

Marta Rożkowicz*

KOMPLEKSOWA METODA KONTROLI STĘŻENIA STRUKTUR AZBESTOWYCH W POWIETRZU CZĘŚĆ I: OPIS METODY

Streszczenie

Publikacja zawiera opis kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestowych w powietrzu. Omówiono w niej: sposób lokalizacji punktów pobierania próbek, pobieranie próbek z powietrza i przygotowanie próbek do analizy, identyfikację struktur na podstawie cech morfologicznych, chemicznych, strukturalnych (długości l , średnicy d , l/d i ich rodzaju), zliczanie struktur w próbce i wyznaczanie ich liczby w określonej objętości powietrza.

The complex method of the control of concentrations of asbestos structures in air Part I: The description of the method

Abstract

The paper contains the complex method of the control of concentrations of asbestos structures in air. The method consists: location of points of taking a sample, taking a sample from air, preparing samples for analysis, identification of asbestos structures on the base of morphological chemical, structural, features (length l , diameter d , l/d and them kind), of summing structures of asbestos up in the sample and outlining the number of structures of asbestos in the defined air volume.

WPROWADZENIE

Stosowanie azbestu w przemyśle zostało znacznie ograniczone, a w wielu krajach zakazane (Bernstein 2006).

Największe zagrożenie skażenia powietrza azbestem stanowią antropogeniczne źródła, a wśród nich pokrycia dachowe wykonane z falistych płyt eternitowych, izolacje ścian wszelkiego rodzaju budowli itp. W związku z tym niemożliwe jest natychmiastowe wyeliminowanie materiałów zawierających azbest, dlatego jeszcze przez długi czas nie będzie można liczyć na całkowitą likwidację zagrożenia (Bernstein, Hoskins 2006; Burdett 2007; Camus, Siemiątycki, Meek 1998; Dyczek 2006; Gruener 1983; Wachowski, Domka 2000).

Korozja płyt azbestowo-cementowych może być powierzchniowa, jak również obejmować głębsze partie materiału i być wynikiem oddziaływania czynników atmosferycznych. Zależy ona od środowiska, w jakim ten materiał jest użytkowany. W powietrzu czystym (wiejskim), przebiega wolniej i wynosi 0,02–0,1 mm/rok (Spurny 1989). W rejonach występowania kwaśnych deszczów korozja płyt azbestowo-cementowych przebiega szybciej i wynosi do 1 mm/rok (Burnett 2007). Powoduje ona uwalnianie się azbestu z płyt (Dyczek 2004). Emisja struktur włóknistych azbestu

* Główny Instytut Górnictwa.

do powietrza o długości większej niż 5 μm może wynosić od 6000 do 11 000 włókien z jednego metra kwadratowego w ciągu jednej minuty (Pastuszka, Paw, Kabala-Dzik i in. 2000).

Trudności w określaniu wielkości ryzyka choroby nowotworowej, przypisywanego populacji generalnej w ekspozycji środowiskowej na pył azbestu nie zwalniają z konieczności eliminowania źródeł zanieczyszczeń oraz okresowej kontroli stężenia azbestu w powietrzu (Kazan-Allen 2005).

W Polsce do oznaczania stężenia struktur azbestu w powietrzu jest stosowana metoda referencyjna opisana w normie PN-88/Z-04202/02 Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości azbestu – Oznaczanie stężenia liczbowego respirabilnych włókien azbestu na stanowiskach pracy metodą mikroskopii optycznej. Jest ona stosowana najczęściej na stanowiskach pracy, na których istnieje podejrzenie o występowanie w powietrzu dużych ilości jednego rodzaju struktur włóknistych. Metoda ta nie umożliwia jednak zliczania struktur włóknistych o średnicy mniejszej niż 0,2 μm , jak również na ich identyfikacji na podstawie budowy wewnętrznej i składu chemicznego.

Do tej pory nie było metody, która pozwalałaby na wykonywanie pełnego zakresu badań w celu oznaczenia stężenia struktur azbestowych w powietrzu. W tego typu badaniach korzystano z wielu metod.

W wielu krajach, w celu identyfikacji i zliczania struktur azbestowych, występujących w próbce pobranej z powietrza są stosowane metody, w których jest wykorzystywany transmisyjny mikroskop elektronowy. Metody te jednak często są krytykowane, szczególnie sposoby wykonywania preparatów, ponieważ mają one ogromny wpływ na jakość i późniejsze wyniki badań (Perry 2004).

W 2006 roku podjęto badania w celu opracowania kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestowych w powietrzu. W czasie opracowywania metody, korzystano z normy ISO 13794:1999, a także z informacji literaturowych i wyników badań własnych (ISO 13794:1999; Rożkowicz 2004). W metodzie zastosowano wiele nowatorskich rozwiązań.

Badania wykonywano na terenie czterech osiedli mieszkaniowych w Katowicach, na których znajdowały się budynki wielokondygnacyjne z zewnętrzną elewacją z materiałów azbestowo-cementowych. Ich wynikiem było opracowanie sposobu:

- lokalizacji punktów pobierania próbek,
- pobierania próbki z powietrza,
- przygotowania próbek do analizy,
- identyfikacji struktur azbestowych na podstawie cech morfologicznych, chemicznych, strukturalnych (długości l , szerokości d , ld i ich rodzaju),
- zliczania struktur azbestowych w próbce,
- wyznaczania liczby struktur azbestowych w określonej objętości powietrza,
- interpretacji uzyskanych wyników, z uwzględnieniem zmian stężeń struktur azbestowych w czasie.

Metoda pozwala na oznaczenie stężenia struktur azbestowych w powietrzu, z uwzględnieniem wszystkich elementów wpływających na to oznaczenie, na przykład rzeczywistej objętości pobranego powietrza w czasie pobierania próbki, niepewności

wyznaczania tej objętości, wyznaczania rzeczywistej wartości czułości analitycznej, niepewności wyznaczania tej wartości, niepewności oznaczania wartości stężenia (Rożkowicz 2007).

Metoda została przystosowana do prowadzenia badań w rejonach osiedli mieszkaniowych, które wyróżniają się znaczną ilością materiałów azbestowo-cementowych.

