

Die Bestimmung von Cristobalit in Stäuben aus Arbeitsbereichen

A.-K. Stoll, M. Mattenklott

ZUSAMMENFASSUNG Die Bestimmung von Cristobalit in Stäuben von Arbeitsplätzen wird mit den etablierten röntgendiffraktometrischen (XRD) und infrarotspektroskopischen (FTIR) Analysenverfahren, veröffentlicht als DGUV Information 213-582, durchgeführt. Im Unterschied zu Quarz zeigt die Beschaffenheit von Cristobalit in technischen Materialien und Stäuben erkennbare Variationen, die möglicherweise die analytische Bestimmung beeinflussen. Vor allem das häufig in Arbeitsplatzstäuben parallel vorhandene amorphe Siliziumdioxid (SiO_2) stellt die Analytik vor Herausforderungen. Deshalb wurde im Rahmen einer Masterarbeit geprüft, ob die Verfahren durch Änderung der Aufbereitung der Proben und der Vorgehensweise bei der Auswertung optimiert werden können. In Versuchsreihen wurde die Aufbereitung von Cristobalitestäuben durch verschiedene intensive Behandlung mit Natronlauge zur Entfernung störender amorpher Kieselsäure erkundet. Zudem wurden die Halbwertsbreite der XRD-Reflexe und eine Auswertung der Haupt- und Nebenreflexe beziehungsweise -banden beider Analysenverfahren vergleichend bewertet. Als Resultat zeigt sich, dass eine erweiterte Vorbehandlung nicht zielführend ist. Aus der vergleichenden Bewertung konnte das Ausmaß der Störung der verschiedenen Auswertereflexe erkannt und eine Empfehlung zur Vorgehensweise zur Quantifizierung von Cristobalit erarbeitet werden.

1 Einleitung

Die Bestimmung von Cristobalit in Stäuben aus Arbeitsbereichen erfolgt typischerweise parallel zur Bestimmung von Quarz mit den gleichen Analysemethoden. In Deutschland sind ein röntgendiffraktometrisches (X-Ray Diffraction, XRD) und ein infrarotspektrometrisches Verfahren (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, FTIR) etabliert [1]. Im Unterschied zu Quarz zeigt die Beschaffenheit von Cristobalit in technischen Materialien und Stäuben erkennbare Variationen, die möglicherweise die analytische Bestimmung beeinflussen. Als wesentlicher Grund dafür kann angenommen werden, dass Cristobalit als Hochtemperaturmodifikation von Siliziumdioxid (SiO_2) nur selten natürlich entstanden auftritt, sondern technisch hergestellt wird. Cristobalit entsteht dabei aus Quarzsand im Drehrohrofen bei ca. 1 500 °C. Abhängig vom Hersteller variieren die Prozessparameter. In dem Produkt sind typischerweise ca. 75 bis 90 % Cristobalit und bis zu ca. 25 % amorphe Kieselsäure enthalten. Es können auch vereinzelt geringe Anteile von Tridymit beobachtet werden. Zudem entsteht Cristobalit aber auch durch thermische Prozesse in Materialien mit sehr großem SiO_2 -Gehalt (siehe Abschnitt 2). Sowohl die technische Herstellung von Cristobalit als auch die (ungewollte) Entstehung von Cristobalit bei thermischen Prozessen aus verschiedenen Materialien stellen aus mineralogischer Sicht

The determination of cristobalite in dust from workplaces

ABSTRACT The determination of cristobalite in dust from workplaces is carried out using the established X-ray diffractometric (XRD) and infrared spectroscopic analysis methods, published as DGUV Information 213-582. In contrast to quartz, the composition of cristobalite in technical materials and dusts shows recognisable variations that may influence the analytical determination. In particular, the amorphous silicon dioxide (SiO_2) often present in workplace dusts poses challenges for analysis. For this reason, a master thesis examined whether the methods could be optimised by changing the preparation of the samples and the procedure for evaluation. In a series of tests, the preparation of cristobalite dusts with different intensities of treatment with caustic soda lye to remove interfering amorphous silica was investigated. In addition, the half-width of the XRD reflexes and an evaluation of the main and secondary reflexes or bands of both analysis methods were evaluated comparatively. The results show that an extended pretreatment is not expedient. The comparative evaluation made it possible to recognise the extent of the interference of the different evaluation reflexes and to develop a recommendation for the procedure for quantifying cristobalite.

nicht die idealen Bildungsbedingungen dar. Daher ist zu erwarten, dass die Cristobalite Variationen in Ihrer kristallinen Ausprägung und der chemischen Reinheit aufweisen und dass verschiedenartige Verwachsungen des Cristobalits mit amorphen SiO_2 -Phasen typisch sind.

Da die Validierung von Analyseverfahren üblicherweise mit idealen Reinstsubstanzen (z. B. internationalen Referenzmaterialien) durchgeführt wird [2], wurden im Rahmen einer Masterarbeit die bestehenden Analyseverfahren im Hinblick auf die Quantifizierung unterschiedlicher Cristobalite aus der industriellen Praxis überprüft [3]. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Anwendung der Analyseverfahren Modifizierungen vorgenommen werden sollten.

2 Cristobalit in Arbeitsbereichen

Nur in bestimmten industriellen Arbeitsbereichen tritt Cristobalit unabhängig von Quarz auf. Dies betrifft z. B. die Verwendung in speziellen Farben, Kunstharzlacken, Reinigungsmitteln oder Modellabdruckmassen. Da Cristobalit hier zumeist als Zusatz in Mischern verarbeitet wird, sind vor allem bei der Aufbereitung durch die manuelle Zugabe erhöhte Expositionen zu erwarten. In **Tabelle 1** sind hierzu Daten von der Herstellung von Anstrichmitteln im Bereich der chemischen und pharmazeuti-

Tabelle 1. Exposition gegenüber Quarz und Cristobalit (ausgewählte Bereiche aus [4], Daten aus der IFA Expositionsdatenbank MEGA, gerundete Werte, Probenahmedauer ≥ 2 Stunden, Messungen an der Person, Bereich Gießerei: stationäre Messungen, Datenzeitraum 2005 bis 2016).

Arbeitsbereich / Tätigkeit	Cristobalit (C), Quarz (Q)	Anzahl Messwerte	Anzahl Betriebe	50. Perzentil in mg/m ³	90. Perzentil in mg/m ³	95. Perzentil in mg/m ³
Herstellung feuerfester Waren						
Aufbereitung: Mischen, Sieben, Transportieren	C	33	11	NWG !	0,035 +	0,13
	Q	33	11	NWG !	0,11 +	0,18
	Q + C	109	38	0,027 +	0,28	0,41
Aufbereitung: Zerkleinern und Mahlen	Q	25	8	NWG !	0,23	0,28
	Q + C	25	8	NWG !	0,24	0,31
Nachbearbeitung	C	21	14	0,012	0,039	0,043
	Q	31	16	NWG !	0,038	0,055
	Q + C	31	16	NWG !	0,038	0,055
Herstellung von Baukeramik						
Aufbereitung: Mahlen, Mischen, Sieben, Transportieren und Zerkleinern	Q	22	9	0,064	0,30	0,40
	Q + C	22	9	0,064	0,37	0,41
Chemische und pharmazeutische Industrie, Herstellung von Anstrichmitteln						
Ansetzen trockener Mischungen	C	14	6	0,047	0,71	1,02
	Q	74	42	NWG !	0,073	0,13
Gießereien						
(keine Differenzierung nach Arbeitsbereichen)	C	27	15	0,014	0,10	0,19
	Q + C	27	15	0,044	0,22	0,38
Brauereien und Getränkehersteller						
Filtration	C	32	29	0,027	0,070	0,099
	Q	32	29	NWG !	0,015	0,029
	Q + C	32	29	0,033	0,099	0,10

NWG !: Die Anzahl der Messwerte unterhalb der NWG ist größer als die Zahl der Messwerte, die durch dieses Perzentil repräsentiert werden. Daher wird für dieses Perzentil keine Konzentration angegeben.

+: Der Verteilungswert liegt unterhalb der höchsten NWG im Datenkollektiv.

Q + C: Für jede Probe, in der neben Quarz auch Cristobalit bestimmt wurde, sind die Messwerte für Quarz und Cristobalit addiert worden.

schen Industrie aufgeführt. Eine besondere Anwendung stellen Einbettmassen im Dentalbereich dar, in denen eine definierte Mischung aus Quarz und Cristobalit zum Einsatz kommt.

