

## Określenie rodzaju azbestu w izolacji termicznej metodą proszkową (DSH) dyfrakcji rentgenowskiej

### The DSH method of X-ray diffraction analysis for identification of asbestos in bulk insulation samples

Gabriela Sąkol<sup>1 (a, b, c, d)</sup>, Piotr Z. Brewczyński<sup>1 (a, d)</sup>, Monika Bienek<sup>2 (b, c, d)</sup>

<sup>1</sup> Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Zakład Szkodliwości Biologicznych i Immunologii, Sosnowiec

<sup>2</sup> Górnośląska Wyższa Szkoła Handlowa, Katowice

Kierownik Zakładu Szkodliwości Biologicznych i Immunologii – dr n. med. P.Z. Brewczyński

Dyrektor IMPiZŚ – dr n. med. P.Z. Brewczyński

<sup>(a)</sup> koncepcja

<sup>(b)</sup> zebranie materiału do badań

<sup>(c)</sup> badania laboratoryjne

<sup>(d)</sup> opracowanie tekstu i piśmiennictwa

#### Streszczenie

**Wstęp:** Przed dwudziestu laty Instytut Medycyny Pracy w Sosnowcu wdrożył metodę proszkową dyfrakcji rentgenowskiej. Metoda pozwala identyfikować różne rodzaje azbestu.

**Cel pracy:** Zastosowanie metody DSH do identyfikacji azbestów w próbce materiałów izolacyjnych stosowanych w przemyśle.

**Materiał i metody:** Azbesty do roku 1997 były szeroko stosowane ze względu na swoje właściwości techniczne. Mają one budowę krystaliczną i dają charakterystyczne wzory dyfrakcyjne. Pozwala to określić ich obecność w wyrobach. Badania metodą proszkową dyfrakcji rentgenowskiej próbki materiałów stosowanych do izolacji termicznej wykonano przy wykorzystaniu dyfraktometru DRON 4S. Na uzyskanych dyfraktogramach oznaczono refleksy od faz krystalicznych minerałów obecnych w badanych materiałach. Obecność włóknistych form azbestów potwierdzono obserwacjami mikroskopowymi.

**Wnioski:** W próbce izolacji termicznej, złożonej z kilku warstw, stwierdzono azbesty: chryzotyl, amozyt oraz krokidolit. Jedna z warstw izolacji termicznej wykonana była z substancji amorficznej.

**Słowa kluczowe:** metoda proszkowa dyfrakcji rentgenowskiej, azbesty

#### Abstract

**Background:** Twenty years ago Institute of Occupational Medicine in Sosnowiec put into practice an X-ray powder method (DSH) for qualitative analysis of asbestos in bulk samples. This method allows for precise determination of asbestos presence.

**Purpose:** Exploring DSH method for identification of asbestos by examination of a sample of inorganic material for industrial use.

**Materials and methods:** Asbestos is the most important material for technological applications due to its flexible and tensile fibers and its chemical resistance. The determination of types of asbestos are based on the crystalline structure. A diffraction pattern is uniquely characteristic for each type. Detection of asbestos in bulk insulation samples required special preparation of samples and step-scanning analysis. XRD scans of analyzed material were compared with standard reference powder diffraction patterns of asbestos.

**Conclusions:** Bulk insulate sample was layered. Chrysotile, amosite and crocidolite was determined in separated layers. Asbestos was not detected in one of the layers.

**Key words:** powder diffraction, asbestos

Nadesłano: 29.03.2012

Zatwierdzono do druku: 24.04.2012

## Wstęp

Mija sto lat od odkrycia zjawiska dyfrakcji i opracowania jego teorii. Otworzyło to nowe możliwości badania ciał krystalicznych. Prawo Wulfa-Braggów definiuje analityczne warunki dyfrakcji rentgenowskiej na kryształach:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

gdzie:  $n$  – rząd odbicia

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego

$d_{hkl}$  – odległość między płaszczyznami  $hkl$  sieci krystalicznej

$\theta$  – kąt padania promieni X na płaszczyznę kryształu.

