

HD 840

906

# YHI PUBLIKASJON

*Utlånskr. 1*

## Kiselgur

Tekniske, analytiske og  
yrkeshygieneiske aspekter

av  
Erik Bye  
Bjørn Gylseth  
Sissel Olaisen

HD 840/800822

5238

1980

Yrkeshygieneisk institutt  
Arbeidsforskningsinstituttene

## FORORD

Den foreliggende rapport er et resultat av en henvendelse Yrkeshygienisk institutt fikk om å analysere noen materialprøver for Arbeidstilsynet, 5. distrikt. YHI har samlet inn flere prøver av kiselgur, og i rapporten forsøker vi å belyse forskjellige aspekter ved de ulike typene av kiselgur som er i bruk.

En har ønsket å se på eksisterende informasjonsmateriale med hensyn til opplysninger om innhold av krystallinske  $\text{SiO}_2$ -modifikasjoner og sammenholde dette med resultatene av våre analyser.

Vi takker de leverandører og brukere som velvilligst har sendt oss materialprøver og informasjonsmateriale.

INNHALDSFORTEGNELSE

|                                                   | Side |
|---------------------------------------------------|------|
| SAMMENDRAG . . . . .                              | 3    |
| 1. INNLEDNING                                     |      |
| 1.1 Opprinnelse . . . . .                         | 4    |
| 1.2 Produksjon . . . . .                          | 5    |
| 1.3 Anvendelse . . . . .                          | 7    |
| 2. MATERIALER                                     |      |
| 2.1 Krystallinske faser . . . . .                 | 9    |
| 2.2 Amorfe faser . . . . .                        | 11   |
| 3. YRKESHYGIENISKE ASPEKTER                       |      |
| 3.1 Eksponeringsmuligheter . . . . .              | 12   |
| 3.2 Helsemessige aspekter . . . . .               | 13   |
| 3.3 Administrative normer . . . . .               | 15   |
| 4. ANALYSEMETODER                                 |      |
| 4.1 Infrarød spektrofotometri . . . . .           | 17   |
| 4.2 Røntgendiffraktometri . . . . .               | 18   |
| 4.3 Scanning elektronmikroskopi . . . . .         | 22   |
| 4.4 Energidispersiv røntgenspektrometri . . . . . | 23   |
| 4.5 Transmisjonselektronmikroskopi . . . . .      | 23   |
| 5. RESULTATER . . . . .                           | 24   |
| 6. DISKUSJON . . . . .                            | 30   |
| LITTERATURLISTE . . . . .                         | 35   |

## SAMMENDRAG

Kiselgur eller diatoméjord er en sedimentær bergart, dannet av skall fra kiselalger og består av 70-90%  $\text{SiO}_2$  samt krystallvann, organisk og annet uorganisk materiale. I sin naturlige form inneholder kiselgur mindre mengder (3 - 4%) krystallinsk  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -kvarts), mens resten er amorft. Ved kalsinering over ca.  $800^\circ\text{C}$  dannes imidlertid betydelige mengder kristobalitt, en høytemperaturform av krystallinsk  $\text{SiO}_2$ .

Rapporten gir en oversikt over sammensetningen til naturlige, kalsinerte og flux-kalsinerte kiselgurprodukter. Krystallinsk og amorf  $\text{SiO}_2$  er analysert kvantitativt ved å kombinere infrarød spektroskopi og røtgendiffraktometri, og mer enn 70% kristobalitt er funnet i flere produkter.

Scanning elektronmikroskopi og energidispersiv røntgenspektrometri er benyttet for identifikasjon av kiselgur, spesielt ved analyse av foraskede lungeprøver.

---

## 1. INNLEDNING

### 1.1. Opprinnelse

Kiselgur eller diatomjord er en sedimentær bergart av fossil, marinbiologisk opprinnelse. Den består hovedsakelig av hydratisert  $\text{SiO}_2$  fra sedimenterte skall av kiselalger (diatomer), opptil 60 millioner år gamle (1, 2).

Kiselalger er blomsterløse, mikroskopiske planter som lever som frittsvevende eller fastsittende éncellede organismer i såvel salt- som ferskvann. Selve navnet kiselalge stammer fra den evnen slike alger har til å ekstrahere silika\* (kiseltsyre) fra vannet de lever i. Dette skilles så ut igjen i hydratisert form, som et skall rundt algens cellekropp. Det antas at kraftige vulkanske utbrudd for millioner av år siden førte til store mengder  $\text{SiO}_2$  i havvann og innsjøer og ga gode vekstvilkår og en oppblomstring av kiselalger i tertiærtiden.

Slike éncellede organismer livnærer seg ved hjelp av fotosyntesen og på grunn av sin produksjon av karbohydrater spiller kiselalgene en meget viktig rolle som en vesentlig del av plante-plankton i havet. Når algene dør, synker de ned på bunnen, det organiske materialet brytes delvis ned og tilbake blir  $\text{SiO}_2$ -skallet med form etter de opprinnelige organismer. Slike diatomer har svært varierende utseende, mer enn 15 000 forskjellige typer er karakterisert, og på bakgrunn av sin ytre form kan de deles i to hovedklasser:

1. Pennate (stigeformet)
2. Sentriske

---

\* Silika blir her benyttet som fellesbetegnelse for silisiumdioksyd ( $\text{SiO}_2$ ) i alle krystallinske og amorfe former, synonymt med det engelske silica.

Fig. 1 - 8 viser noen typiske eksempler på slike skall avbildet i scanning elektronmikroskop. Hver diatomé består av to deler, satt sammen som lokk og bunn i en eske, og denne todelte oppbygging er direkte knyttet til algenes formeringsprosess. Også i dag finner en slike alger, men i betydelig mindre mengder, noe som først og fremst skyldes en reduksjon i vannets innhold av  $\text{SiO}_2$ .

## 1.2. Produksjon

De største forekomstene av kiselgur finnes i dag i Canada, Australia og Sovjetunionen. Danmark (Fuur) har rike og drivverdige kiselgurbrudd, og også i Norge (Lista) finnes det myrområder med denne bergarten. Kiselgur brytes først og fremst i dagbrudd, men også i noen grad i gruver. Forekomstene kan bli opptil 50 m dype og flere kilometer lange.

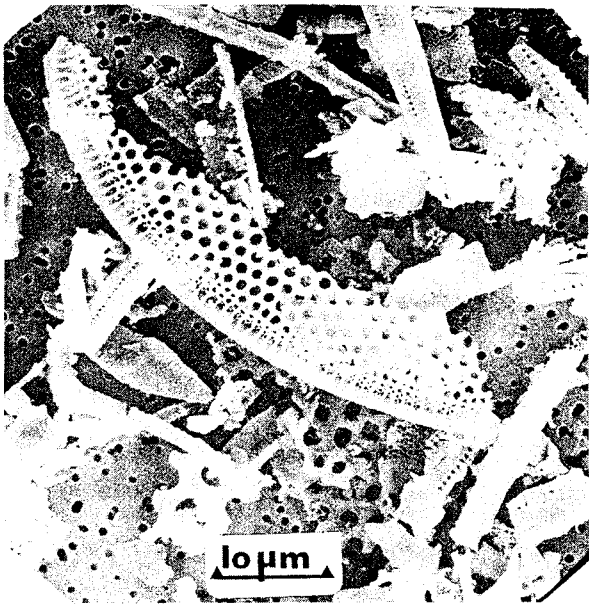
Det utvunnede råmaterialet blir vanligvis først lufttørket, deretter behandlet alt etter kvalitetskravet for videre bruk.

Pr. i dag eksisterer det tre hovedtyper:

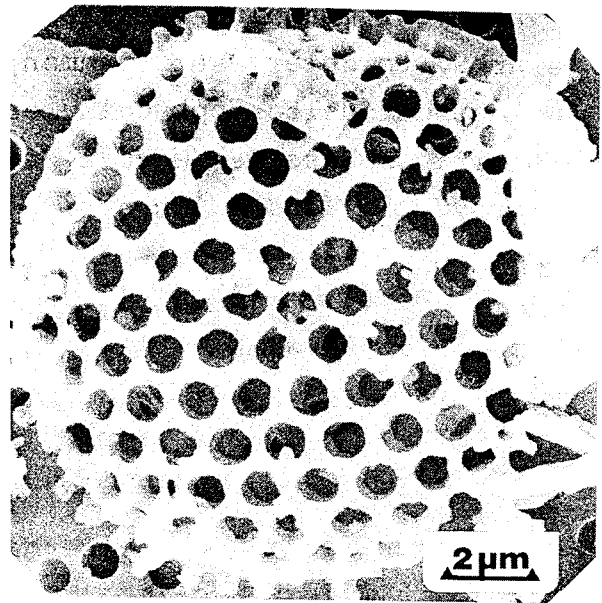
1. Naturlig kiselgur
2. Kalsinert kiselgur
3. Flux-kalsinert kiselgur

Naturlig kiselgur fremkommer ved at råproduktet knuses og deretter brennes i ovner ved relativt lave temperaturer (under  $700^\circ\text{C}$ ). Råproduktet kan inneholde opptil 60% fuktighet, og denne samt en del krystallvann blir fjernet under tørkingen. Denne type diatoméjord har en lys brun (rødlig) farge, nær opptil den naturlige bergart. Dette skyldes nærvær av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

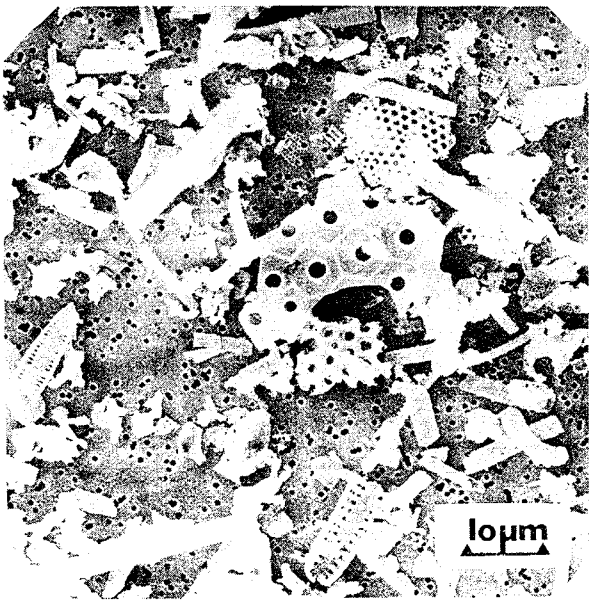
Ved kalsinering varmes den naturlige kiselgur ytterligere opp til ca.  $800 - 1200^\circ\text{C}$  i roterende ovner. Derved fjernes ytterligere krystallvann, og materialet får en noe lysere farge. Samtidig omvandles noe av den amorfe  $\text{SiO}_2$  til kristo-