In vielen Fällen tritt Cristobalit parallel zu Quarzexpositionen auf. In verschiedenen Bereichen der keramischen Industrie kommt Cristobalit als Bestandteil von Schamotte vor, die bestimmten Rohstoffmischungen zugegeben wird. In Tabelle 1 sind Expositionsdaten aus der Herstellung feuerfester Waren und von Baukeramik aufgeführt. Diese zeigen, dass dort, wo Cristobalit neben Quarz vorkommt, die Cristobalitetexposition einen relevanten Anteil an der Belastung durch silikogene Komponenten haben kann (differenzierte Diskussion in [4]).

Neben dieser beabsichtigten Verwendung von Cristobalit entsteht dieser auch durch thermische Prozesse in bestimmten industriellen Umgebungen. In Gießereien wird z. B. durch die wiederholte Verwendung von Quarzsand Cristobalit erzeugt. Die dokumentierten Expositionsdaten zeigen, dass der Cristoba-

lit dann etwa die Hälfte der Exposition gegenüber silikogenen Komponenten ausmacht (Tabelle 1). Auch in Glasuren kann Cristobalit auftreten. In Kieselguren, die z. B. zur Filtration von Getränken eingesetzt werden, kann Cristobalit infolge einer Kalzinierung entstanden sein. Diese sogenannten Grobguren können Cristobalitanteile von über 60 Masse-% aufweisen. In ursprünglich cristobalitifreien Silikasteinen und Schamotten entsteht Cristobalit durch die Nutzung der Materialien. Auch beim Einsatz von Hochtemperaturwollen (Aluminiumsilikat- und Hochtemperaturglaswollen/AES-Wollen) kann Cristobalit entstehen. Daher sind vor allem bei Rückbau- oder Revisionsarbeiten an solchen Materialien mögliche Cristobalitetexpositionen zu beachten. Ein unerwartetes Auftreten von Cristobalit ist auch beim Einsatz von Quarz als Brennhilfsmittel auf Ofenwagen (aufgestreuter Sand zum Verhindern des Anbackens von Formkörpern) bei der Herstellung von Schleifkörpern beobachtet worden.

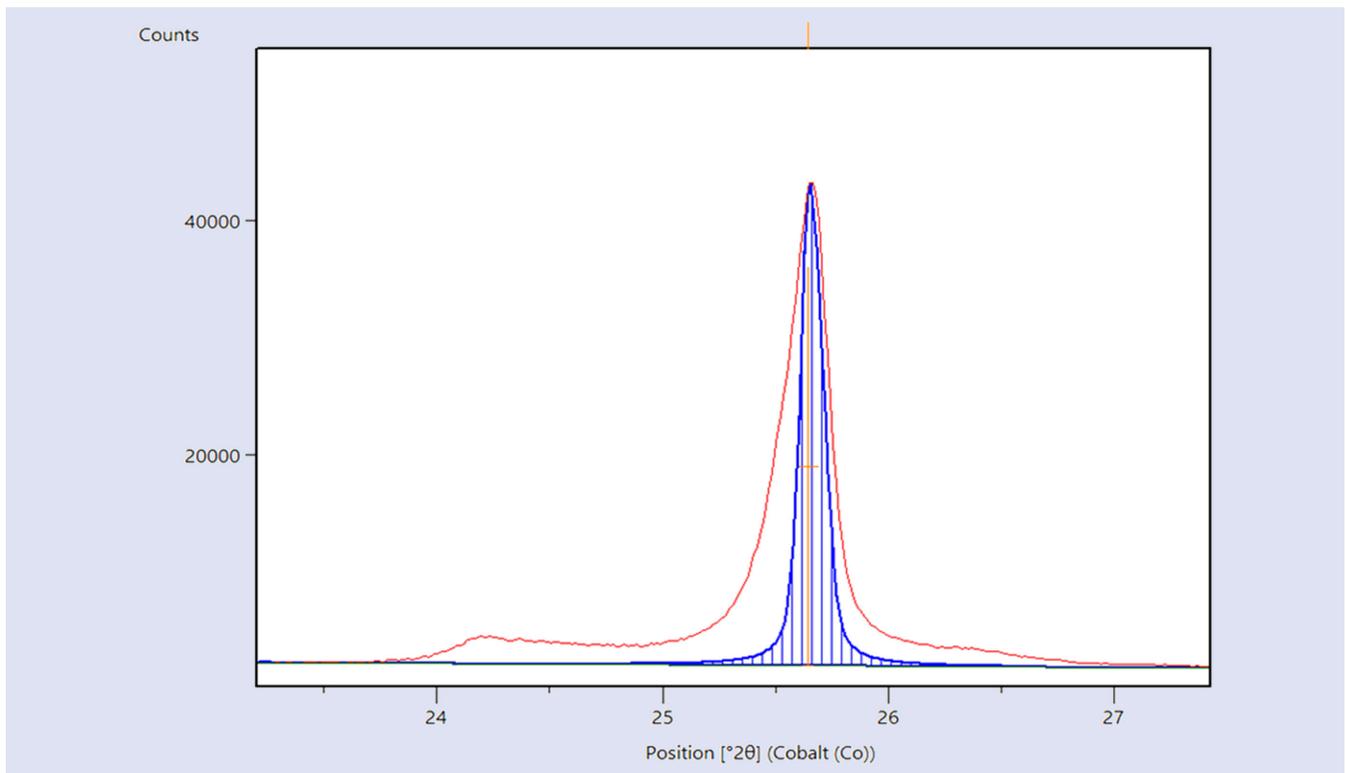


Bild 1. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des unbehandelten Cristobalits 1. Dargestellt ist der Reflex bei 25,58 °2θ (Hauptreflex) mit Überlagerung der Peakbasis (rot) im Vergleich zu einem idealen symmetrischen XRD-Peak (blau). Grafik: IFA

Grundsätzlich ist zur Beurteilung der Exposition gegenüber silikogenen Komponenten die Summe von Quarz und Cristobalit zu berechnen und mit dem Beurteilungsmaßstab für Quarz in Höhe von 0,05 mg/m³ [5] zu bewerten.

3 Analyse von Cristobalit in Stäuben

3.1 Standards für die Analyse

Wie in der Einleitung beschrieben, ist davon auszugehen, dass die industriell eingesetzten oder entstehenden Cristobalite eine variierende Realstruktur aufweisen, die bei Quantifizierungen zu unterschiedlichen Signalstärken führt. Ähnlich wie bei technischen Graphiten ist für die Bestimmung der Masse an Cristobalit in Stäuben die Frage zu klären, ob die Quantifizierung grundsätzlich bezogen auf einen idealen Standard erfolgen soll oder ob die im industriellen Bereich eingesetzten Cristobalite die Basis für die Bestimmung sind. Da reale Kristalle grundsätzlich weniger intensive Signale bei röntgendiffraktometrischen oder infrarotspektroskopischen Analysen liefern als reinst Referenzmaterialien, ergibt sich bei Verwendung von idealen Reinststandards eine systematisch niedrigere Konzentration des Stoffes in der Luft. Im Vergleich zu dem im Arbeitsbereich eingesetzten Cristobalit würde dies falsch-negative Befunde ergeben. Da die gesundheitliche Schädigung der Lunge durch industriell eingesetzten Cristobalit erfolgt und nicht durch speziell aufgereinigte ideale Cristobalite, ist es an sich naheliegend, für die Quantifizierung typisch auftretende Cristobalite zur Kalibrierung zu verwenden.

Problematisch ist allerdings, dass sich bei Anwendung der bisherigen Analysenverfahren mit Bezug auf einen industriellen

Cristobalit in Einzelfällen wiederum Anteile von bis zu 125 % Cristobalit in Stäuben ergeben. Es besteht demnach Anlass, eine Überprüfung der etablierten Analysenverfahren für Cristobalit vorzunehmen. Dieser offenkundig falsch-positive Befund zeigt die Probleme bei der Quantifizierung auf. Neben der Frage der geeigneten Standards für die Kalibrierung ist aber auch die Frage zu klären, welche bisher womöglich unbekannt Störungen die Quantifizierung des Cristobalitgehalts realer Staubproben an sich, also die Auswertung bestimmter Reflexe in den Spektren, stört bzw. systematisch beeinflusst.