1. OGÓLNE ZASADY KOMPLEKSOWEJ METODY KONTROLI STĘŻEŃ STRUKTUR AZBESTOWYCH W POWIETRZU

Próbki do badań stężenia azbestu są pobierane w wytypowanych punktach. Lokalizacja tych punktów jest określana między innymi na podstawie lokalizacji maksymalnych stężeń azbestu w powietrzu. Przed rozpoczęciem pobierania próbek określa się wstępną czułość analityczną.

Pobieranie próbek polega na przepuszczeniu określonej objętości powietrza przez filtr membranowy wykonany z estrów celulozy lub azotanu celulozy, o średnicy 25 mm i wielkości porów maksymalnie 0,8 μm , za pomocą aspiratorów o kontrolowanym strumieniu objętości powietrza. W metodzie przyjęto wartość strumienia objętości powietrza wynoszącą 16 dm^3/min . Podczas pobierania próbki przewiduje się stosowanie kilku aspiratorów równocześnie. Powinny być pobierane minimum trzy próbki równocześnie (w tym samym dniu). Należy wykonać kilka serii pomiarowych w ustalonych odstępach czasu. Pobrana objętość powietrza jest weryfikowana ze względu na wskazania rotametrów i sprowadzana do warunków normalnych. Następnie są obliczane niepewności wyznaczania objętości pobranego powietrza.

Zanieczyszczenia włókniste zatrzymane na filtrze są identyfikowane i zliczane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego, wyposażonego w analizator rentgenospektralny z dyspersją energii i urządzenie do dyfrakcji elektronów z wydzielonego obszaru. Prowadzenie badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym jest możliwe po odpowiednim przygotowaniu próbki. W czasie preparatyki próbki, dąży się do ekspozycji struktur włóknistych, nie dopuszczając równocześnie do ich łamania i wywiewania z próbki. Polega ona na usuwaniu cząstek organicznych z próbki, przez jej spopielenie w plazmie tlenowej. Uwolnione struktury włókniste, wraz z cząstkami nieorganicznymi znajdującymi się w próbce, są zadawane 96% alkoholem etylowym w celu utworzenia zawiesiny. W zawiesinie, zanieczyszczenia są oddzielane od struktur włóknistych za pomocą ultradźwięków. Część zawiesiny jest przenoszona do cylinderka z ruchomym dnem, na którym znajduje się miedziana siateczka mikroskopowa pokryta błoną węglową. Po odparowaniu alkoholu, preparat jest badany w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.

Azbest w preparatach występuje nie tylko w formie pojedynczych włókien i wiązek, lecz także w bardziej złożonych agregatach, z udziałem lub bez udziału innych cząstek. W metodzie przyjęto, że wszystkie formy występowania azbestu w próbce są nazywane strukturami.

Przed przystąpieniem do ilościowych i jakościowych badań struktur włóknistych, siateczki z preparatem przegląda się przy małym i dużym powiększeniu, aby sprawdzić ich przydatność analityczną. Jeśli w oczkach siateczki zauważa się zbyt duże za-

gęszczenie cząstek, w tym również struktur włóknistych lub błonki węglowe są zniszczone, wówczas wykonuje się preparat ponownie z części próbki archiwalnej.

Górna granica obłożenia powierzchni siateczki TEM (do transmisyjnego mikroskopu elektronowego), określona na podstawie wyników badań preparatów w czasie opracowywania kompleksowej metody, została ustalona na 11 000 struktur/mm² (st/mm²).

Dolna granica obłożenia powierzchni siateczki TEM odpowiada występowaniu 2,99 struktur na powierzchni preparatu.

Granica wykrywalności struktur jest określana na 95% poziomie ufności dla rozkładu Poissona, przy liczbie zliczeń struktur równej zero i jest równa 2,99-krotności czułości analitycznej. Granica wykrywalności teoretycznie może być zmniejszana nieograniczenie przez zwiększanie objętości filtrowanego powietrza, zagęszczanie próbki podczas przygotowywania preparatu oraz zwiększanie badanej powierzchni preparatu w mikroskopie.

Granica oznaczalności stężenia struktur w metodzie wynosi 300 st/m³.

Metoda kompleksowa ma zastosowanie w przypadku obszarów o stężeniu rozproszonych struktur włóknistych w powietrzu powyżej 400 st/m³. Wartość ta dla struktur o długości $l \geq 5 \mu\text{m}$, została uznana za powodującą ryzyko zachorowania na raka (1 osoba na 10 000). Jest to wartość, przy której należy kontrolować stężenie tego zanieczyszczenia w powietrzu (EPA 2006).

W kompleksowej metodzie, pobieranie próbek powietrza powinno odbywać się w temperaturze powyżej 0°C, przy wilgotności powietrza poniżej 80% i prędkości wiatru nie większej niż 5 m/s.

Przyjęto także, że informacje o badanej próbce są notowane w tablicy. Tablica ta jest uzupełniana stopniowo od momentu podjęcia badań dotyczących struktur azbestowych w powietrzu aż do oznaczenia ich stężenia. Zawiera ona informacje, kto pobrał próbki, przygotował do badań, badał i interpretował wyniki. Tablica jest przekazywana kolejno do laboratoriów wykonujących badania.

Klasyfikacja struktury włóknistej następuje w czasie obserwacji morfologicznej, analizy jakościowej i ilościowej obrazu dyfrakcyjnego oraz analizy jakościowej i ilościowej widma rentgenospektralnego. Kody klasyfikacji morfologicznej struktur, stosowane w czasie ich zliczania, jak i kody klasyfikacji identyfikacyjnej struktur o wykształceniu rurkowym (grupa minerałów serpentynu) i niemających morfologii rurkowej (grupy minerałów amfibolowych), są również umieszczane w tablicy.

W klasyfikacji morfologicznej umieszcza się następujące kody struktur podstawowych: F – włókno, B – wiązka, C – klastery, M – matryca. Wiązka to skupienie wielu włókien rozdzielonych na końcach. W matrycy i klastrze dyspersyjnym założono, że możliwe jest przebadanie przynajmniej jednej struktury, natomiast w matrycy i klastrze zbitym nie jest możliwe przebadanie struktur ze względu na ich wzajemne skupienie.