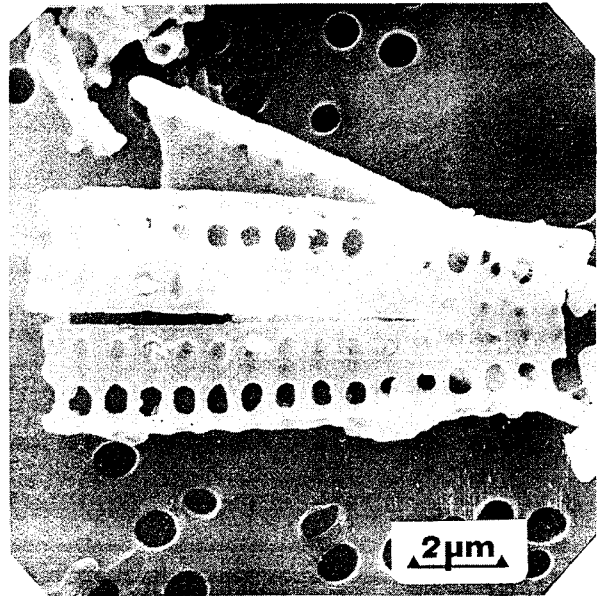
(1)



(2)

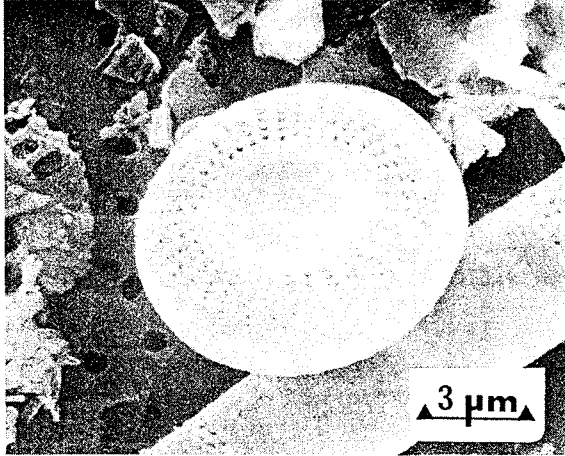


(3)

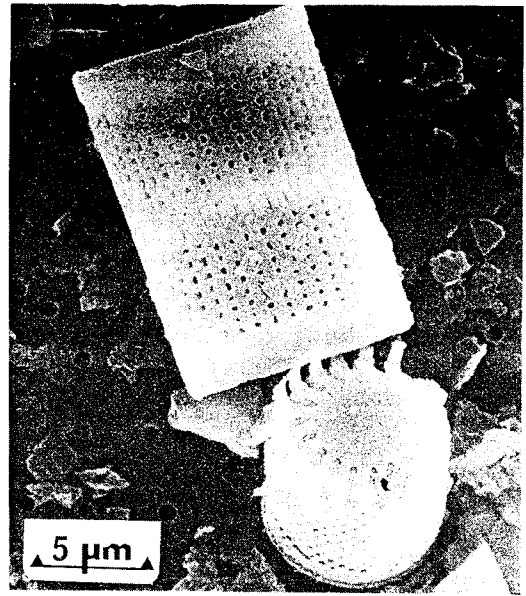


(4)

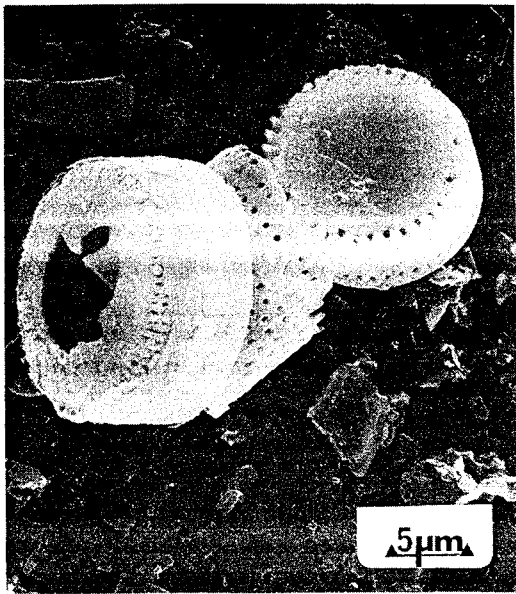
Figur 1 - 8: Bilder av diatoméjord tatt med scanning elektronmikroskop, som viser materialets porøse struktur samt partiklens varierende utseende og størrelse.



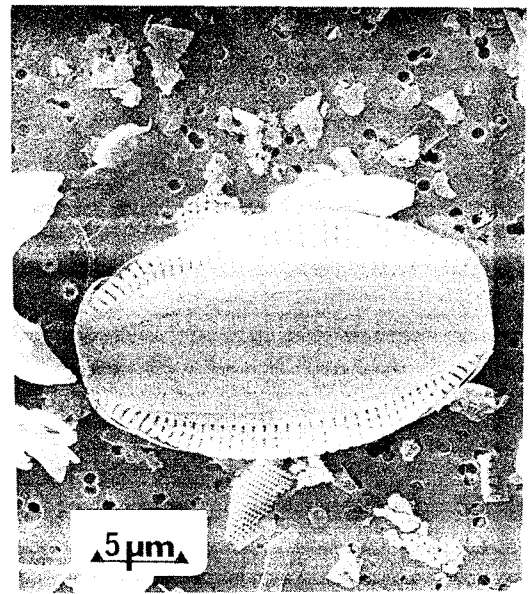
(5)



(6)



(7)



(8)



balitt som er en høytemperaturform av krystallinsk  $\text{SiO}_2$ , se side 9.

Flux-kalsinert kiselgur fremstilles ved at kalsineringen foretas ved tilstedeværelse av en flux, vanligvis natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), og herved fås et nærmest hvitt produkt. Det har redusert partikkeloverflate, og alt etter hvor lenge flux-kalsineringen pågår overføres mer og mer til kristobalitt.

Kiselalger har en partikkelstørrelse på opptil 150  $\mu\text{m}$  i diameter. Produktene blir knust, siktet og klassifisert bl.a. etter gjennomsnittlig partikkelstørrelse, idet først og fremst denne er avgjørende for bruksområdet.

### 1.3. Anvendelse

Opp gjennom tidene har kiselgur hatt en lang rekke og til dels forskjellige bruksområder. I de seneste årtier med økt krav til materialers styrke kombinert med lav massetetthet, økt krav til isolerende egenskaper og kjemisk stabilitet, har de forskjellige typer diatoméjord fått en stadig økt anvendelse.

Allerede så tidlig som i år 532 ble diatoméjord-brikker benyttet til bygging av St. Sophia-kirken i Konstantinopel. Materialet har hatt navn etter bruksområde, f.eks. fossilt mel og sukker, idet den fattige del av befolkningen i visse områder benyttet stoffet til å drøye maten de spiste.

Kiselgur ble benyttet som betegnelse første gang bergarten ble utvunnet i Vest-Tyskland (ca. 1830). Alfred Nobel fant på å bruke kiselgur som absorpsjonsmateriale for nitroglycerin ved produksjon av dynamitt, en produksjonsmetode som fortsatt benyttes i Norge. De første virkelig vitenskapelige forsøk på bruk av kiselgur i industriell sammenheng ble utført i 1912, og frem til i dag har stoffet funnet anvendelser innen en rekke forskjellige områder. Det er først

og fremst som absorbent at kiselgur har funnet anvendelse som filtermasse, katalysator-bærer og insektisid-bærer. Flere offentlige bad her i landet benytter diatoméjord til vannfiltrering, og den gyldne pils får sin krystallklare karakter bl.a. gjennom klaring med kiselgur.

Diatoméenes porøse struktur gjør materialet også velegnet som isolator, såvel termisk som elektrisk, idet den fluxkalsinerte gur praktisk talt ikke leder strøm. Den finpartikulære karakter til dette materialet har også ført til bruk som fyllmasse ved produksjon av maling. Lav massetetthet og innholdet av  $\text{SiO}_2$  gjør det velegnet som tilsatzmiddel i sement. Dette øker bl.a. betongens resistens overfor sjøvann, og har i denne forbindelse vært benyttet som sandstabiliseringsmiddel i norsk offshorevirksomhet.

Kiselgur benyttes i relativt stort omfang som absorpsjonsmiddel ved olje- og kjemikalielekkasjer. Ved slukking av brann med dette materialet er det viktig at guren er brent, idet tilstedeværende organisk materiale ellers ville forsterke brannen.

En noe mer spesiell bruk av diatoméjord er at de beste kvaliteter av den har funnet sin plass i kosmetikk, tannpasta og diverse slipemidler. Således har en funnet ut at finpulverisert kiselgur på grunn av sin hardhet er velegnet som slipepasta og polérmiddel for bil-lakker. Den fine overflatestrukturen av slike diatoméer medførte at de også ble brukt til å karakterisere mikroskopobjektivers oppløsningssevne.

## 2. MATERIALER

Silisium er det grunnstoff som det finnes mest av i jordskorpen nest etter oksygen. Her foreligger det hovedsakelig bundet til oksygen som  $\text{SiO}_2$ , som kan opptre i mange former.

Først og fremst må det skilles mellom amorfe og krystallinske faser. Krystallinske stoffer har en tredimensjonal struktur som er regelmessig bygget opp (av enhetsceller) tvers gjennom hele partikkelen eller krystallen. Amorft materiale har ikke denne regelmessigheten i sin oppbygning, d.v.s. at  $\text{SiO}_2$ -molekylene er "uordnet" i det tredimensjonale mønster. Mens krystallinsk materiale gir diffraksjonslinjer ved bestråling med røntgenstråler, er ikke dette tilfelle med amorfe stoffer, noe som har ført til betegnelsen røntgenamorft materiale.