3.2 Materialien und Methoden für die Methodenweiterentwicklung

Silikogene Komponenten in Arbeitsplatzstäuben und in Materialproben werden am Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) mittels XRD und FTIR-Spektroskopie gemäß den Analysenverfahren nach [1] bestimmt. Dafür kommen folgende Geräte mit den benannten Parametern zum Einsatz:

- THERMO Scientific, Nicolet iS10 Mittel-Infrarot FT-IR Spektrometer
 - Wellenzahlbereich: 400 bis 4 000 cm⁻¹
 - Auflösung: 0,4 cm⁻¹
 - Detektor: DLaTGS Detektor (12 500 bis 350 cm⁻¹)
 - Laser: HeNe
 - Infrarotquelle: EverGlo® THERMO Scientific
 - Strahlteiler: KBr/Ge für MIR optimiert
 - Analysendauer: ~ 1 min
 - Scanzahl: 32
 - Software: Omnic 8

Tabelle 2. Übersicht über die verschiedenen Stufen der Behandlung mit Natronlauge. Dargestellt sind die Dauer der Behandlung, die Konzentration der Natronlauge und die Temperatur der Behandlung (T_R : Raumtemperatur; Nummerierung wird in folgenden Grafiken auf der x-Achse verwendet).

Nummer	Umfang der Behandlung mit Natronlauge		
1	keine Behandlung		
2	0,5 h	0,1 M	T_R
3	1 h	0,1 M	T_R
4	2 h	0,1 M	T_R
5	4 h	0,1 M	T_R
6	2 h	1 M	T_R
7	2 h	9 M	T_R
8	2 h	10 M	50 °C
9	92 h	10 M	T_R
10	195 h	10 M	16 h / 50 °C + 179 h / T_R

- PANalytical Empyrean Röntgendiffraktometer in Bragg-Brentano-Anordnung
 - Winkelbereich: 4,0 bis 90,0 °2 θ
 - Analysendauer: 1 h (bei berechneter Schrittweite 0,0131303 °2 θ [13])
 - Scanzahl: 12
 - Generatoreinstellung: 40 kV, 40 mA
 - Probendrehung: 1/s
 - Röntgenröhre: Cobalt
 - Detektor: PIXcel-1D (linear ortsabhängig)
 - Monochromator: Bragg-Brentano-HD Kristallmonochromator
 - Software: High Score Plus

Die Materialien für die Versuchsreihen wurden anhand ihrer Röntgendiffraktogramme ausgewählt, da in der XRD-Analytik amorphe Kieselsäuren (amorphes SiO₂) besser zu erkennen sind als in der FTIR-Analytik. Dies deshalb, weil sich die Überlagerung der Peakbasis des Cristobalit-Peaks deutlich abzeichnet, während in der Infrarotspektroskopie die Störung der Absorptionsbanden durch amorphe Kieselsäuren teilweise nicht ersichtlich ist. In **Bild 1** ist beispielhaft ein Ausschnitt aus einem solchen Röntgendiffraktogramm dargestellt. Es handelt sich bei allen drei Materialien um Cristobalite, die im industriellen Bereich eingesetzt werden und die im Bild erkennbare, durch amorphe Kieselsäuren verursachte Überlagerung der Peakbasis aufweisen (Bezeichnung im Folgenden: Cristobalit 1 bis Cristobalit 3).

3.3 Natronlaugebehandlung von Materialproben zur Entfernung amorpher Kieselsäuren

Zur Überprüfung der These, dass die Quantifizierung von Cristobalit vor allem durch amorphe Kieselsäuren gestört wird, wurden die Proben chemisch vorbehandelt. Zwar ist SiO₂ stabil gegenüber den meisten Säuren und vielen Laugen, jedoch nicht gegenüber Flusssäure und Alkalihydroxiden. Die Behandlung von Quarz mit bestimmten Säuren und Laugen ist bereits in vielen Arbeiten erprobt [6, 7] und wurde beispielsweise auch im Rahmen einer Diplomarbeit [8] verwendet, um die durch mechanische Behandlung entstandenen amorphen Randbereiche von

Quarz abzulösen. Da nicht bekannt war, welche Temperatur, Konzentration und Behandlungsdauer notwendig sein werden, wurden für die Versuche zu Cristobalit zunächst die in [8] genannten Behandlungsparameter angewendet.

Es werden 100 mg der Probe in ein Kunststoffbecherglas (Polypropylen) eingewogen, bei Raumtemperatur mit 140 ml 0,1 M Natronlauge überschichtet und, um etwaige Agglomerate zu lösen, für 5 min im Ultraschallbad behandelt. Danach wird durch konstantes Rühren während der gesamten Behandlungsdauer eine homogene Suspension aufrechterhalten, damit keine Probenbestandteile durch Ablagerung und Abdeckung der Behandlung entzogen werden. Im Anschluss wird die Suspension in Kunststoffgefäßen zentrifugiert, der Überstand verworfen und das Sediment mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bis der Überstand neutral ist (zwei bis drei Zyklen). Es folgt ein weiterer Waschschrift mit Ethanol, dessen Überstand ebenfalls verworfen wird. Das sedimentierte Material wird in eine Abdampfschale überführt. Nach der Trocknung im Trockenschrank liegt die Probe dann wieder pulverförmig vor.

Da der Effekt dieser Behandlung jedoch für alle drei Materialien nur geringfügig war, wurden weitere Versuchsreihen mit längeren Behandlungsdauern, höheren Natronlaugekonzentrationen und höheren Temperaturen durchgeführt. Eine Übersicht ist in **Tabelle 2** aufgeführt.

Bei Behandlung mit 0,1 M Natronlauge zeigen sich bei der Auswertung mittels XRD lediglich geringe Veränderungen im Cristobalitgehalt. Cristobalit 1 und 3 zeigen sowohl beim Hauptreflex (25,58 °2 θ), als auch beim Nebenreflex (36,7 °2 θ) in der XRD-Analytik einen leichten Trend zu höheren Cristobalitgehalten, während Cristobalit 2 keine signifikante Veränderung zeigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass zumindest bei Cristobalit 1 und 3 Oberflächenverunreinigungen gelöst wurden, die eigenständige amorphe Phase jedoch im Material verbleibt. Aufgrund der Differenzen im Verhalten der drei Materialien scheint es ratsam, Cristobalite zukünftig nach Herstellung und Behandlung zu unterscheiden. Auch die zugehörigen Röntgendiffraktogramme zeigen lediglich minimale Abweichungen in der Peakhöhe und Peakhalbwertsbreite beider Reflexlagen, während die Überlagerung der Peakbasis des Hauptreflexes sich in Form und Ausprägung unverändert präsentiert.

