

# Bewertung amorpher Kieselsäuren an Arbeitsplätzen – Vergleich der Analyseverfahren in Deutschland und den USA

S. Boos, M. Mattenklott

**ZUSAMMENFASSUNG** Unter dem Begriff amorphe Kieselsäuren wird eine Vielzahl von Stoffen zusammengefasst, die im Wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$  mit unterschiedlichen Anteilen an  $\text{H}_2\text{O}$  und in der Regel nur sehr geringen Anteilen anderer Elemente bestehen. Zu diesen gehören z. B. kolloidale Kieselsäuren (pyrogene, Gel- und Fällungskieselsäuren), Kieselglas, Kieselgut, gebrannte und ungebrannte Kieselguren und Kieselrauch. Abhängig von der gesundheitlichen Gefährdung werden Kieselglas, Kieselgut, Kieselrauch und gebrannte Kieselguren mit dem Grenzwert von  $0,3 \text{ mg/m}^3$  in der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) und alle übrigen amorphen Kieselsäuren mit dem Grenzwert von  $4 \text{ mg/m}^3$  in der einatembaren Staubfraktion (E-Staub) bewertet. Neben dem in Deutschland seit Jahrzehnten etablierten Analyseverfahren zur direkten Bestimmung amorpher Kieselsäuren wird in den USA ein indirektes Verfahren eingesetzt, bei dem die amorphe Kieselsäure zunächst durch Glühen in Cristobalit umgewandelt wird (NIOSH Manual of Analytical Methods, NMAM 7501). Aktuelle Versuchsreihen konnten zeigen, dass abhängig von der Art der amorphen Kieselsäuren und deren Glühbedingungen unterschiedliche Anteile von Cristobalit ausgebildet werden. Grundsätzlich sind selbst bei Reinstsubstanzen deutliche Minderbefunde durch das indirekte Verfahren festzustellen. Diese fallen noch signifikanter aus, wenn amorphe Kieselsäuren in Mischstäuben auftreten, was die Regel ist. Die Anwendung des amerikanischen Analyseverfahrens kann daher nicht empfohlen werden. Da die Messungen in den USA zudem mit Bezug auf die Staubfraktion „Total Dust“ durchgeführt werden, besteht auch bezüglich der Probenahme keine Möglichkeit, etwaige Datenkollektive beider Länder zu vergleichen.

## 1 Einleitung

Unterschiedlichste Arten amorpher Kieselsäuren werden an verschiedensten Arbeitsplätzen eingesetzt [1]. Mengenmäßig dominierend, mit einem jährlichen Verbrauch von zusammen mehreren 100 000 t in Deutschland, sind dabei die synthetisch hergestellten amorphen Kieselsäuren (pyrogene und Fällungskieselsäuren) sowie Kieselrauche (Beiprodukt der Si-Gewinnung), die überwiegend als Füll- oder Zuschlagstoff eingesetzt werden. Eine weitere wichtige Gruppe von amorphen Kieselsäuren sind die Kieselguren, die in der Getränkeindustrie zur Filtration und z. B. in Baustoffen als Füllstoff zum Einsatz kommen. Generelle Unterscheidungen von amorphen Kieselsäuren können anhand von drei Kriterien vorgenommen werden: der Herkunft (natürlich, synthetisch), der Partikelgröße in

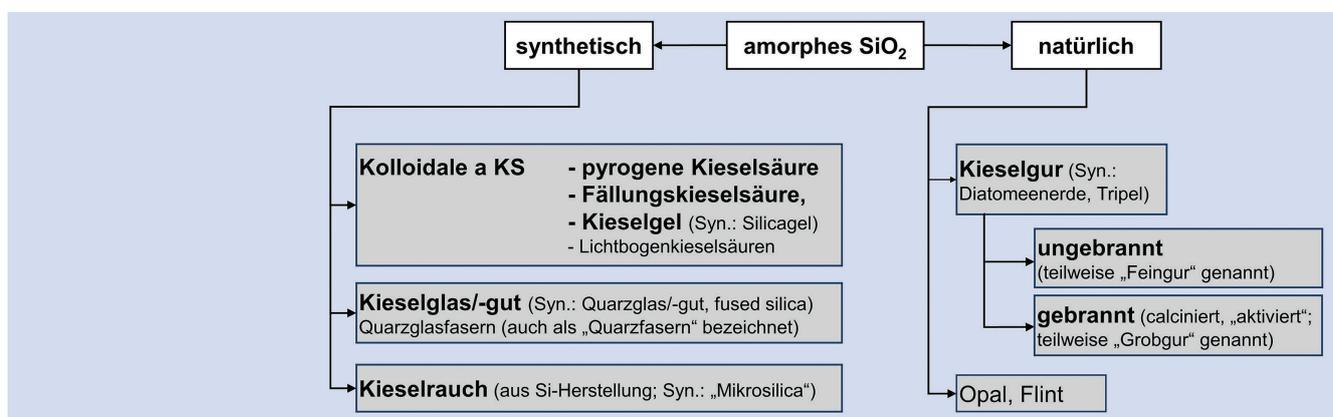
## Evaluation of amorphous silicas at workplaces – comparison of the analysis methods in Germany and the USA

**ABSTRACT** The term amorphous silica covers a wide range of substances consisting essentially of  $\text{SiO}_2$  with varying proportions of  $\text{H}_2\text{O}$  and usually only very small proportions of other elements. These include, for example, colloidal silicas (fumed and precipitated silicas, silica gel), fused silica, (calcinated) diatomaceous earths and silica fume (microsilica). Depending on the health hazard, fused silica, silica fume and calcinated diatomaceous earths are assessed with the limit value of  $0.3 \text{ mg/m}^3$  in the respirable fraction and all other amorphous silicas with the limit value of  $4 \text{ mg/m}^3$  in the inhalable fraction. In addition to the analytical method for the direct determination of amorphous silica, which has been established in Germany for decades, an indirect analytical method is used in the USA (NIOSH Manual of Analytical Methods, NMAM 7501), in which the amorphous silica is first converted into cristobalite by annealing. Current test series have shown that different proportions of cristobalite are formed depending on the type of amorphous silica and the annealing conditions. In principle, even for pure substances, significant reductions in the amount of cristobalite formed by the indirect method can be observed. These are even more significant when amorphous silicas occur in mixed dusts, which is the common situation. The use of the American analytical method can therefore not be recommended. Since the measurements in the USA are also carried out with reference to the dust fraction „total dust“, there is also no possibility of comparing any data collectives from both countries with regard to sampling.

