecken der Tiegel im Ofen), z. B. Nr. 33D-4, Fa. Morgan Thermal Ceramics Haldenwangen

¹⁾ Zur Vermeidung von Verwechslungen empfiehlt sich eine Nummerierung der Tiegel.

- Tiegelhalterung aus Metall (bei großen Probenzahlen) als Einschub für den Glühvorgang im Kammerofen (Eigenbau, siehe Abbildung 2)
- Glühofen, möglichst programmierbar, z. B. Kammerofen M 110, Fa. Heraeus/Kendro, 63450 Hanau
- Heizplatte
- Thermofühler
- Filtrationsgeräte mit Aufsätzen für 25 mm-Filter und Absaugpumpe, z. B. Sartorius SM 16306, Fa. Sartorius Stedim Biotech, 37075 Göttingen
- analytische Waage (Wägebereich: ca. 210 g, Ablesbarkeit: 0,01 mg), z. B. Typ RC 210 D oder ME 235, Fa. Sartorius, 37075 Göttingen, oder Fa. Mettler, 35353 Gießen
- Sedimentationsgefäß²⁾ oder Kaskadenimpaktoren bzw. Probenahmesystem (geeignet ist z. B. das MPG II oder III, Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim) zur Abtrennung der alveolengängigen Fraktion von Quarz- bzw. Cristobalit aus Stäuben oder pulverförmigen Materialien
- Rundpinsel, Größe ca. 4 oder 5 (Dachshaar oder Marderhaar, um statische Aufladungen zu vermeiden), z. B. Habico 122-05850 Gr. 4
- Cellulosenitrat-Membranfilter, 0,45 µm Porengröße, z. B. Nr. 11306-30-N, Fa. Sartorius Biotech Stedim (zur Herstellung von Kalibrierstandards)
- Silber-Membranfilter Ø 25 mm, Porengröße 0,2 µm, z. B. Fa. LABC, 53761 Hennef, Art. Nr. 45336, oder Fa. Pieper, 26160 Bad Zwischenahn, Typ SVX20255
- Mikroliterpipetten, variables Volumen, Bereiche zwischen 50 und 1000 µl, z. B. Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg (zur Herstellung von Standards für die Kalibrierung aus einer Suspension)
- Badthermostat mit Einbau-Kühlschlange, Arbeitstemperaturbereich muss 20 °C beinhalten, z. B. ED-13, Fa. Julabo, 77960 Seelbach (bei Herstellung von Standards für die Kalibrierung aus einer Suspension)
- Exsikkator mit Trockenmittel Silicagel orange
- Messkolben 100 ml, 250 ml
- Trockenschrank
- Reinstwasseranlage, Fa. Merck Millipore, 64293 Darmstadt

²⁾ Zum Verfahren der Sedimentationsanalyse nach Andreasen siehe [12].

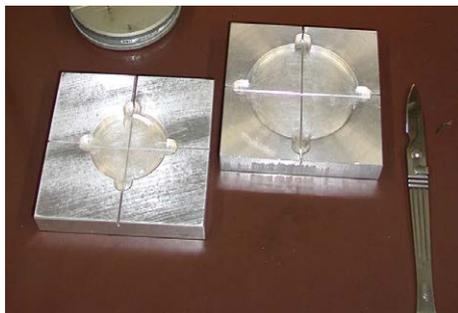


Abb. 1 Schneideeinrichtung zum Teilen von Membranfiltern



Abb. 2 Tiegelhalterung für den Glühofen

1.3 Chemikalien

- 1,3-Butandiol, zur Synthese, z. B. Fa. Merck Millipore, 64293 Darmstadt
- Ethanol, vergällt, entwässert, z. B. Nr. 642, Fa. Werner Hofmann, 40547 Düsseldorf, alternativ 2-Propanol p.a., z. B. Fa. Merck Millipore
- Aceton p.a, z. B. Fa. Merck Millipore
- Salzsäure rauchend 37% zur Analyse, z. B. Fa. Merck Millipore
- Quarzstaubsorten, z. B. Sikron F600 oder Millisil W3, Fa. Quarzwerke Gruppe, 50226 Frechen
- Cristobalit-Staubsorten, z. B. Sikron F6000, Fa. Quarzwerke Gruppe
- Ethylcellulose (Ethocel), z. B. Fa. Fluka, 9470 Buchs (Schweiz)
- Reinstwasser
- Trockenmittel Silicagel orange, z. B. Roth P077.2, Fa. Carl Roth, 76185 Karlsruhe
- Eugenol für die mikroskopische Analyse (zur Abschätzung des Quarzgehalts; Brechungsindex $n_D = 1,542$), z. B. Fa. Merck Millipore

2 Probenahme

Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch den Probenahmefilter gesaugt, der sich in dem Sammelkopf des Probenahmegerätes befindet, für dessen Auswahl sich in Tabelle 4 (Abschnitt 5.2) Hinweise finden. Es ist darauf zu achten, dass die Filter in den Halterungen während des Transports staubdicht verschlossen sind. Das Material der Behältnisse sollte so beschaffen sein, dass statische Aufladungen möglichst vermieden werden.

Besondere Aspekte der Probenahme von Stäuben und die Darstellung möglicher Fehlerquellen sind in [1] beschrieben.

3 Analytische Bestimmung

In der Regel erfolgt bei Staubproben aus Luftprobenahmen, an denen die Konzentration silikogener Komponenten bestimmt werden soll, auch eine Bestimmung der Staubmasse zur Ermittlung der A-Staub-Konzentration [1, 2]. Die Kenntnis der hierdurch ermittelten Staubbelegung des Probenahmefilters ist von Bedeutung, da für die Analyse mittels Röntgendiffraktion nur eine begrenzte Masse an geglühtem, salzsäurebehandeltem Staub zur Analyse verwendet werden kann.

Bei höheren Staubbelegungen wird der Filter geteilt oder eines bzw. mehrere Stücke aus dem Filter gestanzt, um eine möglichst optimale Belegung des Analysenfilters (Silbermembranfilter) zu erreichen oder ein Aliquot des Glührückstandes eingewogen.

3.1 Probenaufbereitung

Die für die Präparation verwendeten Probengefäße werden (auch vor dem erstmaligen Gebrauch) mit Reinstwasser und anschließend mit Ethanol bzw. 2-Propanol gereinigt, getrocknet und bei 40 – 50 °C bis zum nächsten Gebrauch gelagert.