### 2.1. Krystallinske faser

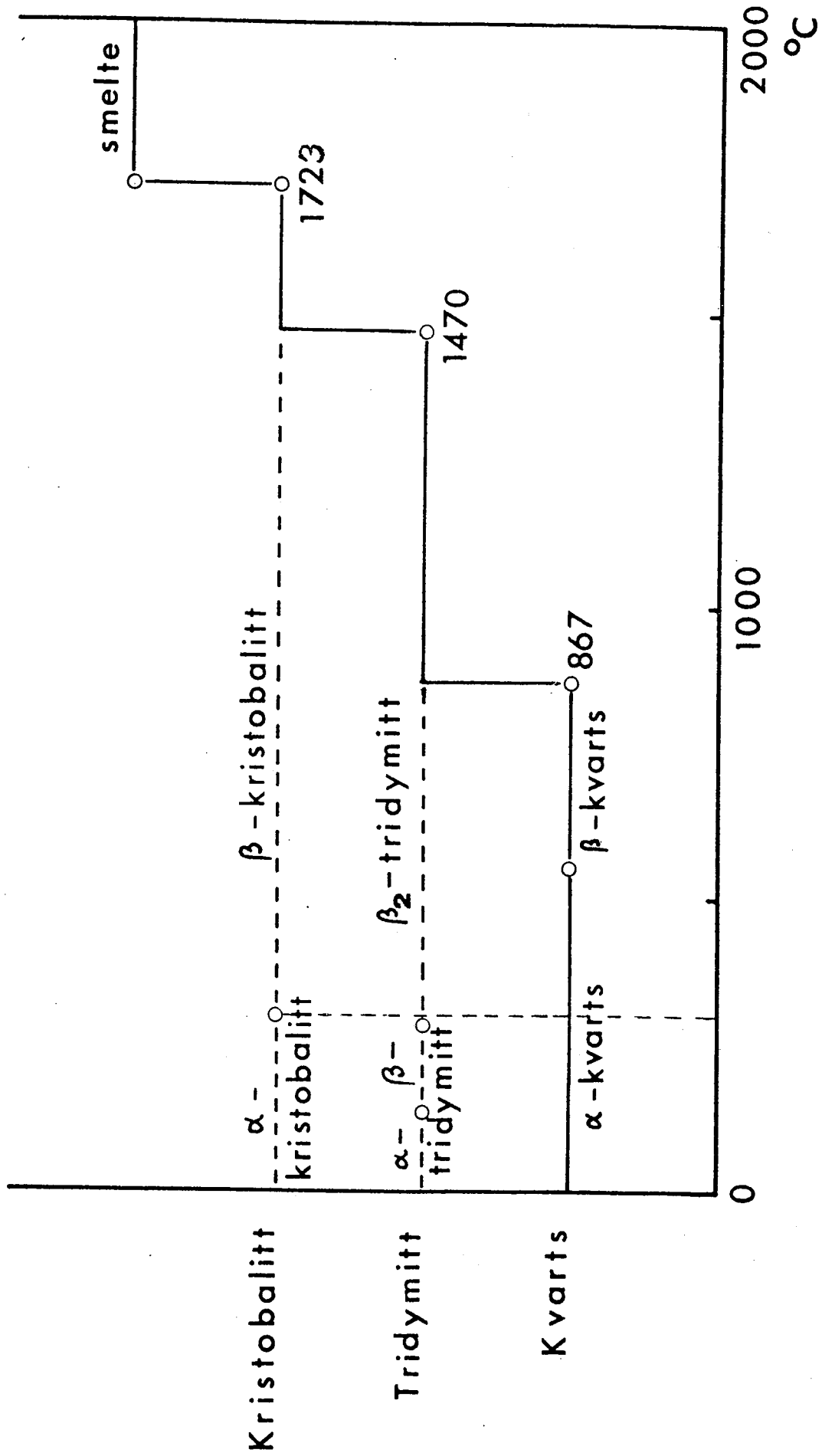
Vi har tre hovedtyper av krystallinsk silisiumdioksyd:

1. Kvarts
2. Tridymitt
3. Kristobalitt

Kvarts forekommer i to modifikasjoner,  $\alpha$ - og  $\beta$ -kvarts.  $\alpha$ -kvarts er den stabile krystallform ved vanlig temperatur, og tilhører det hexagonale system.  $\beta$ -kvarts er stabil i området  $573 - 867^\circ\text{C}$  og tilhører også det hexagonale system. Omvandlingen mellom  $\alpha$ - og  $\beta$ -kvarts skjer raskt, den er reversibel og det er kun ubetydelige forskjeller mellom de to krystallformene (se fig. 9).

Tridymitt som eksisterer i tre forskjellige modifikasjoner, dannes først ved  $867^\circ\text{C}$ , og er stabil opp til  $1470^\circ\text{C}$ .  $\alpha$ -tridymitt, som er den vanligste formen, opptrer i en metastabil fase ved romtemperatur, og går over i  $\beta$ -tridymitt ved  $117^\circ\text{C}$ .

Kristobalitt dannes bl.a. ved oppvarming av tridymitt over  $1470^\circ\text{C}$  og denne formen er stabil til smeltepunktet ved  $1723^\circ\text{C}$ . Her forekommer også to modifikasjoner,  $\alpha$ - og  $\beta$ -kristobalitt, som eksisterer i metastabile faser ved lave temperaturer, med en omvandlingstemperatur i området  $198 - 275^\circ\text{C}$ .



Figur 9: Skjematisk fremstilling av de viktigste krystallinske fasene for SiO<sub>2</sub>. Heltrukne linjer: Stabile faser. Stiplede linjer: Metastabile faser. o: Faseomvandling.

## 2.2. Amorfe faser

Det finnes også flere typer amorf silika. Ved produksjon av ferrosilisium fås et finpartikulært amorft materiale ved kondensasjon av dampformig  $\text{SiO}_2$ , dannet ved svært høye temperaturer (over  $1800^\circ\text{C}$ ). En annen form (fused silica) oppstår fra dampene avgitt av en kvartssmelte, og ytterligere to kolloidale modifikasjoner kan fremstilles ved utfelling fra en vannglassoppløsning. Ved å sette syre til vannglass fås kolloidal  $\text{SiO}_2$ , mens tilsetting av vannglass til syre gir silikagel.

Kiselgur er en hydratisert form for amorf  $\text{SiO}_2$ , dvs. den består av 80-90%  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , der x varierer fra bergart til bergart, med et gjennomsnittlig vanninnhold på ca. 6% og organisk og annet uorganisk materiale for øvrig. Naturlig forekommende kiselgur inneholder oftest små mengder kvarts (0 - 5%), den er stabil ved vanlig temperatur og har et smeltepunkt på ca.  $1600^\circ\text{C}$ . Det som imidlertid er mest interessant er de betingelser som bestemmer faseomvandlingen til kristobalitt.

I forbindelse med raffineringprosessen av kiselgur angir produsentene "oppvarming under  $700^\circ\text{C}$ " for fjerning av fuktighet og organisk materiale. Videre oppgis temperaturintervallet  $800 - 1200^\circ\text{C}$  for selve kalsineringsprosessen, der en vet at det amorfe materialet omvandles til kristobalitt. Swensson (3) har imidlertid ikke klart å påvise krystallinske former av  $\text{SiO}_2$  ved oppvarming av diatoméjord til  $800^\circ\text{C}$  i 24 timer.

Naturlig kiselgur inneholder små mengder oksyder eller karbonater av Na, K, Al, Fe, Ca, Mg, V og Ti, og alt etter variasjoner av dette varierer antagelig temperaturen for faseomvandlingen for de forskjellige typer. En eventuell katalytisk virkning fra noen av de tilstedeværende metallforbindelser er ikke klarlagt, og det er heller ikke foretatt noen systematiske undersøkelser av sammenhengen mellom faseomvand-

lingstemperaturen og sammensetningen til forskjellige kiselgurtyper.

En kan også merke seg at diatomjord omvandles til kristobalitt ved en lavere temperatur enn dannelsesstemperaturen fra tridymitt. Dessuten finner man normalt ikke tridymitt i kalsinert kiselgur. Det er vanskelig å gi en fullgod forklaring på de nevnte forhold, og det råder åpenbart en del usikkerhet vedrørende overgangen fra kiselgur til kristobalitt.

Ut fra de undersøkelser som er rapportert hittil, ser det ut til at overgangen fra amorfe til krystallinske kiselalgeskall foregår ved en reaksjon i fast fase. Dette innebærer at den tredimensjonale struktur endrer seg fra "uorden" til "orden" uten at den ytre form (overflatestrukturen) endrer seg drastisk.

Idet en først og fremst støter på  $\alpha$ -kvarts i yrkesmessig sammenheng, vil betegnelsen kvarts bli benyttet i fortsettelsen.

### 3. YRKESHYGIENISKE ASPEKTER

#### 3.1. Eksponeringsmuligheter

De muligheter som foreligger for eksponering for kiselgur kan deles inn i tre områder knyttet til:

- utvinning,
- bearbeiding
- anvendelse

I likhet med annen bergverksdrift representerer arbeid i selve bruddene generelt sett en stor mulighet for støveksponeering. Imidlertid foregår i dag selve utgravingen

i de store kiselgurbruddene maskinelt, der operatørene ofte sitter i kabiner, noe som har ført til redusert eksponering.

Det er særlig sikte- og knuseprosessene som er beheftet med kraftig støvutvikling, sammen med arbeidsoperasjoner knyttet til kalsineringsovnene. Andelen av finpartikulært materiale øker utover i produksjonskjeden, og alt etter økende innhold av kristobalitt representerer eksponeringen sannsynligvis en økt helserisiko. Dette fremgår også av de tilfeller av diatoméjord-pneumoconiose som omtales av Dutra (4) og Beskow (5). I Sverige er f.eks. de omtalte tilfeller av støvlungesykdommen funnet hos arbeidere med flere års arbeid ved ovns-prosessene.

Kortvarige anvendelser av brent kiselgur ved brannslukking og oljeoppsamling representerer neppe noen vesentlig eksponering. Derimot kan det i prosesser der store mengder kiselgur blir brukt som stabiliserings-, fyll-, isolasjons- og filtermateriale, oppstå betydelige støvkonsentrasjoner.

Her må det imidlertid understrekes at hvorvidt slike eksponeringsmuligheter foreligger, bare kan fastslås ved målinger på den enkelte arbeidsplass.