Stäuben an Arbeitsplätzen (nano-, mikroskalig) und der Bewertung, bezogen auf die alveolengängige Staubfraktion (A-Staub) bzw. einatembare Staubfraktion (E-Staub). **Tabelle 1** gibt hierzu eine Übersicht. Daran ist erkennbar, dass sich die unterschiedliche Bewertung der Expositionen gegenüber amorphen Kieselsäuren (siehe Abschnitt 3) nicht einheitlich an der Herkunft oder der typischen Partikelgröße orientiert. Die Bewertung richtet sich nach einer der Silikose ähnlichen Wirkung amorpher Kieselsäuren, die für bestimmte Arten festgestellt wurde [2]. Entscheidend für die Stärke der Wirkung ist offensichtlich die Art der Herstellung bzw. Bearbeitung der amorphen Kieselsäure. Beispielhaft sei hier die Kieselgur erwähnt. Abhängig davon, ob nur eine Trocknung und Sterilisierung bei einigen  $100^\circ\text{C}$  (Kieselgur, ungebrannt) oder aber eine Kalzinierung bei etwa  $800$  bis  $1200^\circ\text{C}$  erfolgt (Kieselgur, ge-

**Tabelle 1** Unterscheidung amorpher Kieselsäuren gemäß Herkunft, typischer Partikelgröße in Arbeitsplatzstäuben und Bewertung der Exposition.

Art der amorphen Kieselsäure (KS)	Herkunft		Partikelgröße in Stäuben		Bewertung im	
	Natürlich	Synthetisch	Nanoskalig	Mikroskalig	A-Staub	E-Staub
Kolloidale amorphe KS (Pyrogene KS, Fällungs-KS)		X	X			X
Kolloidale amorphe KS (Kieselgel)		X	X			X
Kieselglas, Kieselgut (Quarzglas/-gut)		X		X	X	
Kieselrauch		X	X		X	
Ungebrannte Kieselgur	X			X		X
Gebrannte (kalzinierte) Kieselgur	X			X	X	
Flint, Opal	X			X		X

**Bild 1** Systematik der amorphen Kieselsäuren (vereinfacht, mit charakterisierenden Begriffen). Wirtschaftlich bedeutende Phasen sind fett gesetzt (a KS = amorphe Kieselsäure). *Quelle: Autoren*

brannt), wird ein Grenzwert in der E- oder A-Staub-Fraktion herangezogen.

## 2 Analyse von amorphen Kieselsäuren

Die Analyse im Hinblick auf amorphe Kieselsäuren erfolgt in Deutschland anhand eines infrarotspektroskopischen Verfahrens [3]. Dabei wird die amorphe Kieselsäure direkt anhand einer relativ breiten Si-O-Absorptionsbande mit einem Maximum im Wellenzahlbereich von ca. 750 bis 800  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt. Zur Kalibrierung wird jeweils das im Arbeitsbereich eingesetzte Material verwendet (zu Quersensitivitäten siehe [1]).

Eine alternative Form der Ermittlung der Exposition gegenüber amorphen Kieselsäuren wurde vom National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) erarbeitet und ist in den USA als NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 7501 etabliert [4]. Im Unterschied zum infrarotspektroskopischen Direktverfahren wird der Anteil amorpher Kieselsäuren im Staub indirekt bestimmt. Hierbei wird die amorphe Kieselsäure zunächst durch Glühen der Proben in Cristobalit umgewandelt. Dieser wird dann mittels Röntgenbeugung oder Infrarotspektroskopie bestimmt und zur Bewertung herangezogen (siehe Abschnitt 3). Die Temperatur und Dauer des Glühprozesses ist dabei abhängig von der Art der am Arbeitsplatz auftretenden amorphen Kieselsäure. Pyrogene amorphe Kieselsäuren werden für 2 h bei 1 500 °C geblüht, die übrigen Arten amorpher Kieselsäure für 6 h bei 1 100 °C.

Um Expositionsdaten länderübergreifend – z. B. im Rahmen epidemiologischer Forschungen – vergleichen zu können, stellt sich die Frage, inwieweit Messergebnisse, die mit diesem alternativen Analyseverfahren erzeugt wurden, mit denen aus Deutschland übereinstimmen. Im Rahmen einer Masterarbeit am Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) wurden hierzu grundlegende Versuche durchgeführt [5]. Im Folgenden werden die rechtlichen Vorgaben zur Bewertung amorpher Kieselsäuren in Deutschland und den USA dargestellt und wesentliche Ergebnisse der aktuellen Untersuchungen zusammengefasst. Die Ergebnisse geben zudem auch wichtige Hintergrundinformationen zur Beurteilung der Exposition gegenüber amorphen Kieselsäuren, die thermischen Belastungen ausgesetzt werden.

