

# Zirkonium

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	energie-dispersive Röntgenfluoreszenz
<b>Abgeschlossen im</b>	Mai 2003

---

## Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Methode werden staubförmige Zirkonium-Verbindungen nach Abscheidung auf einem Membranfilter mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz analysiert und gegen Vergleichsfilter quantifiziert. Die Methode bietet eine schnelle und zuverlässige Möglichkeit, die Zirkonium-Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz zu bestimmen.

## Kenndaten des Verfahrens

Genauigkeit (bestimmt aus der Zählstatistik der Kalibrierproben):

Reststandardabweichung:	$s_y = 31,9$ [counts/s]
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 1,30$ [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
Relative Verfahrensstandardabweichung:	$V_{x0} = 4,539$ [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
Wiederfindungsrate:	$\eta = 0,95-1,05$ (95–105 %)

Bestimmungsgrenze: 0,096 mg/m<sup>3</sup> bei  
120 L Probenahmenvolumen

Probenahmeempfehlung: Probenahmedauer: 2 h  
Probeluftvolumen: 120 L

### **Zirkonium [CAS-Nr. 7440-67-7]**

Zirkonium (Zirconium) ist ein silbrig weißes Schwermetall (Atommasse 91,22 g/mol, Schmelzpunkt 1852 °C, Dichte 6,5 g/cm<sup>3</sup>) und bildet mit vielen aggressiven sauren und basischen Medien dichte, festhaftende Schutzschichten aus stabilen, hochschmelzenden Oxiden und ist daher sehr korrosionsbeständig. Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>) wird vorrangig in der Hochfeuerfestkeramik zur Herstellung von Steinen und Formstücken verwendet. Zirkoniumsilicat, Zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>) findet vor allem in der Herstellung von feinkeramischen Massen und keramischen Isolierstoffen Verwendung. Sehr fein gemahlener Zirkonsand (Korngröße 3 - 5 µm) wird als Poliermittel (z. B. für Gläser) verwendet [1].

Der MAK-Wert von Zirkonium und seine unlöslichen Verbindungen beträgt 1 mg/m<sup>3</sup> als einatembare Fraktion; die Spitzenbegrenzung ist nach Kategorie I mit dem Überschreitungsfaktor von 1 festgesetzt [2]. Für lösliche Zirkoniumverbindungen kann derzeit kein MAK-Wert aufgestellt werden; sie sind in der MAK- und BAT- Werte Liste dem Abschnitt II b zugeordnet [2]. Es besteht eine Gefahr der Sensibilisierung der Atemwege und der Haut durch Zirkonium und seine Verbindungen. In der TRGS 900 ist ein Grenzwert von 1,0 bzw. 2,5 mg/m<sup>3</sup> genannt [3].

Autoren: *M. von Döhren, M. Tschickardt*  
Prüfer: *J.U. Hahn, C. Hagemann*

# Zirkonium

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	energiedispersive Röntgenfluoreszenz
<b>Abgeschlossen im</b>	Mai 2003

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen
2.1	Geräte
2.2	Chemikalien
2.3	Lösungen
2.4	Vergleichsstandards
3	Probenahme und Probenaufbereitung
4	Instrumentelle Arbeitsbedingungen
5	Analytische Bestimmung
6	Kalibrierung
7	Berechnung des Analysenergebnisses
8	Beurteilung des Verfahrens
8.1	Genauigkeit
8.1.1	Präzision
8.1.2	Richtigkeit
8.2	Bestimmungsgrenze
8.3	Lagerfähigkeit
8.4	Störeinflüsse
9	Diskussion
10	Literatur

## 1 Grundlage des Verfahrens

Mit der vorliegenden Methode werden staubförmige Zirkonium-Verbindungen nach Abscheidung auf einem Membranfilter mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz analysiert und gegen Vergleichsfilter quantifiziert. Die Methode bietet eine schnelle und zuverlässige Möglichkeit, die Zirkonium-Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz zu bestimmen.

Mit Hilfe einer Probenahmepumpe wird ein definiertes Luftvolumen über einen vorgewogenen Membranfilter gesaugt. Das im abgeschiedenen Staub enthaltene Zirkonium wird mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz unter Verwendung der Targettechnik bestimmt. Aus dem Membranfilter wird ein passendes Filtersegment ausgestanzt und mit der unbelegten Fläche der Röntgenröhre zugewandt auf den Probenhalter des Analysators gelegt.