### 3.2. Helsemessige aspekter

De fibrosefremkallende egenskaper hos de krystallinske formene av silisiumdioksyd, kvarts, tridymitt og kristobalitt er veldokumentert (6). Ved inhalasjon av støv som inneholder slike stoffer er det risiko for støvlungesykdommen silikose. Det er først og fremst den respirale andelen av støvpartiklene som kan være skadelig, idet denne trenger helt ned i lungealveolene (lungeblærene).

Ved karakterisering av støv, skiller en mellom partikler og fibre. En fiber blir i yrkeshygienisk sammenheng karakterisert ved forholdet mellom lengde og tykkelse (>3 : 1),

mens partikler kan defineres som alle andre luftbårne partikler med diameter  $< 500 \mu\text{m}$ . Den respirable andelen er nærmere omtalt i ref. (7), mens finfraksjonen i støvet er den del av partiklene som har diameter  $\leq 5 \mu\text{m}$ . For å kunne foreta en risikovurdering ved en eventuell silikosefare knyttet til en støveksposering, vil en analyse av finfraksjonen gi et tilstrekkelig godt datamateriale. Denne fraksjonen kan skilles fra totalstøvet ved sedimentering.

Den fibrogene egenskap er imidlertid først og fremst knyttet til de krystallinske  $\text{SiO}_2$ -modifikasjonene. Når det gjelder amorf silika, er derimot risikoen for fibrosedannelse langt mindre.

Med hensyn til kiselgur ble det så tidlig som i 1932 rapportert tilfeller av diatoméjord-pneumoconiose, d.v.s. en støvelungesykdom som skulle skyldes inhalasjon av diatoméjord. Det var først og fremst arbeidere eksponert for støv fra kalsinert kiselgur som var utsatt for pneumoconiose. Dette i motsetning til støv fra diatoméjord som ikke er varmebehandlet og således mindre biologisk aktivt. I forbindelse med de tilfeller som er rapportert som diatoméjord-pneumoconiose, foreligger beskrivelser av lesjoner i lungene og et sykdomsbilde forøvrig som er nær identisk med silikose (4).

Dyreforsøk som er utført med naturlig kiselgur og med andre typer amorf  $\text{SiO}_2$ , tyder på at det riktignok opptrer forandringer i lungevevet tilsvarende de forandringer som kan observeres ved forsøk med kvartsstøv. På den annen side viser forandringene fremkalt med naturlig kiselgur bare svake tegn på progresjon. Imidlertid har Swensson (3) vist at varmebehandlet kiselgur ( $800^\circ\text{C}$ ) ga kraftigere utvikling av collagen i lymfekjertlene hos hunrotter enn hva tilsvarende forsøk med kvartsstøv viste. Krystallinsk materiale kunne imidlertid ikke identifiseres i denne kiselguren. Vektøkningen av lymfekjertlene var større under påvirkningen av kalsinert kiselgur enn for naturlig kiselgur, men noe mindre enn for kvartsstøv.



I arbeidet til Swensson (3) sies det ikke noe om hvorvidt overflatestrukturen til algeskallene er forandret ved den nevnte varmebehandling. Og selv om partiklene har en tendens til både å konglomerere og å fraksjonere ved en kalsinering, er det ikke betydelige endringer som finner sted. Dette kan tyde på at det er mikroskopiske krystallinske partikler som opptrer ved varmebehandlingen, uten at dette fører til så mye krystallinsk materiale at det kan påvises ved hjelp av røntgendiffraksjon.

### 3.3. Administrative normer

Ut fra den helserisiko som eksponering for f.eks. kvartsstøv representerer, er det fastsatt administrative normer (tidligere yrkeshygieniske grenseverdier) for hvor stor konsentrasjon av forskjellige stoffer som tillates i arbeidsatmosfæren. Slike verdier blir fastsatt på bakgrunn av medisinske, økonomiske og tekniske vurderinger. Vanligvis angir normene for luftforurensninger høyeste akseptable gjennomsnittlige eksponering over et 8-timers skift. De normer som vi har i Norge, er hovedsakelig basert på amerikanske TLV-verdier. (TLV = Threshold Limit Value).

I tabell 1 er det satt opp normer for forskjellige former for  $\text{SiO}_2$ . Ved konsentrasjoner under normen er forholdene akseptable. Ved konsentrasjoner over normen foreligger en silikoserisiko, og arbeidsforholdene må utbedres. Slike normer er imidlertid ikke absolutte grenser og en bør bestrebe seg på å komme så langt under de fastsatte grenser som mulig (8).

Tabell 1:

Administrative normer \*  
for forskjellige støvtyper av SiO<sub>2</sub>,  
(finfraksjon ≤ 5 μm).

| Støvtype                                       | Norm<br>mg/m <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------|---------------------------|
| α-kvarts                                       | 0.2                       |
| Kristobalitt                                   | 0.1                       |
| Tridymitt                                      | 0.1                       |
| Diatoméjord<br>(≤ 2% kryst. SiO <sub>2</sub> ) | 2                         |
| Amorf SiO <sub>2</sub>                         | 2                         |
| Blandingsstøv                                  | 25 **                     |
|                                                | <hr/> Q + 5               |

---

\* Normene er for tiden under revisjon og tabellen gir forslag til endringer (se ellers ref. 8).

\*\* Q = %-andel α-kvarts i støvet.

For tridymitt og kristobalitt benyttes 2·Q i formelen for blandingsstøv.

#### 4. ANALYSEMETODER

For bestemmelse av alle former for  $\text{SiO}_2$  er det først og fremst infrarød spektrofotometri (IR) og røntgen-diffraktometri (XRD) som har vært benyttet. Kolorimetri skiller dårlig mellom de forskjellige krystallinske modifikasjonene, og i lang tid var det IR-teknikken som ble brukt ved Yrkeshygienisk institutt. I løpet av de siste år har en også innført XRD for rutineanalyser av støv. Diatoméjord er vanskelig å skille fra annen amorf  $\text{SiO}_2$  bare ved hjelp av IR og XRD. Her er elektronmikroskopisk metode av stor betydning, og med de tre nevnte metoder i kombinasjon er det mulig å identifisere og kvantifisere innholdet av alle former for  $\text{SiO}_2$  ned til ca.  $10 \mu\text{g}$  i en prøve (0.5% innhold av støv i arbeidsatmosfæren).

##### 4.1. Infrarød spektrofotometri (IR).

Til tross for at røntgendiffraktometri i lang tid har vært anvendt som analysemetode for bestemmelse av krystallinsk  $\text{SiO}_2$  i støv (dette er den metode som er rekommendert av NIOSH\*) (6), blir også IR-metoden benyttet av flere analyselaboratorier.

Dette skyldes først og fremst at IR-instrumenteringen er blitt forbedret og er betydelig billigere enn røntgenapparatene. Dessuten er KBr-teknikken en rask, enkel og tilstrekkelig nøyaktig metode. Svakheten ved denne metoden er imidlertid at det ofte er andre komponenter til stede i støvet som interfererer i det aktuelle absorpsjonsområde, noe som kan vanskeliggjøre både en kvalitativ og ikke minst en kvantitativ analyse.

Nøyaktig innveid 1,0 mg av prøven presses til en tablett sammen med 300 mg KBr, og absorpsjonen i det infrarøde området registreres på vanlig måte. Noen IR-diagrammer av

---

\*National Institute for Occupational Safety and Health, USA.

ulike typer kiselgur samt kvarts, tridymitt og kristobalitt er vist i fig. 12, s. 29. Identifikasjon av prøven baserer seg på at  $\text{SiO}_2$ -molekylene har forskjellig absorpsjon alt etter grad av "orden" i og oppbygging av partiklenes tredimensjonale struktur. Det er først og fremst båndet ved ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$  som benyttes for identifikasjon og for kvantitativ bestemmelse. Ut fra arealet (A) av dette absorpsjonsbåndet, bestemt med likning (1), kan mengden kiselgur i prøven bestemmes ved å sammenlikne med en tilsvarende standardkurve for kiselgur.

$$(1) \quad A = \frac{N}{2} \log(T_1 \cdot T_N) - \sum_{i=1}^N \log T_i$$

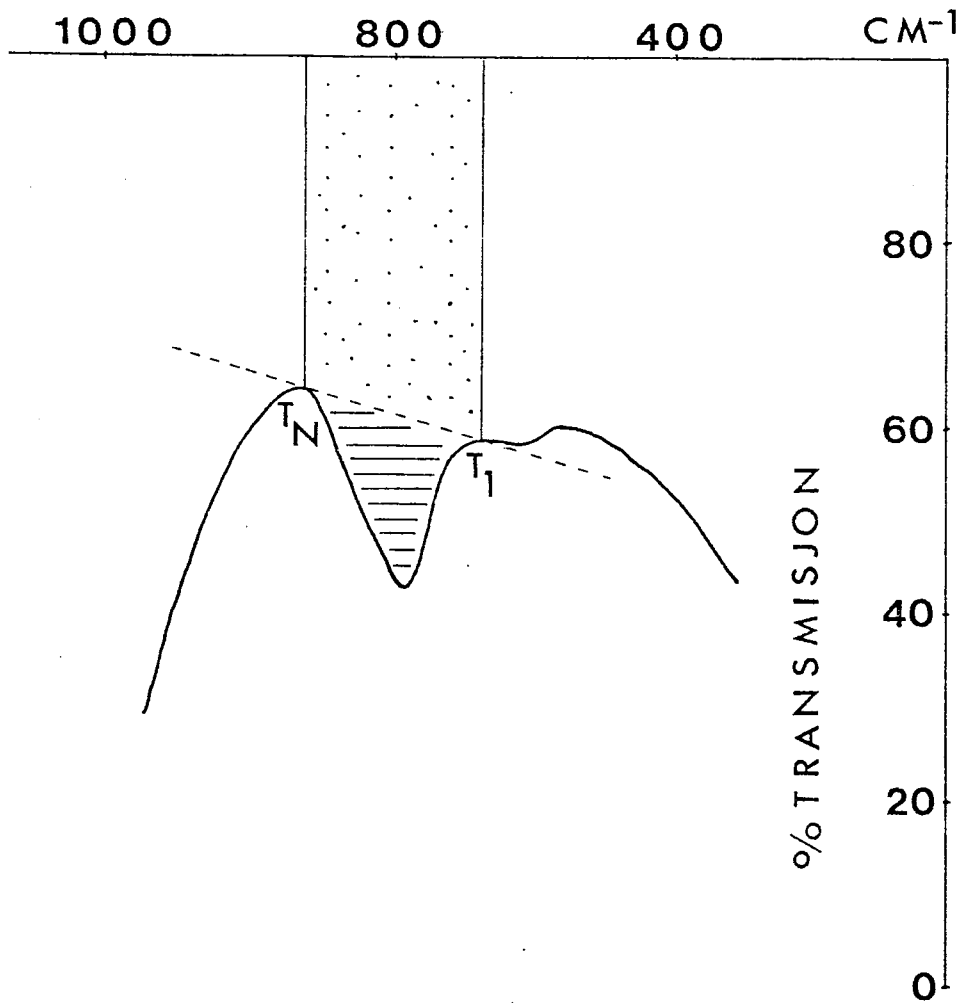
I likning (1) er  $T_i$  = % transmisjon ved et gitt bølgetall, se for øvrig figur 10.