Azbesty to handlowa nazwa minerałów o budowie włóknistej, które ze względu na korzystne parametry techniczne stosowano w około 1000 różnych technologiach. Są ciałami stałymi o budowie krystalicznej. To umożliwia wykorzystanie metod dyfrakcji promieni X do wykrywania ich w różnych substancjach i materiałach. Jakościowa rentgenowska analiza fazowa metodą proszkową Debye'a – Scherrera – Hullla (DSH) umożliwia bezpośrednią i jednoznaczną identyfikację składników (faz) substancji krystalicznych, w tym azbestów, w próbkach polikrystalicznych. Widmo rentgenowskie fazy, określone przez położenie refleksów i ich intensywność, jest unikalne, nawet gdy występuje ona w mieszaninie [1]. Wariant ilościowy polega na określeniu udziałów objętościowych lub wagowych poszczególnych faz w badanym materiale [2].

Włókna azbestów są wchłaniane drogą oddechową, mają działanie pylicotwórcze i rakotwórcze. Dlatego prace w kontakcie z włóknami azbestu powinny być prowadzone przy zastrzonych wymogach bezpieczeństwa [3].

Program Oczyszczania Kraju z Azbestu 2009–2032 nakłada na osoby prawne i fizyczne konieczność stwierdzenia czy na terenie, którym zarządzają, występują materiały zawierające azbest [4].

Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego posiada wyspecjalizowane laboratoria i udostępnia je dla badań azbestów w wyrobach. Od roku 1992 w Instytucie stosuje się metodę DSH dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktometr rentgenowski Dron 4S wykorzystano do wykonania 2917 analiz dla 741 próbek materiałów stosowanych w przemyśle i substancji wzorcowych. Nadrzędnym celem podejmowanych badań było określenie potencjalnej szkodliwości dla zdrowia ludzkiego materiałów stosowanych w izolacjach budynków mieszkalnych i obiektów przemysłowych. próbki dostarczone do badań, stanowiące fragmenty izolacji termicznej

różnych instalacji, często składają się z kilku nakładających się na siebie warstw. Rutynową procedurą przyjętą w laboratorium jest analiza każdej warstwy.

Obowiązująca dla środowiska pracy metoda zliczania respirabilnych włókien azbestu według PN-88/Z-04202/02 nie pozwala na jednoznaczną identyfikację rodzaju włókien [5]. Przystosowanie tej metody do badania próbek materiałów stałych lub wody nadal cechuje powyższe ograniczenie. Morfologia włókien obserwowanych w mikroskopie z dodatnim kontrastem fazowym pozwala doświadczonemu technikowi domniemywać z dużym prawdopodobieństwem, jakiego rodzaju azbestu są to włókna. Potwierdzenie można uzyskać w badaniach dyfraktometrycznych.

Z drugiej strony mikroskopia optyczna uzupełnia badania dyfraktometryczne, gdyż pozwala jednoznacznie wykluczyć masowe formy minerałów serpentynowych i amfibolowych, również występujące w złożach. Metoda DSH dyfrakcji rentgenowskiej jest bardzo przydatną do stwierdzania nawet małych, około 1%, ilości azbestów w materiałach stałych lub cieczach.

Celem opracowania było stwierdzenie czy w próbce materiału izolacyjnego, dostarczonego do badań przez zleceniodawcę z przemysłu, występują włókna azbestów.

## Metodyka badań

### Materiał badawczy

Próbka do badań pochodziła z osłony rurociągu węzła ciepłowniczego. Składała się z czterech, przylegających do siebie warstw, które oznaczono A, B, C, D. Warstwa A – luźne, błyszczące włókna koloru jasnobrązowego; B – warstwa cementowa grubości 1 cm z widocznymi wiązkami ciemnoszarych włókien; warstwa C – lekko sprasowane, wyraźnie widoczne włókna koloru szarego. Jednostronnie pokrywała ją powłoka białej substancji bez widocznych gołym okiem włókien – warstwa D.