Z piętnastu kodów klasyfikacji służącej do identyfikacji struktur najbardziej pożądanym jest kod CDQ oznaczający uzyskanie dyfraktogramu z wydzielonego obszaru struktury (SAED) i składu chemicznego, potwierdzonego analizą ilościową rentgenospektrogramu (EDX), pozwalającego na stwierdzenie, że jest to azbest chry-

zotyłow i kod AZQ, oznaczający amfibol potwierdzony dyfraktogramem SAED w osi pasa krystalicznego struktury i analizą ilościową EDX, który umożliwia stwierdzenie, że jest to azbest amfibolowy stwierdzonego typu (np. antofyllitowy, krokidolitowy, amozytowy, tremolitowy, aktynolitowy).

Kody identyfikacji struktur, stosowane w metodzie, są identyczne jak kody zastosowane w metodach służących do oznaczania struktur azbestowych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (ISO 10312:1995; ISO 13794:1999).

W przypadku zliczeń struktur włóknistych, w przeciwieństwie do innych metod, w metodzie kompleksowej nie ma ograniczeń co do ich minimalnych długości, jeżeli zliczane struktury spełniają warunek kształtu, czyli stosunek ich długości do średnicy wynosi 3:1 i więcej (warunek ten nie odnosi się do klastrów i matryc).

Zliczone struktury podstawowe służą do określania równomierności rozłożenia struktur w oczkach siateczki, natomiast pojedyncze włókna F lub wiązki B, jak również włókna lub wiązki skupione w matrycach lub klastrach dyspersyjnych (MF, MB, CF, CB), zidentyfikowane jako struktury azbestowe, oraz struktury niezidentyfikowane, są zliczane i wymiarowane. Stanowią one podstawę do oznaczania wartości stężenia tych struktur w powietrzu.

Przed przystąpieniem do oznaczania wartości stężenia struktur azbestowych należy sprawdzić równomierność rozłożenia struktur podstawowych w oczkach siateczki mikroskopowej, za pomocą testu chi-kwadrat (Arendarski 2003; Zagadnienia niepewności... 1998; Rożkowicz 2007). Rozkład liczby struktur w oczkach siateczki teoretycznie powinien być zbliżony do rozkładu Poissona. Z uwagi na to, że powierzchnia próbki objęta zliczaniem jest bardzo mała, w porównaniu z całkowitą powierzchnią filtra, w metodzie przyjęto, że struktury należy zliczać w minimum czterech oczkach siateczki, znajdujących się w różnych obszarach filtra (Rożkowicz 2007). W przypadku całkowitej liczby zliczonych struktur mniejszej niż cztery, określa się tylko jednostronną granicę rozkładu Poissona. Dolna granica 95% przedziału ufności odpowiada mniej niż jednej strukturze. Wyniki natomiast można podawać z niepewnością dla odpowiedniej górnej granicy jednostronnego rozkładu Poissona, na 95% poziomie ufności (ISO 13794:1999; Rożkowicz 2007).

Zakładając równomierny rozkład struktur w oczkach siatki oczekuje się, że wyznaczone prawdopodobieństwo p z testu chi-kwadrat dla badanej próbki powinno być nie mniejsze niż 0,001. Jeśli zliczenia struktur nie spełniają tego testu, wątpliwe jest precyzyjne opracowanie wyników. Dla wartości prawdopodobieństwa p mniejszego od przyjętego, próbkę pomija się. Identyczne zasady są przyjmowane w metodach stosowanych do oznaczania włókien azbestowych na przykład w normie ISO 13794:1999.

Stężenie struktur azbestowych C oblicza się jako liczbę struktur w objętości jednego m^3 (st/m^3) według wzoru

$$C = Sn \quad (1)$$

gdzie:

S – czułość analityczna, st/m^3 ,

n – liczba zliczonych struktur azbestowych w przeglądanych oczkach siateczki.

W celu kontroli zmian wartości stężeń struktur azbestowych w czasie, w metodzie przewidziano wykonanie kilku serii pobrania próbek w założonych odstępach czasu, a następnie przeprowadzenie analizy (Rożkowicz 2007). Określenie zmienności stężenia w czasie jest możliwe, gdy niepewność oznaczenia stężenia jest mniejsza niż zmiana stężenia w czasie.

2. CZUŁOŚĆ ANALITYCZNA

Przed rozpoczęciem pobierania próbki należy założyć, jaka objętość powietrza będzie przefiltrowana przez filtr i przyjąć wstępną czułość analityczną. Wartość czułości analitycznej jest to wartość stężenia struktur azbestu w powietrzu, jeżeli w czasie analizy wykrywa się jedną strukturę azbestu. W opracowanej metodzie czułość analityczna jest funkcją objętości przefiltrowanego powietrza, udziału części próbki spopielonej, porcji próbki użytej do przygotowania preparatu, stosunku powierzchni siateczki do powierzchni dna cylinderka, w którym jest przygotowywany preparat i powierzchni preparatu, na której są zliczane struktury włókniste. Zależność tę można zapisać następująco (Rożkowicz 2007)

$$S = \frac{S_s}{LS_x V_p k_1 k_2 f} \quad (2)$$

gdzie:

S – czułość analityczna wyrażona liczbą st/m^3 ;

S_s – powierzchnia siateczki, mm^2 ;

L – liczba sprawdzanych oczek;

S_x – powierzchnia oczka w siateczce, mm^2 ;

V_p – objętość przefiltrowanego powietrza, m^3 ;

k_1 – udział objętości alkoholu etylowego użytego do wykonania preparatu do całej objętości alkoholu zastosowanego do sporządzenia zawiesiny;

k_2 – udział powierzchni siateczki w powierzchni dna cylinderka użytego do przygotowania preparatu;

f – część spopielonej próbki.

Wartość k_1 wyliczono ze wzoru

$$k_1 = \frac{V_x}{V_o} \quad (3)$$

gdzie:

V_x – objętość zawiesiny użytej do wykonania preparatu, cm^3 ;

V_o – całkowita objętość zawiesiny, cm^3 ;

a wartość k_2 ze wzoru

$$k_2 = \frac{S_s}{P_z} \quad (4)$$

gdzie:

S_s – powierzchnia siateczki, mm^2 ;

P_z – powierzchnia dna cylinderka, mm^2 .

Osiągnięcie wymaganej czułości analitycznej wiąże się z przegładnięciem odpowiedniej liczby oczek siateczki L . Liczbę tę wylicza się po przekształceniu wzoru (2).

Przedstawione wzory zostały opracowane przez autorkę kompleksowej metody i dotyczą preparatyki próbek.