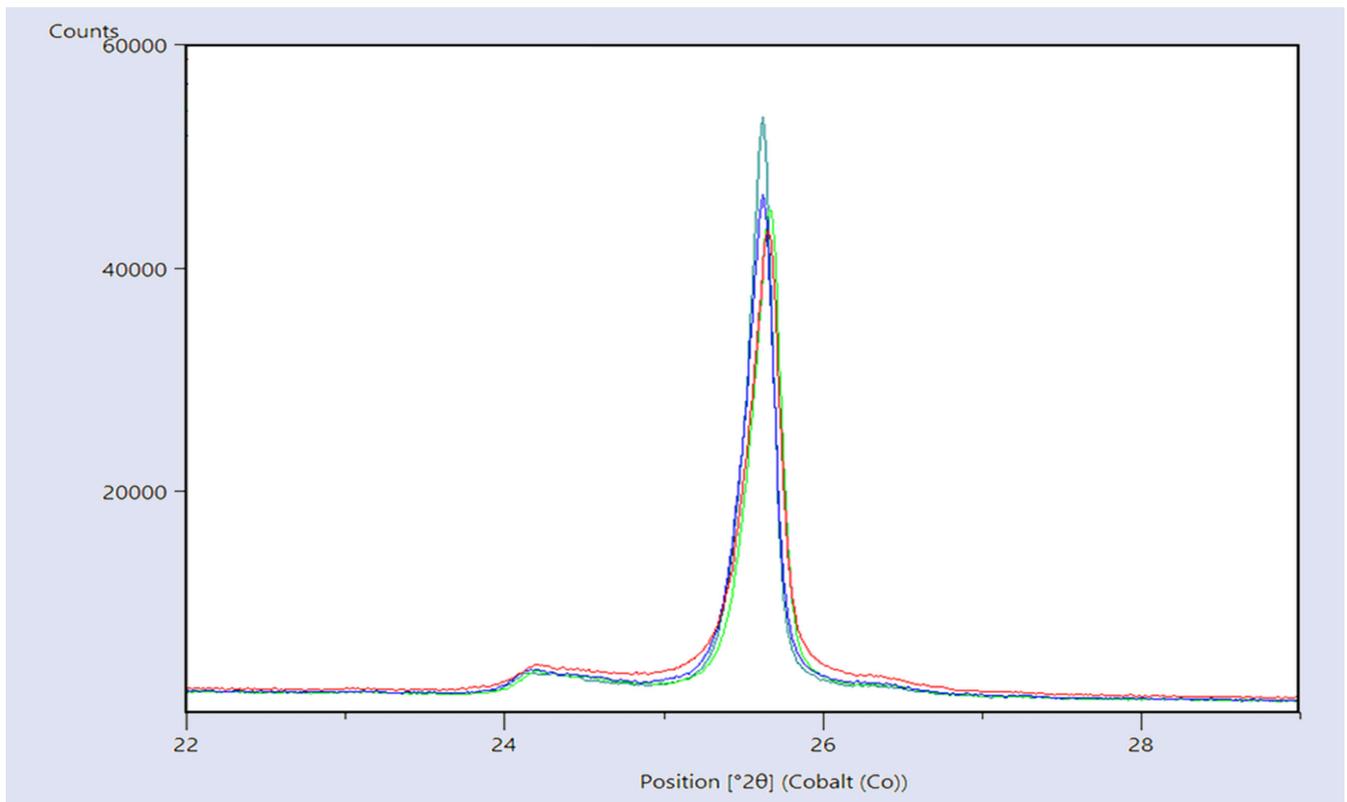


Bild 2. Hauptreflex von Cristobalite 1 im Röntgendiffraktogramm bei 25,58 °2θ. Dargestellt ist Cristobalite 1 unbehandelt (rot) und mit 10 M Natronlauge behandelt, nach 4 h bei 50 °C (blau), nach 92 h bei Raumtemperatur (grün) und nach einem 195 h Dauerversuch (davon 16 h bei 50 °C, Rest bei Raumtemperatur) (blaugrün). Grafik: IFA

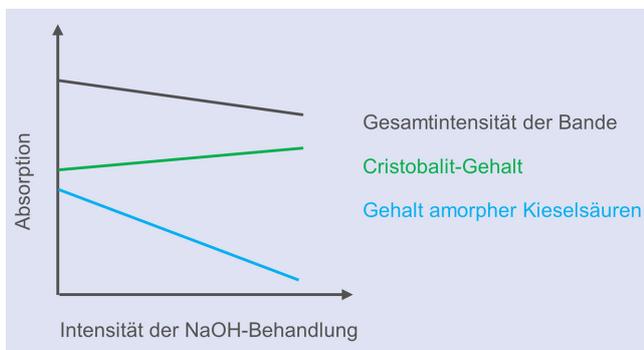


Bild 3. Schematische Darstellung der Überbewertung des Cristobalite-Gehaltes aufgrund der Querempfindlichkeit durch amorphe Kieselsäuren in der Bande bei 800 cm⁻¹ bei der FTIR-Analyse. Grafik: IFA

Bei intensiverer Natronlaugebehandlung (höhere Konzentration, längere Dauer) werden die Peaks für beide Reflexlagen weiterhin höher und schmaler, was aber für den Hauptreflex deutlich stärker ausgeprägt ist als für den Nebenreflex. Dies lässt erkennen, dass der Nebenreflex deutlich weniger durch amorphe Phasen gestört zu sein scheint. Für den Hauptreflex lässt sich beobachten, dass die Überlagerung der Peakbasis mit steigendem Behandlungsumfang zwar etwas schrumpft, sich aber in ihrer Gestalt nicht verändert und auch nie vollständig verschwindet (**Bild 2**). Auch bei Cristobalite 2 zeigt sich bei intensiverer Behandlung nun ein Trend zu höheren Gehalten, wenn auch weniger stark ausgeprägt ist als bei den Cristobaliten 1 und 3.

In der FTIR-Analytik zeigen sich deutliche Unterschiede zu den Ergebnissen der XRD-Analytik. Für die Nebenbande bei 620 cm⁻¹ ergibt sich ein Trend zu steigendem Cristobalitegehalt bei zunehmender Natronlaugebehandlung. Die Hauptbande bei 800 cm⁻¹ weist jedoch das gegenteilige Verhalten auf und zeigt insbesondere bei Behandlung mit 10 M Natronlauge einen Trend zu sinkendem Cristobalitegehalt für alle drei Materialien. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass amorphe Kieselsäuren, die im Wellenzahlbereich 800 cm⁻¹ ebenfalls ein vergleichsweise breites Absorptionsmaximum aufweisen, die Quantifizierung stören. Die Zunahme des Cristobalitegehalts, belegt durch die Ergebnisse der Auswertung der Nebenbande, wird durch die Verringerung des Gehalts an amorpher Kieselsäure überlagert. Da die Störung der Hauptbande des Cristobalits nicht sicher und reproduzierbar isoliert bzw. entfernt werden kann, wird die Quantifizierung von Cristobalite durch die gegenläufigen Trends bestimmt und führt hier zu einer scheinbaren Abnahme, trotz intensiverer Behandlung der Proben. Dieser Effekt ist in **Bild 3** schematisch dargestellt.

Diese These wird dadurch gestützt, dass die Ergebnisse der Auswertung der scheinbar ungestörten Nebenbande grundsätzlich im Schnitt 40 % niedriger liegen als die der Hauptbande.

Die FTIR-Spektren der behandelten Cristobalite zeigen kaum Unterschiede zu denen des unbehandelten Originals, lediglich eine leichte Veränderung der Form der Peakflanke der Hauptbande. Die Nebenbande bleibt morphologisch unverändert und zeigt die Zunahme des Cristobaliteanteils infolge zunehmender Behandlung der Probe (**Bild 4**).

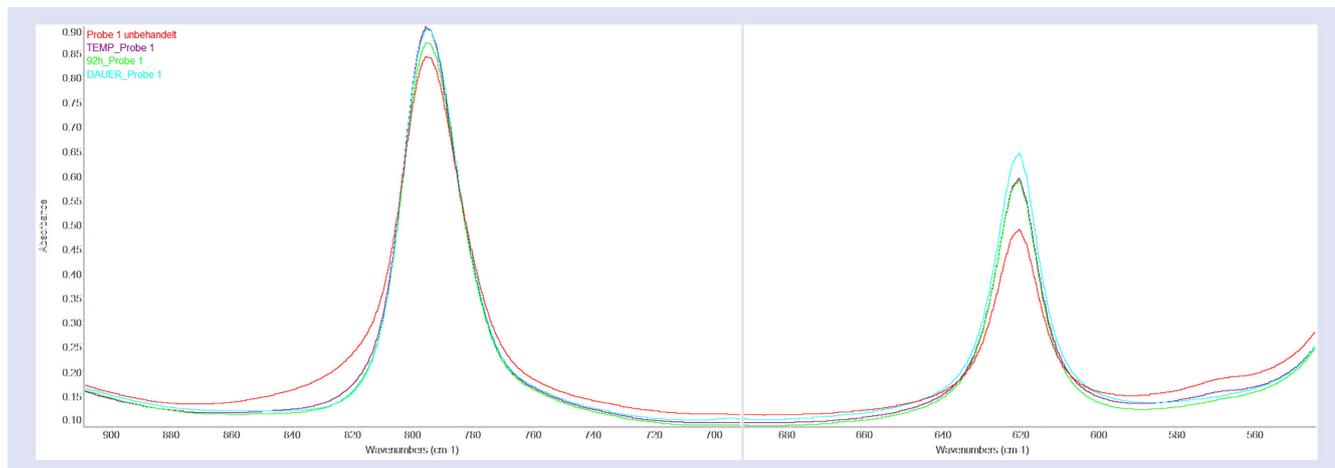


Bild 4. FTIR-Spektrum von Cristobaliten 1 im unbehandelten Zustand (rot) und nach Behandlungsumfang 8 (violett), 9 (grün) und 10 (cyan). Dabei links im Bild die Hauptbande bei 800 cm^{-1} mit leicht schmaler werdender Peakflanke und rechts die Nebenbande bei 620 cm^{-1} , die eine steigende Intensität bei zunehmender Natronlauge-Behandlung zeigt (vgl. Tabelle 2). Grafik: IFA

