

Querempfindlichkeiten bei der Quarzanalytik mittels FTIR

J. Heck, M. Mattenklott

1 Einleitung

Für die Bestimmung von Quarz in Luftproben von Arbeitsplätzen oder auch Materialproben wird neben der Röntgendiffraktometrie auch die Infrarotspektroskopie (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, FTIR) eingesetzt. Seit 2014 liegt das Verfahren in der Reihe der DGUV Informationen publiziert frei verfügbar vor [1]. Im Unterschied zu anderen international veröffentlichten Verfahrensbeschreibungen wird die Spektrinterpretation bei der Quantifizierung der Quarzgehalte ausführlich im Detail erläutert. Ein Grund hierfür ist, dass die möglichen Fehler durch Querempfindlichkeiten unterschätzt oder nicht ausreichend beachtet werden, da im Rahmen der Validierung des Verfahrens typischerweise nur Quarz als Reinstanz eingesetzt wird. Prinzipiell wird zwar auf die Lage von Absorptionsbanden möglicherweise störender Begleitsubstanzen in den Stäuben hingewiesen. Eine Abschätzung der Fehlergröße bei der Auswertung einer gestörten Quarz-Absorptionsbande geschieht jedoch in der Regel nicht. Dabei ist auch zu beachten, dass die erreichbaren Nachweisgrenzen für Quarz in realen Stäuben, die neben Quarz ein Gemisch unbekannter anderer Phasen enthalten können, bis zum Faktor 3 über denen liegen können, die bei einer Verfahrensvalidierung mit reinem Quarz erreichbar sind. Die Erläuterungen der genannten nationalen Verfahrensbeschreibung sind nun auch in die 2018 veröffentlichte international erarbeitete Norm ISO 19087 eingegangen [2].

2 Quantifizierung von Quarz durch Bestimmung der integralen Absorption

Üblicherweise wird zur Quantifizierung des Quarzgehalts die integrale Absorption (Integrationsmethode) oder die Höhe der Absorption über der Basislinie im Bereich der Doppelbande $800/780\text{ cm}^{-1}$ (Bild 1) in Bezug auf hinterlegte Daten von reinen Quarz-Referenzmaterialien ausgewertet. Das dabei grundlegende Problem bei der Anwesenheit von Störkomponenten zeigt Bild 1. In diesem Fall ist durch Anhebung der rechten Flanke die Konstruktion der Basislinie unter der Doppelbande problematisch und, je nach der verwendeten Auswertesoftware, mit unterschiedlich gro-