2.1. Wyznaczanie rzeczywistej wartości czułości analitycznej oraz górnej i dolnej granicy tej wartości

Wstępnie przyjęta wartość czułości analitycznej przed pobraniem próbki ulega zmianie po jej pobraniu. Do wzoru (2) zamiast teoretycznej objętości powietrza V_p , wyznaczonej na podstawie założonej czułości analitycznej, wprowadza się rzeczywistą objętość powietrza przefiltrowaną przez filtr, sprowadzoną do warunków normalnych V_N

$$S = \frac{S_s}{LS_x V_N k_1 k_2 f} \quad (5)$$

Wzór (5) można doprowadzić do postaci

$$S = \frac{k_k}{V_N} \quad (6)$$

gdzie k_k to stały parametr wpływający na wartość czułości analitycznej

$$k_k = \frac{S_s}{LS_x k_1 k_2 f} \quad (7)$$

wtedy górna granica wartości czułości analitycznej S_g , wyrażona w st/m^3 , wynosi

$$S_g = \frac{k_k}{V_N - U_R} \quad (8)$$

gdzie U_R – niepewność rozszerzona, dotycząca wartości objętości powietrza, sprowadzonej do warunków normalnych z uwzględnieniem niepewności wyznaczenia objętości powietrza, pomiaru temperatury i ciśnienia, ze współczynnikiem pokrycia $K = 2$, co odpowiada poziomowi ufności 95%.

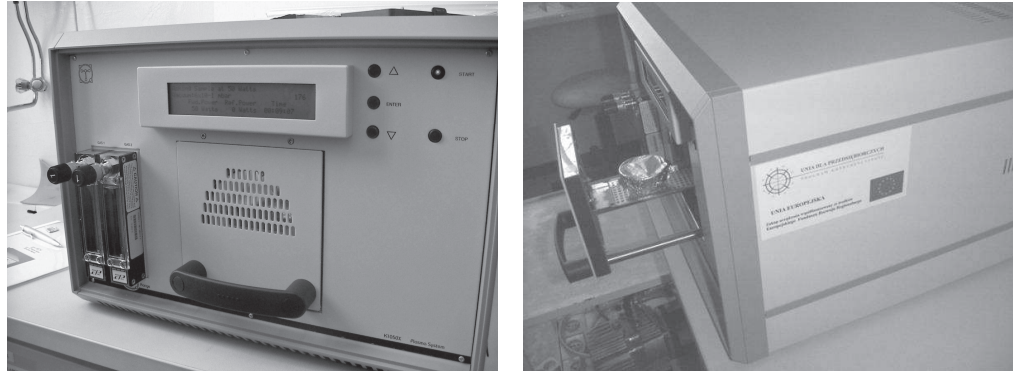
Dolna granica wartości czułości analitycznej S_d jest obliczana według wzoru

$$S_d = \frac{k_k}{V_N - U_R} \quad (9)$$

3. URZĄDZENIE DO USUWANIA CZĘŚCI ORGANICZNYCH Z PRÓBEK

Jak wspomniano, wykonanie preparatu do badań polega na usunięciu części organicznych z połowy próbki w niskotemperaturowej plazmie tlenowej (60–150°C) (Reszke, Rożkowicz 2004; Rożkowicz 2004). W specjalnym urządzeniu tlen jest pod-

dany jonizacji za pomocą fal elektromagnetycznych o częstotliwościach radiowych, przy niskim ciśnieniu. W powstałej plazmie próbka ulega utlenieniu. Czas utleniania zależy od przyjętej mocy urządzenia, a nie od liczby filtrów. Przy zastosowaniu mocy 50 W, czas oczyszczania próbki wynosi 40 min. Czasy spopielenia próbek zostały ustalone w czasie opracowywania metody kompleksowej. Urządzenie stosowane w metodzie do oczyszczania próbek przedstawiono na fotografii 1.



Fot. 1. Niskotemperaturowy spopielać plazmowy typu K1050X (zakup urządzenia współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego i Głównego Instytutu Górnictwa)

Phot. 1. Low-temperature plasmic bleacher of the K1050X type (the purchase co-financed from middles of the European Fund of the Regional Development of the Device and the Central Mining Institute)

4. BADANIE PREPARATU W TRANSMISYJNYM MIKROSKOPIE ELEKTRONOWYM

Precyzja w zliczaniu struktur zależy nie tylko od liczby struktur objętych badaniami, ale także od równomierności ich rozmieszczenia w przeglądanych oczkach siateczki.

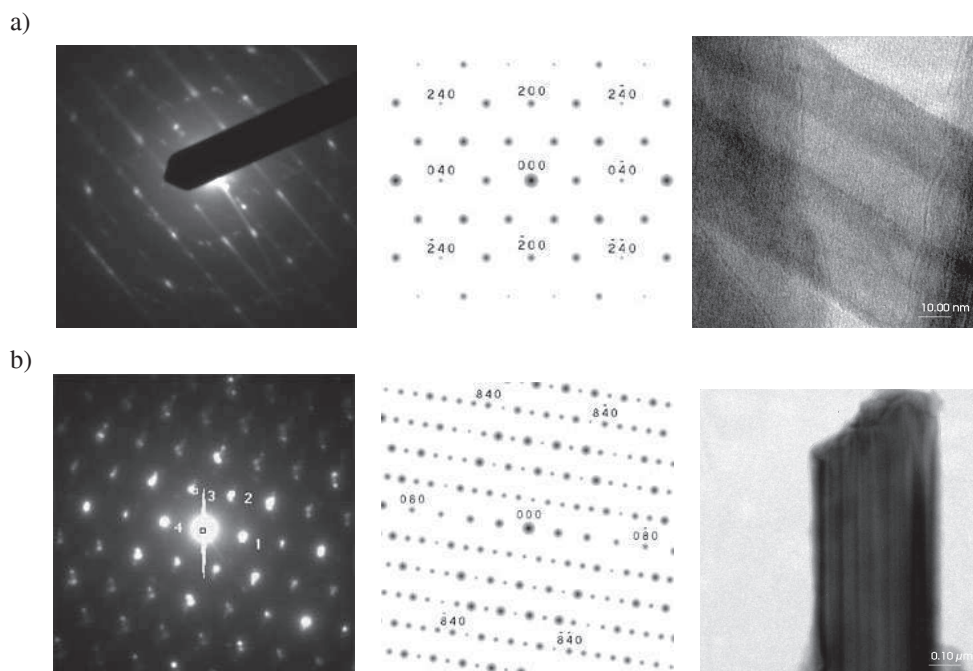
Jakość preparatu ocenia się w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Podstawowe problemy dotyczące jakości preparatu wynikają z niecałkowitego spopielenia filtrów lub z nierównomiernego osadzenia cząstek w oczkach siateczki. Jeśli na znacznej ilości oczek jest obserwowany niezdypergowany popiół, świadczy to o niecałkowitym spopieleniu filtra. Jeżeli preparat do transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) jest przepelniony cząstkami, cząstki są nierównomiernie rozmieszczone w poszczególnych oczkach lub błonka węglowa jest uszkodzona w ponad 50% oczkach siateczki, preparat należy odrzucić i wykonać następny z pozostałej części próbki (archiwalnej) (Rożkowicz 2007).