Abhängig von der A-Staubmasse auf den Membranfiltern werden bestimmte Teilausschnitte oder der ganze Filter für die Analyse verwendet. Dabei ist darauf zu achten, dass auf dem Analysenfilter sich nicht mehr als 2 mg befinden. Da erfahrungsgemäß die Masse des Staubes durch die Präparation (Glühen, Säurebehandlung) reduziert wird, können in der Regel bis zu 3 mg des Staubes vom Probenahmefilter verwendet werden. Der beaufschlagte Membranfilter wird nach Überschichtung mit 1,3-Butandiol³⁾ in einem Porzellantiegel auf einer Heizplatte im Abzug zunächst auf ca. 200 °C

³⁾ 1,3-Butandiol hat eine Zündtemperatur von 400 °C. Beim Erhitzen der Tiegel kann eine explosionsfähige Atmosphäre entstehen. Daher darf der erste Glührschritt (Aufheizen auf 200 °C) nicht im Glühofen durchgeführt werden.

Tiegelinnentemperatur aufgeheizt⁴⁾. Nach einer Heizdauer von mindestens einer Stunde bei 200 °C wird die Probe im Glühofen weiter aufgeheizt und für mindestens 2 h bei 550 – 600 °C geglüht. Nach dem Abkühlen erfolgt eine Salzsäurebehandlung nach einer der beiden folgenden Varianten.

Variante 1: Der Tiegel (hoch) mit dem Glührückstand der Probe wird mit Salzsäure aufgefüllt und für mindestens 30 Minuten im beheizten Ultraschallbad⁵⁾ (70 °C) im Abzug behandelt.

Variante 2: Ein eingewogenes Aliquot des Glührückstandes oder die gesamte Probenmasse (maximal 3 mg) der Probenahme werden mit 40 ml Salzsäure in ein Becherglas überführt und ca. 35 Minuten auf der Heizplatte im Abzug zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf ca. 80 ml mit Reinstwasser aufgefüllt und im Ultraschallbad⁵⁾ mindestens 30 Minuten homogenisiert.

Durch diese Behandlung gehen salzsäurelösliche Komponenten wie z. B. Carbonate oder Eisenoxide in Lösung. Die verbleibende Suspension wird mittels Vakuumfiltration auf einen Silbermembranfilter übertragen. Dabei werden auch die an den Silbermembranfiltern herstellungsbedingt anhaftenden Spuren von Silberchlorid entfernt (siehe auch Abbildung 4, Abschnitt 3.2 „Weitere Störungen“ und Erläuterung dazu im Text). Es ist darauf zu achten, dass die verwendeten Filtrationsstutzen einen einheitlichen Durchmesser von z. B. 20 mm aufweisen. Die Suspension der Probe im Tiegel oder Becherglas wird mit Reinstwasser mittels Spritzflasche in den

4) Um Verpuffungen oder schlagartiges Abbrennen der Filter zu verhindern, ist durch Kontrollen im Rahmen der Verfahrensentwicklung sicherzustellen, dass die Heizplatte keine starken Temperaturschwankungen aufweist und auch kurzfristig eine maximale Temperatur von 220 °C im Tiegel nicht überschritten wird.

5) Die Badflüssigkeit des Ultraschallbades ist regelmäßig auszutauschen, um eine salzsäurebedingte Korrosion zu begrenzen.

Absaugstutzen überführt. Die Innenwandung des Absaugstutzens wird beim Absaugen der Probe mit der Spritzflasche zunächst vorsichtig (Aufwirbeln des Niederschlags vermeiden) mit Reinstwasser und zum Ende des Absaugvorgangs mit 2-Propanol abgespült. Es entsteht eine dünne, homogene Schicht des verbleibenden Staubes auf dem Analysenfilter. Der Filter wird trocken gesaugt und der Stutzen vorsichtig bei laufender Vakuumpumpe abgenommen. Nach vollständiger Trocknung des Randbereichs des Filters wird die Vakuumpumpe abgeschaltet. Der Filter wird mittels Pinzette von der Porzellanfritte abgehoben und in einer Petrischale, vor Staub geschützt, bis zur Messung aufbewahrt. Die Belegung des Staubes auf dem Filter muss möglichst homogen sein (visuelle Kontrolle). Ist dies nicht gegeben, muss versucht werden, durch Aufschlämmen der Probe auf dem erneut im Filtrationsgefäß eingespannten Filter und Nachspülen eine homogene Belegung zu erreichen.

Die Silbermembranfilter werden zwecks späterer Identifikation mittels dünner Ritzen oder Beschriftungen am Rand (Bleistift 2H) gekennzeichnet.

Behandlung von Kaliumbromidpresslingen aus IR-Messungen

Kaliumbromidpresslinge, die durch das FTIR-spektroskopische Verfahren (siehe Verfahren 01, Seite 5) nicht zu analysieren sind, werden wie folgt behandelt:

Der KBr-Pressling wird in einem 100 ml Becherglas mit ca. 40 ml Salzsäure 35 Minuten auf einer Heizplatte im Abzug zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf ca. 80 ml aufgefüllt und die Suspension 30 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Die Suspension wird wie zuvor beschrieben auf dem Silbermembranfilter abgeschieden.

Herstellen von Kalibrierstandards

Als Kalibriermaterial sind Quarzstäube (Korngrößenbereich: alveolengängige Fraktion) zu verwenden, die den im Arbeitsbereich eingesetzten oder auftretenden Quarzstäuben vergleichbar sind. Die Verwendung von speziellen Referenzmaterialien (z. B. aus gezüchteten Einkristallen gewonnener Staub) ist nicht geeignet, da deren Verwendung zu einer Unterbewertung der Exposition am Arbeitsplatz führen kann. Eine Reinheit von z. B. 95 % Quarz, also kristallinem Anteil, ist ausreichend. Der Anteil anderer Phasen im gewählten Standard sollte unter 5 % liegen und kann phasenkontrastmikroskopisch abgeschätzt werden (z. B. Anwendung des Analysenverfahrens nach VDI 3866 Blatt 4 [3]): Der Staub wird auf einem Objektträger in Eugenol eingebettet. Im positiven Phasenkontrast erscheinen Quarz- und Cristobalit-Partikel in blauer bzw. graublauer Farbe optisch angefärbt und können somit von anderen Partikelarten im Staub unterschieden werden). Technisch hergestellter Cristobalit enthält typischerweise ca. 70 % Cristobalit, daneben in der Regel auch Anteile von Quarz und amorpher Kieselsäure. Der phasenkontrastmikroskopisch abgeschätzte Quarz- oder Cristobalit-Anteil wird bei der Kalibrierung verwendet; alternativ können Natronlaugebehandelte Cristobalit-Stäube⁶⁾ eingesetzt werden, deren Quarzgehalt röntgendiffraktometrisch bestimmt wurde.