Som det fremgår av diagrammene i fig. 12, interfererer amorf  $\text{SiO}_2$  sterkt med f.eks. kvarts og kristobalitt ved  $800 \text{ cm}^{-1}$ , noe som vanskeliggjør IR-analyse av slike blandinger. Dette er diskutert i ref. (10) og foreslått løst ved en kombinasjon av IR og XRD.

Med YHI's nåværende instrumentering for IR-analyse er det faktisk innveing av prøven (til  $\pm 0,1 \text{ mg}$ ) som representerer den største og alt vesentligste feilkilde. Vi regner med en feil på  $\pm 10\%$  eller mindre ved en slik bestemmelse av  $\text{SiO}_2$ -innholdet i støvprøver.

#### 4.2. Røntgendiffraktometri (XRD)

Den regelmessige oppbygging av krystallinsk materiale gir opphav til karakteristiske diffraksjonslinjer (reflekser) ved bestråling med røntgenstråler, d.v.s. elektromagnetisk stråling med bølgelengde omkring  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-8} \text{ cm}$ ). Slike



Figur 10: Integrert intensitet av absorpsjonsbåndet ved  $800 \text{ cm}^{-1}$  (skravert areal) fås ved å lese av %transmisjon  $T_1, \dots, T_N$  for hver  $10 \text{ cm}^{-1}$ , integrere hele båndet og trekke fra arealet av trapeset.

diffraksjonslinjer er karakteristiske for hvert enkelt stoff og opptrer ved bestemte diffraksjonsvinkler, ifølge Bragg's lov:

$$(2) \quad 2 d \sin \theta = \lambda$$

Her er  $\lambda$  bølgelengden og  $d$  planavstanden i krystallen. For mer utførlig behandling av røntgendiffraktometri henvises til Klug & Alexander (11).

Med instituttets nåværende utrustning bestråles en plan prøve, deponert på et Nucleopore filter (porestørrelse = 0,8  $\mu$ m), med  $\text{CuK}_\alpha$ -stråling. I en roterende prøveholder, der et maksimalt antall av "krystallplanene" i prøvene bringes i diffrakterende stilling, plasseres membranfilteret m/prøve over et sølvfilter som benyttes som ytre standard ved kvantitative målinger (12, 13).

Figur 13, s. 31, viser røntgendiffraktogrammer for en del forskjellige typer silisiumdioksyd. Refleksene kan oppfattes som "fingeravtrykk" til hver enkelt forbindelse og kan benyttes til identifikasjon av krystallinske stoffer, selv i komplekse blandinger. Ved en slik kvalitativ analyse sammenliknes det eksperimentelle diagram med registrerte diagrammer. Dette kan gjøres ved hjelp av oppslagsverker med tabulerte data, f.eks. den såkalte ASTM\*-indeks, som pr. i dag inneholder nær innpå 50 000 uorganiske substanser og som kompletteres årlig.

Et raskt blikk på diagrammene i figur 13 viser åpenbare forskjeller mellom kvarts, kristobalitt og diatoméjord. Ved identifikasjon må en vurdere både overensstemmende posisjon av så mange linjer som mulig, og dessuten linjenes relative intensitet. Dersom flere komponenter har nær sammenfallende reflekser, vanskeliggjøres analysen.

---

\*American Society for Testing Materials.

Den kvantitative bestemmelsen foregår ved at en bestemmer integrert intensitet av den mest intense og veldefinerte topp hos f.eks. kiselgur, og tilsvarende fra sølvfilteret.

For kiselgur (se fig. 13) er toppene ved  $2\theta = 21.9^\circ$  (skyldes kristobalitt) og  $2\theta = 26.7^\circ$  (skyldes  $\alpha$ -kvarts) samt Ag-toppen ved  $2\theta = 38.6^\circ$  velegnede. Målt intensitet,  $I_M$ , korrigert for bakgrunnstråling kan ved hjelp formel (3):

$$(3) \quad I_M = \frac{K}{L \sin \phi} \{1 - \exp(-L \sin \phi \cdot \operatorname{cosec} \theta)\} M$$

benyttes til å beregne M, mengden av tilsvarende komponent i prøven.

Her er

K = kalibreringskonstant

$$L = \ln \frac{I_{Ag}}{I_{Ag}^0}$$

$I_{Ag}$  = intensitet av Ag-topp

$I_{Ag}^0$  = intensitet av Ag-topp (referanse)

$\phi$  = spredningsvinklen for Ag-toppen

$\theta$  = " " for komponent-toppen

Denne metoden baserer seg på et arbeide av Atree-Williams (14) for absorpsjonskorreksjon ved hjelp av sølvfiltermetoden. Kalibreringskonstanten (K) bestemmes ved måling av prøver med kvarts- eller kristobalittmengder  $\leq 500 \mu\text{g}$ , der absorpsjon kan neglisjeres, se f.eks. Edholm & Nicholson (13).

Prøveprepareringen utføres ved å dispergere støvprøver i vann og filtrere dispersjonen med et Nucleopore filter. Slike støvprøver kan prepareres på tre forskjellige måter:

- 1) Pipettering
- 2) Innveing
- 3) Oppløsning av KBr-tablett

Pipettering benyttes først og fremst ved tillagning av stamløsninger for kalibrering. Direkte innveing foretas når prøven bare skal studeres med XRD, men for det alt vesentligste av instituttets prøver løses KBr-tabletten fra IR-analysen i vann før filtrering. På denne måten får en to uavhengige målinger av samme prøve og god overensstemmelse dersom en analyserer på partikler  $\leq 5 \mu\text{m}$  (finfraksjonen).

Også for rutinemessig analyse med XRD er nøyaktigheten ca.  $\pm 10\%$ , bortsett fra ved pipettering der en har feilgrenser på ca.  $\pm 3\%$ .

#### 4.3. Scanning elektronmikroskopi (SEM).

Ved elektronmikroskopi benyttes en høyenergetisk elektronstråle istedenfor lys for bestråling av en prøve. På grunn av elektronenes korte bølgelengde i forhold til lys (synlig område), fås en oppløsning som er langt større enn ved optisk mikroskopi. Dybdeskarpheten er også betraktelig bedre. Ved atmosfæretrykk vil elektroner bremses ned og spres selv over korte avstander. For å forhindre dette, benytter en tilnærmet vakuum i kolonnen på et elektronmikroskop ( $10^{-3} - 10^{-5}$  Pa). Av denne grunn bør prøven som skal undersøkes ved disse teknikkene være stabil ("tørr") ved lavt trykk. Ved SEM bestråles prøven med elektroner i et linjemønster. Fra prøven vil det reflekteres sekundære elektroner. Disse elektronene kan fanges opp av en detektor som forsterker og overfører signalet til en bildeskjerm som vil vise overflaten av prøven. For SEM er det aktuelle for-



størrelsesområdet 100 - 30.000 x. For prøver som er stabile ved de nevnte trykkforhold er prøveprepareringen enkel. En passende bit av prøven festes direkte til en prøveholder med et ledende materiale (sølv- eller karbonlim). Prøven belegges med et tynt skikt av metall eller karbon (noen 100 Å) for å gjøre preparatet elektrisk ledende. Biologiske prøver må tørkes ved spesielle metoder på forhånd for å unngå tørke- og krympeeffekter.

#### 4.4. Energidispersiv røntgenspektrometri (EDS).

Når en prøve bestråles med høyenergetiske elektroner i et elektronmikroskop, vil de enkelte atomer i prøvene ta opp og deretter avgi endel av elektronenergien. Denne energien avgis i form av røntgenstråling. Energien til disse røntgenstrålene er karakteristisk for elementene i prøven. Ved EDS benyttes en detektor som kobles til SEM. Denne detektoren registrerer røntgenstrålene i form av elektriske pulser. Pulsenes intensitet er direkte avhengig av røntgenstrålenes energi. En datamaskin kan benyttes til å sortere og klassifisere disse pulsene og derved gi et kvalitativt bilde av elementene en har i prøven. På grunn av at detektorkrystallen oppbevares under lavt trykk (skjermet), vil skjermingen (Be-vindu) absorbere lavenergetisk røntgenstråling. Derfor kan en bare analysere elementer over atomnummer 10. Ut fra intensiteten av de enkelte elementenes stråling kan en få et bilde av den relative mengden av elementene. Ved å korrigere for absorpsjon, atomnummer og fluorescensstråling vil et EDS-system også kunne fungere kvantitativt. Sammenlignet med tradisjonelle mikro-analytiske metoder har EDS mindre følsomhet og nøyaktighet. Imidlertid er metoden meget rask, og partikler på noen 100 Å kan analyseres enkeltvis.

#### 4.5. Transmisjonselektronmikroskopi (TEM).

Ved TEM bestråles tynne preparater med høyenergetiske elektroner. Elektroner som penetrerer prøven, regist-

reses av en fluorescerende skjerm. På denne måten får en et tilsvarende bilde som i et lysmikroskop. Ved TEM kan meget høye forstørrelser oppnåes (opptil 1 mill. x). Imidlertid er området 1000 - 100.000 x oftest benyttet. Fordi elektronene må penetrere prøven, kan kun ultratynne preparater benyttes, hvilket ofte medfører en tidkrevende og komplisert prøvepreparering. Vanligvis legges prøven på 3 mm brede metall-gittere med gitteråpning på 100-300 µm. For å oppnå kontrastvirkninger i biologiske preparater "farges" prøvene ofte med tunge metaller, f.eks. osmium.