## 3 Begriffe

Der Begriff amorphe Kieselsäure ist so gesehen falsch, da damit feste Formen von  $\text{SiO}_2$  mit amorpher Struktur, unterschiedlich großen Anteilen von  $\text{H}_2\text{O}$  und teilweise minderen Anteilen anderer Elemente gemeint sind. Der Begriff amorphe Kieselsäuren hat sich jedoch allgemein für diese Gruppe von Produkten quasi als Synonym eingebürgert. Eine vereinfachte Systematik amorpher Kieselsäuren ist in **Bild 1** dargestellt. Da in Sicherheitsdatenblättern häufig nur englischsprachige Bezeichnungen der Herkunft bzw. Herstellung enthalten sind und begriffliche Ähnlichkeiten zur Verwechslung führen können, ist im **Tabelle 2** ein

**Tabelle 2** Deutsche und englische Bezeichnungen für SiO<sub>2</sub>-Modifikationen (Auswahl).

Deutsch	Englisch
(Keine direkte Entsprechung; vergleichbar mit dem Begriff SiO <sub>2</sub> -Modifikationen)	Silica (Teilweise unspezifisch genutzter Begriff, um sowohl kristalline als auch amorphe Phasen von SiO <sub>2</sub> zu benennen)
Amorphe Kieselsäure	Amorphous Silica
Quarz, Cristobalit, Tridymit <sup>1)</sup>	Crystalline Silica
Kieselglas, Kieselgut (Quarzglas, Quarzglas) <sup>2)</sup>	Fused Quartz, Fused Silica
Kieselrauch	Silica Fume (Microsilica)
Kieselgur, ungebrannt Kieselgur, gebrannt	Diatomaceous earth (Diatomite) Calcined Diatomaceous earth
Kolloidale amorphe Kieselsäure – Pyrogene Kieselsäure – Fällungskieselsäure – Kieselgel	Colloidal Silica – Fumed Silica (Pyrogenic Silica) – Precipitated Silica – Silica Gel (Gelled amorphous Silica)

<sup>1)</sup> Der heute noch teilweise verwendete Begriff „kristalline Kieselsäure“ anstelle von Quarz oder Cristobalit ist generell nicht zutreffend und soll nicht mehr verwendet werden.

<sup>2)</sup> Die Begriffe Kieselglas und Quarzglas werden häufig als Synonyme verwendet.

**Tabelle 3** Arbeitsplatzgrenzwerte für amorphe Kieselsäuren in Deutschland [9] und den USA [6].

Art der amorphen Kieselsäure	Bewertung in Deutschland, Grenzwert bezogen auf		Bewertung in den USA *)
	A-Staub	E-Staub	Total Dust
Kieselglas, Kieselgut Kieselrauch Kieselgur, gebrannt	0,3 mg/m <sup>3</sup>		$\frac{80 \text{ mg/m}^3}{\% \text{SiO}_2}$
Kieselgur, ungebrannt Kieselsäure, amorphe (kolloidale amorphe Kieselsäure) – Pyrogene Kieselsäure – Fällungskieselsäure – Kieselgel		4 mg/m <sup>3</sup>	(für reine amorphe Kieselsäure: 0,8 mg/m <sup>3</sup> )

\*) Zum Vergleich von „Total Dust“ und der E- bzw. A-Staub-Fraktion siehe Text. Der konkrete Grenzwert errechnet sich jeweils im Einzelfall, indem der Wert von 80 durch den Prozentanteil von amorpher Kieselsäure im Staub dividiert wird (z. B. bei 60 % Anteil amorpher Kieselsäure beträgt der Grenzwert  $80/60 = 1,33 \text{ mg/m}^3$  gemessen als Total Dust).

Vergleich der deutschen und englischen Bezeichnungen aufgeführt. Weitere Synonyme, die im technischen Bereich häufig verwendet werden, sind in Bild 1 mit aufgeführt.

## 4 Rechtliche Regelungen

Zur Beurteilung der Exposition gegenüber amorphen Kieselsäuren in Deutschland werden diese in zwei Gruppen eingeteilt. Für bestimmte Arten amorpher Kieselsäuren wurde eine erkennbare Wirkung auf die menschliche Gesundheit festgestellt [2]. Für diese Stoffe wurde 1989 ein an den alten Grenzwert für Quarz angelehnter Grenzwert in Höhe von 0,3 mg/m<sup>3</sup> im A-Staub abgeleitet (**Tabelle 3**). Dieser Grenzwert wurde auch nach Aussetzung des alten Quarz-Grenzwertes in 2005 und dessen Neufestlegung als Beurteilungsmaßstab (BM) in 2016 beibehalten. Alle übrigen amorphen Kieselsäuren sind toxikologisch weniger kritisch und haben einen deutlich höheren Grenzwert von 4 mg/m<sup>3</sup>, bezogen auf E-Staub, erhalten. Unabhängig davon sind neben dem Allgemeinen Staubgrenzwert (ASGW) auch die Grenzwerte für Quarz und Cristobalit zu beachten, da silikogene Phasen in verschiedenen Materialien oder Anwendungen mit den amorphen Kieselsäuren häufig vergesellschaftet sind.

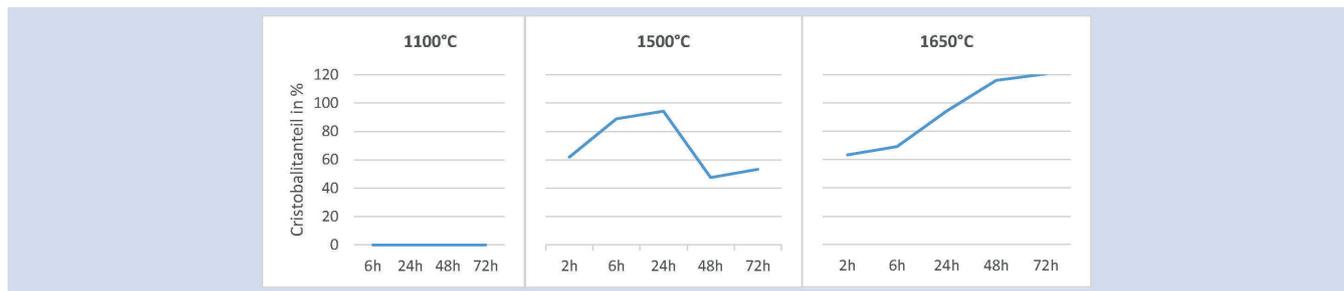
Auch für die USA werden in einer Liste der Gefahrstoffe bei der Occupational Safety and Health Administration (OSHA) verschiedene Arten von amorphen Kieselsäuren aufgeführt [6]. Allerdings werden alle amorphen Kieselsäuren mit einem einheitlichen Grenzwert, der sich auf die Staubfraktion „Total Dust“ bezieht, bewertet. „Total Dust“ bezieht sich auf eine Fraktion, die je nach Messsituation zwischen der E-Fraktion und der thorakalen Staubfraktion liegt und mit der A-Fraktion nicht vergleichbar ist [7, 8]. Der Grenzwert ist kein konkreter Wert, sondern wird als

Formel ausgedrückt. In jedem Einzelfall ist der konkrete Grenzwert als mg Total Dust/m<sup>3</sup> durch Division des Wertes von 80 mit dem Massenanteil amorpher Kieselsäuren am Staub zu berechnen.