Proben für Kalibrierreihen sind den gleichen Aufbereitungsschritten zu unterziehen, denen auch die Proben unterliegen, um anhand dieser Kalibrierstandards die Nachweisgrenze des Verfahrens realistisch abschätzen zu können.

Die Gewinnung von Quarz- bzw. Cristobalit-A-Staubstandards kann durch Sedimentation [5] oder mittels Kaskadenimpaktoren erfolgen, alternativ auch durch Aufwirbeln von Quarz- bzw. Cristobalit-Staub mit Luft in einer

⁶⁾ Durch Behandlung in Natriumhydroxid können Anteile amorpher Kieselsäure sowie amorphisierte Oberflächen von Quarz- und Cristobalit-Partikeln entfernt werden; siehe z. B. [4].

kleinen Staubkammer und anschließender A-Staubprobenahme (siehe Abbildung 3). Der A-Staub wird mit einem Spatel vom Filter in ein Aufbewahrungsgefäß überführt.

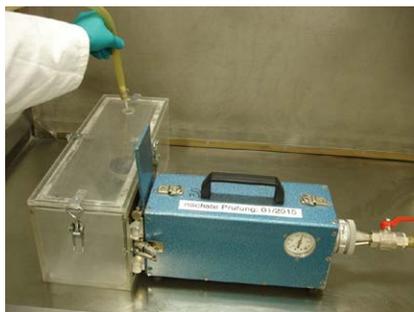


Abb. 3 Beispiel für eine Staubkammer zur Gewinnung von A-Staub aus pulverförmigen Materialien (Eigenbau). Mit dem Luftstrom wird der in einem Tiegel befindliche Staub aufgewirbelt. Nach der Aufwirbelung wird das angesetzte Probenahmegerät angeschaltet und der A-Staub gesammelt. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt.

Für die Zugabe der definierten Masse des Quarz- oder Cristobalit-Standards zur Präparation einer Kalibrierprobe haben sich zwei Methoden bewährt:

- **Direkte Einwaage**
Die Masse des Standards wird direkt eingewogen, in Reinstwasser suspendiert und über einen Cellulosenitratfilter abfiltriert. Es ist zu beachten, dass bei geringen Einwaagen (unter 0,1 mg) die Wägefehler deutlich größer werden.
- **Suspensionsverfahren**
Eine definierte Menge des Standards wird in einem 100- oder 250-ml-Messkolben in Reinstwasser oder Ethanol bzw. 2-Propanol in einem

Ultraschallbad suspendiert und bis zur Marke aufgefüllt. Aus der Suspension wird nach Umfüllen in einen Erlenmeyerkolben und unter Rühren mit einem Magnetrührstäbchen (temperiert bei 20 °C im Badthermostat) mittels Mikroliterpipette die für den jeweiligen Kalibrierstandard notwendige Menge Suspension entnommen und über einen Membranfilter abfiltriert.

Die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührstäbchens ist so einzustellen, dass keine Blasen in der Suspension entstehen. Unter diesen Bedingungen ist sichergestellt, dass der Staub in der Suspension vollständig aufgerührt ist. Um die Homogenität der Suspension zu überprüfen, empfiehlt sich eine wiederholte Entnahme einer bestimmten Menge und anschließende Analyse.

Für die Gewinnung von Kalibrierproben im Bereich zwischen 10 und 100 µg (100 µg und 1 mg) eignet sich eine Einwaage von 10 mg (100 mg) in 100 ml Flüssigkeit.

Es sollten zwei Kalibrierreihen erstellt werden. Eine Kalibrierung sollte dabei den gesamten Anwendungsbereich des Verfahrens abdecken (linearer Bereich der Kalibrierfunktion; die Obergrenze ist durch eigene Versuche zu ermitteln; empfehlenswert ist eine Obergrenze von 1 mg). Sie sollte aus mindestens 6, besser aber 10 äquidistanten Konzentrationsstufen zwischen 0,1 und 1 mg bestehen (jeweils Doppelbestimmung). Hierdurch kann die Linearität der Kalibrierung im gesamten Auswertebereich kontrolliert und belegt werden.

Um die Nachweisgrenze des Verfahrens durch Berechnung abschätzen zu können und die Vorgehensweise bei der Auswertung zu optimieren (zu Auswerteproblemen siehe Abschnitt 4), sollte eine zweite Kalibrierung im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 mg Quarz bzw. Cristobalit erstellt werden, ebenfalls aus mindestens 6, besser 10 äquidistanten Konzentrationsstufen.

Oberhalb einer Belegung der Analysenfilter von etwa 1,5 bis 2 mg ist aufgrund der spezifischen Massenschwächung der Strahlung mit einem Abweichen der Kalibrierfunktion vom linearen Verlauf zu rechnen (siehe Anhang). Um den maximalen Bereich des linearen Verlaufs der Kalibrierung und damit auch der Anwendung dieses Verfahrens feststellen zu können, sollten weitere Standards mit einer Belegung zwischen 1 und 2,5 mg erstellt werden.

Die maximale Belegung der Auswertefilter wird zusätzlich auch von der Art der begleitenden Substanzen bestimmt. Abhängig von den elementspezifischen Massenschwächungskoeffizienten der Stoffe in den zu analysierenden Stäuben können auch niedrigere als die mit reinem Quarzstaub ermittelten maximalen Belegungen geboten sein. In diesem Zusammenhang ist auch die Wahl der Röntgenröhre relevant (siehe Anhang).