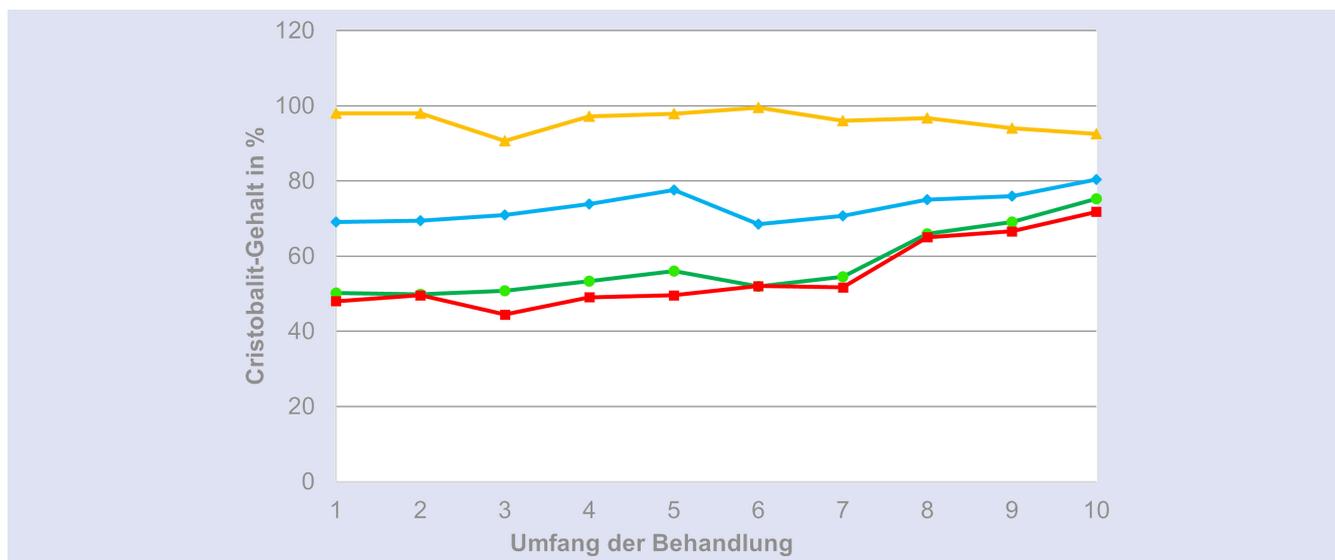


Bild 5. Cristobalidgehalt bei steigendem Umfang der Natronlauge-Behandlung (vgl. Tabelle 2), bestimmt anhand des XRD-Hauptreflexes (blau) und -Nebenreflexes (rot), sowie der FTIR-Hauptbande (gelb) und -Nebenbande (grün). Grafik: IFA

So wie auch bei der Röntgendiffraktion ist die Hauptbande, an der im etablierten Analysenverfahren die Quantifizierung empfohlen wird, signifikant durch vorhandene amorphe Kieselsäuren gestört.

Die erläuterten Ergebnisse spiegeln sich auch in **Bild 5** wider, das die Quantifizierung von Cristobaliten anhand der Haupt- und Nebenbande der XRD- und FTIR-Auswertung (bezogen auf die Peakfläche) zeigt. Zusätzlich fällt in dieser Darstellung auf, dass bei Auswertung über die Peakfläche der Cristobalidgehalt, der durch die FTIR-Nebenbande ermittelt wurde, mit dem anhand des XRD-Nebenreflexes ermittelten Cristobalidgehalt sehr gut korreliert (**Bild 6**, links). Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung der Peakhöhe sehr kleiner Reflexe nicht so präzise erfolgt, wie die der Peakfläche. Bild 6, rechts zeigt, ebenfalls mit Bezug auf die Auswertung der IR-Nebenbande, wie stark die Cristobaliten-Bestimmung bei Auswertung mittels der Hauptbande der XRD-Analyse gestört ist.

4 Vergleichende Versuche mit Kieselguren

Eine besondere Form des Auftretens von Cristobaliten stellen Kieselguren dar. Neben den nur geringfügig thermisch behandelten sogenannten Feinguren werden zur Erzeugung von Grobguren die Kieselguren bei hohen Temperaturen kalziniert. Dabei entstehen zum Teil hohe Cristobalidgehalte. Die an den technischen Cristobaliten festgestellten analytischen Besonderheiten (siehe Abschnitt 3) sollten mit der Analyse von Cristobaliten in Kieselguren verifiziert werden. Die Cristobalidgehalte der drei betrachteten Kieselguren liegen zwischen 1 und 25 Masse-% (**Tabelle 3**, rechte Spalte). Ein Vergleich der Auswertung von Haupt- und Nebenbanden mit beiden Analysenverfahren zeigt für unbehandelte Kieselguren bereits die Überbewertung des Cristobalidgehalts aufgrund der Störung durch amorphe Kieselsäure (vergleiche Spalte 3 mit 4 sowie 5 mit 6 in Tabelle 3). Bei angemessener Auflösung der amorphen Bereiche während der Natronlaugebehandlung sollte der Cristobalidgehalt der Materialien

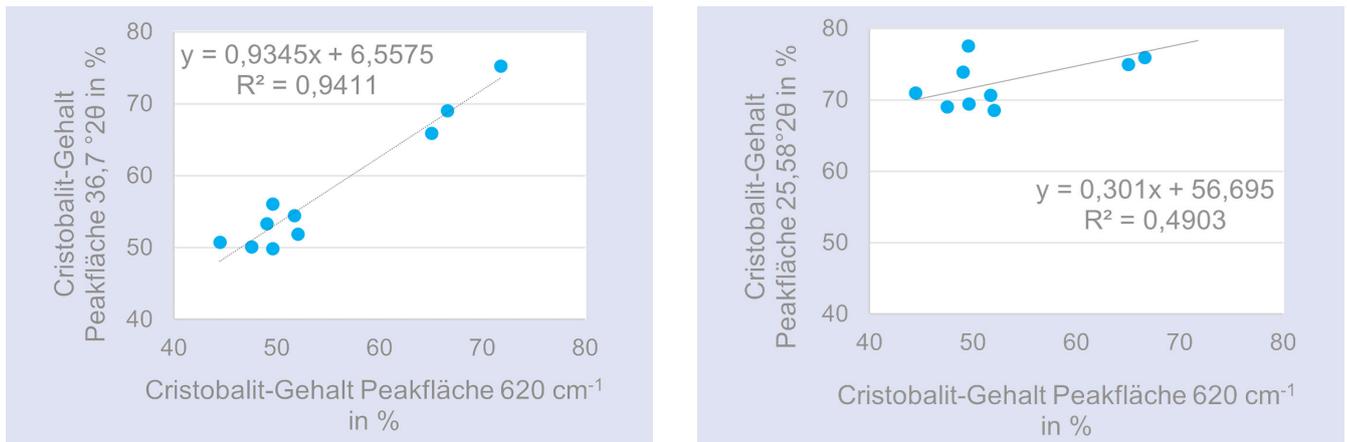


Bild 6. Korrelation der ermittelten Cristobalitgehalte anhand der Auswertungen über die Peakfläche des XRD-Nebenreflexes und der Peakfläche der FTIR-Nebenbande mit linearer Regression von 0,9411 (links). Im Vergleich dazu die deutlich schlechtere Korrelation der Auswertungen über die Peakfläche des XRD-Hauptreflexes mit der Peakfläche der FTIR-Nebenbande mit linearer Regression von 0,4903 (rechts). Grafiken: IFA

Tabelle 3. Cristobalit-Massegehalte von drei Kieselguren (KG 1 bis KG 3) vor und nach Behandlung bei 50 °C mit 10 M Natronlauge für 4 h, ermittelt jeweils anhand der Haupt- und Nebenbande beider Analysenmethoden (Quantifizierung anhand der Peakfläche).