Przed przystąpieniem do badań przeprowadza się kalibrację mikroskopu i spektrometru rentgenowskiego, a następnie ocenia możliwości laboratorium w zakresie identyfikacji struktur azbestu.

W czasie kalibracji mikroskopu korzysta się z siateczki mikroskopowej pokrytej złotem.

Przy kalibracji spektrometru i ocenie możliwości laboratorium w zakresie identyfikacji struktur azbestu korzysta się z zestawu wzorców azbestu produkcji SPI Supplies Division of Structure Probe Inc., Kanada. Zestaw składa się z włóknistych minerałów wzorcowych: chryzotyłu, krokidolitu (riebeckitu), amozytu (grunerytu), antofyllitu, tremolitu, aktynolitu. W czasie oceny możliwości laboratorium do identyfikacji typu azbestu i późniejszych badań preparatu korzysta się z Międzynarodowej Bazy Danych Dyfrakcyjnych Minerałów ICDD PCPDFWIN v. 2.2 (ICDD 2001; Przewodnik ISO... 1997).

Przykładowe wyniki badań struktur wzorcowych azbestu chryzotyłowego i antofyllitowego przedstawiono na fotografii 2 i 3.

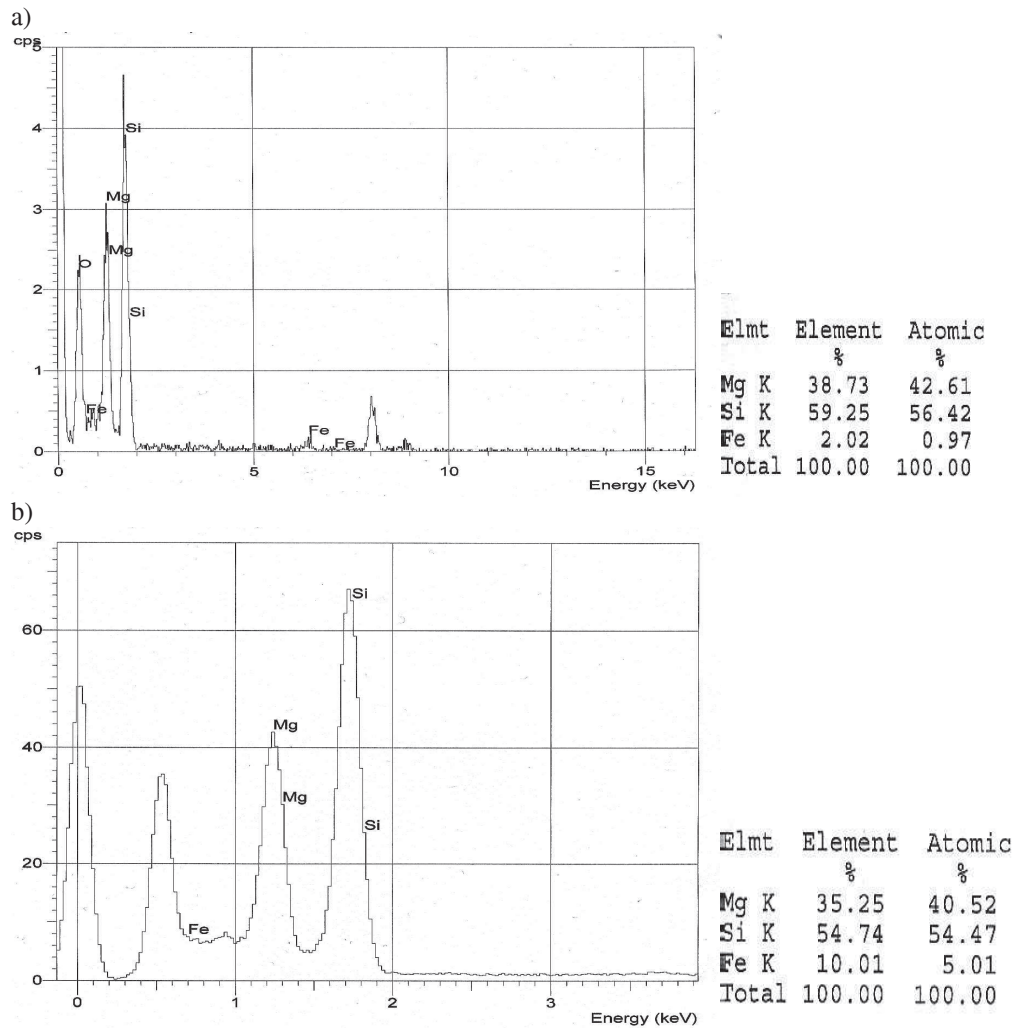


Fot. 2. Przykładowe dyfraktogramy SAED, wykażnikowane diagramy dyfrakcji elektronów i obrazy morfologiczne dla wzorcowych struktur azbestu: a – chryzotyłowego, b – antofyllitowego (Katowice, UŚ)

Phot. 2. Demonstration diffraction, index diffraction diagram of electrons and the insert morphological for model structures of asbestos: a – chrysotile, b – anthophyllite (Katowice, UŚ)