Für die arbeitstägliche Kontrolle der Messbedingungen sind Standards mit einer Belegung von jeweils 1 mg Quarz zu erstellen. Ein solcher Standard wird nach etwa jeder 3. bis 10. Probe einer Messreihe analysiert. Abhängig von der bearbeiteten Probenzahl sollten bis zu zehn dieser Standards eingesetzt werden. Diese Standards dienen ebenfalls zur Korrektur bzw. Überprüfung der kontinuierlichen Intensitätsabschwächung der Leistung der Röntgenröhre. Die Röntgenröhre sollte bei 60 % ihrer ursprünglichen Strahlungsleistung ausgetauscht werden. Es sollte eine ausreichende Zahl von Standards für die arbeitstägliche Kontrolle hergestellt werden. Mindestens zwei davon sollten nur im Abstand von 6 bis 12 Monaten zusammen mit den anderen Standards gemessen werden. Hierdurch können mögliche Veränderungen der häufig verwendeten Standards erkannt werden.

Da die Standards regelmäßig benutzt werden, kann es im Laufe der Zeit zu einem Verlust von Quarzstaub auf dem Filter kommen. Um dies zu verhindern, kann der beaufschlagte Filter mit einer dünnen Schicht Ethylcellulose zur Haftverbesserung imprägniert werden. Hierzu wird z. B. Ethylcellulose-Lösung (2 g/90 ml Ethanol) aus einer Zerstäuberflasche aus ca. 10 cm Entfernung auf

den Filter gesprüht⁷⁾. Durch die Imprägnierung mit Ethylcellulose reduziert sich die Intensität der Röntgenreflexe des Quarzes um ca. 3%. Alternativ kann durch den Silbermembranfilter als letzter Präparationsschritt ca. 1 ml einer Lösung von 1 g Ethylcellulose in 100 ml Aceton gesaugt werden. Nach dem Trockensaugen ist der Staub mit dem Filter verklebt; bei dieser Präparation wurde keine Intensitätsabnahme festgestellt. Durch Versuche mit Leerfiltern ist sicherzustellen, dass die verwendete Ethylcellulose-Lösung röntgenamorph ist.

Die tatsächliche Intensitätsreduzierung ist durch Versuche zu ermitteln und zu berücksichtigen.

Herstellen der Ethylcellulose-Lösung: In einem Kolben werden auf 2 g Ethylcellulose 50 ml Ethanol zugegeben (alternativ: 1 g Ethylcellulose in 50 ml Aceton). Der Kolben wird unter gelegentlichem Aufschütteln 1 h in ein Ultraschallbad gestellt. Dann werden weitere 40 ml Ethanol hinzugegeben bzw. mit Aceton auf 100 ml aufgefüllt und die Lösung geschüttelt.

3.2 Analyse

Das Röntgendiffraktometer sollte so konfiguriert sein, dass eine möglichst große Ausbeute der Intensität der Röntgenröhre und damit eine niedrige Nachweisgrenze ermöglicht wird. Hierfür sollte der Messkreisradius (Abstand Röntgenröhre – Probe und Probe – Detektor) möglichst klein gewählt werden. Zugunsten einer größeren Intensitätsausbeute kann in der Regel auf Monochromatoren verzichtet werden. Der Abstand der Bleche in den Sollerblenden kann ggf. vergrößert werden. Um den Einfluss der Massenschwächung der begleitenden Staubkomponenten bei der Quarzbestimmung zu reduzieren und Fluoreszenz zu vermeiden, muss eine Cobalt-Röhre verwendet werden (siehe Anhang). In Tabelle 1 sind beispielhaft Messbe-

⁷⁾ Hierbei ist auf die Abwesenheit von Zündquellen zu achten.

dingungen für die Analyse von Quarz oder Cristobalit aufgeführt.

Tabelle 1 Beispiel für Messbedingungen des Röntgendiffraktometers zur Bestimmung von Quarz oder Cristobalit

Strahlung:	Cobalt K_{α}
Röhrenspannung:	35 kV
Röhrenstrom:	35 oder 40 mA
Primär-Blende:	Variabel oder möglichst weit. Möglichst weite Ausleuchtung oder bei variabler Blende ca. 15 x 20 mm konstante Ausleuchtung des Präparates.
Rotation des Präparateträgers:	z. B. ca. 60 U/min
Streustrahlblende:	2 Grad
K_{β} -Filter:	Fe
Empfängerspalt:	0,5 mm (variable Primärblende), maximal 1 mm
Detektor:	Szintillationszähler mit K_{β} -Filter, z. B. Stahl 0,025 mm, wenn ohne Primärstrahlmonochromator gearbeitet wird

Es ist darauf zu achten, dass die Diskriminatoreinstellung des Szintillationszählers nach dem Einbau einer neuen Röntgenröhre anhand eines Silberreflexes überprüft wird. Empfehlenswert ist auch eine monatliche Überprüfung. Gegebenenfalls muss das Röntgendiffraktometer nach Einbau einer neuen Röhre bei Abweichungen von den Winkellagen der Reflexe erneut justiert werden.

Zur Bestimmung von Quarz sind mindestens 3 charakteristische Röntgenreflexe auszuwerten. Aufgrund der ungünstigen Intensitätsverhältnisse der

charakteristischen Reflexe des Cristobalits eignet sich nur der stärkste Reflex bei 0,404 nm zur Bestimmung von Cristobalit. In Tabelle 2 sind die relevanten Röntgenreflexe mit empfohlenen Analysenparametern zusammengestellt. Der Messbereich des 22%-Peaks von Quarz ist an der rechten Flanke erweitert, um auch mögliche Cristobalit-Anteile in der zu untersuchenden Probe erkennen zu können.

Tabelle 2 Die stärksten Röntgenreflexe von Quarz und Cristobalit und empfohlene Analysenparameter

	Quarz			Cristobalit
Reflexlage (relative Intensität)*	22%	100%	14%	100%
d-Wert [nm]*	0,4257	0,3342	0,1818	0,4040
Peaklage [Grad, 2-θ]	24,27	31,07	58,99	25,50
Scanbereiche [Grad, 2-θ]	22,6 – 28,0**	29,4 – 32,6	57,0 – 61,0	23,0 – 27,0
Schrittgröße [Grad, 2-θ]	0,04	0,04	0,04	0,04
Zähldauer/ Schritt [s]	5	4	8	5

* Angaben aus Powder Diffraction File 33-1161 und 39-1425 [6]

** Die obere Grenze dieses Bereichs ist erweitert, um ggf. Hinweise auf Cristobalit in der Probe zu erhalten.

Die Winkelbereiche sind als Mindestmessbereiche zu verstehen. Eine Erweiterung ist dann sinnvoll, wenn dadurch eine bessere Peakentfaltung („Fit“) möglich ist. Die Zähldauern sind ggf. zu verlängern, um bessere Signal-/Rauschverhältnisse zu erreichen.