Ved å bestråle en enkrySTALL av et stoff med elektronstrålen kan man ved hjelp av TEM få brutt strålen i et spesielt mønster (elektrondiffraksjon). Dette diffraksjonsmønsteret kan fotograferes og benyttes for identifikasjon av partiklene. EDS-systemer kan også kobles til TEM, tilsvarende som for SEM.

## 5. RESULTATER

På grunn av helsemessige konsekvenser av en eventuell eksponering for kiselgur, var det av interesse å undersøke noen av de produkter som er i bruk i Norge.

Det ble samlet inn i alt 13 materialprøver til analyse fra såvel brukere som importører, og Tabell 2 gir en oversikt over produktnavn, typer og analyseresultater.

Betegnelsene: naturlig (n), kalsinert (k) og flux-kalsinert (f) er hentet fra eksisterende informasjonsmateriale.

Resultatene angitt i Tabell 2 er fra analyser utført direkte på de innsamlede kiselgurprodukter, dvs. en totalstøvanalyse. Ved å kombinere IR og XRD kan blandinger av forskjellige typer silika analyseres kvantitativt. De

Tabell 2: Innhold av krystallinsk og amorf SiO<sub>2</sub> i forskjellige kiselgur-produkter.

| Produkt                          | Type <sup>a)</sup> | Kvarts <sup>b)</sup><br>% | Kristo-<br>balitt <sup>b)</sup><br>% | Amorf<br>SiO <sub>2</sub> <sup>c)</sup><br>% | Sum<br>% |
|----------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|----------|
| A. Kiselgur, tekn. <sup>d)</sup> | n                  | 3.0                       | -                                    | 41.1                                         | 44.1     |
| B. Damolin KM-U                  | k                  | 3.5                       | -                                    | 40.8                                         | 44.3     |
| C. " KM-W                        | k                  | 3.7                       | -                                    | 44.0                                         | 47.7     |
| D. " GM-1                        | n                  | 3.8                       | -                                    | 39.7                                         | 43.5     |
| E. Filter-Cel                    | n                  | 3.2                       | -                                    | 80.2                                         | 83.4     |
| F. Standard<br>Super-Cel         | k                  | 0.9                       | 19.3                                 | 95.4                                         | 115.6    |
| G. Hyflo Super-Cel               | f                  | 1.3                       | 50.5                                 | 18.8                                         | 70.6     |
| H. Dicalite<br>White Filler      | f                  | ≍ 0.5 <sup>e)</sup>       | 71.7                                 | 18.9                                         | 90.6     |
| I. Celite 499                    | k                  | ≍ 0.5 <sup>e)</sup>       | 74.0                                 | 41.7                                         | 115.7    |
| J. " 281                         | k                  | 0.6                       | 72.4                                 | 18.4                                         | 91.4     |
| K. Clarcel CB/R2                 | k                  | 5.1                       | 47.2                                 | 35.8                                         | 88.1     |
| L. " CB/L2                       | k                  | 0.6                       | 10.6                                 | 93.3                                         | 104.5    |
| M. " DIV/2                       | f                  | ≍ 0.5 <sup>e)</sup>       | 56.0                                 | g                                            | (56.0)   |

a) n = naturlig, k = kalsinert, f = flux-kalsinert

b) Bestemt med XRD

c) Bestemt med IR

d) Usedimentert standard kiselgur

e) Deteksjonsgrensen for kvarts ved XRD-analyse er 0.5% i 1.0 mg prøve.

g) 56% kristobalitt tilsvarer mer enn total IR-absorpsjon.

krystallinske komponentene bestemmes ved XRD-analyse, mens summen av amorf og krystallinske komponenter bestemmes ved IR. Ved subtraksjon fremkommer mengden av amorf  $\text{SiO}_2$ . Dette skulle gi 100% med hensyn på innholdet av  $\text{SiO}_2$ . Våre resultater for total sammensetning i Tabell 2 avviker til dels betydelig fra dette, først og fremst for de produkter som hovedsakelig består av amorf materiale (A-D). Idet vår analysemetode for IR er kalibrert ved hjelp av sedimentert standardmateriale, vil prøver med en vesentlig del av partiklene  $> 10 \mu\text{m}$  gi betydelig lavere absorpsjon. For å få klarlagt hvorvidt avviket i Tabell 2 skyldes partikkelstørrelsesfordelingen, ble noen av produktene analysert etter sedimentering (partikler  $\leq 5 \mu\text{m}$ ). Resultatene av disse analysene er satt opp i Tabell 3 og viser bedre overensstemmelse med hensyn til totalt innhold av  $\text{SiO}_2$ .

Resultatene fra en partikkelstørrelses-analyse med Coulter Counter er vist i Fig. 11. Diagrammene viser kumulativ partikkelstørrelsesfordeling, hvorav standardmaterialet (A) er analysert både før og etter sedimentering. Medianverdiene, som er markert ved 50%, viser at produktene A, C og G har en vesentlig del av partikkelfraksjonen over  $20 \mu\text{m}$ . Dette bekrefter ytterligere at de lave verdiene for amorf  $\text{SiO}_2$  i typene A-D i Tabell 2 skyldes partikkelfordelingen.

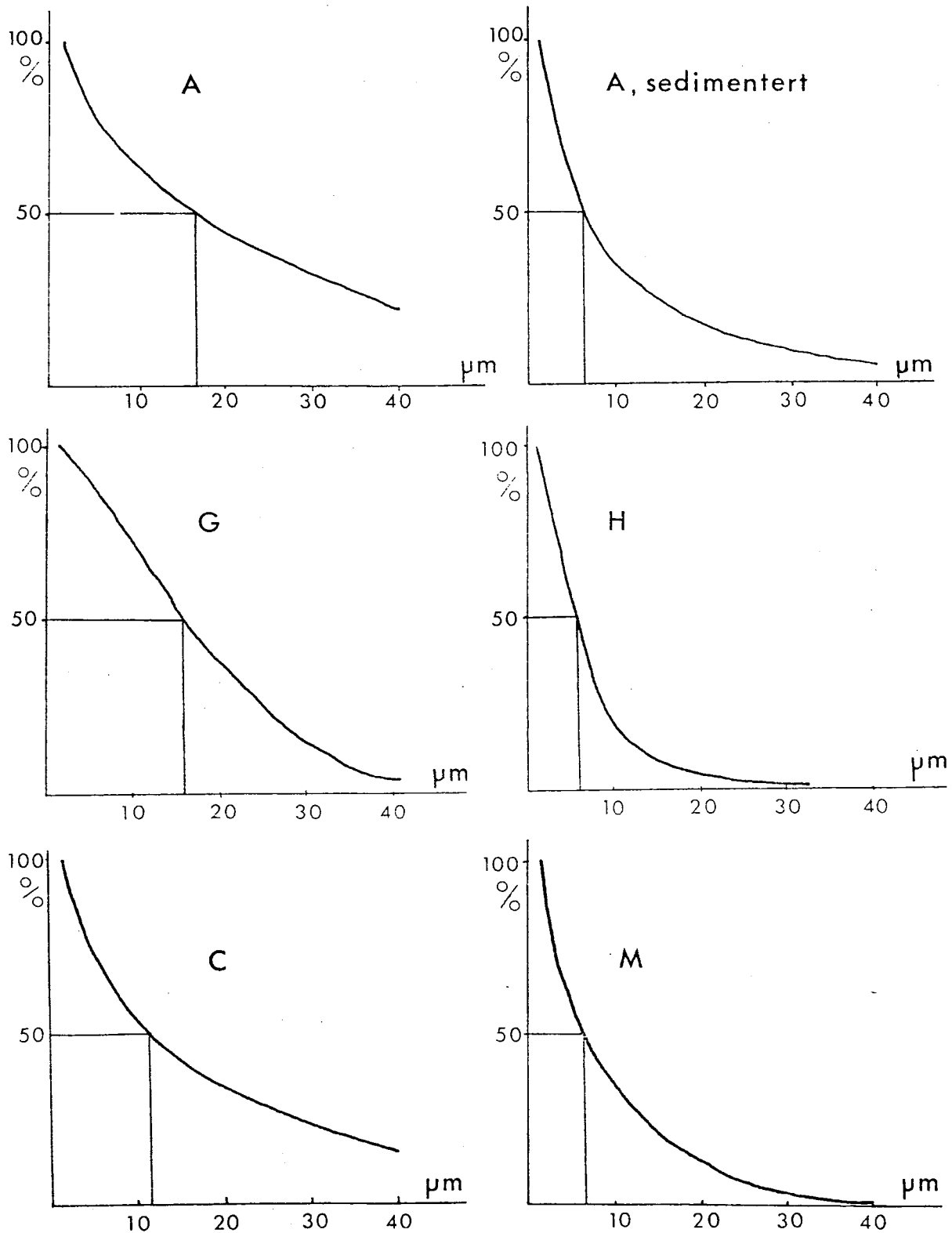
IR-kurvene i Fig. 12 viser tydelig forskjell i absorpsjonsbåndet ved  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Ut fra analyseresultatene i Tabell 2 sees at båndet varierer alt etter varierende innhold av krystallinsk og amorf  $\text{SiO}_2$ , avhengig av hvorvidt produktet er kalsinert eller ikke. Det sekundære båndet ved ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$  indikerer tilstedeværelsen av kristobalitt, og det sekundære båndet ved ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  indikerer kvarts. Tridymitt kan ikke identifiseres entydig med IR dersom kvarts og/eller kristobalitt er til stede samtidig.