Behandlung	Probenbezeichnung	Cristobalit XRD in %		Cristobalit FTIR in %	
		25,58 °2θ	36,7 °2θ	800 cm ⁻¹	620 cm ⁻¹
–	KG 1	48	26	64	14
–	KG 2	54	41	62	25
–	KG 3	9	5	74	1
4 h 50 °C 10 M	KG 1	40	26	55	12
4 h 50 °C 10 M	KG 2	44	30	52	20
4 h 50 °C 10 M	KG 3	10	16	53	5

zunehmen. Stattdessen zeigen Kieselgur 1 und 2 einen gegenteiligen Trend zu abnehmenden Cristobalitgehalten, einzig Kieselgur 3, die den niedrigsten Cristobalitgehalt hat, zeigt das erwartete Verhalten. Dies stützt die in Bild 3 schematisch dargestellte These, dass durch die überwiegende Abnahme amorpher Kieselsäuren die ebenfalls stattfindende Zunahme des Cristobalitgehalts überlagert wird und insgesamt durch die Interferenz der Eindruck einer Abnahme des Cristobalitgehalts entsteht. Da bei den Kieselguren 1 und 2 aber auch bei der ungestörten Nebenbande der IR-spektroskopischen Auswertung eine Abnahme des Cristobalitgehalts nach der Natronlauge-Behandlung festzustellen ist, muss außerdem davon ausgegangen werden, dass die Auflösung nicht nur die amorphen Anteile betrifft, sondern zunehmend auch den Cristobalit selbst. Dabei scheinen vom Cristobalit eingeschlossene amorphe Bestandteile vor der Auflösung geschützt zu sein. Dies zeigt klar, dass eine chemische Behandlung von Proben zur Beseitigung störender Substanzen uneindeutige Ergebnisse für die Bestimmung von Cristobalit liefern kann und nicht prinzipiell geeignet ist.

5 Feststellungen durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Das aus den Analysenergebnissen abgeleitete angenommene Verhalten von Cristobalit und amorpher Kieselsäure infolge der NaOH-Behandlung sollte auch mittels rasterelektronenmikroskopischer Auswertungen verifiziert werden. Diese zeigen sehr deutlich, dass nicht nur feinste, durch mechanische Aufbereitung

amorphisierte Partikel aufgelöst werden, sondern bei fortschreitendem Behandlungsumfang nach und nach auch die kristallinen Partikel des Materials zunehmend korrodieren. Die im Original vergleichsweise glatten Bruchflächen der Partikel weisen Riefen und Mulden auf; bei weitergehender Behandlung skelettieren sie sogar. Ein Beispiel dazu findet sich in Bild 7.

An den ergänzend analysierten Kieselguren kann der Effekt der Natronlauge-Behandlung beispielhaft dargestellt werden. An der unbehandelten Probe ist die durch die Kalzinierung beginnende pseudomorphe Umwandlung zu Cristobalit in einer Feldebildung auf den Skelettstrukturen der Kieselalgen zu erkennen (Bild 8, links). Infolge der Natronlauge-Behandlung wird nicht nur die Oberfläche der Partikel erodiert. Es ist erkennbar, dass die Materie recht gleichmäßig, scheinbar unabhängig davon, ob es sich um Cristobalit oder amorphe Bestandteile handelt, abgetragen wird. Die ursprüngliche Gestalt der Skelette bleibt erhalten, zeigt aber die darunterliegende Struktur der Kristallite des Cristobalits mit tiefen Erosionsfurchen (Bild 8, rechts). Darin eingeschlossen und offensichtlich vor der Auflösung geschützt befinden sich amorphe Bestandteile (siehe Diskussion in Abschnitt 4).

6 Die Peakhalbwertsbreite von Cristobalit in der Röntgendiffraktion

In vielen Studien wird die Peakhalbwertsbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) der XRD-Reflexe einer Phase als Maß für die Reinheit bzw. Kristallinität einer Substanz herangezogen. Inwieweit diese Größe auch bei der Bestimmung von Cristobalit

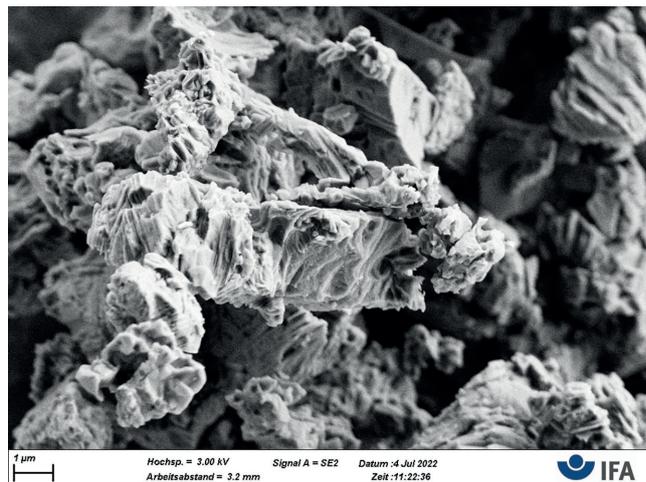
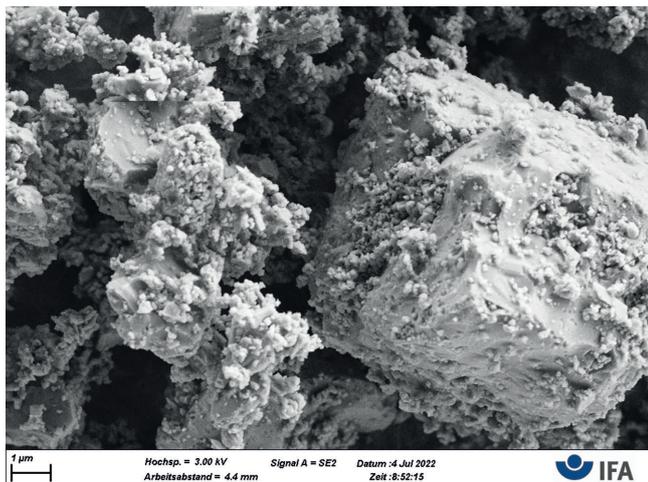


Bild 7. REM-Bilder von Cristobalite 1 unbehandelt (links) und rechts nach Behandlungsumfang 10 (siehe Tabelle 2). Fotos: IFA

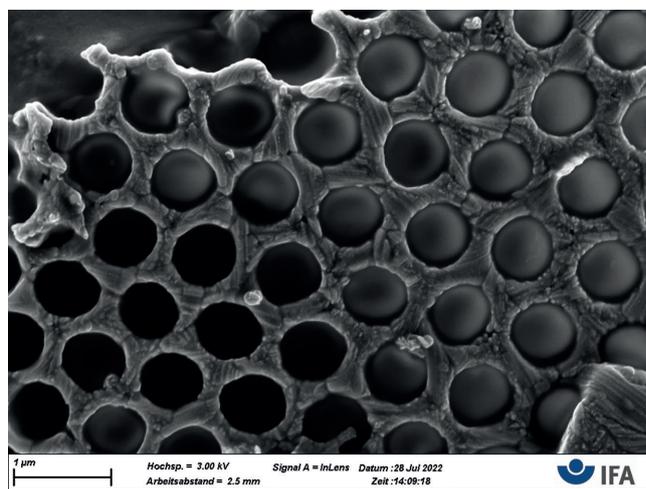
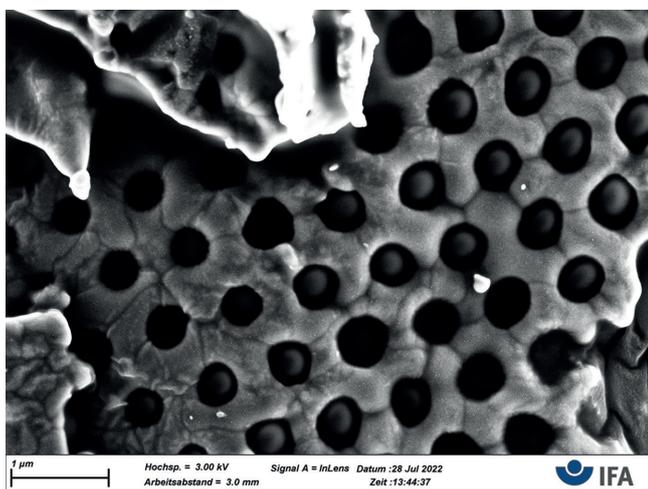