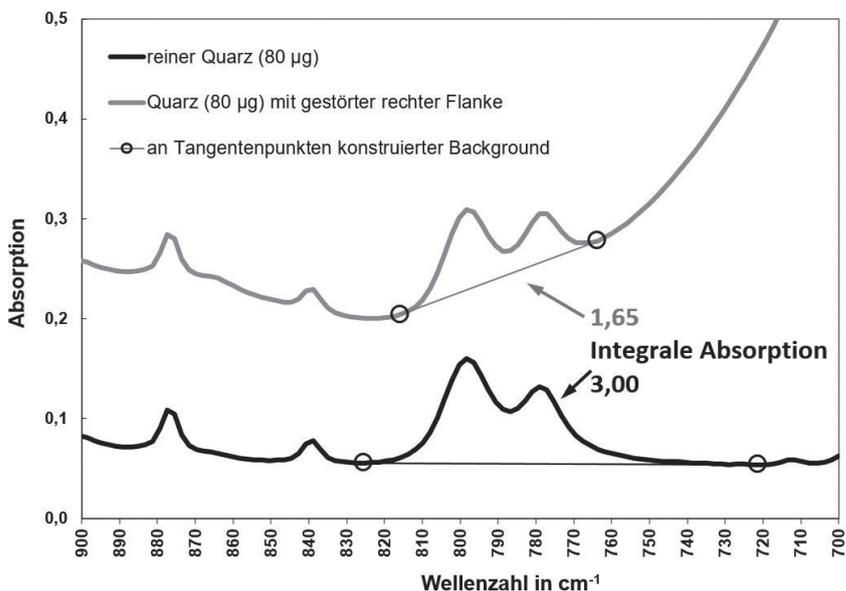


Bild 1. FTIR-Spektrum von reinem Quarz und Quarz, der in einer Mischung einer anderen Phase vorliegt, durch die die rechte Flanke der Doppelbande angeschleppt wird (Muldenposition). Die Auswertung mittels Integrationsmethode anhand einfacher Basislinie führt zu signifikantem Minderbefund.

ßen Fehlern behaftet. Werden feste Wellenzahlen zur Begrenzung der Doppelbande verwendet oder wird die Basislinie einfach an den Tangentialpunkten konstruiert, ergeben sich hier deutliche Minderbefunde. Diese Störung (Peak in Muldenposition) kann man generell von Peak-Positionen in Buckellage unterscheiden, bei denen in der Regel deutliche Überbefunde ermittelt werden. Daneben treten aber auch Querempfindlichkeiten auf, die nicht auf einer isolierten Bande, sondern einer Schar von Banden beruhen, z. B. bei Feldspäten oder Kaolin als Begleitstaub. Die Auswirkungen auf die Quantifizierung sind dabei sowohl Minder- als auch Überbefunde.

3 Quantifizierung von Quarz durch Subtraktion eines Standards

Neben der beschriebenen Auswertetechnik bietet sich als Alternative die Quantifizierung durch Subtraktion eines Quarzstandards vom Probenspektrum an (Subtraktionsmethode), die in der Software der kommerziell vertriebenen FTIR-Geräte Standard ist. Dabei wird versucht, das Signal des Quarzes quasi aus dem Spektrum zu entfernen. Es verbleibt ein Spektrum, das nur noch die Begleitsubstanzen enthält. Diese Methode bietet sich an, da Quarz im Gegensatz zu den meisten störenden Begleitphasen keine Mischkristalle mit variabler Erscheinung in IR-Spektren bildet und damit eindeutig subtrahiert werden kann. Als Resultat der Subtraktion von Quarz muss ein plausibler Basislinienverlauf verbleiben. Bei der Auswertung sind hierbei natürlich subjektive Aspekte nicht auszuschließen. Es hängt nicht unerheblich auch von der Erfahrung des Auswertenden ab, den Faktor der Subtraktion so zu wählen, dass das verbleibende Spektrum frei von Quarzsignalen ist.

Jonas Heck,

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach.

Dr. rer. nat. Markus Mattenklott,

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

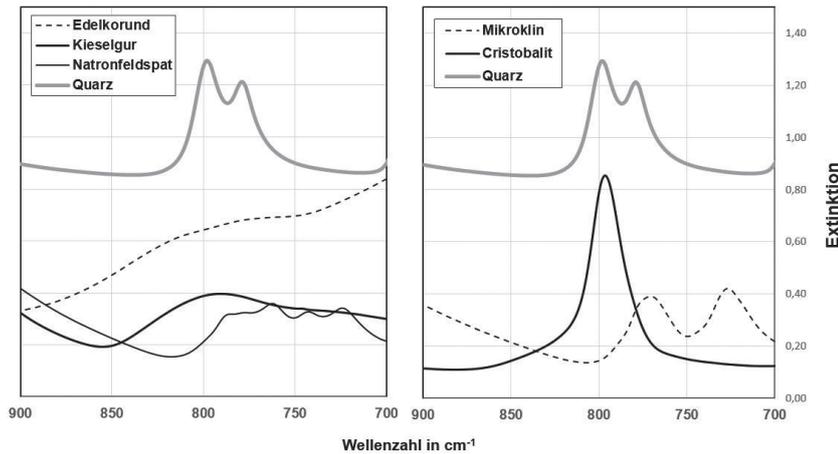


Bild 2. IR-Spektren der gewählten Störkomponenten im Bereich der Quarz-Doppelbande 800/780 cm⁻¹ (jeweils zusätzlich oberhalb abgebildet).