W celu wydzielenia struktur azbestowych we wszystkich strukturach włóknistych, znajdujących się w przeglądanych oczkach siateczki, określa się ich własności morfologiczne, strukturalne i chemiczne (Baronnet, Devouard 1996; Bolewski, Żabiński 1988; Chisholm 1988; Hayashi 1978; Hutchison, Irusteta, Whittaker 1975; Veblen 1980; Virta 2002; Whittaker 1949, 1953, 1956, 1969; Zussman 1955). Jednoznaczna identyfikacja wszystkich struktur azbestu jest niemożliwa z powodu ograniczeń zarówno aparaturowych, jak i spowodowanych naturą samych włókien oraz ich lokalizacją na siateczce. Skład chemiczny struktury włóknistej leżącej na brzegu oczka, z powodu kontaktu z miedzianym brzegiem oczka siateczki, powoduje zwiększenie

w jej składzie chemicznym miedzi. Występowanie zbliźniaczeń we włóknach prowadzi do pojawienia się na dyfraktogramach warstw, będących efektem różnej orientacji osiowej poszczególnych równoległych kryształów. Jeżeli nie uzyska się obrazu dyfrakcyjnego, charakterystycznego dla azbestu, identyfikacja włókna pozostaje niedokładna.



Fot. 3. Przykładowe widma rentgenospektralne oraz procentowy udział wagowy i atomowy pierwiastków wchodzących w skład wzorców: a – chryzotylowego, b – antofyllitowego (Katowice, UŚ)

Phot. 3. Demonstration apparitions x-ray spectrum and percentage of a scale and atomic participation of elements of models fitting into composition: a – chrysotile, b – anthophyllite (Katowice, UŚ)

Identyfikacja struktur włóknistych następuje w czasie obserwacji obrazu morfologicznego, analizy jakościowej i ilościowej obrazu dyfrakcyjnego oraz analizy jakościowej i ilościowej widma rentgenospektralnego. Ze względu na szkodliwość

azbestu, znajdującego się w powietrzu, dla zdrowia ludzi, zgodnie z metodą jest wymagane, aby były zliczane struktury nie tylko jednoznacznie oznaczone jako azbest, posiadające przynajmniej jedną przebadaną cechę azbestu, ale również struktury włókniste niezidentyfikowane. W przypadku struktur niezidentyfikowanych istnieje podejrzenie, że mogą być azbestem. W metodzie wszystkie te struktury są nazywane **strukturami azbestowymi**.

W kompleksowej metodzie, strukturę włóknistą identyfikuje się jako azbest chryzotylowy, gdy wyniki analiz (ilościowej i jakościowej) obrazu dyfrakcyjnego badanej struktury, wykazują zgodność z wynikami analiz obrazu dyfrakcyjnego wzorcowego azbestu chryzotylowego oraz, gdy wyniki analiz (ilościowej i jakościowej) widma rentgenospektralnego, potwierdzają skład chemiczny azbestu chryzotylowego.

Uzyskanie jednoznacznego potwierdzenia, że badana struktura włóknista jest azbestem amfibolowym, następuje (podobnie jak w przypadku azbestu chryzotylowego) po stwierdzeniu zgodności składu chemicznego, jak i obrazu dyfrakcyjnego badanej struktury z azbestem amfibolowym. Potwierdzenie występowania określonego typu struktury azbestu amfibolowego jest jednak bardziej skomplikowane. Wynika to z nierurkowej morfologii jego struktury. Wymagane jest uzyskanie obrazu dyfrakcyjnego w osi pasa krystalicznego.

5. NIEPEWNOŚĆ WYZNACZANIA WARTOŚCI STĘŻEŃ STRUKTUR AZBESTOWYCH

Niepewność standardową złożoną wyznaczenia wartości stężenia struktur C wylicza się ze wzoru

$$U_c = \sqrt{\left(\frac{\theta C}{\theta n}\right)^2 U_s^2 + \left(\frac{\theta C}{\theta S}\right)^2 U_n^2} \quad (10)$$

gdzie:

U_c – niepewność standardowa złożona wyznaczenia wartości stężenia C , st/m^3 ;

U_n – niepewność zliczenia struktur;

U_s – niepewność wartości czułości analitycznej, st/m^3 ;

stąd

$$U_c = \sqrt{n^2 U_s^2 + S U} \quad (11)$$

Górną wartość niepewności wyznaczenia wartości stężenia C wylicza się ze wzoru

$$U_{cg} = \sqrt{n^2 U_{sg}^2 + S^2 U_{ng}^2} \quad (12)$$

gdzie:

U_{cg} – górna wartość niepewności wyznaczenia stężenia C , st/m^3 ;

U_{sg} – górna wartość niepewności czułości analitycznej, st/m^3 ;

U_{ng} – górna wartość niepewności zliczenia struktur.

U_{sg} i U_{ng} wylicza się według wzorów:

$$U_{sg} = S_g - S \quad (13)$$

$$U_{ng} = n_g - n \quad (14)$$

gdzie n_g jest górną granicą 95% przedziału ufności zliczeń n struktur według rozkładu Poissona.

Dolną wartość niepewności wyznaczenia wartości stężenia C natomiast oblicza się według wzoru

$$U_{cd} = \sqrt{n^2 U_{sd}^2 + S^2 U_{nd}^2} \quad (15)$$

gdzie:

U_{cd} – dolna wartość niepewności wyznaczenia stężenia C , st/m^3 ;

U_{sd} – dolna wartość niepewności czułości analitycznej, st/m^3 ;

U_{nd} – dolna wartość niepewności zliczenia struktur.

U_{sd} i U_{nd} oblicza się następująco:

$$U_{sd} = S - S_d \quad (16)$$

$$U_{nd} = n - n_d \quad (17)$$

gdzie n_d jest dolną granicą 95% przedziału ufności zliczeń n struktur według rozkładu Poissona.

W celu zwiększenia dokładności wyznaczania wartości stężenia struktur w powietrzu na osiedlu, próbki pobrane w danym dniu (np. seria pomiarowa I) należy przeanalizować łącznie, czyli potraktować je jako pochodzące z jednego punktu pomiarowego na danym osiedlu i wyznaczyć wartości reprezentatywnego stężenia struktur azbestowych na osiedlu w dniu poboru próbek.