Bestimmung der integralen Intensität der Röntgenreflexe von Quarz und Cristobalit

In der Regel wird die Bestimmung der integralen Intensität der Röntgenreflexe softwareunterstützt durchgeführt. Im Falle von Peaküberlagerungen wird dabei eine Peakentfaltung durchgeführt. Um die Quantifizierung der Intensität des interessierenden Reflexes zu optimieren, wird empfohlen, das Profil des Reflexes an der jeweiligen Position anhand von Standards zu vermessen und dessen charakteristische Daten (Position, Halbwertsbreite, Asymmetrie) bei der Peakentfaltung zu berücksichtigen. Besonders für den Bereich sehr geringer Quarzgehalte sollte dann die Anwendung der Bestimmung der integralen Intensität anhand von Standards geübt werden.

Falls Querempfindlichkeiten durch Begleitminerale im untersuchten Staub auftreten, führen diese in der Regel zu einem falsch positiven Befund. Von den drei für Quarz ausgewerteten Reflexen wird deshalb die niedrigste berechnete Konzentration als Ergebnis ausgewiesen. Bei unplausiblen Ergebnissen der Morphologie der Reflexlagen nach einer Peakentfaltung ist eine andere Reflexlage zur Quantifizierung zu verwenden.

Korrektur des Intensitätsverlusts der Röntgenröhre

Der kontinuierliche Intensitätsverlust der Röntgenröhre kann durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Der Faktor wird anhand der Standards für die arbeitstägliche Kontrolle ermittelt. Hierfür wird der relative Intensitätsverlust aller eingesetzten Standards für die arbeitstägliche Kontrolle, bezogen auf die Anfangswerte (Intensität zu Beginn des Einsatzes der Röntgenröhre), gemittelt.

Eine merkliche kontinuierliche Abnahme der gemessenen Intensität kann zusätzlich durch Alterung des Kristalls des Szintillationszählers erfolgen. Dieser Effekt ist nicht von der Intensitätsabnahme durch Alterung der Röntgenröhre zu trennen und wird durch das oben beschriebene Verfahren mitberücksichtigt.

Die für die Standards ermittelten Intensitäten sollten in einer Regelkarte aufgeführt werden. Anhand des graphisch dargestellten Verlaufs der Intensitätsabnahme können sich abzeichnende Probleme mit der Röhre (Unstetigkeiten oder plötzliche rapide Abnahme der Intensität, fälliger Austausch bei 60% ihrer ursprünglichen Strahlungsleistung, Defekt des Detektors) rechtzeitig erkannt werden.

Überprüfung des Zustandes des Detektors

Bei der Verwendung von Szintillationszählern ist die Alterung des Kristalls zu berücksichtigen. Diese führt zum einen zu einer Abnahme der gemessenen Intensität und zum anderen zu einer Zunahme des Rauschens. Hierdurch werden die Empfindlichkeit und die Intensität der Signale reduziert. Es empfiehlt sich, im Abstand von ca. 12 Monaten die absolute Höhe des Rauschens, die Signalintensität und das Signal-/Rauschverhältnis zu prüfen und ggf. den Detektor auszutauschen. Ein Austausch ist geboten, wenn aufgrund der Intensitätsabnahme die Nachweisgrenze nicht mehr erreicht wird (siehe hierzu auch Abschnitt 5.2).

Weitere Störungen

Die Leistung und damit auch die Intensität einer Röntgenröhre nimmt mit zunehmender Lebensdauer ab. Außerdem können durch eine Alterung der Röhre weitere Störungen im Bereich des Quarz-Reflexes 0,334 nm auftreten, die vor allem bei niedrigen Konzentrationen relevant sind. In Abbildung 4 sind diese Störungen als zusätzliche Reflexlagen in den blau und grün dargestellten Diffraktogrammen zu erkennen. Diese können in den Konzentrationsbereichen um die Nachweisgrenzen zu Überbewertungen führen. In diesem Fall muss die Röhre ausgetauscht werden oder, für einen Übergangszeitraum, das Diffraktogramm des Silbers von dem einer Probe subtrahiert werden. Zur Überprüfung sollten in bestimmten Zeitabständen, z. B. alle zwei Monate, die leeren Silbermembranfilter gemessen werden, um die Veränderung des Untergrunds zu beobachten und ggf. den Austausch der

Röntgenröhre zu veranlassen. Es ist nicht notwendig, dazu einen mit Salzsäure behandelten Filter einzusetzen, da die relevanten Störpeaks zwischen 26° und 27° , 30° und 32° sowie 36° und 37° erscheinen.

Eine weitere Störung geht auf das Filtermaterial zurück. Ein nicht mit Salzsäure behandelter Filter (blau und schwarz dargestelltes Diffraktogramm) zeigt zusätzliche Peaks bei ca. $32,5^\circ$ und $37,5^\circ$ 2- θ , die auf die Bildung von Silberchlorid zurückgehen. Nach der Behandlung des Filters mit verdünnter Salzsäure treten diese beiden Peaks nicht mehr auf (rot und grün dargestelltes Diffraktogramm siehe Abbildung 4).