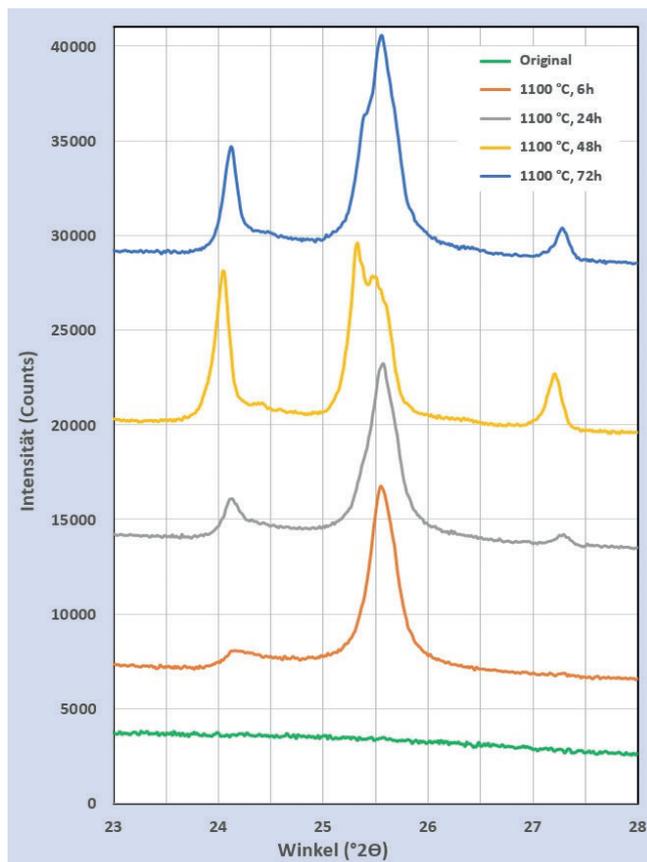
## 5 Thermische Umwandlungen amorpher Kieselsäuren

Amorphe Kieselsäuren können durch thermische Prozesse je nach Temperatur und Dauer in kristalline Strukturen umgewandelt werden. Es entsteht dabei Cristobalit sowie in einigen Fällen auch Tridymit. Mit steigender Temperatur durchläuft das Material die Stabilitätsbereiche unterschiedlicher SiO<sub>2</sub>-Modifikationen. Ab etwa 1 100 °C tritt unter Idealbedingungen eine Kristallisation von Tridymit und ab ca. 1 500 °C die von Cristobalit auf. Temperaturen oberhalb von 1 705 °C führen schließlich zum Übergang kristalliner Strukturen in eine Schmelze. Unterschiedliche Verunreinigungen oder Begleitkomponenten können die Aktivierungsenergie herabsetzen und so die jeweilige Umwandlung bereits bei niedrigeren Temperaturen verursachen [10]. Aus diesem Grund bildet sich Cristobalit in Kieselguren z. B. bei der Kalzinierung bereits bei Temperaturen von ca. 800 bis 1 200 °C.

Im Folgenden werden Erkenntnisse aus verschiedenen Glühversuchsserien von Umwandlungsprozessen amorpher Kieselsäuren zu Cristobalit [5] beispielhaft anhand einer pyrogenen Kieselsäure, eines Kieselrauchs und einer Kieselgur aufgezeigt. Da in der Praxis Stäube an Arbeitsplätzen neben den amorphen Kieselsäuren weitere Silikate und andere mineralische Komponenten enthalten können, wird deren Einfluss auf die Cristobalithildung ebenfalls thematisiert. Bei den ausgewählten amorphen Kieselsäuren handelt es sich um drei Rohstoffe unterschiedlichen Ur-



**Bild 2** Cristobalitanteil in Abhängigkeit von Glüh Temperatur und -dauer am Beispiel von Aerosil 200F (zu Cristobalitanteilen > 100 % siehe Text). Quelle: [5]



**Bild 3** Bildung von Tridymit am Beispiel des RW-Füllers, der bei 1100 °C für unterschiedliche Dauern gegläht wurde (gestaffelte Darstellung mit gleicher Skalierung, zur absoluten Intensität vgl. Bild 4). Quelle: [5]

sprungs, die in verschiedenen Bereichen wie Keramik-, Feuerfest- und Baustoffindustrie sowie in der Getränkeindustrie vielfältig Verwendung finden.

### 5.1 Pyrogene Kieselsäure: Aerosil 200F

Bei der hochreinen pyrogenen Kieselsäure Aerosil 200F konnte nach einer thermischen Behandlung bei 1100 °C keine Bildung von Cristobalit nachgewiesen werden. Wie aus **Bild 2** hervorgeht, tritt eine Umwandlung amorpher Anteile zu Cristobalit erst bei höheren Temperaturen auf, was die Versuche bei 1500 °C bestätigen. Allerdings sind bei dieser Glüh Temperatur abhängig von der Glühdauer deutliche Unterschiede der röntgendiffraktometrisch ermittelten Cristobalitanteile festzustellen. Bei einer Glüh Temperatur von 1650 °C (ideale Kristallisationstempe-