Bild 8. REM-Bild eines Skeletts einer diskusförmigen Kieselalge vor (links) und nach (rechts) Behandlung mit Natronlauge (4 h, 10 M, 50 °C). Links Felderbildung durch Cristobalitekristallisation, erkennbar an den dunklen Lineationen auf den Stegen zwischen den Poren, rechts die sternförmig um die erweiterten Poren ausgebreiteten freigelegten Kristallite. Fotos: IFA

in Stäuben hilfreich ist, wurde an den untersuchten Cristobaliteproben eruiert. Als ideale Cristobalitephase wurde der Standard des National Institute of Standards and Technology (NIST) [9] zum Vergleich gewählt. Dieser ist mit einer Kristallinität von 93,98 % ausgewiesen. In **Bild 9** ist beispielhaft die Halbwertsbreite des Haupt- und Nebenreflexes eines der Cristobalite in Abhängigkeit vom Umfang der NaOH-Behandlung aufgeführt. Da der Nebenreflex eine nur geringe Intensität hat, zeigen die Werte der Doppelbestimmung teilweise eine größere Abweichung. Hier darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass das Peakfitting der Software einen Einfluss auf die Bestimmung der Halbwertsbreite hat. Daher muss bei Betrachtung der Peakhalbwertsbreite grundsätzlich von einem nicht unerheblichen Fehler ausgegangen werden. Generell ist bei intensiver Behandlung der Proben eine Abnahme der Halbwertsbreite festzustellen (**Bild 10**). Für das gleiche Material hat der Nebenreflex stets die größere Halbwertsbreite als der Hauptreflex, was darauf zurückzuführen ist, dass er aufgrund der nur geringen Intensität eine veränderte Morphologie ausbildet. Die ermittelten Halbwertsbreiten nähern

sich jedoch nicht einem bestimmten Wert, sondern zeigen im Trend eine parallel verlaufende Abnahme. Nach intensivster NaOH-Behandlung liegen die Halbwertsbreiten für den Hauptreflex zwischen etwa 0,15 und 0,20. Im Vergleich dazu wird für den Hauptreflex des NIST-Cristobalits eine Halbwertsbreite von rund 0,14 ermittelt. Somit zeigt sich auch anhand dieses Parameters, dass reale industriell eingesetzte Cristobalite eine von idealen Standards abweichende Beschaffenheit aufweisen.

Die Peakhalbwertsbreite eignet sich zudem nicht als Parameter im Rahmen der Quantifizierung von Cristobalite in Stäuben. Die Peakhalbwertsbreite allein kann demnach keine Auskunft über die Reinheit des vorliegenden Materials geben, da es keinen Idealwert als Bezugspunkt für technische Cristobalite gibt.

7 Schlussfolgerungen

Die dargestellten Versuche zeigen, dass der Ansatz, anhand einer Natronlauge-Behandlung die störenden amorphen SiO₂-Phasen zu entfernen, nicht zielführend war. Offenkundig liegt keine

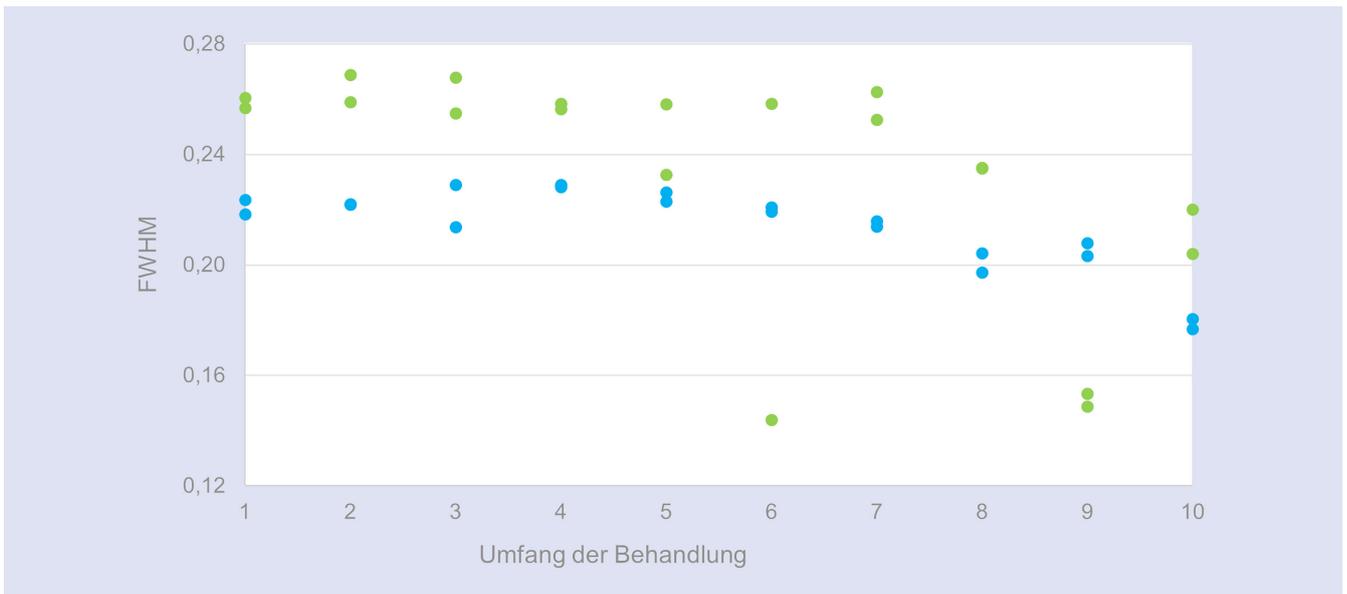


Bild 9. Peakhalbwertsbreite von Cristobalite 1 der XRD-Analyse. Dargestellt sind die Peakhalbwertsbreiten des Peaks bei 25,58 °2θ (blau) und des Peaks bei 36,7 °2θ (grün) nach unterschiedlich umfangreicher Behandlung mit Natronlauge (jeweils Doppelbestimmung). Grafik: IFA

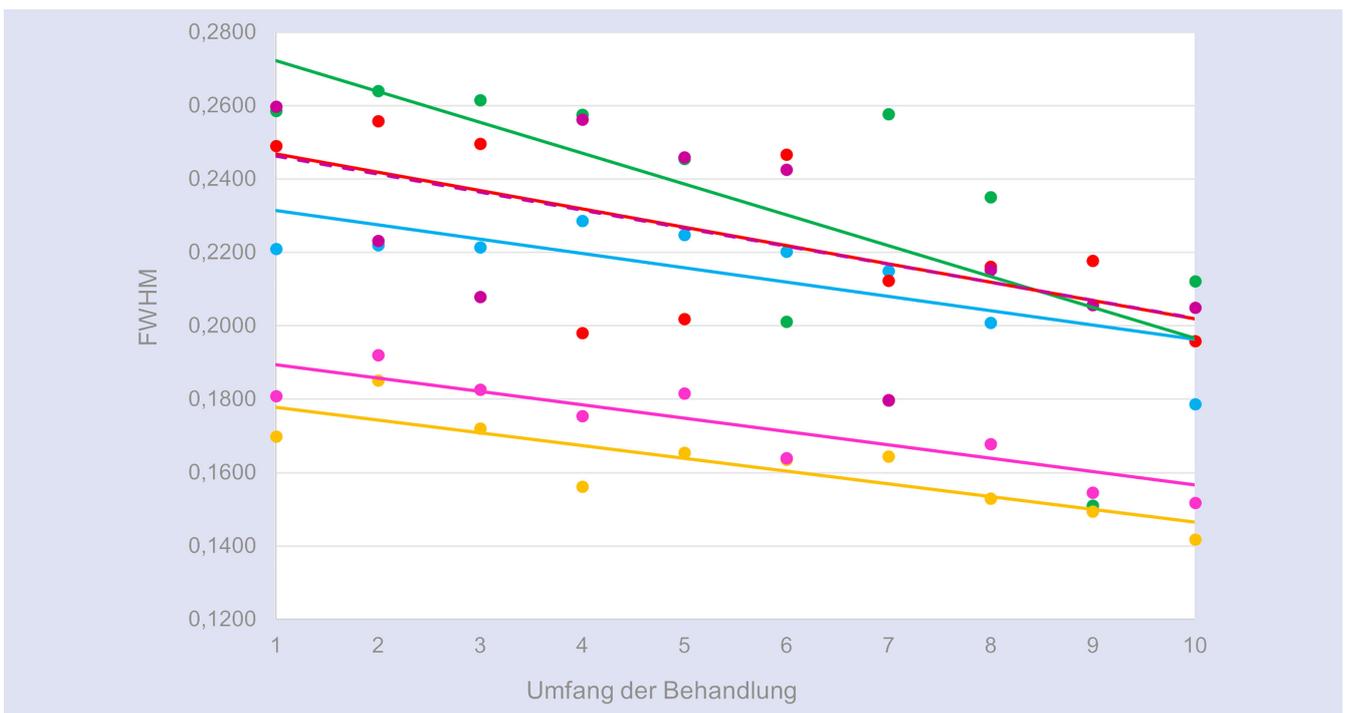


Bild 10. Trend zu abnehmenden Halbwertsbreiten der beiden relevanten Reflexe des Cristobalits bei der XRD-Analyse bei zunehmendem Umfang der NaOH-Behandlung der Cristobalite 1 bis 3. Die linearen Regressionsgeraden wurden anhand der Mittelwerte der Doppelbestimmung erstellt, für Cristobalite 1 in blau (25,58 °2θ) und grün (36,7 °2θ), für Cristobalite 2 in gelb (25,58 °2θ) und rot (36,7 °2θ) und für Cristobalite 3 in pink (25,58 °2θ) und violett (36,7 °2θ). Achtung: Rot und violett sind aufgrund ihrer nahezu identischen Lage kaum zu unterscheiden. Grafik: IFA