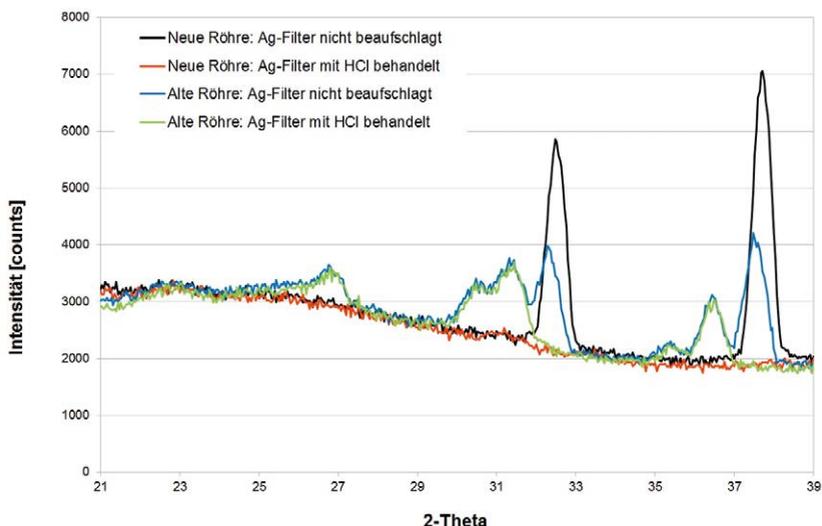


Abb. 4 Röntgendiffraktogramme von nicht beaufschlagten Silbermembranfiltern mit und ohne Salzsäurebehandlung und mit alter bzw. neuer Röntgenröhre erstellt

4 Auswertung

Mithilfe eines Kalibrierfaktors F_K der linearen Kalibrierfunktion, die durch den Nullpunkt geführt wird, wird die absolute Masse m in mg an Quarz oder Cristobalit in der analysierten Probe anhand der gemessenen integralen Intensität I der jeweiligen Peaklage berechnet. Die Änderung der Intensität der Röntgenstrahlung wird, wenn nötig, durch den Faktor F_R berücksichtigt.

$$m = I \cdot F_K \cdot F_R$$

Findet bei großen oder stark belegten Probenfiltern eine Filterteilung statt (Verwendung nur eines Teils des Staubes für die Analyse), ist dies bei der Berechnung der Konzentration zu berücksichtigen (Korrekturfaktor T). Die Konzentration C in mg/m³ von Quarz oder Cristobalit wird anhand des Probeluftvolumens V in m³ berechnet.

$$C = \frac{m}{V} \cdot T$$

T ergibt sich aus dem Quotienten von 100 und dem verwendeten Anteil des Staubes der Probe in %.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Präzision und Wiederfindung

Die Bestimmung der Wiederfindung ist problematisch, da als Standard für die Bestimmung von Quarz die alveolengängige Staubfraktion eines gängigen industriell verwendeten Quarzstaubes eingesetzt wird. Der Gehalt des Quarzes im Kalibriermaterial wird anhand des optisch ermittelten (mikroskopisch) Anteils an Begleitkomponenten (z. B. Tonmineralen) abgeschätzt. Anhand des geschätzten Sollgehalts wird die Kalibrierung durchgeführt.

Die Standardabweichung, bestimmt anhand von 10 Wiederholungsmessungen einer Probe mit 1080 µg Quarz, betrug 3,7%.

5.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze wurde nach DIN 32645 [7] für Quarz und Cristobalit anhand der Kalibrierfunktion im unteren Messbereich (siehe Abschnitt 3.1) oder der Leerwertmethode ermittelt. Beide Verfahren liefern vergleichbare Ergebnisse.

Die Analyse reiner Quarz- bzw. Cristobalit-Stäube ergibt dabei absolute Nachweisgrenzen von 0,030 mg für Quarz (d-Wert 0,182 nm) und 0,015 mg für Cristobalit (d-Wert 0,404 nm) bei einer statistischen Sicherheit von 95 % und $k = 3$, siehe Tabelle 3. Diese günstigen Werte werden jedoch unter realen Bedingungen bei der Analyse staubbeaufschlagter Filter zum Teil nicht erreicht. Die absoluten Nachweisgrenzen liegen erfahrungsgemäß etwa bis zum Faktor 3 höher. Bezogen auf die verschiedenen Probenahmesysteme ergeben sich die in Tabelle 4 aufgeführten Werte der relativen Nachweisgrenze für Quarz und Cristobalit bei den oben angegebenen Reflexlagen. Zu bedenken ist auch die kontinuierliche geringfügige Variation der Nachweisgrenze durch die Alterung der Röntgenröhre bzw. des Detektors (siehe Abschnitt 3.2).

Die Nachweisgrenzen reiner Quarz- bzw. Cristobalit-Stäube („ideal“) nach der Leerwertmethode können über die dreifache Standardabweichung von 10 Messungen eines im Bereich 10 – 30 µg mit dem Standard belegten Silbermembranfilters abgeschätzt werden. Als Bestimmungsgrenze gilt das Dreifache der Nachweisgrenze.

Tabelle 3 Ideale absolute Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Quarz und Cristobalit, abgeleitet aus den Einzelstoffkalibrierungen

Stoff	Verwendeter Reflex d-Wert	Nachweisgrenze [mg/Silbermembranfilter]	Bestimmungsgrenze [mg/Silbermembranfilter]
Quarz	0,426 nm	0,005	0,015
	0,334 nm	0,003	0,009
	0,182 nm	0,010	0,030
Cristobalit	0,404 nm	0,005	0,015

Tabelle 4 „Reale“^{4*} relative Bestimmungsgrenzen für Quarz (bei Reflexlage 0,182 nm) und Cristobalit (0,404 nm)

Probenahmesystem	Filterdurchmesser [mm]	Luftvolumenstrom [m ³ /h]	Probenahmedauer [h]	Probeluftvolumen [m ³]	„Reale“ ^{4*} relative Bestimmungsgrenzen bei	
					0,182 nm [mg/m ³]	0,404 nm [mg/m ³]
VC 25F	150	22,5	2	45	0,0040	0,0020
			8	180	0,0010	0,0005
PM 4 F	70	4,0	2	8	0,011	0,0056
			8	32	0,0028	0,0014
FSP-10	37	0,6	2	1,2	0,075	0,038
			8	4,8	0,019	0,0094
FSP-BIA	37	0,12	2	0,24	0,38	0,19
			8	0,96	0,094	0,047
MPG III/II	47	2,8	2	5,6	0,016	0,0080
			8	22	0,0040	0,0020

* Bestimmungsgrenze bei ungünstiger Probenmatrix oder Störungen im Bereich der relevanten Reflexe

5.3 Erweiterte Messunsicherheit

Die geforderte Messunsicherheit für das Messverfahren wird in der Norm DIN EN 482 [8] beschrieben. Die Messunsicherheit errechnet sich bei einer Probenahme mit z. B. einem personengetragenen Gerät FSP-10 (Volumenstrom 10 l/min) für Quarz (Auswertung bei 0,182 nm) wie in Tabelle 5 beschrieben. Dabei sind die mit der Probenlagerung und dem Transport verbundenen systematischen Unsicherheitskomponenten vernachlässigbar und werden als Null angenommen (SiO₂-Mineralproben sind stabil).