Auch diesem Verfahren sind Grenzen gesetzt, sodass man in Einzelfällen auf ein anderes Analysenverfahren (z. B. Röntgendiffraktometrie) ausweichen muss.

4 Betrachtung von Fehlern durch Einfluss von Begleitkomponenten in realen Stäuben

Der tatsächliche Fehler bei der Bestimmung von Quarz nach den beiden zuvor beschriebenen Methoden ist schwer einzuschätzen. Werden nur Proben aus Bereichen mit Stäuben definierter Zusammensetzung analysiert, können spezielle Auswerteverfahren abgeleitet werden, die diese Störungen kompensieren. So wurde z. B. für die Analyse von Quarz in Kohlengrubenstäuben in den USA eine Auswertung entwickelt, die insbesondere die Querempfindlichkeit durch Kaolinit berücksichtigt [3].

Tabelle. Untersuchte Stoffe und die Art der verursachten Störung bei der Quarzbestimmung.

| Stoff | Störung des Quarzsignals |
|----------------|----------------------------------------------------|
| Edelkorund | Anhebung der rechten Flanke |
| Kieselgur | breiter „Buckel“ unter der Doppelbande |
| Natronfeldspat | mehrere unregelmäßige Störpeaks im rechten Bereich |
| Mikroklin | Störpeak im rechten Bereich |
| Cristobalit | Störpeak direkt über linkem Peak der Doppelbande |

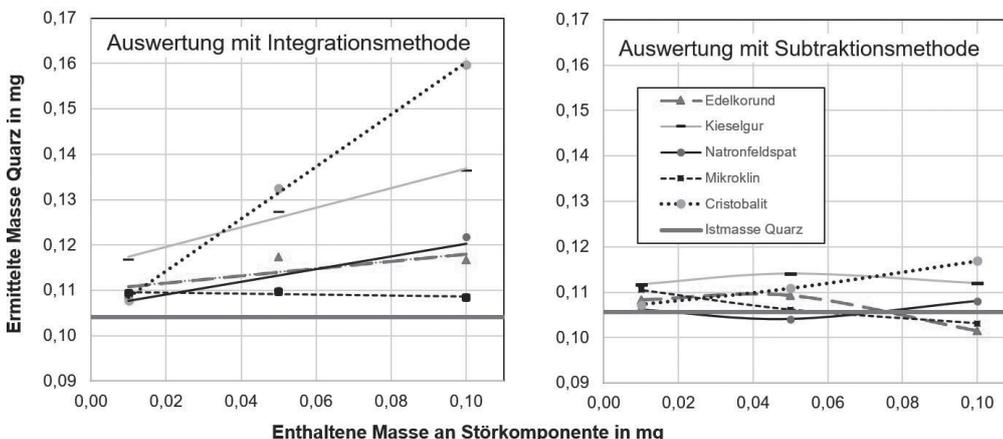


Bild 3. Mittels Integrations- bzw. Subtraktionsmethode bestimmte Quarzmassen in Mischproben, in denen 100 µg Quarz und 10, 50 oder 100 µm Masse einer anderen Phase enthalten ist.

Steht jedoch die Analyse von Stäuben aus unterschiedlichsten Arbeitsbereichen im Vordergrund, ist das Verfahren, jede Störsubstanz durch spezifische Validierung zu berücksichtigen, nicht zielführend. Der Aufwand, die einzelnen Phasen zu identifizieren, dabei auch stöchiometrische Variationen zu berücksichtigen und individuelle Korrekturen zu erarbeiten, ist nicht zu leisten. Um die Dimension von Fehlern in Abhängigkeit von unterschiedlichen Störungen empirisch zu ermitteln, wurden umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt [4]. Dabei stand nicht die spezifische störende Mineralphase im Vordergrund der Betrachtung, sondern die Morphologie der Störung. Bild 2 zeigt IR-Spektren der für die Untersuchungen gewählten Phasen. Die Stoffe stehen jeweils

für eine bestimmte Art der Störung im Bereich der Doppelbande des Quarzes (Tabelle).