Sposób obliczenia wartości stężenia struktur w powietrzu jest analogiczny, jak w przypadku próbki z jednego punktu pomiarowego. Wartość czułości analitycznej dla próbki wielopunktowej określa równanie

$$S_z = \frac{\sum_{i=1}^{i=z} S_i}{z^2} \quad (18)$$

gdzie:

S_z – wartość czułości analitycznej dla próbki wielopunktowej powstałej z próbek pobranych w wielu punktach, w jednej serii pomiarowej, st/m^3 ;

S_i – wartość czułości analitycznej dla próbki z i -tego punktu pomiarowego, st/m^3 ;

z – liczba próbek w jednej serii pomiarowej na osiedlu.

Wartość stężenia struktur w próbce wielopunktowej C_z (reprezentatywne stężenie struktur azbestowych na osiedlu w dniu poboru próbek) jest wyrażona wzorem

$$C_z = S_z \sum_{i=1}^{i=z} n_i \quad (19)$$

gdzie n_i jest liczbą struktur zliczonych w i -tej próbce, czyli

$$C_z = S_z n_z \quad (20)$$

gdzie n_z jest liczbą struktur zliczonych we wszystkich próbkach wchodzących w skład próbki wielopunktowej.

Górna wartość niepewności wyznaczenia wartości stężenia C_z jest obliczana według wzoru

$$U_{czg} = \sqrt{n_z^2 U_{szg}^2 + S_z^2 U_{nzg}^2} \quad (21)$$

gdzie:

U_{czg} – górna wartość niepewności wyznaczenia stężenia C_z , st/m^3 ;

U_{szg} – górna wartość niepewności czułości analitycznej S_z , st/m^3 ;

U_{nzg} – górna wartość niepewności zliczenia struktur.

U_{szg} i U_{nzg} oblicza się wzorami:

$$U_{szg} = S_{zg} - S_z \quad (22)$$

$$U_{nzg} = n_{zg} - n_z \quad (23)$$

gdzie:

S_{zg} – wartość górnej granicy czułości analitycznej dla próbki wielopunktowej, st/m^3 ;

n_{zg} – górna granica 95% przedziału ufności zliczeń n_z struktur według rozkładu Poissona.

Wartość górnej granicy czułości analitycznej dla próbki wielopunktowej S_{zg} ma postać

$$S_{zg} = \frac{\sum_{i=1}^{i=z} S_{gi}}{z^2} \quad (24)$$

gdzie S_{gi} – jest wartością górnej granicy czułości analitycznej i -tej próbki, st/m^3 .

Dolna wartość niepewności wyznaczenia stężenia C_z jest liczona według wzoru

$$U_{czd} = \sqrt{n_z^2 U_{szd}^2 + S_z^2 U_{nzd}^2} \quad (25)$$

gdzie:

U_{czd} – dolna wartość niepewności wyznaczenia stężenia C_z , st/m^3 ;

U_{szd} – dolna wartość niepewności czułości analitycznej S_z , st/m^3 ;

U_{nzd} – dolna wartość niepewności zliczenia struktur, st/m^3 ;
 przy czym wzory na U_{szd} i U_{nzd} są następujące:

$$U_{szd} = S_{zd} - S_z \quad (26)$$

$$U_{nzd} = n_{zd} - n_z \quad (27)$$

gdzie:

S_{zd} – wartość dolnej granicy czułości analitycznej dla próbki wielopunktowej, st/m^3 ;
 n_{zd} – dolna granica 95% przedziału ufności zliczeń n_z struktur według rozkładu Poissona.

Wartość dolnej granicy czułości analitycznej dla próbki wielopunktowej S_{zd} jest obliczana z zależności

$$S_{zd} = \frac{\sum_{i=1}^{i=z} S_{di}}{z^2} \quad (28)$$

gdzie S_{di} jest wartością dolnej granicy czułości analitycznej i -tej próbki, st/m^3 .

Dolną granicę wartości stężenia struktur w powietrzu C_z , oblicza się według wzoru

$$C_{zd} = C_z - U_{czd} \quad (29)$$

gdzie C_{zd} jest dolną granicą wartości stężenia struktur w powietrzu C_z , st/m^3 .

Górną granicę wartości stężenia struktur w powietrzu C_z można wyliczyć według wzoru

$$C_{zg} = C_z - U_{czg} \quad (30)$$

gdzie C_{zg} jest górną granicą wartości stężenia struktur w powietrzu C_z , st/m^3 .

WNIOSKI

1. Proponowana metoda jest pierwszą kompleksową metodą stosowaną do oznaczania wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu. Umożliwia wykonanie całości badań poczynawszy od wyboru lokalizacji punktów pobierania próbek do określania wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu i ich zmienności w czasie.
2. W metodzie zastosowano nowatorskie rozwiązanie dotyczące lokalizacji, pobierania i preparatyki próbek, jak również sposobu oznaczania wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu i ich zmienności w czasie.
3. Pozwala ona na wyznaczanie wartości stężenia struktur azbestowych w powietrzu w rejonie osiedli mieszkaniowych, na których znajduje się materiał azbestowo-cementowy.

4. Kompleksowa metoda kontroli stężeń struktur azbestu w powietrzu powinna być stosowana na terenach osiedli mieszkaniowych, na których znajduje się materiał azbestowo-cementowy, do oceny jakości powietrza.
5. Kontrola wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu i ich zmian w czasie pozwoli na podejmowanie decyzji związanych z ewentualnym usuwaniem materiałów azbestowo-cementowych z rejonu badań.