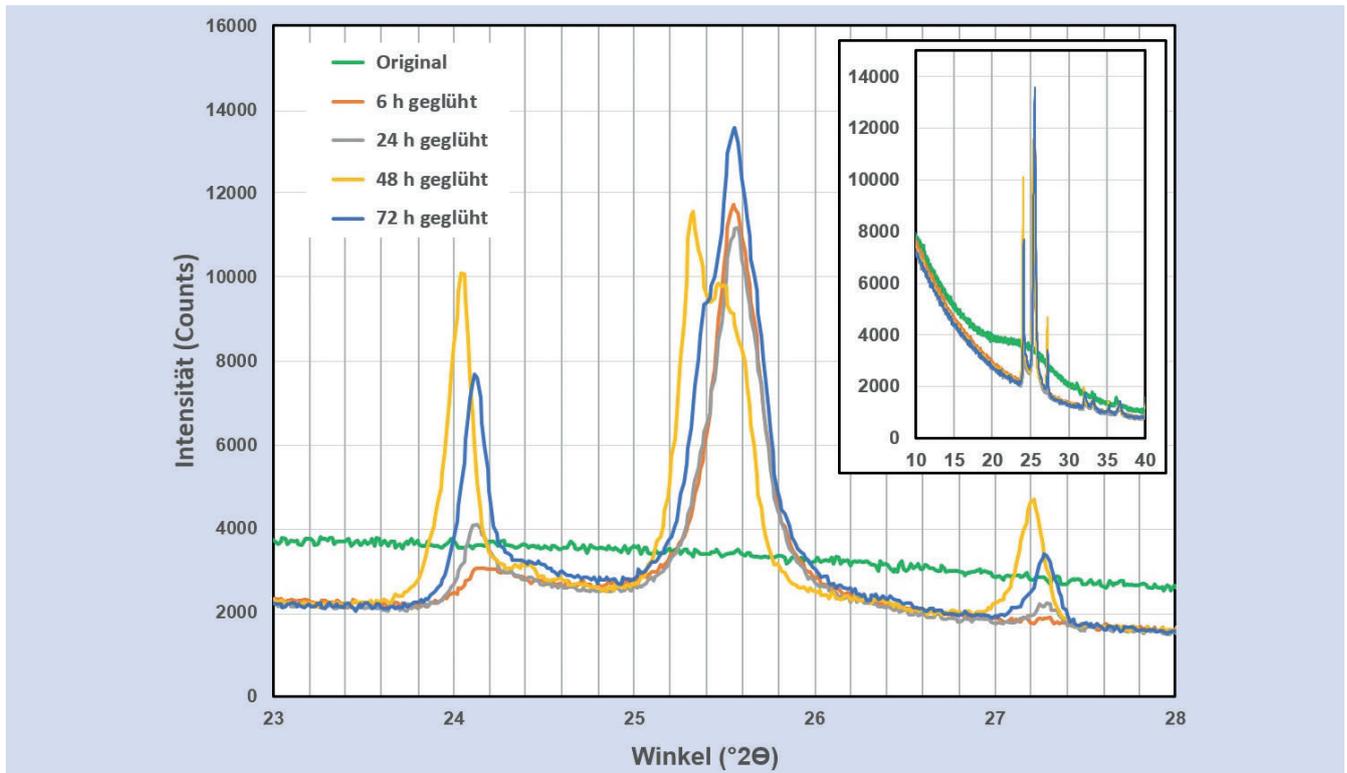
ratur für Cristobalit) steigt der Cristobalitanteil mit zunehmender Glühdauer dagegen kontinuierlich an. In **Bild 2** ist erkennbar, dass der Cristobalitanteil bei langer Glühdauer den Wert von 100 % überschreitet. Als Grund dafür muss angenommen werden, dass es im Zuge der thermischen Behandlung amorpher Kieselsäuren zu einer Bildung von Cristobalit kommt, der sich sowohl in seiner Ausprägung als auch hinsichtlich seiner Peakintensität vom üblichen Standard unterscheidet (siehe auch Abschnitt 6).

### 5.2 Kieselrauch: RW-Füller (Fa. RW Silicium)

Bei dem untersuchten Kieselrauch zeigte sich bei einer Glüh Temperatur von 1100 °C mit zunehmender Glühdauer eine mit der Ausbildung des Cristobalits gleichzeitig auftretende Tridymitbildung. Diese kristalline Modifikation bildet sich unter anderem aus fehlgeordnetem Cristobalit und erfordert aufgrund der Reaktionsträgheit von SiO<sub>2</sub>-Phasen längere Glühauern [11]. Wie aus den Röntgendiffraktogrammen in **Bild 3** hervorgeht, bildet sich aus der amorphen Phase zunächst Cristobalit (Hauptreflex bei 25,58 °2θ). Ab einer Glühdauer von 24 h können drei für Tridymit charakteristische Reflexe (24,10 °2θ; 25,33 °2θ; 27,22 °2θ) beobachtet werden, die auf die Bildung von Tridymit aus Cristobalit schließen lassen. Die Koexistenz beider kristalliner Modifikationen zeigt sich in der Überlagerung des Reflexes des Tridymits bei 25,33 °2θ und des Hauptreflexes des Cristobalits zu einem Doppelpack (gut ausgeprägt bei Glühdauer 48 h). Bei einer Glühdauer von 72 h kann eine im Vergleich zu Tridymit höhere Intensität des Cristobalit-Hauptreflexes festgestellt werden, sodass an dieser Stelle ein höherer Anteil an Cristobalit angenommen werden kann.

In **Bild 4** ist erkennbar, dass aufgrund der offensichtlich instabilen Umbildungsprozesse sowohl die Lagen als auch die Intensitätsverhältnisse der relevanten Reflexe des Tridymits mit zunehmender Glühdauer variieren. Der neu gebildete Tridymit scheint in unterschiedlichen kristallinen Varietäten ausgeprägt zu sein. Aus diesem Grund war eine sichere Quantifizierung des Tridymitanteils nicht möglich. Auffällig in **Bild 4** ist zudem, dass die Basislinie des Originalmaterials über der der geglähten Proben liegt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Bildung von Cristobalit aus der amorphen Kieselsäure bereits bei relativ kurzen Glühauern beginnt. Die typischerweise bei amorphen Kieselsäuren auftretende buckelförmige Erhebung im Röntgendiffraktogramm mit einem Maximum im Bereich von rund 25 °2θ wird dadurch reduziert.