### Przygotowanie prób do analizy

Warstwy rozdzielono. próbki analityczne, osobno z każdej warstwy, badano w stanie sproszkowanym. Dla uzyskania optymalnej dla badań jakościowych wielkości cząstek, 20–50  $\mu\text{m}$ , stosowano rozkruszanie, mielenie w niskoobrotowym młynku, ręczne rozcieranie w moździerzu agatowym, przesiewanie przez sito. Jeśli to było możliwe, włókna wyodrębniano mechanicznie. Z proszku każdej warstwy sporządzono preparat do obserwacji w mikroskopie MAZ z kontrastem fazowym dodatnim i całkowitym powiększeniu 500 $\times$ . Sproszkowane włókna warstw A i C zwilżono alkoholem izopropylowym i umieszczono wewnątrz szklanych kuwet.

Powierzchnię preparatów wyrównano i wygładzono tak, aby nie wprowadzić dominującej orientacji mikrokryształów. Z rozkruszonej warstwy B wyizolowano pęsetą włókna. Po roztarciu w moździerzu sporządzono preparat cienkowarstwowy na podłożu z wazeliny na zewnętrznej stronie kuwety [6]. Ponadto 5 mg proszku z tej warstwy potraktowano 10% HCl w celu usunięcia minerałów węglanowych [7–9]. Przemycie zawiesiny wodą destylowaną polegało na przesączeniu przez filtr membranowy Ag o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ . Po wysuszeniu preparatu naklejono go na zewnętrzną stronę kuwety. Próbkę analityczną białej warstwy D otrzymano przez przesączenie zawiesiny z około 1 mg proszku w alkoholu izopropylowym przez filtr Ag.

### Aparatura badawcza

Instytut posiada dyfraktometr rentgenowski Dron 4S firmy Burewiestnik, Rosja. Goniometr o geometrii Bragga-Brentano, zainstalowany w dyfraktometrze, pozwala precyzyjnie realizować pomiary w szerokim zakresie kątów dyfrakcji  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $100^\circ$ . Lampa z anodą Cu i filtrem Ni, zasilana prądem o napięciu 40 kV i natężeniu 30 mA, jest źródłem promieniowania monochromatycznego  $\text{Cu}_{K\alpha}$  o długości fali  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ . Refleksy są rejestrowane przez licznik scyntylicyjny z silnikiem krokowym. Zbieranie danych, ich analizę oraz przetwarzanie na formę graficzną (dyfraktogram) realizuje blok sterująco-zliczający DRONEK. Program QAIP służy do analizy danych w zakresie analizy ilościowej [10]. Identyfikacja faz polega na porównaniu położenia i intensywności refleksów widma

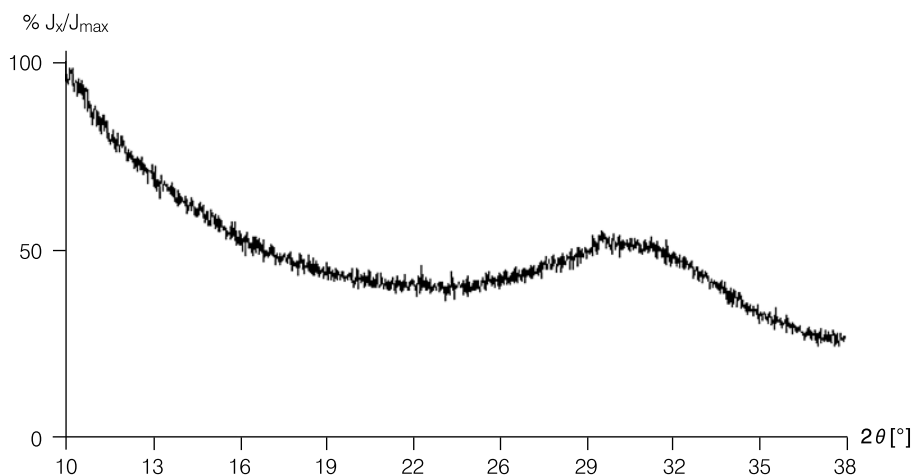
dyfrakcyjnego próbki z wartościami bazy danych krystalograficznych. Musi zachodzić równoczesna zgodność wartości  $d_{hkl}$  ( $2\theta$ ) co najmniej dwu najsilniejszych refleksów oraz względnej intensywności ( $J_x/J_{\text{max}}$ ) tych refleksów [11, 12]. Intensywność głównego refleksu fazy krystalicznej jest proporcjonalna do zawartości tej fazy w próbce.