Die Quantifizierung erfolgt mit selbst hergestellten Vergleichsfiltern, die mit zirkoniumhaltigen Lösungen betropft werden. Dabei ist auf eine möglichst homogene Verteilung zu achten. Durch Vergleich mit diesen Kalibrierfiltern wird aus den Impulsraten der Linien von Zirkonium deren flächenbezogene Masse ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) auf dem Filter bestimmt. Unter Berücksichtigung der gesamten belegten Filterfläche und des durchgesetzten Luftvolumens wird daraus die Massenkonzentration in der Luft berechnet.

## 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 2.1 Geräte

Energiedispersives Röntgenspektrometer (z. B. Kevex Modell Analyst 770, Firma GETAC, Mainz)

Kolbenprober mit 1000  $\mu\text{L}$ -Spritze und Handtaster (z. B. Microlab M der Firma Hamilton, Darmstadt)

Exsikkator

Membranfilter vom Typ AAWG der Firma Millipore, Durchmesser 37 mm, quadratische Unterteilung der Oberfläche, Porenweite 0,8  $\mu\text{m}$

31 mm-Stanze zum Ausstechen der Filter, zirkoniumfrei

Probenahmepumpe, Volumenstrom 1 L/min (z. B. Alpha-1, Hersteller Du Pont, USA) mit Probenahmesystem GSP mit Erfassungskegelelement 1.0 nach BIA (z. B. Firma GSM Schadstoffmesstechnik, Neuss)

Laborwaage

10-mL, 100-mL und 1000-mL-Messkolben

## 2.2 Chemikalien

Zirkonium-Standard für die Atomspektroskopie, gebrauchsfertige Ampulle ( $c(\text{Zr}) = 1,000 \text{ g/L}$  aus  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ), Firma Fluka

destilliertes Wasser

## 2.3 Lösungen

*Stammlösung 1:* Die gebrauchsfertige Ampulle wird in einen 1000-mL-Messkolben überspült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

*Stammlösung 2:* Die gebrauchsfertige Ampulle wird in einen 100-mL-Messkolben überspült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

## 2.4 Vergleichsstandards

*Herstellung von Kalibrierlösungen:*

Von den Stammlösungen 1 und 2 werden entsprechend den Pipettierschemata in Tabelle 1 und 2 Aliquote in 10-mL-Messkolben pipettiert und anschließend die Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Diese Kalibrierlösungen werden zur Herstellung der Kalibrierfilter verwendet.

*Vorgehensweise:*

Ein Filter wird auf einen Erlenmeyerkolben mit weiten Hals ( $\varnothing$  ca. 30 mm) aufgelegt. Anschließend wird die Spritze des Hamilton Kolbenprobers mit der entsprechenden Kalibrierlösung gefüllt und die Filteroberfläche damit derart betropft, dass in jedes Kästchen  $1 \mu\text{L}$  der Kalibrierlösung aufgegeben wird. Nachdem der Filter vollständig betropft ist, wird er über Nacht getrocknet.

**Tab. 1.** Pipettierschema für Kalibrierlösungen aus Stammlösung 1.

Kalibrierlösung Nr.	Volumen der Stammlösung 1 [mL]	Endvolumen der Kalibrierlösung [mL]	Konzentration [g/L]	Belegung [µg/cm <sup>2</sup> ]
1	0,25	10	0,025	0,26
2	0,50	10	0,050	0,52
3	1	10	0,100	1,04
4	2	10	0,200	2,08
5	4	10	0,400	4,16
6	6	10	0,600	6,24
7	8	10	0,800	8,32
8	10	10	1,000	10,4

**Tab. 2.** Pipettierschema für Kalibrierlösungen aus Stammlösung 2.

Kalibrierlösung Nr.	Volumen der Stammlösung 2 [mL]	Endvolumen der Kalibrierlösung [mL]	Konzentration [g/L]	Belegung [µg/cm <sup>2</sup> ]
9	2	10	2,000	20,81
10	4	10	4,000	41,62
11	6	10	6,000	62,43
12	8	10	8,000	83,25
13	10	10	10,000	104,06

Die Berechnung der Belegung der Kalibrierfilter erfolgt nach Gleichung (1):

$$B = \frac{K \times V_{st}}{F} \quad (1)$$

Es bedeuten:

*B* Belegung des Filters in µg/cm<sup>2</sup>

*K* Konzentration der Kalibrierlösung in g/L

*V<sub>st</sub>* Volumen der Kalibrierlösung pro Filterquadrat in L

*F* Fläche jedes Filterquadrates (hier 0,0961 cm<sup>2</sup>)