getrennte amorphe Phase vor, sondern amorphe Bereiche treten auf, die in der kristallinen Phase eingeschlossen und mit ihr verwachsen sind. Außerdem wird bei großen Laugenstärken, insbesondere bei langwieriger Behandlung, auch der Cristobalite zunehmend mit aufgelöst, wie sich in den REM-Aufnahmen zeigt und durch die FTIR-Analysen bestätigt wird. Umfangreiche langwierige

Vorbehandlungen von Proben wären auch weder praktisch umsetzbar noch ist Arbeit mit 10 M Natronlauge aus Arbeitsschutzsicht unbedenklich.

Die Peakhalbwertsbreite kann entgegen den Erwartungen im Rahmen der Quantifizierung von Cristobalite nicht als Maß für die Reinheit herangezogen werden. Die Unterschiede im Verhal-

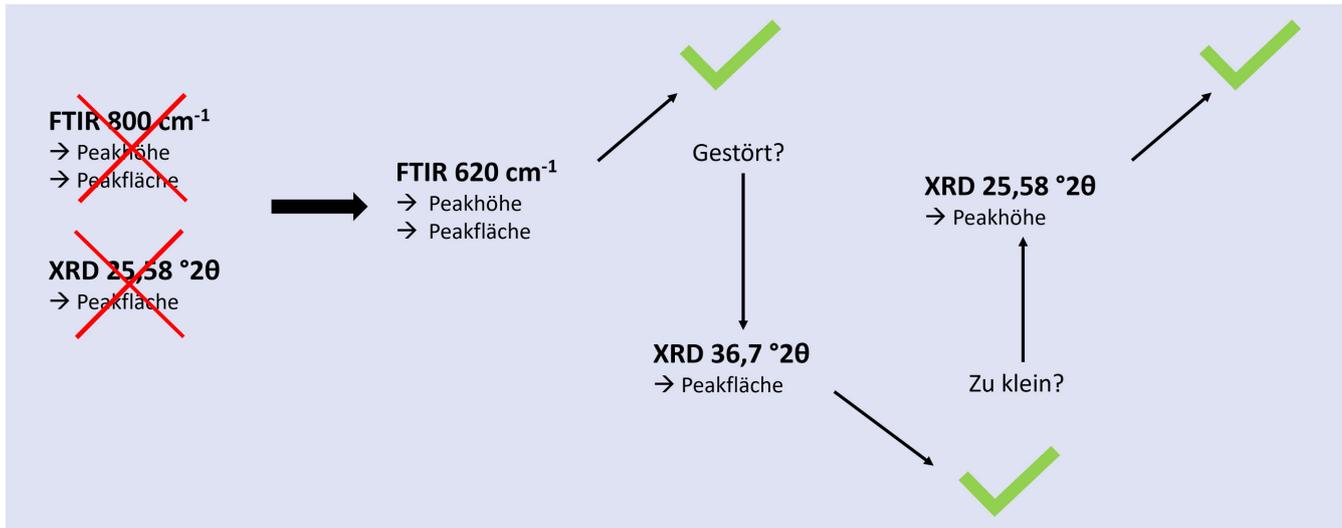


Bild 11. Empfohlener Entscheidungsweg für die quantitative Bestimmung von Cristobalalit mittels FTIR und/oder XRD. Empfohlen wird vorrangig die Auswertung der Bande bei 620 cm^{-1} der FTIR-Spektroskopie. Grafik: IFA

ten der Materialien bei der Behandlung mit Natronlauge legen dagegen nahe, dass hier zukünftig eine Charakterisierung unterschiedlicher Cristobalalitvarianten anhand der unterschiedlichen Entstehung bzw. Herstellung sinnvoll sein könnte.

Dennoch lässt sich aus den Ergebnissen eine Modifikation des Standardverfahrens zur Reduzierung der Störeinflüsse ableiten. Die Nebenpeaks beider Methoden sind, im Gegensatz zu den bisher zur Auswertung herangezogenen Hauptpeaks der jeweiligen Methode, nicht von der Störung durch diffuse Intensitäten amorpher Kieselsäuren betroffen. Da der XRD-Reflex bei $36,7\text{ }^{\circ}2\theta$ im Vergleich zum Hauptreflex bei $25,58\text{ }^{\circ}2\theta$ aber sehr klein ist und daher bei niedrigen Cristobalitgehalten nicht immer sichtbar wird, empfiehlt sich für zukünftige Auswertungen die FTIR-Bande bei 620 cm^{-1} . Sollte diese beispielsweise durch andere Interferenzen nicht zur Verfügung stehen, kann der Reflex $36,7\text{ }^{\circ}2\theta$ zu Rate gezogen werden. Aufgrund des nicht-linearen Zusammenhangs bei Auswertung über die Peakhöhe sollte die Auswertung hier aber über die Peakfläche stattfinden. Ist dieser Reflex wegen seiner geringen Intensität nicht sichtbar, legen weitere Ergebnisse aus Korrelationsdiagrammen [3] nahe, dass eine Auswertung des Hauptreflexes in der Röntgendiffraktion möglich ist. In diesem Fall ist die Peakfläche der Peakhöhe vorzuziehen, da sie weniger von der Störung der Peakbasis und damit auch dem Einfluss des Peakfittings betroffen ist. Von der Auswertung über die Hauptbande der FTIR-Spektroskopie bei 800 cm^{-1} wird dagegen grundsätzlich abgeraten, da die Interferenzen nicht von der Cristobalitbande getrennt werden können. Auch die Anwendung des Subtraktionsverfahrens [1] führte nicht zu verlässlichen Ergebnissen. Der beschriebene empfohlene Entscheidungsweg zur Quantifizierung von Cristobalalit ist in **Bild 11** zusammengefasst.

Literatur

- [1] DGUV Information 213-582: Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalalit. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2020.
- [2] Reinhold, O.: Anwendung der FTIR-Spektroskopie für die quantitative Cristobalitalyse im Arbeitsschutzbereich. Dissertation an der Fakultät für Chemie und Biochemie an der Ruhr-Universität Bochum, 2009. <https://hss-opus.ub.ruhr-uni-bochum.de/opus4/files/2145/diss.pdf>
- [3] Stoll, A.-K.: Weiterentwicklung der Analysenverfahren für Cristobalalit mittels Infrarot-Spektroskopie und Röntgendiffraktion. Masterthesis. Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, 2022. https://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/artikel/masterthesis_stoll.pdf
- [4] Quarzexpositionen am Arbeitsplatz. IFA-Report 3/2022. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung DGUV, Berlin 2022. <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/4601>
- [5] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Quarzhaltiger Staub (TRGS 559). GMBI. (2020) Nr. 16, S. 306-319; berichtigt GMBI. (2020) Nr. 19, S. 371.
- [6] Baumann, H.: Oberflächeneigenschaften und Auflösungsverhalten von Siliziumdioxid, Beitr. Silikose-Forschung H 85, 1965, S. 1-49.
- [7] Bergman, I.: Silica Powders of Respirable Size. III. Dialysis of quartz powders against dilute sodium hydroxide. Journal of applied Chemistry (1963), S. 319-323.
- [8] Schmidt, K.: Weiterentwicklung eines IR-spektroskopischen Analysenverfahrens zur Bestimmung silikogener Komponenten. Diplomarbeit an der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, 2005.
- [9] Black D. R.; Mendenhall, M. H.; Whitfield, P. S. et al.: Certification of Standard Reference Material 1879b respirable cristobalite. Powder Diffraction 33 (2018) no. 3, p. 202-208.

Anna-Katharina Stoll, M. Sc.,

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.