Für angesetzte Zweiphasen-Mischungen mit bekannter Zusammensetzung von Quarz und jeweils einer der Störkomponenten (100 µg Quarz; 10, 50 oder 100 µg Störkomponente) wurden die beiden Auswertemethoden Integration und Subtraktion angewendet.

5 Einfluss von Störkomponenten bei Anwendung des Integrationsverfahrens

Das Resultat der Auswertungen ist in Bild 3 dargestellt. Die für die reinen Quarzproben zum Vergleich bestimmte Quarzmasse ist ebenfalls als waagerechte Linie dargestellt. Betrachtet man die Anwendung der Integrationsmethode, fallen zwei Störungen durch stark falsch-positive Resultate auf: zum einen die direkte Überlagerung eines der beiden

Peaks der Quarz-Doppelbande (Cristobalit) und zum anderen eine breite Bande unter der Doppelbande (Kieselgur). Wenn die Störkomponente im gleichen Anteil vorliegt wie Quarz, führt dies bei diesen Fällen zu Überbefunden von rund 30 bis 50 %. Liegt die Peak-Überlagerung leicht neben einem der Quarz-Peaks zur Flanke hin, z. B. beim Mikroklin, macht sich die

Störung kaum bemerkbar (leichte Überbefunde bei allen drei Anteilen der Störkomponente). Die Anhebung einer Flanke der Doppelbande, z. B. durch Edelkorund oder auch Natronfeldspat, führt zu Überbefunden von rund 10 bis 15 %.

In der Praxis treten aber auch Proben aus Arbeitsbereichen auf, in denen der Quarzanteil deutlich unter dem der Störkomponenten liegt. Die Trends der Fehlergröße für zunehmende Anteile von Störkomponenten in Bild 3 zeigen, dass bei

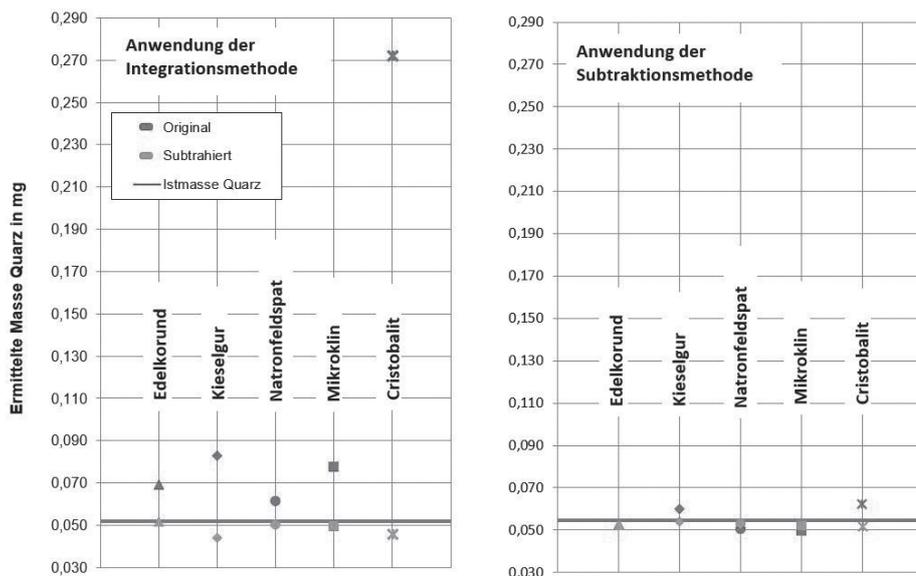


Bild 4. Bestimmung von Quarz in Mischungen aus jeweils 50 µg Quarz und 500 µg Störkomponente (Original: Quarzbestimmung am Spektrum der Mischprobe; Subtrahiert: Vor der Auswertung wurde die Störkomponente durch Subtraktion mit einem Spektrum der reinen Störkomponente aus dem Probenspektrum entfernt).