### Analizy dyfraktometryczne

Wstępnie wyznaczono dla każdego preparatu z warstw A, B, C, D badanej próbki dyfraktogramy dla szerokiego zakresu kąta ugięcia  $2\theta$  promieni X od  $6^\circ$  do  $80^\circ$  w celu sprawdzenia, jakie fazy krystaliczne występują w badanym materiale. Po stwierdzeniu występowania refleksów dyfrakcyjnych o maksimum natężenia w położeniach kąta  $2\theta$  charakterystycznych dla chryzotyłu, amozytu lub krokidolitu wykonano pomiary dla odpowiednio węższych zakresów kąta  $2\theta$ , stosując dłuższe czasy skanowania. W identyczny sposób uzyskano, dla porównania, widma dyfrakcyjne próbek różnych gatunków azbestów. Identyfikację faz w warstwach A, B, C i D przeprowadzono w oparciu o kartotekę JCPDS oraz dyfraktogramów i liczbowych diagramów rentgenowskich otrzymanych dla różnych gatunków azbestów [13–15]. Występowanie włóknistych form azbestów potwierdzono obserwacjami mikroskopowymi.

### Wyniki badań

Na dyfraktogramie warstwy A (ryc. 1) próbki materiału izolacyjnego nie stwierdzono refleksów od fazy krystalicznej. Jest to substancja amorficzna.



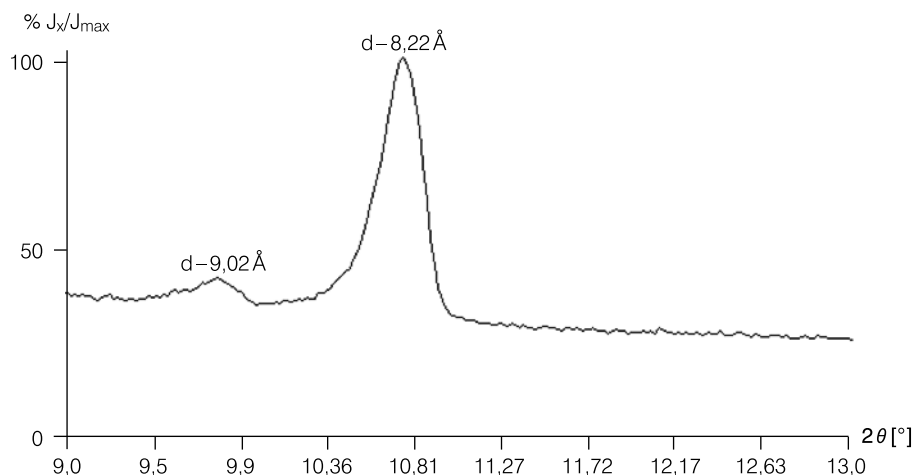
Rycina 1. Dyfraktogram warstwy A materiału izolacyjnego  
Figure 1. XRD pattern of the layer A of the insulation bulk sample

W widmach dyfrakcyjnych wyizolowanych włókien oraz proszku z warstwy cementowej B po traktowaniu HCl najsilniejsze refleksy występują dla