Tabell 3: Innhold av krystallinsk og amorf SiO<sub>2</sub>  
i sedimenterte kiselgur-produkter

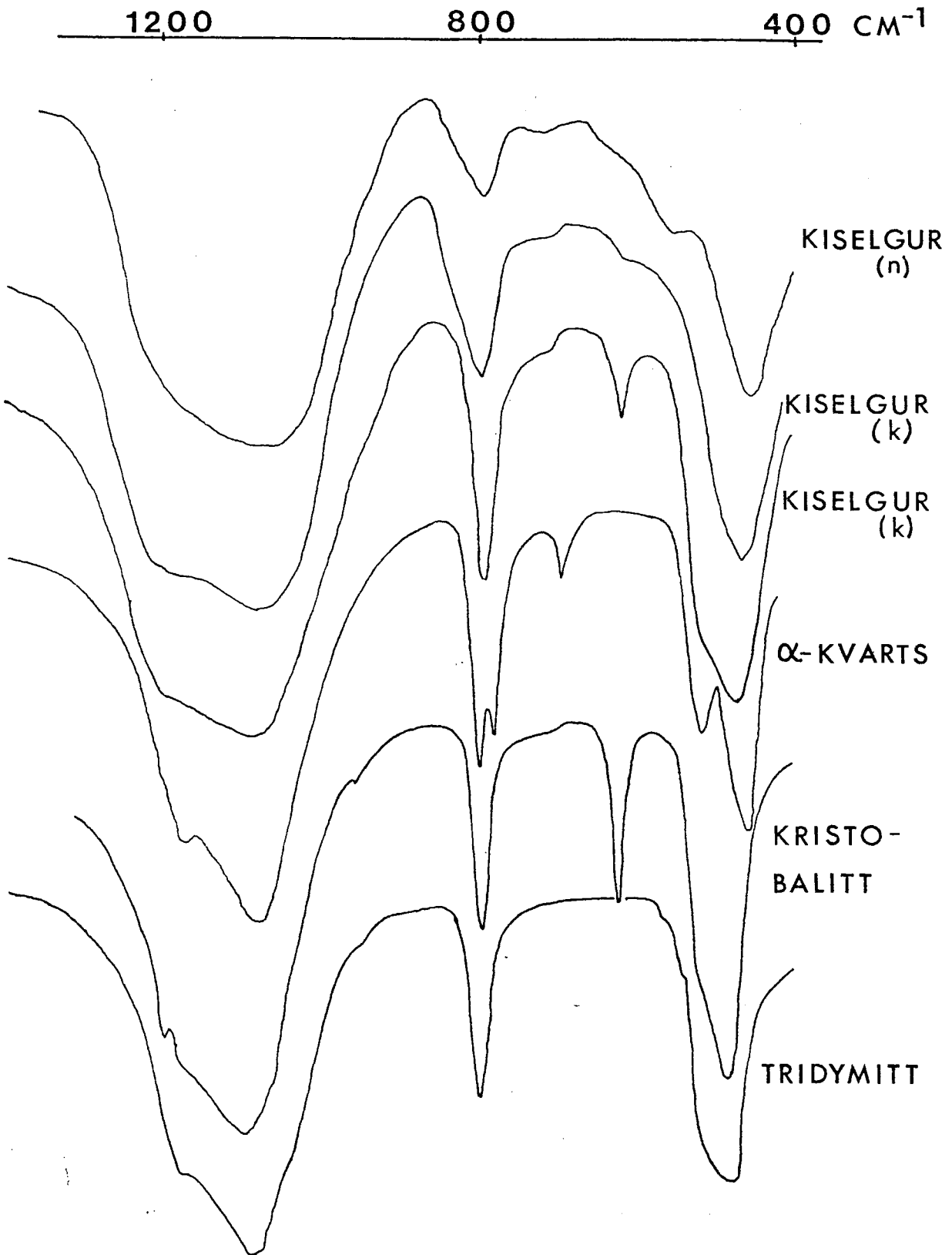
| Type | Navn                  | Kvarts<br>% | Kristo-<br>balitt<br>% | Amorf<br>SiO <sub>2</sub><br>% | Sum<br>% |
|------|-----------------------|-------------|------------------------|--------------------------------|----------|
| A    | Kiselgur, teknisk a)  | 2.3         | -                      | 95.3                           | 97.6     |
| C    | Damolin KM-W          | 2.4         | -                      | 72.4                           | 74.8     |
| F    | Standard Super-Cel    | 1.1         | 15.3                   | 114.5                          | 130.9    |
| G    | Hyflo Super-Cel       | 0.6         | 70.9                   | 44.9                           | 116.4    |
| H    | Dicalite White Filler | ≤ 0.5       | 76.7                   | 15.2                           | 91.9     |
| M    | Clarcel CB/L2         | 0.7         | 10.6                   | 94.2                           | 105.5    |
| N    | Clarcel DIV/2         | ≤ 0.5       | 84.6                   | b)                             | (84.6)   |

a) Sedimentert standardmateriale

b) 84.6% kristobalitt tilsvarer mer enn total IR-absorpsjon



Figur 11: Kumulativ partikkelstørrelsesfordeling for noen kiselgurprodukter. Analysen er utført med Coulter Counter. Medianverdiene er avmerket ved 50%. Se tabell 2, s. 25, for referanse til produkttype.



Figur 12: IR-spektra av forskjellige typer SiO<sub>2</sub>.  
(n) = naturlig      (k) = kalsinert

Som tidligere nevnt, er imidlertid et røntgendiffraktogram helt karakteristisk for et krystallinsk materiale. Diagrammene i Figur 13 viser at naturlig kiselgur inneholder bare små mengder kvarts, som kan identifiseres med signalet (101) ved  $26.7^{\circ}$ . Innholdet av kvarts er imidlertid så lavt at hverken (100)- eller (112)-toppen kan identifiseres (jfr. kvarts-spekteret). Diagrammene for kalsinert kiselgur er typisk for produktene F-M og viser betydelige mengder kristobalitt, identifisert ved refleksene (101), (200) og (102).

I de tilfeller der det foreligger mistanke om en yrkesrelatert sykdom, er det viktig å kunne dokumentere eksponering for f.eks. lungeskadelig støv. En måte å gjøre dette på, er å undersøke humant vev med henblikk på innhold av slike støvtyper. Ved Yrkeshygienisk institutt er det nedlagt betydelig innsats for å utarbeide metoder for en slik identifikasjon, i det vesentlige basert på forskning av lungevev. Restene etter forskning studeres ved hjelp av SEM/EDS (15).

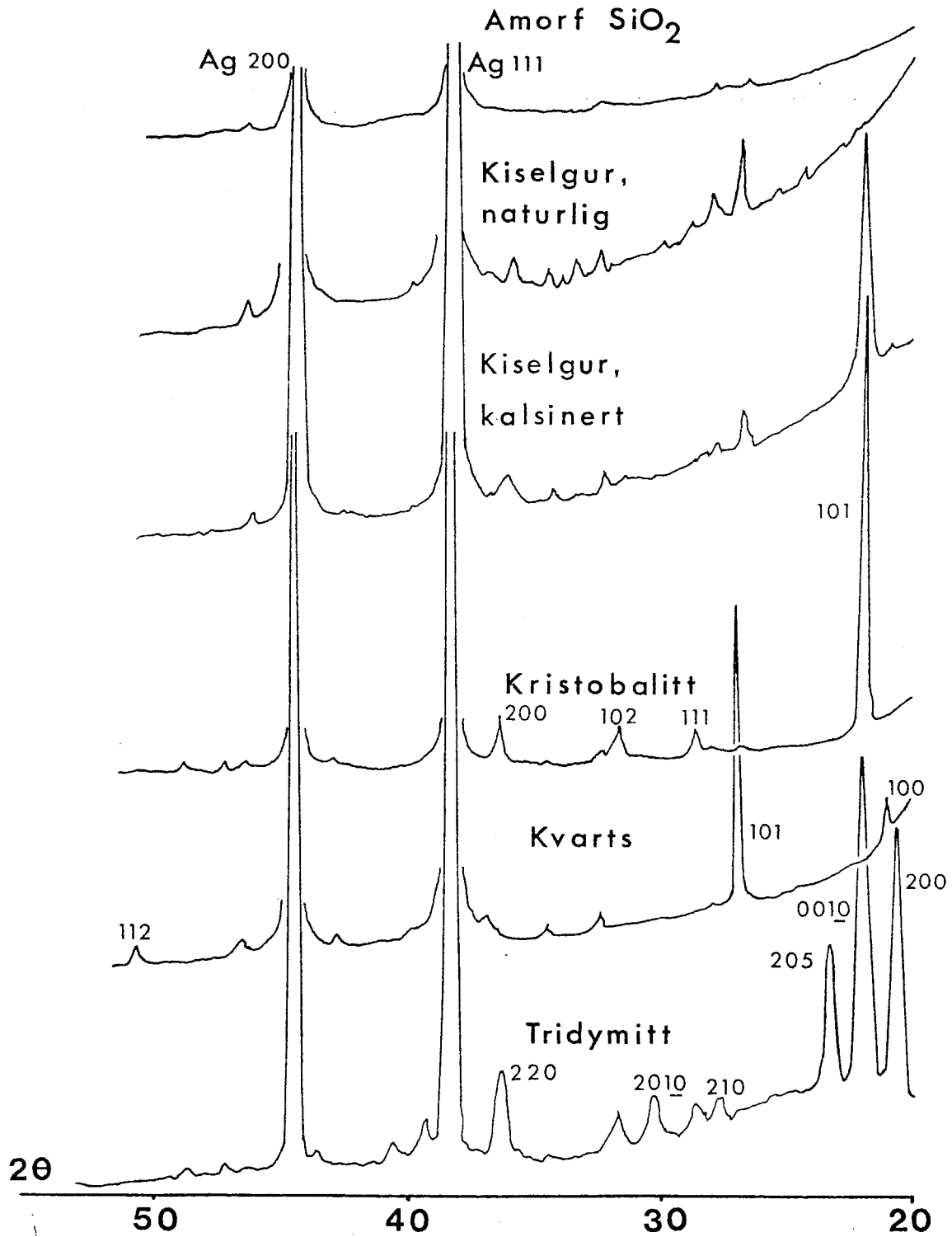
På grunn av sitt spesielle og lett kjennelige ytre er fragmenter av diatoméjord lett identifiserbare med nevnte metode. Figur 14 viser eksempler på kiselgurpartikler som er funnet i lungevev, og figur 15 viser et EDS-spekter for en slik partikkel. Karakteristisk finnes bare én topp i spekteret (Si), bortsett fra interfererende stråling fra metallbelegg (Au).