Literatura

1. Arendarski J. (2003): Niepewność pomiarów. Warszawa, Oficyna Wydaw. Politechniki Warszawskiej.
2. Baronnet A., Devouard B. (1996): Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine. *Journal of Crystal Growth*, s. 952–960.
3. Bernstein D.M. (2006): Asbestos. Chapter 27. *Inhalation Toxicology, Second Edition*, Edition by Harry Salem.
4. Bernstein D.M., Hoskins J.A. (2006): The health effects of chrysotile: Current perspectives based upon recent data. *Regulatory Toxicol Pharmacol*, No. 45, s. 252–264.
5. Bolewski A., Manecki A. (1993): *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa, Wydaw. PAE.
6. Bolewski A., Żabiński W. (1988): *Metody badań minerałów i skał*. Warszawa, Wydaw. Geologiczne.
7. Burdett G. (2007): Investigation of the chrysotile fibres in an asbestos cement sample. Health & Safety Laboratory, HSL/2007/11.
8. Camus M., Siemiątycki J., Meek B. (1998): Non-occupational exposure to chrysotile asbestos and the risk of lung cancer. *The New England Journal of Medicine* Vol. 22, s. 1565–1571.
9. Chisholm J.E. (1988): Electron diffraction patterns of chrysotile. Effect of specimen orientation. *Acta Cryst.*, A. 44, s. 70–75.
10. Dyczek J. (2006): Asbestos Risk Reduction & Measurement of Asbestos Fibres Concentration. International Seminar. Kraków, AGH.
11. Dyczek J. (2004): Ocena ilości i stopnia zużycia materiałów budowlanych zawierających azbest, stosowanych na terytorium Polski. Konferencja Naukowa Problemy Azbestu w Polsce – Asbestos in Poland. Łódź, Instytut Medycyny Pracy.
12. EPA (2006): Environmental Protection Agency U.S. Asbestos (CASRN 1332-21-4) IRIS (Integrated Risk Information System).
13. Gruener M. (1983): *Korozja i ochrona betonu*. Warszawa, Wydaw. Arkady.
14. Hayashi H. (1978): Semiquantitative chemical analysis of asbestos fibres and clay minerals with an analytical electron microscope. *Clays and Clay Minerals* Vol. 26, No. 3, s. 181–188.
15. Hutchison J.L., Irusteta M.C., Whittaker J.W. (1975): High-resolution electron microscopy and diffraction studies of fibrous amphiboles. *Acta Cryst.* A. 31, s. 794–801.
16. Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences (2007). Internet Database.
17. IARC (1987): International Agency for Research on Cancer. Summaries and Evaluations ASBESTOS (Actinolite, amosite, anthophyllite, chrysotile, crocidolite, tremolite) (Group 1), Supplement 7.
18. ICDD (2001): International Center for Diffraction Data. Międzynarodowa Baza Danych Dyfrakcyjnych Minerałów. JCPDS-International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN v 2.2

19. ISO 10312 (1995): Ambient air – Determination of asbestos fibres – Direct transfer transmission electron microscopy method.
20. ISO 13794 (1999): Ambient air – Determination of asbestos fibres – Indirect – transfer transmission electron microscopy method.
21. Przewodnik ISO/IEC 43-1 (1997): Badanie biegiwości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1: Projektowanie i realizacja programów badania biegiwości. International Organization for Standardization, International Electrotechnical Commission, Polski Komitet Normalizacyjny
22. Kazan-Allen L. (2005): Asbestos and mesothelioma: Worldwide trends. *Lung Cancer*, Vol. 49, supp. 1, s. 3–8.
23. Pastuszka J.S., Paw U.K.T., Kabala-Dzik A. i in. (2000): Respirable airborne fibers in the home environment in upper Silesia, Poland, compared with Davis, California. *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31. Supp. 1, s. S484–S485.
24. PN-88/Z-04202/02: Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości azbestu – Oznaczanie stężenia liczbowego respirabilnych włókien azbestu na stanowiskach pracy metodą mikroskopii optycznej.
25. Langer M., Mackler A.D., Pooley F.D. (1974): Electron microscopical investigation of asbestos. *Environmental Health Perspectives* Vol. 9, s. 63–80.
26. Perry A. (2004): A discussion of asbestos detection techniques for air and soil. Washington, U.S. EPA.
27. Reszke E., Rożkowicz M. (2004): Urządzenie do spopielenia próbek azbestu w mikrofalowej plazmie tlenowej. VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Plazmy pt.: „Chemia Plazmy 2004”, Słok k/Bełchatowa, 16–19 czerwca 2004.
28. Rożkowicz M. (2004): Analiza wielkości stężeń pyłów włókien azbestu w środowisku zewnętrznym za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Praca statutowa nr 160 30 10 4-322. Katowice, GIG.
29. Rożkowicz M. (2004): Badania włókien azbestu w powietrzu atmosferycznym – konieczność poszukiwań metod optymalnych. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* nr 6, s. 220–224.
30. Rożkowicz M. (2005): Badania włókien azbestu w powietrzu atmosferycznym. II Kongres Inżynierii Środowiska, tom 2. Lublin, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 33.
31. Rożkowicz M. (2007): Opracowanie kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestu w powietrzu. Praca doktorska. Katowice, Główny Instytut Górnictwa (niepublikowana).
32. Rożkowicz M. (2003): Opracowanie metodyki badań stężeń pyłów włókien azbestu w środowisku zewnętrznym. Praca statutowa nr 1430103-321. Katowice, GIG.
33. Spurny K.R. (1989): Asbestos fibre release by corroded and weathered asbestos-cement products. En: *Non-Occupational Exposure to Mineral Fibres*. International Agency for Research on Cancer Sci. Publ. 90.
34. Veblen D.R. (1980): Anthophyllite asbestos: microstructures, intergrown sheet silicates, and mechanism of fiber formation. *American Mineralogist* Vol. 65, s. 1075–1086.
35. Virta R.L. (2002): Asbestos: geology, mineralogy, mining and uses. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Open – File.
36. Wachowski L., Domka L. (2000) Sources and effects of asbestos and other mineral fibres present in ambient air (Źródła i skutki obecności azbestu i innych włókien mineralnych w powietrzu). *Polish J. Environmental Studies* t. 9, nr 6, s. 443–454.
37. Whittaker E.J.W. (1949): The structure of Bolivian crocidolite. *Acta Cryst.* A.2, s. 312– 328.
38. Whittaker E.J.W. (1953): The structure of chrysotile. *Acta Cryst.* A.6, s. 747–753.

39. Whittaker E.J.W. (1956): The structure of chrysotile. II Clino-chrysotile. Acta Cryst. A.9, s. 855–862.
40. Whittaker E.J.W. (1956): The structure of chrysotile. III Orto-chrysotile. Acta Cryst. A.9, 862–878.
41. Whittaker E.J.W. (1969): The structure of the orthorhombic amphibole holmquistite. Acta Cryst. B25, 394–402.
42. Yada K. (1971): Study of microstructure of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy. Acta Cryst. A.27, s. 659–673.
43. Zagadnienia niepewności pomiarów w akredytowanych laboratoriach (1998): Materiały szkoleniowe. Katowice, GIG.
44. Zussman J. (1955): The crystal structure of an actinolite. Acta Cryst. A.8, s. 301–308.

Recenzent: prof. dr hab. Kazimierz Lebecki