Bei den Glüh Temperaturen von 1500 °C und insbesondere 1650 °C konnte eine verstärkte Cristobalitbildung beobachtet werden. Dies ist damit zu erklären, dass durch die Lage des Stabilitätsbereiches für Cristobalit um 1650 °C bei dieser Glüh Tempe-



**Bild 4** Darstellung der Verschiebung der Maxima der Reflexlagen und Veränderungen der Reflexintensitäten von Tridymit am Beispiel von RW-Füller, der bei 1 100 °C für unterschiedliche Dauern gegläht wurde [5]. Der in allen geglähten Proben überlagernde Peak des Cristobalits bei 25,58 °2 $\theta$  ist im Diffraktogramm der 72 h geglähten Probe (blau) am stärksten ausgeprägt. An der nicht geglähten Probe (grün) ist der typische „amorphe Buckel“ im Diffraktogramm zu erkennen. *Quelle: Autoren*

ratur eine direkte Umwandlung zu Cristobalit bevorzugt stattfindet und die Tridymitbildung entsprechend gehemmt wird.

### 5.3 Kieselgur: Clarcel © CBR3

Industriell werden sowohl ungebrannte als auch gebrannte (kalzinierte) Arten von Kieselguren eingesetzt (Bild 1), die dementsprechend in Fein- und Grobguren unterteilt werden. In der Grobgur sind daher grundsätzlich höhere Cristobalitanteile zu erwarten [12]. Auch unterscheiden sich die Kieselguren hinsichtlich der Umwandlung amorpher Anteile zu Cristobalit infolge thermischer Behandlung. Während *Heidermanns* [13] feststellte, dass der Cristobalitanteil der von ihm untersuchten Kieselgur mit höherer Glühtemperatur sowie längerer Glühdauer erhöht werden konnte, wurde bei der Kieselgur Clarcel© CBR3 lediglich innerhalb der 1 100 °C-Glühserie mit fortschreitender Glühdauer eine Zunahme an Cristobalit festgestellt. Bei einer Glühtemperatur von 1 500 °C trat dagegen eine merkliche Abnahme der Cristobalitbildung auf. Bei einer Temperatur von 1 650 °C waren zudem ein Übergang in den Schmelzzustand und die damit einhergehende Unterdrückung der Ausbildung kristalliner Anteile festzustellen [5]. Dies zeigt, dass bei unterschiedlichen Kieselguren im Zuge thermischer Prozesse starke Variationen in Bezug auf die Cristobalitbildung auftreten können. Eine Ursache hierfür können auch Anteile anderer Mineralphasen in den Kieselguren sein.

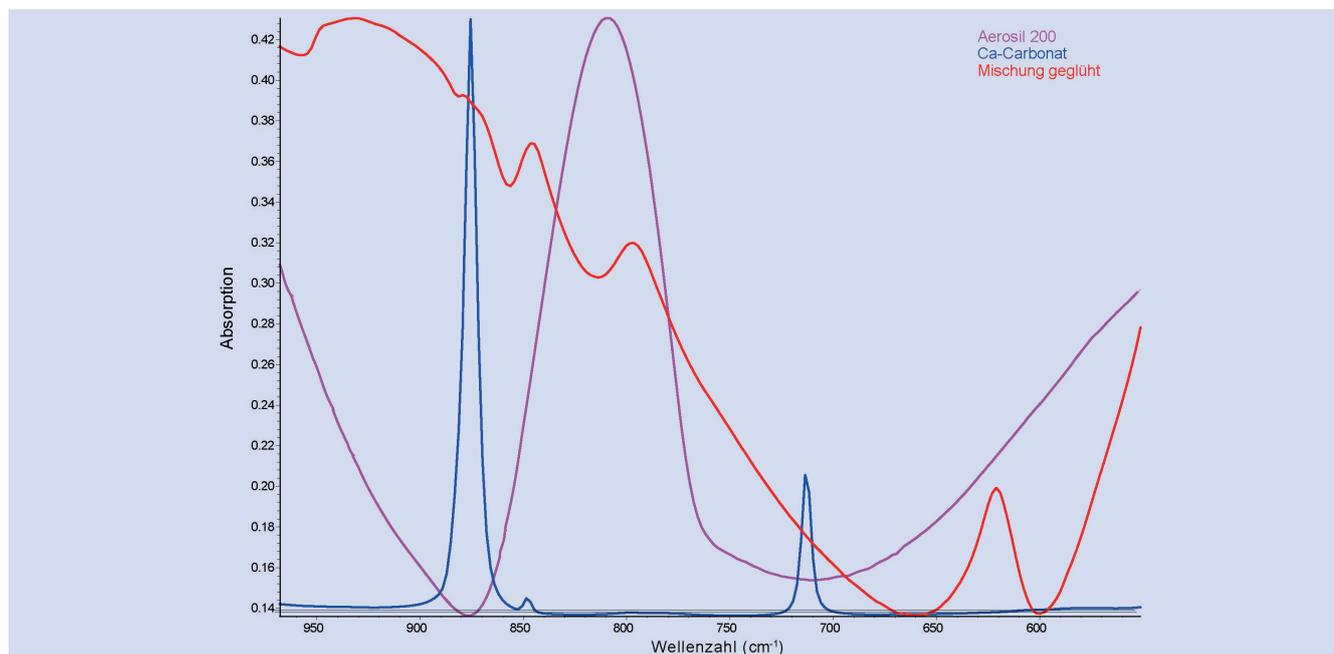
### 5.4 Auswirkungen von Begleitkomponenten

Um abschätzen zu können, inwieweit andere Begleitstäube die Umbildung der amorphen Kieselsäuren zu Cristobalit beeinflussen, wurden Glühversuche bei 1 650 °C für 24 h durchge-

führt, für die Aerosil© und RW-Füller jeweils im Verhältnis 1 zu 3 mit Kaolin, Ca-Carbonat und Kalifeldspat gemischt wurden. Versuche mit Zumischung von ausgewählten Begleitkomponenten zeigen, dass zum einen eine deutlich geringere Neigung zur Umwandlung amorpher Phasen zu Cristobalit besteht und zum anderen eine Phasenumbildung auftritt. Bis auf die Mischung von Aerosil© mit Ca-Carbonat (20 % Cristobalitanteil nach dem Glühen) konnte in den geglähten Proben kein relevanter Anteil von Cristobalit festgestellt werden. Zudem war eine ausgeprägte Schmelzbildung zu beobachten. In **Bild 5** ist anhand von Infrarotspektren beispielhaft dargestellt, wie sowohl die amorphe Kieselsäure als auch das Ca-Carbonat einer Mischung beim Glühen einer Phasenumbildung mit geringfügiger Cristobalitbildung unterliegen. Die in der NIOSH-Methode empfohlene Vorbehandlung der Proben mit einer zweiprozentigen Salzsäure kann die typischen silikatischen Begleitminerale nicht effektiv eliminieren.