Anwendung der Integrationsmethode bei geringen Quarzanteilen daher mit Fehlern von bis zu über 50 % zu rechnen ist (siehe Cristobalit in Bild 4). Bei den hier dargestellten Störungen sind solche, die zu einer Muldenposition führen (Bild 1), nicht aufgeführt. Die bei solchem Spektrenverlauf auftretenden Fehler erreichen die gleiche Größenordnung wie die zuvor beschriebenen Störungen, allerdings im Sinne von Minderbefunden.

6 Einfluss von Störkomponenten bei Anwendung des Subtraktionsverfahrens

Werden dieselben Proben mit der Subtraktionsmethode ausgewertet, zeigt sich ein deutlich günstigeres Bild. Abhängig von der Art der Störung und dem Anteil der Störkomponente liegen die Fehler in einem Bereich von unter ±10 %. Es zeigt sich, dass auch bei diesem Verfahren Überlagerungen direkt im Bereich der Doppelbande oder einem der Peaks zu größeren Fehlern führen als die übrigen Störungen. Die Überlagerung des linken Peaks durch Cristobalit zeigt mit zunehmendem Anteil einen Trend zu steigenden Fehlern. Für die breite Überlagerung mit Kieselgur ist ein im Mittel 5%iger Überbefund festzustellen. Für die übrigen Störungen zeigt sich ein indifferenter Verlauf der Fehler bei zunehmendem Anteil der Störkomponente, der nur wenige Prozent erreicht.

7 Subtraktion von Störkomponenten vor der Quarzbestimmung

Als weitere Option zur Reduzierung des störenden Einflusses von Begleitphasen in Stäuben wird zum Teil die Subtraktion der störenden Komponenten aus den Spektren vor der Quantifizierung von Quarz diskutiert. Bedenkt man jedoch, dass viele störende Mineralphasen in Stäuben aufgrund ihrer Diadochie (Ersetzbarkeit bestimmter Elemente in der Kristallstruktur) eine variable Zusammensetzung und damit auch variable Spektren aufweisen, ist diese Vorgehensweise kritisch zu sehen. Zunächst müssten von diesen relevanten Phasen Spektren der Reinsubstanz vorhan-

den sein, um vom Probenspektrum subtrahiert werden zu können. Weichen die Phasen chemisch von denen in der Staubprobe leicht ab, kann durch die Subtraktion die zum Quarz gehörende integrale Intensität nicht nachvollziehbar vergrößert oder verkleinert werden und bei der darauffolgenden Bestimmung von Quarz sind Fehlbefunde zu erwarten.

Um die Handhabung der Subtraktion von Störphasen bezüglich der dadurch verursachten Fehler besser einschätzen zu können, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die in den Quarz-Mineral-Gemischen zugegebenen Störkomponenten nach der Analyse anhand ihres Infrarotspektrums wieder subtrahiert wurden [4]. Dadurch kann man ableiten, welchen Einfluss das Subtraktionsverfahren unter Idealbedingungen (störende Phase liegt eindeutig und iso-

liert vor) auf die darauffolgende Quarzbestimmung hat. Für die Analysen wurden Mischungen aus 50 µg Quarz und jeweils 500 µg Störkomponente erstellt. Bild 4 zeigt die Ergebnisse, die einmal ohne und einmal mit Subtraktion der Störkomponente bei Anwendung der Integrations- und der Subtraktionsmethode erzielt wurden.