Tabelle 5 Berechnung der erweiterten Messunsicherheit für Quarz

Angenommener Luftgrenzwert (LGW)	0,15 mg/m³
Probenahme (mit FSP-10)	
<ul style="list-style-type: none"> • Probenahmedauer • Volumenstrom 	<p>2 h</p> <p>10 l/min</p>
Unsicherheit der Probenahme, alveolengängige Partikel [13]	11,1 %
Analyse	
Wiederfindungsrate:	
<ul style="list-style-type: none"> • Systematischer Fehler A aus der Wiederfindungsrate (Abweichung der Wiederfindungsrate von 100 %), bestimmt durch 10 Wiederholungsmessungen an Probe mit Quarzmasse =1080 µg 	3,7 %
Errechnete systematische Unsicherheit in Verbindung mit der analytischen Wiederfindungsrate (A/(√3))	2,1 %
Analytische Messunsicherheit – Extrapolation [14]	
<ul style="list-style-type: none"> • Nachweisgrenze • Errechnete Standardabweichung des Leerwertes; zz • Analytische Präzision $K_{v,3}$ als Variationskoeffizient 	<p>30 µg</p> <p>3,0 µg</p> <p>0,06666 (6,67 %)</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Errechnete relative Standardabweichung s_r (%) des Analyten 	6,7 %
(s _x = 72 µg; bestimmt durch 10 Wiederholungsmessungen an 1080 µg Quarz)	

Berechnung der zufälligen analytischen Messunsicherheit aus der Präzision bei anderen Massen γ (μg)	Beispiel: $\gamma = 18 \mu\text{g}$: = 18,0 % $\gamma = 90 \mu\text{g}$: = 7,5 % $\gamma = 360 \mu\text{g}$: = 6,8 %
Zufällige Unsicherheit aus der Präzision bei x-fachem des Grenzwertes (LGW $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1,2 \text{ m}^3$)	
bei 0,1 x LGW: Analytmasse $18 \mu\text{g}$ Quarz	18,0 %
bei 0,5 x LGW: Analytmasse $90 \mu\text{g}$ Quarz	7,5 %
bei 2,0 x LGW: Analytmasse $360 \mu\text{g}$ Quarz	6,8 %
Systematische Unsicherheit für die Reinheit der Standardsubstanz (> 99 % bei Korrektur des Quarzgehaltes) = $1/\sqrt{3}$	0,6 %
Geschätzte zufällige Unsicherheit der Kalibrierung	2 %
Maximale Drift der Messgerätanzeige	5 %
Errechnete systematische Unsicherheit der Messgerätedrift (= $5 \%/ \sqrt{3}$)	2,9 %
Berechnete zufällige Unsicherheit der Analyse; u_{ar}	
bei 0,1 x LGW	18,1 %
bei 0,5 x LGW	7,7 %
bei 2,0 x LGW	7,0 %
Berechnete systematische Unsicherheit der Analyse; u_{anr}	3,6 %

Unsicherheit der Analyse; u_a

bei 0,1 x LGW	18,5 %
bei 0,5 x LGW	8,5 %
bei 2,0 x LGW	7,9 %

Kombinierte Messunsicherheit u_c (Probenahme und Analyse)

bei 0,1 x LGW	21,6 %
bei 0,5 x LGW	14,0 %
bei 2,0 x LGW	13,6 %

<u>Erweiterte Messunsicherheit; $U = 2 u_c$</u>	
bei 0,1 x LGW	43,2 %
bei 0,5 x LGW	28,0 %
bei 2,0 x LGW	27,2 %

Damit ist die Forderung nach DIN EN 482 [8] für die Probenahme mit FSP-10 erfüllt, dass die erweiterte Messunsicherheit bei einer Langzeitmessung in dem Bereich des 0,1- bis < 0,5fachen Grenzwertes (hier angenommen 0,15 mg/m³) ≤ 50 % und des 0,5- bis 2fachen Grenzwertes ≤ 30 % betragen sollte. Zu bemerken ist, dass bei einer 4-stündigen Probenahme mit FSP-BIA (2 l/min) die erweiterte Messunsicherheit die geforderten Werte nicht erfüllt.

Für Cristobalit ist mit einer geringeren erweiterten Messunsicherheit zu rechnen, da für die Quantifizierung in der Regel nur der Reflex bei 0,404 nm mit hoher Intensität im Vergleich zum oben betrachteten Reflex für Quarz (0,182 nm) verwendet wird (vergleiche Tabelle 3 in Abschnitt 5.2).

5.4 Querempfindlichkeiten

Röntgenreflexe einiger häufig vorkommender Begleitminerale von Quarz in mineralischen Stäuben können bestimmte Quarzreflexe überlagern. Der Hauptreflex von Quarz bei 0,334 nm wird häufig durch Silikate (z. B. Glimmer) gestört (falsch positiv). Bestimmte Feldspäte können den Quarzreflex bei 0,182 nm stören. Alternativ ist der Reflex 0,426 nm bzw. 0,182 nm heranzuziehen.

Elemente mit hohen Massenschwächungskoeffizienten, die durch das Behandeln der geglühten Probe mit Salzsäure nicht oder unvollständig herausgelöst werden, können Minderbefunde verursachen (z. B. Bleisulfat, Bariumsulfat). Chrom(III)-oxid kann Quarz durch einen Reflex bei 0,182 nm vortäuschen.

Die Cristobalit-Analyse mittels des Reflexes 0,404 nm kann z. B. durch sehr breite Reflexe von Kieselglas oder amorphen Kieselsäuren (Opal C oder Opal CT, z. B. in Bentonit [9]), gestört sein. Verschiebungen des Reflexes bis 0,413 nm sind möglich. Alternativ kann der schwache Reflex bei 0,187 nm herangezogen werden, allerdings mit Nachweisgrenzen, die etwa um den Faktor drei bis vier schlechter sind als beim Reflex 0,404 nm.