### 3 Probenahme und Probenaufbereitung

Zur Probenahme werden Pumpen des Typs „Alpha-1“ der Fa. Du Pont (Bezugsquelle Fa. DEHA, Frielzheim) eingesetzt. Die Probenahme erfolgt mit dem GSP-Probenahmekopf 1.0 für einatembaren Staub bei einem Volumenstrom von 1 L/min. Die Probenahmezeit liegt zwischen 30 Minuten und zwei Stunden. Zur Staubabscheidung werden ausgewogene Membranfilter der Firma Millipore Typ AAWG mit 0,8 µm Porengröße eingesetzt. Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen.

Nach der Probenahme werden die Filter im Exsikkator konditioniert, zurückgewogen und der Staubgehalt bestimmt. Aus dem staubbelegten Membranfilter werden mit Hilfe einer zirkoniumfreien Stanze Filterelemente von 31 mm Durchmesser ausgestanzt. Diese werden mit der unbelegten Fläche der Röntgenröhre zugewandt auf den Probenhalter der EDRFA gelegt und gemessen.

### 4 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät:	Energiedispersives Röntgenspektrometer (Kevex Analyst 770, Firma GETAC, Mainz)
Röntgenröhre:	Seitenfensterröntgenröhre mit Rhodium-Anode 200 W Ausgangsleistung ohne Filter, indirekte Anregung mit Ag-Target
Röntgeneratore:	45 kV; 2,5 mA
Aufnahmezeit:	200 s
Detektor:	Si(Li)-Halbleiterdetektor 10 eV/ Kanal Konversionsverstärkung 2048 Kanäle Impulshöhenanalysator 20 KeV

### 5 Analytische Bestimmung

Die Filter werden gemessen und die Spektren abgespeichert. Aus den Spektren der Probenfilter und der Kalibrierfilter werden die Intensitäten der für Zirkonium charakteristischen Spektrallinien berechnet.

## 6 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die mit Hilfe des RFA-Datensystems ermittelten Intensitäten für Zirkonium gegen die eingesetzten Belegungen der Kalibrierfilter aufgetragen (Abb. 2). Die Kalibrierfunktion ist bis circa 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  linear; danach geht diese in eine Funktion zweiter Ordnung über.

Zur Überprüfung der Kalibrierung wird bei jeder Analyse ein Kalibrierfilter im Bereich des MAK-Wertes mit analysiert.

**Tab. 3.** Intensitäten der Kalibrierfiltern, Mittelwert aus  $n = 6$  Messungen.

Belegung [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	Intensität der Zr-Linie [counts/s]	Standard- abweichung	Standard- abweichung (rel.)
0	0,529	0,27	50,7
0,26	6,719	0,43	6,4
0,52	14,082	1,28	9,1
1,04	26,912	1,66	6,2
2,08	54,771	2,48	4,5
4,16	113,070	5,76	5,1
6,24	168,540	3,55	2,1
8,32	227,380	7,10	3,1
10,40	269,580	16,23	6,0
20,81	445,36	19,93	4,50
41,62	973,91	73,09	7,50
62,43	1518,45	106,10	7,00
83,25	2052,96	27,90	1,40
104,06	2571,32	61,68	2,40

## 7 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Intensitäten wird aus der Kalibrierkurve die zugehörige Masse ( $X$ ) in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  entnommen. Die zugehörige Massenkonzentration ( $\rho$ ) errechnet sich nach folgender Gleichung (2):

$$\rho = \frac{X \times F}{V} \quad (2)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt:

$$\rho_0 = \rho \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \quad (3)$$

Es bedeuten:

- $\rho$  Massenkonzentration einer Komponente in mg/m<sup>3</sup>
- $\rho_0$  Massenkonzentration in mg/m<sup>3</sup> bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
- $X$  Masse der Komponente auf dem Filter in µg/cm<sup>2</sup>
- $F$  beaufschlagte Filterfläche, hier 8,55 cm<sup>2</sup>
- $t_a$  Temperatur während der Probenahme in °C
- $p_a$  Luftdruck während der Probenahme in hPa
- $V$  Probeluftvolumen in L (errechnet aus dem Volumenstrom und der Probenahmedauer)

## 8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgaben der DIN EN 482 [4] und der DIN 32645 [5] ermittelt.

### 8.1 Genauigkeit

#### 8.1.1 Präzision

Aus den betroffenen Kalibrierproben wurden anhand der Zählstatistik Präzisionsdaten ermittelt. Es ergaben sich folgende Daten:

Reststandardabweichung:	$s_y = 31,9$ [counts/s]
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 1,30$ [µg/cm <sup>2</sup> ]
Relative Verfahrensstandardabweichung:	$V_{x0} = 4,539$ [µg/cm <sup>2</sup> ]

Die für die Kalibrierung betroffenen Filter wurden weiterhin bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 6 Monaten wurden für 3 Konzentrationen [4] (10,40; 62,43 und

104,04  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) jeweils 3 Parallelfilter erneut analysiert. Es ergaben sich folgende in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse:

**Tab. 4:** Relative Standardabweichung für  $n = 3$  Bestimmungen.

Filterbelegung [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	Mittelwert [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	Standard- abweichung (rel.) [%]	Wiederfindungsrate [%]
10,40	11,31	1,6	109
62,43	64,29	1,5	103
104,04	106,17	2,5	102

### 8.1.2 Richtigkeit

Zur Bestimmung der Richtigkeit wurden reale Proben, die mit Zirkoniumsilikat belegt waren, gravimetrisch mit Hilfe der Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TRFA) untersucht. Bei der Gravimetrie wurde eine Wiederfindungsrate von 95 bis 105 % ermittelt. Bei der Untersuchung mittels TRFA wurden die Filter in Aceton aufgelöst, interne Standards hinzugegeben, ein Aliquot auf einen Probenträger aufgetragen und getrocknet. Dabei wurden jeweils sechs Filter mit drei unterschiedlichen Staubbelegungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

**Tab. 5:** Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen RFA/TRFA.

Probe	Labor A (RFA)		Labor B (TRFA)	
	Mittelwert [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	Standardab- weichung ( $s$ )	Mittelwert [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	Standard- abweichung ( $s$ )
1	10,18	0,947	8,25	0,889
2	0,21	0,017	0,21	0,020
3	0,03	0,001	0,04	0,012

## 8.2 Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze ergab nach DIN 32645 (Leerwertmethode) bei der Auswertung von 15 Blindfiltern eine Bestimmungsgrenze von 0,096 mg/m<sup>3</sup> bei einem Probeluftvolumen von 120 Litern [5].

## 8.3 Lagerfähigkeit

Untersuchungen zur Lagerfähigkeit spielen bei Zirkonium eine untergeordnete Rolle; in der Regel treten bei der Lagerung keine Verluste auf.

## 8.4 Störeinflüsse

In Abhängigkeit von der abgeschiedenen Staubmasse können Adsorptionseffekte bei hohen Massen auftreten. Das Messergebnis wird durch eine inhomogene Verteilung der abgeschiedenen Partikel beeinflusst. Hier führt die mehrmalige Messung der Filter nach jeweiligem Drehen um 90 ° zu einem repräsentativeren Ergebnis. Bei unbekannter Staubzusammensetzung sind Störungen durch spektrale Interferenzen möglich, die eine genaue Quantifizierung erschweren können.

Bei Verwendung von Membranfiltern, wie in diesem Verfahren beschrieben, ist die Kapazität der Probenträger auf ca. 225 µg Staub/cm<sup>2</sup> beschränkt. Bei stärkeren Belegungen kommt es zu einer Ablösung der abgeschiedenen Staubpartikel. Die Überprüfung der Belegung erfolgte durch Gravimetrie.