### 5.5 Präparation der Proben

Ein weiterer Aspekt, der hier nicht detaillierter dargestellt wurde, sind die durch das Glühen von Proben entstehenden präparativen Probleme. Eine Aufbereitung von Proben entsprechend dem von NIOSH vorgeschlagenen Verfahren führt dazu, dass nach dem Glühen – aufgrund der zumeist nur geringen Probenmengen und der auftretenden Volumenverringerng während des Glühvorgangs – eine nur sehr kleine Probenmenge verbleibt (maximal wenige mg). Die homogene Zerkleinerung/Aufmahlung und quantitative „Wiedergewinnung“ dieser Kleinstmengen an Proben stellt durchaus eine Herausforderung dar.



**Bild 5** Infrarotspektren der Ausgangsphasen Aerosil 200 (rosa) und Ca-Carbohat (blau) der untersuchten Mischung sowie der durch Glühen (24 h bei 1 650 °C) erzeugten Phasen (rot). Die Absorptionsbande bei Wellenzahl 800 cm<sup>-1</sup> ist dem Cristobalit zuzuordnen (Anteil an der geprüften Mischung: 20 Masse-%). Quelle: Autoren

**Tabelle 4** Anteile von Cristobalit in Massen-% in verschiedenen amorphen Kieselsäuren, die sowohl bei den gemäß der NIOSH-Methode vorgeschriebenen Bedingungen (6 h bei 1 100 °C, bzw. 2 h 1 500 °C) als auch für 72 h bei 1 650 °C geprüften wurden [5].

Substanz	1 100 °C, 6 h	1 500 °C, 2 h	1 650 °C, 72 h
© Aerosil 200F (Pyrogene Kieselsäure)	< 1	62	121 *)
Perkasil 408 (Fällungskieselsäure)	60	73	87
Sipernat 22S (Fällungskieselsäure)	56	78	74
RW-Füller (Kieselrauch)	43	40	102 *)
Clarcel CBR3 (Gebrannte Kieselgur)	44	53	< 1

\*) zu Cristobalitanteilen > 100 % siehe Text

## 5.6 Zusammenfassung

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass bei synthetisch hergestellten amorphen Kieselsäuren der jeweils maximale Anteil an Cristobalit in dessen Stabilitätsbereich und damit erst bei 1 650 °C erreicht werden konnte. Dabei kann die Tendenz festgehalten werden, dass je höher die Temperatur und je länger die Glühdauer ist, die Umwandlung zu Cristobalit umso weitreichender erfolgt. Zudem gilt es, die bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 1 100 °C auftretende und mit der Cristobalitbildung konkurrierende Tridymitgenese zu beachten, da diese eine vollständige Umwandlung amorpher Phasen zu Cristobalit verhindert. Es zeigt sich weiterhin, dass verschiedene amorphe Kieselsäuren mit unterschiedlicher Beschaffenheit variable Verläufe hinsichtlich der Umwandlung zu Cristobalit zeigen, sodass eine für alle Kieselsäuren geltende Aussage zum Umwandlungsverhalten problematisch ist. Letztlich gilt es, die unterschiedlichen Begleitstoffe in Luftproben zu beachten, da diese die Kristallisation zu Cristobalit signifikant beeinträchtigen.

In **Tabelle 4** sind die Ergebnisse der Bestimmung von Cristobalit für fünf verschiedene amorphe Kieselsäuren aufgeführt, die gemäß den Vorgaben des amerikanischen Analyseverfahrens geprüften wurden (6 h bei 1 100 °C bzw. 2 h bei 1 500 °C) sowie zusätzlich unter Idealbedingungen der Cristobalitbildung (72 h bei 1 650 °C) behandelt wurden. Mit Verweis auf die zuvor beispiel-

haft beschriebenen Einflussfaktoren in Bezug auf die Bildung von Cristobalit ist klar zu erkennen, dass eine vollständige Umwandlung der amorphen Kieselsäuren zu Cristobalit bei Glühtemperaturen von 1 100 bzw. 1 500 °C selbst bei Reinstphasen nicht erreicht wird. Diese Ergebnisse bestätigen auch die Untersuchungen von *Heidermanns* [13], die an anderen Typen amorpher Kieselsäuren durchgeführt wurden.

## 6 Schlussfolgerungen

Die im amerikanischen Analyseverfahren angenommene vollständige Umsetzung von amorpher Kieselsäure zu Cristobalit durch Glühen der Proben kann in den durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden. Abhängig von Art, Zusammensetzung und Behandlung der untersuchten Proben ergeben sich sehr unterschiedliche Cristobalitanteile, die grundsätzlich zu einem Minderbefund bei der Bestimmung der Exposition gegenüber amorphen Kieselsäuren führen würden. Selbst bei Untersuchung reiner, marktüblicher Produkte amorpher Kieselsäuren kann bei Anwendung des NIOSH-Verfahrens [4] nicht annähernd eine ausreichende Wiederfindung erreicht werden. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Wahl von Glühtemperaturen, die unterhalb der für die Cristobalitbildung idealen Bildungstemperatur liegen. Auch die Glühdauer ist grundsätzlich zu kurz angesetzt.