Ohne Subtraktion der Störphasen zeigt das Integrationsverfahren die zuvor beschriebenen Schwächen und ergibt je nach Morphologie der Störkomponenten-Peaks Überbefunde bei der Quarzbestimmung, die zwischen rund 20 und 60, im Einzelfall (Cristobalit) 500 % liegen (Bild 4). Die Bestimmung von Quarz neben der zehnfachen Menge Cristobalit muss eher als spekulativ bewertet werden. Wird das Integrationsverfahren nach Entfernung der Störkomponente (durch Subtraktion) zur Bestimmung von Quarz angewendet, wird der Fehler im Mittel deutlich reduziert. Dabei ist aber zu beachten, dass – obwohl die Störsubstanzen bekannt waren – die Subtraktion der Störkomponente offensichtlich nicht ideal erfolgen konnte, sodass für die Störkomponente Kieselgur ein Minderbefund von rund 15 % und für Cristobalit von rund 10 % zu verzeichnen ist. Kann eine Störsubstanz nur näherungsweise durch Spektren von Vergleichsmaterialien reiner Substanzen aus dem Probenspektrum entfernt werden, ist mit deutlich größeren Fehlern zu rechnen, da durch die versuchte Subtraktion der Störphase im Spektrum Relikte auftreten.

Unabhängig davon, ob die Störkomponente zuvor aus dem Spektrum entfernt wurde, treten bei Anwendung der Subtraktionsmethode zur Bestimmung von Quarz Fehler im Bereich von rund ±5 % auf. Lediglich bei der Störung durch Cristobalit, also direkt auf einem der Peaks der Quarz-Doppelbande, hilft die Subtraktion von Cristobalit, den Fehler bei der Bestimmung von Quarz zu reduzieren.

8 Diskussion

Bei Anwendung der Integrationsmethode an Proben unbekannter Zusammensetzung ist mit Über- oder Minderbefunden von zum Teil mehr als 50 % zu rechnen. Sind bestimmte Störphasen bekannt und liegen als Reinsubstanz

vor, kann der Fehler durch vorherige Subtraktion reduziert werden. Hierzu sollten jedoch Voruntersuchungen zur Abschätzung des Fehlers durch die Entfernung der Störkomponenten erfolgen. Bei Stäuben, die mehrere Begleitminerale mit Absorptionsbanden im Bereich der Quarz-Doppelbande aufweisen, erscheint diese Vorgehensweise jedoch kaum beherrschbar. Die bei der Integrationsmethode auftretenden Fehler sind vor allem bei signifikanten Minderbefunden problematisch. Werden diese zur Einschätzung von Gefährdungen durch silikogene Stäube an Arbeitsplätzen herangezogen, werden kritische Expositionen möglicherweise nicht erkannt oder falsch bewertet.

Die Robustheit des Subtraktionsverfahrens zur Quarzbestimmung wird durch die Untersuchungen belegt. Die Anwendung dieses Auswerteverfahrens ist im Vergleich zum Integrationsverfahren bei Auswertungen von Stäuben unbekannter Zusammensetzung daher zu bevorzugen. Ein wichtiger Unterschied zum Integrationsverfahren besteht auch darin, dass durch den Vorgang der Subtraktion von Quarz aus dem Probenspektrum erkennbar wird, ob das verbleibende Spektrum einen plausiblen Verlauf zeigt. Unstetigkeiten im Spektrum oder Schwierigkeiten, Quarz

aus einem verbleibenden komplexen Spektrum zu subtrahieren, zeigen deutlich, dass ein anderes Analyseverfahren (typischerweise die Röntgendiffraktion) anstelle der Infrarotspektroskopie zu wählen ist.

Literatur

- [1] DGUV Information: Verfahren zur Bestimmung von Quarz und Cristobalit (213-582, bisher BGI/GUV-I 505-82). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2014.
- [2] ISO 19087: Workplace Air – Analysis of respirable crystalline silica by Fourier-Transform Infrared spectroscopy. Ausg. 7/2018.
- [3] Quartz in coal mine dust. Method 7603, Issue 3. In: NIOSH Manual of analytical methods (NMAM), Fourth Edition. Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Atlanta, Georgia, USA 2003.
- [4] Heck, J.: Einfluss von Störkomponenten bei der Bestimmung von Quarz mittels FTIR. Bachelorarbeit, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach 2018.