6 Literatur

- [1] Hebisch, R., Fricke, H.-H., Hahn, J.-U., Lahaniatis, M., Maschmeier, C.-P., Mat-tenklott, M.
Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen
In: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Hrsg.)
Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
Band 1: Luftanalysen, Teil II „Spezielle Vorbemerkungen“, Abschnitt 4
Wiley-VCH, Weinheim, 14. Lieferung 2005

- [2] DIN EN 481:1993-09
Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Mes-
sung luftgetragener Partikel
Beuth Verlag, Berlin 1993

- [3] VDI 3866 Blatt 4:2002-02
Bestimmung von Asbest in technischen Produkten – Phasenkontrastmikros-
kopisches Verfahren
Beuth Verlag, Berlin 2002

- [4] Baumann, H.
Oberflächeneigenschaften und Auflösungsverhalten von Siliziumdioxid
Beiträge zur Silikose-Forschung, 85 (1965), S. 1 – 49

- [5] Schmidt, K.G.
Kornanalyse von Mikrosorbanfilterproben im Rahmen gravimetrischer
Staubmessungen
Staub, 22 (3) (1962), 134 – 138

- [6] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newton Square, PA, USA
Powder Diffraction Files PDF 33-1161 and 39-1425

- [7] DIN 32645:2008-11
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008
- [8] DIN EN 482:2006-10
Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2006
- [9] Elzea, J.M., Odom, I.E., Miles, W.J.
Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffraction
Analytica Chimica Acta, 286, (1994), 107 – 116
- [10] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Hrsg.)
Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
Band 1: Luftanalysen, Methode Nr. 1: Quarz
Wiley-VCH, Weinheim, 8. Lieferung 1993
- [11] Heidermanns, G.
Die röntgenographische Quarzgehaltsbestimmung in dünnen Schichten auf Filtern abgeschiedener Feinstaubproben
Staub – Reinhaltung der Luft, 34 (7) (1974), 260 – 264
- [12] Mecchia, M., Pretorius, C., Stacey, P., Mattenklott, M., Incocciati, E.
X-Ray absorption effect in aerosol samples collected on filter media
in: Harper, M., Lee, T. (Eds.)
Silica and associated respirable mineral particles
ASTM Selected Technical Papers 1565 (2013), 139 – 168
online verfügbar unter www.astm.org

- [13] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Hrsg.)
Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
Band 1: Luftanalysen, Qualitätssicherung bei Arbeitsplatzmessungen
Wiley-VCH, Weinheim, 17. Lieferung 2013
- [14] DIN EN 13890:2010-01
Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftge-
tragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren
Beuth Verlag, Berlin 2010

Anhang

Einfluss der Absorption bei der röntgendiffraktometrischen Analyse von Stäuben

Bei der röntgendiffraktometrischen Analyse von Quarz in Stäuben wird die Intensität eines definierten Reflexes des zu bestimmenden Minerals unter anderem auch von der Absorption beeinflusst. Diese wird wesentlich von der Belegungsdichte des Staubes auf dem Analysenfilter und den Massenabsorptionskoeffizienten der begleitenden Staubkomponenten bestimmt [9, 10, 11].

Unter bestimmten Randbedingungen kann bei der Analyse von Quarz in dünnen Schichten auf eine Korrektur der Absorptionseffekte verzichtet und von einer näherungsweise linearen Korrelation von Quarzmasse und integraler Intensität ausgegangen werden. So sollte nach [9] zum einen die Belegungsdichte der Analysenfilter unter 1 mg/cm^2 liegen. Zum anderen ist anzustreben, dass die Massenschwächungskoeffizienten der Begleitminerale des Quarzes im zu untersuchenden Staub möglichst niedrig sind. Hieraus leitet sich auch die Vorgabe ab, die Analysen mit einer Cobalt-Röhre – statt der meist üblichen Kupfer-Röhre – durchzuführen. In Tabelle A1 sind die Massenschwächungskoeffizienten typischer Begleitphasen von Quarz in Stäuben für $\text{Cu}_{K\alpha}$ - als auch $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgeführt. Bei $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ist zu beachten, dass vor allem Eisen einen vergleichsweise großen Massenschwächungskoeffizienten aufweist. Da die Proben im Rahmen der Aufbereitung einer Säurebehandlung unterzogen werden, sind für eine Abschätzung des mittleren Einflusses der Massenschwächung der Begleitstäube lediglich die säurebeständigen Phasen von Interesse. Für die $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahlung zeigt sich für Calcium ein größerer Koeffizient. Für die typischen Ca-haltigen Silikat-Minerale ergibt sich jedoch insgesamt ein nicht wesentlich erhöhter Massenschwächungskoeffizient. Ein deutlich größerer Massenschwächungskoeffizient ist bei Einsatz von $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahlung nur für Stäube mit großen Ba-Anteilen (z. B. Schwerspat BaSO_4) zu erwarten. BaSO_4 -Anteile können durch die Säurebehandlung im Rahmen der Probenpräparation teilweise entfernt werden.

Tabelle A1 Massenschwächungskoeffizienten [cm²/g] verschiedener Minerale (aus [9])

Mineral	Zusammensetzung	Strahlung	
		Cu _{Kα}	Co _{Kα}
Korund	Al ₂ O ₃	31,8	48,4
Haematit	Fe ₂ O ₃	230,4	47,7
Quarz	SiO ₂	35,0	54,8
Kalkspat	CaCO ₃	75,6	113,7
Dolomit	MgCa[CO ₃]	75,4	50,1
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	31,8	48,7
Olivin	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	125,3	50,6
Sillimanit	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	32,9	50,7
Mullit	3 Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	32,8	50,2
Diopsid	CaMg[Si ₂ O ₆]	57,7	87,7
Talk	Mg ₃ [(OH) ₂ /Si ₄ O ₁₀]	32,1	49,6
Montmorillonit	Al ₂ [(OH) ₂ /Si ₄ O ₁₀]	32,9	51,1
Kaolinit	Al ₄ [(OH) ₈ /Si ₄ O ₁₀]	30,4	47,1
Orthoklas	K[AlSi ₃ O ₈]	48,9	75,5
Albit	Na[AlSi ₃ O ₈]	33,3	51,7
Anorthit	Ca[AlSi ₃ O ₈]	52,3	79,6
Schwerspat	BaSO ₄	319,7	209,9

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

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
Fax: 030 13001-9876
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de