Zu betonen ist, dass im Rahmen der Etablierung von Analyseverfahren häufig nur Tests mit Reinstsubstanzen durchgeführt werden. Da der Anteil amorpher Kieselsäuren in Stäuben aber unterschiedlich hoch sein kann und es zumeist mit relevanten Anteilen anderer Mineralphasen zu rechnen ist, sind die in Tabelle 4 beschriebenen Wiederfindungen in Form von Cristobalit lediglich unter Idealbedingungen (Stäube aus reiner amorpher Kieselsäure) erreichbar. Bei typischen Mischstäuben wird die Bildung von Cristobalit daher in vielen Fällen deutlich geringer ausgeprägt sein (siehe Versuche zur Mischung von amorphen Kieselsäuren mit Begleitstäuben). Es ist daher davon auszugehen, dass bei Anwendung des NIOSH-Verfahrens die Bestimmung der Konzentration amorpher Kieselsäuren an verschiedenen Arbeitsplätzen nicht verlässlich erfolgen kann. Als Resultat der aktuellen Untersuchungen ist davon auszugehen, dass in der Regel deutliche Minderbefunde erzielt werden.

Mit dem NIOSH-Verfahren bleibt auch die mögliche Tridymitbildung und damit eine weitere Störung der quantitativen Umbildung amorpher Phasen zu Cristobalit unberücksichtigt.

Das in Deutschland eingesetzte infrarotspektroskopische Analyseverfahren [3] zeigt diese Probleme nicht. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist aufgrund von Querempfindlichkeiten eher mit falsch positiven Befunden zu rechnen, falls andere amorphe Phasen (z. B. Fensterglas, Mineralfasern) in der Probe nicht erkannt werden [1, 3].

Als Besonderheit ist noch zu erwähnen, dass die Cristobalitbestimmung an Proben, die aus der thermischen Belastung amorpher Kieselsäuren hervorgegangen sind, in einigen Fällen problematisch war (siehe Abschnitt 5.1). Während zumeist nur sehr geringe Anteile an Cristobalit festgestellt wurden, sind für einige Proben, an denen sich eine weitgehend vollständige Umwandlung des vorliegenden  $\text{SiO}_2$  in Cristobalit vollzogen hat, Anteile von bis zu etwa 120 Masse-% bestimmt worden. Mit Bezug zu den Ausführungen zur Bildung unterschiedlicher Tridymitvarietäten (abhängig von der Glühdauer) erscheint es anhand der Versuche als offensichtlich, dass die Bildung von Cristobalit hier auch zu Variationen führt, die mit dem typischerweise eingesetzten Cristobalitstandard nicht sicher quantifiziert werden können. Hier zeigt sich ein Bedarf, die bestehenden Verfahren zur Bestimmung von Cristobalit weiterzuentwickeln.

Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass ein Vergleich bzw. eine gemeinsame Betrachtung von Expositionsdaten, die in Deutschland und den USA ermittelt wurden, aus zwei wesentlichen Gründen nicht möglich ist. Zum einen liefern die Analyseverfahren beider Länder, wie dargestellt, nicht korrelierbare Ergebnisse. Zum anderen erfolgen die Messungen in den USA grundsätzlich mit Bezug auf die Staubfraktion „Total Dust“, die mit A- und E-Staub nicht vergleichbar ist und – je nach betrieblicher Messsituation – eher zwischen der thorakalen und der E-Staub-

Fraktion liegt. Für die als gesundheitlich kritischer betrachteten amorphen Kieselsäuren, die in Deutschland mit Bezug auf A-Staub ermittelt werden (Tabelle 3), finden sich in den USA demnach selbst unabhängig vom Analyseverfahren keine bezüglich der Probenahme vergleichbaren Expositionsdaten. ■

## Literatur

- [1] *Mattenklott, M.*: Differenzierung und Bewertung amorpher Kieselsäuren (Kennzahl 0512). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 1/2021 (im Druck). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/0512](http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/0512).
- [2] Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Amorphe Kieselsäuren. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen), 1989.
- [3] *Mattenklott, M.*: Kieselsäure, amorph (Kennzahl 7710). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. V/11., 2011. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/7710](http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/7710).
- [4] Silica, amorphous (NMAM 7501). NIOSH Manual of Analytical Methods 4th edition, Centers for Disease Control and Prevention (CDC), 2003. [www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7501.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7501.pdf)
- [5] *Boos, S.*: Vergleich und Bewertung der Verfahren zur Bestimmung amorpher Kieselsäuren in Stäuben an Arbeitsplätzen in Deutschland und den USA. Master-Abschlussarbeit, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, 2020. [www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/arbeit/boos.pdf](http://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/arbeit/boos.pdf)
- [6] Limit Values United States of America – PEL. Occupational Safety and Health Administration (OSHA), United States Department of Labor. 29 CFR (Code of Federal Regulations) 1910 Subpart Z - Toxic and Hazardous Substances, Table Z-1. [www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910/1910.1000TABLEZ1](http://www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910/1910.1000TABLEZ1)
- [7] *Görner, P., Simon, X., Wröbel, R., Kauffer, E., Witschger, O.*: Laboratory Study of Selected Personal Inhalable Aerosol Samplers. Ann. Occup. Hyg., Vol. 54 (2010) No. 2, S. 165-187.
- [8] *Getschman, E. J.*: Evaluation of the validity of the inhalable and „total“ dust concentration ratio. Doktorarbeit, University of Iowa, 2013. <https://ir.uiowa.edu/etd/2500/>
- [9] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBI. (2020) Nr. 42, S. 902.
- [10] *Holleman, A. F.; Wiberg, E.*: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin, Walter de Gruyter 2017.
- [11] *Flörke, O. W.*: Der Einfluss der Alkali-Ionen auf die Kristallisation des  $\text{SiO}_2$ . Fortschritte der Mineralogie, Band 32 (1953), S. 33-35.
- [12] *Goebel, A., Mattenklott, M.*: Untersuchung des Staubungsverhaltens und der stofflichen Zusammensetzungen von Kieselguren. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 61 (2001) Nr. 7/8, S. 313-317.
- [13] *Heidermanns, G.*: Zur Problematik der Konzentrationsbestimmung amorpher Kieselsäuren an Arbeitsplätzen. Staub – Reinhalt. Luft 49 (1989) Nr. 2, S. 67-70.

**Sandra Boos, M.Sc.**  
**Dr. rer. nat. Markus Mattenklott**

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