## 9 Diskussion

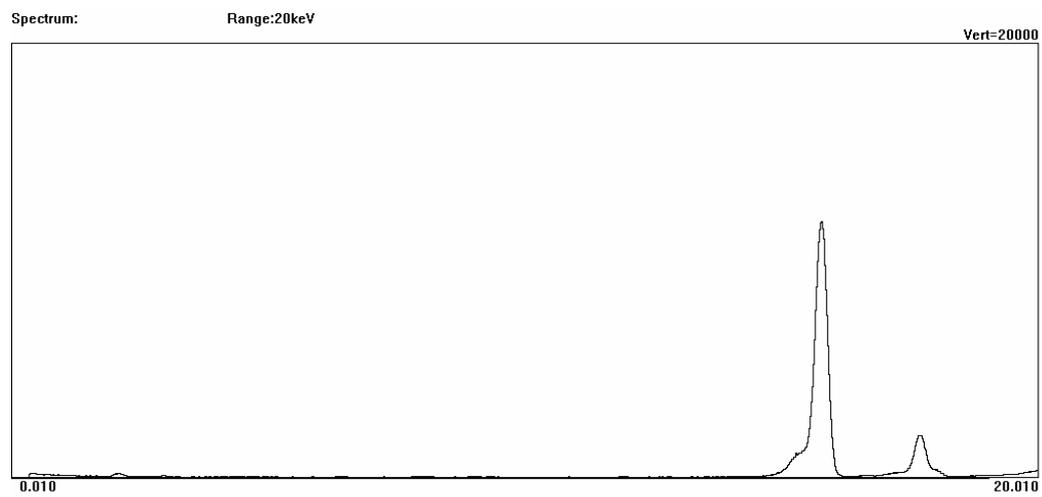
Das Verfahren ist in der Lage, Zirkoniumverbindungen bis zu einer Belegung von ca. 100 µg/cm<sup>2</sup>, entsprechend einer Konzentration von 7,4 mg/m<sup>3</sup>, zu bestimmen. Belegte Kalibrierfilter von 208, bzw. 312 µg/cm<sup>2</sup> ergaben für die Kalibrierfunktion eine Regression zweiter Ordnung. Eine Verkürzung der Probenahmedauer schafft hier Abhilfe.

## 10 Literatur

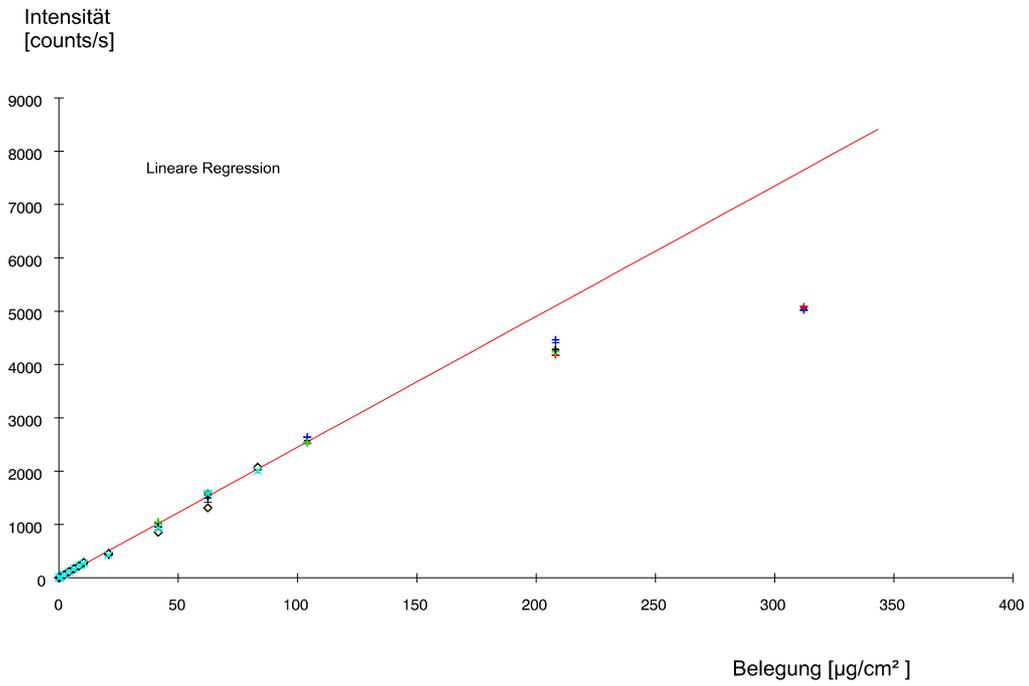
- [1] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie* (1972) Zirkonium, Band 24: 681–702. Wiley VCH-Verlag, Weinheim
- [2] *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (2003) MAK- und BAT-Werte-Liste 2003. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 39. WILEY-VCH-Verlag, Weinheim
- [3] TRGS 900 (2002) Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – Luftgrenzwerte, Ausgabe Oktober 2000, zuletzt geändert B ArbBl. 03/2003
- [4] DIN EN 482 (1994) Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitstoffen. 1994. Beuth Verlag, Berlin
- [5] DIN 32645 (1994) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Beuth Verlag, Berlin

Autoren: *M. von Döhren, M. Tschickardt*

Prüfer: *J.U. Hahn, C. Hagemann*



**Abb. 1.** RFA-Spektrum eines belegten Filters (Realprobe).



**Abb. 2.** Kalibrierkurve für Zirkonium.