## 6. DISKUSJON

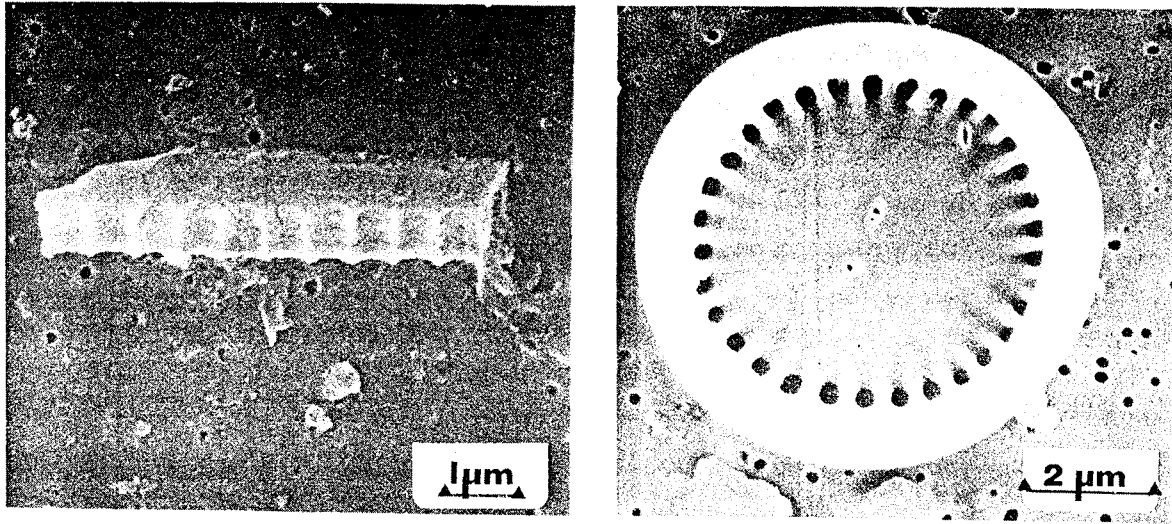
Ut fra resultatene i Tabell 2 og 3 er det dokumentert at innholdet av krystallinsk materiale i diatoméjord varierer sterkt fra produkt til produkt.

Naturlig kiselgur inneholder 3-4% kvarts, og ingen andre krystallinske  $\text{SiO}_2$ -modifikasjoner.





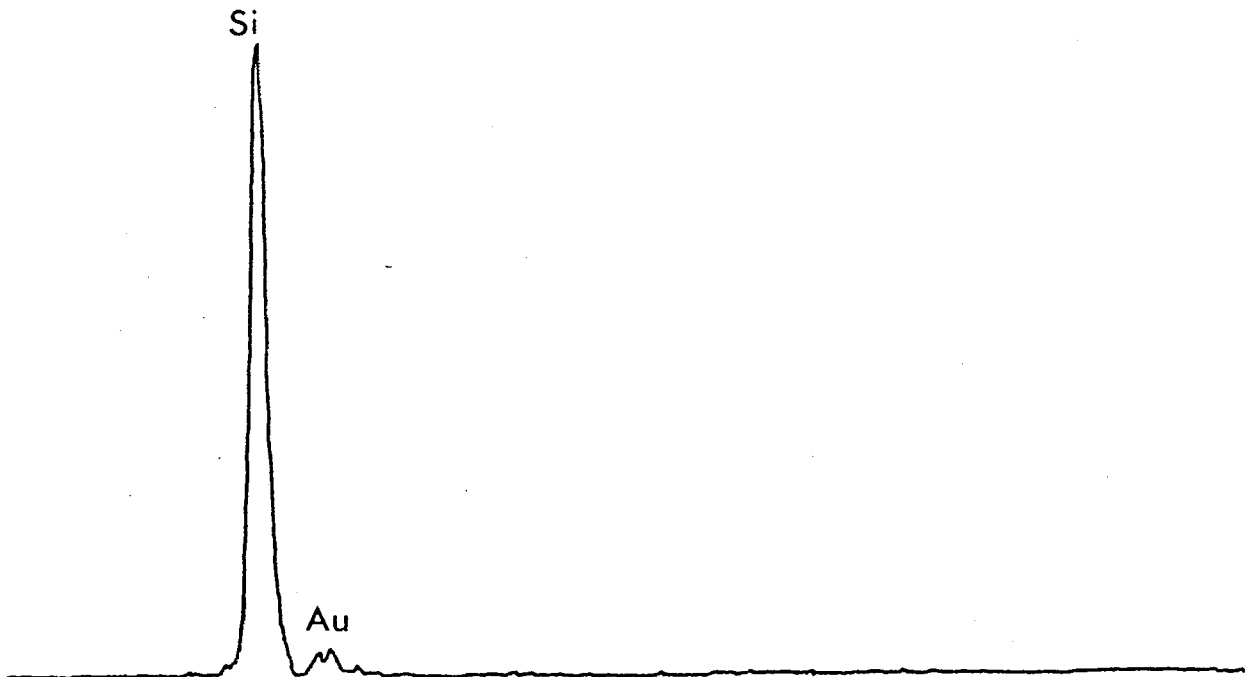
Figur 13: Røntgendiffraktogrammer av forskjellige typer silika.



(a)

(b)

Figur 14: Diatomé-partikler fra forasket lungevev, fotografert med scanning elektronmikroskop.



Figur 15: EDS-spekter av en diatomé-partikkel.

Kalsinert og flux-kalsinert kiselgur inneholder vanligvis små mengder kvarts, men kan inneholde betydelige mengder kristobalitt, inntil 85%. Mengden av kristobalitt varierer imidlertid sterkt alt etter varigheten av og temperaturen ved kalsineringsprosessen. Diatomjord som kalsineres under ca. 800°C, gjennomgår liten eller ingen omvandling til kristobalitt (produkt B og C i Tabell 2).

Til tross for at det har vært antydnet at kalsinert kiselgur også skulle inneholde tridymitt, noe som kunne synes rimelig ut fra fasediagrammet (se side 9 og 10), er det ikke påvist tridymitt i de produkter vi har undersøkt.

Kvartsmengdene som vi har funnet, er i overensstemmelse med tidligere undersøkelser, mens våre verdier for kristobalitt ligger betydelig over innholdet i tidligere undersøkte produkter (16). I brosjyrene for de kalsinerte produktene oppgis et innhold på 35% med muligheter for variasjon, mens våre analyser altså viser et innhold på opptil 85%.

Med et så høyt innhold av kristobalitt er det rimelig å anta at de rapporterte tilfeller av diatomjord-pneumoconiose i forbindelse med flere års arbeid ved kalsineringsovnene kan ha nær sammenheng med inhalasjon av støv med et høyt innhold av krystallinsk SiO<sub>2</sub>. Selv om Norge ikke har noen produksjon av kiselgur, og det heller ikke er rapportert tilfeller av slik pneumoconiose her i landet, er det meget viktig å være klar over risikoen ved inhalasjon av støv fra denne type kiselgur.

Pr. 1980 er vår administrative norm for diatomjord (respirabel del) 1.5 mg/m<sup>3</sup>, forutsatt et lavt innhold av kvarts. Med en betydelig variasjon i innholdet av krystallinsk SiO<sub>2</sub> som vist i den foreliggende undersøkelsen, er det ikke tilfredsstillende med bare én norm. Støv fra produkter med mer enn 15-20% kristobalitt blir vurdert å være

så helseskadelige at normen kan bli satt til  $0.1 \text{ mg/m}^3$   
- identisk med normen for kristobalitt. Dette gjelder for  
produkter som er kalsinert over  $900^\circ\text{C}$ . For andre typer  
kiselgur er normen foreslått til  $2 \text{ mg/m}^3$ , i begge tilfeller for  
partikkelfraksjonen  $\leq 5 \mu\text{m}$ . En annen mulighet som vil bli vurdert  
er å tilpasse en formel for blandingsstøv, tilsvarende den vi  
har for kvartsholdig støv, for alle typer kiselgur. Under enhver  
omstendighet vil vår nåværende administrative norm for diatomé-  
jord bli tatt opp til revisjon.

Denne undersøkelsen har vist at diatoméjord-produkter kan  
inneholde betydelige mengder kristobalitt, og at innholdet  
kan fastslås ved en røntgenkrystallografisk analyse. For  
en mer detaljert undersøkelse av kiselgur er det nødvendig  
å benytte metoder som infrarød spektrometri, elektronmikro-  
skopi og energidispersiv røntgenspektrometri. Med vår nå-  
værende instrumentutrustning kan Yrkeshygienisk institutt  
foreta analyser av slike kiselgurprodukter, for vurdering av  
en eventuell helserisiko ved eksponering i yrkesmessig sammenheng.

---

LITTERATURLISTE

1. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology (1965)  
Vol. 7, s. 53
2. Römpp, H.: Römpps Chemie-lexikon (1975), s. 1770.
3. Swensson, Å.: Tissue Reaction to Different Types of Amorphous Silica. Inhaled Particles and Vapours. II. (1967) 95-102.
4. Dutra, F.R.: Diatomaceous Earth Pneumoconiosis. Arch. Environ. Health, 11 (1965) 613-619.
5. Beskow, R.: Silicosis in Diatomaceous Earth Factory Workers in Sweden. Scand. J. resp. Dis. 59 (1978) 216-221.
6. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, USA): Criteria for a recommended standard. Occupational Exposure to Crystalline Silica, (1974).
7. Jahr, J.: Støv og røyk i arbeidsatmosfære. Yrkeshygienisk institutt, HD 803/79.
8. Arbeidstilsynet: Administrative normer for forurensninger i arbeidsatmosfære. Best.nr. 361 (1980).
9. Jahr, J.: Possible health hazards from different types of amorphous silicas - suggested threshold limit values. Yrkshygienisk institutt, HD 806/79.
10. Bye, E., Edholm, G., Gylseth, B. og Nicholson, D.G.: On the determination of crystalline silica in the presence of amorphous silica. Ann. Occup. Hyg. (Under trykking).
11. Klug, H.P. og Alexander, L.E.: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material. John Wiley and Sons Inc., New York (1954) 410-433.
12. Edholm, G. og Nicholson, D.G.: X-Ray Powder Diffractometry. Part II: Microanalysis of Crystalline Silica. Yrkeshygienisk institutt, HD 796/79.
13. Edholm, G. og Nicholson, D.G.: Kvantitativ mikroanalyse av  $\alpha$ -kvarts på Nuclepore filtere med røntgendiffraktometri. Yrkeshygienisk institutt, HD 783/78.

14. Altree-Williams, S.: Quantitative X-Ray Diffractometry on Milligram Samples Prepared on Silver Filters. Anal. Chem. 49 (1977) 429-432.
15. Ophus, E.M., Gylseth, B. og Mowé, G.: Identifikasjon og kvantifisering av partikler i lungevev. Yrkeshygienisk institutt, HD 779/78.
16. Bell, Z.G., Dunnom, D.D. & Lott, H.: Basis for exposure standards for amorphous silica dusts. Am. Ind. Assoc. J. 39 (1978) 418-421.

---