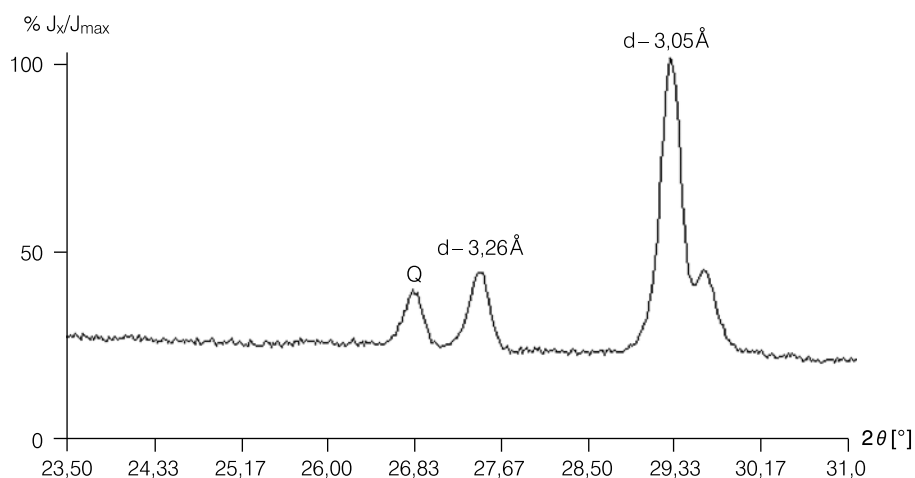
wartości  $d_{hkl}$ : 8,351  $\text{Å}$ , 3,102  $\text{Å}$  i 2,720  $\text{Å}$ . Położenie refleksów i względne intensywności odpowiadają według kartoteki JCPDS nr 27-1415 krokidolitowi.

Na podstawie dyfraktogramów warstwy C (ryc. 2 i ryc. 3) sporządzono diagram rentgenowski (tab. I). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że war-

stwę C tworzą włókna azbestu amozytowego z niewielką domieszką kwarcu.



Rycina 2. Dyfraktogram 1 warstwy C materiału izolacyjnego  
Figure 2. Part 1 of XRD pattern of the layer C of the insulation bulk sample



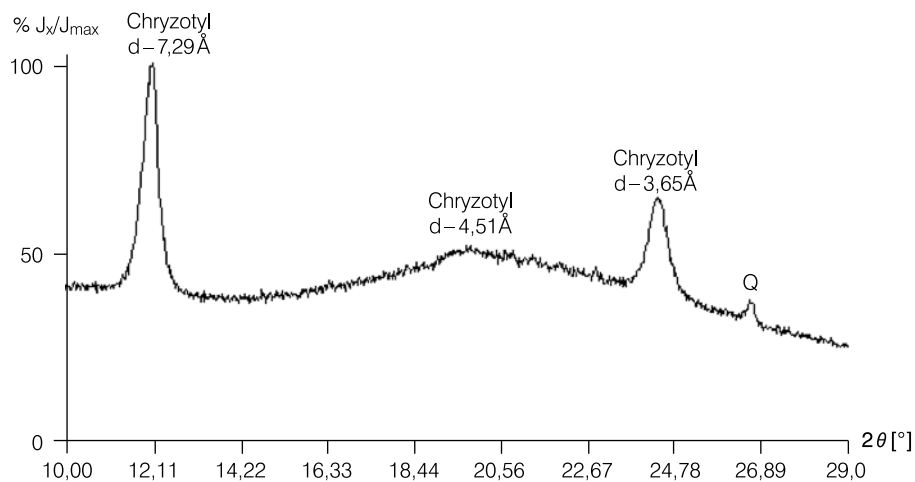
Rycina 3. Dyfraktogram 2 warstwy C materiału izolacyjnego  
Figure 3. Part 2 of XRD pattern of the layer C of the insulation bulk sample

Tabela I. Porównanie diagramów liczbowych badanej próbki i azbestu amozytowego  
Table I. Comparison of the X-ray qualitative phase analysis for the layer C investigated sample and amosite

| Numer refleksu | Warstwa C<br>osłony rurociągu węzła ciepłowniczego |                  |                    | Amozyt – wzorzec |                  |                    |
|----------------|--|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|
|                | $d_{hkl}$<br>[Å]                                   | $2\theta$<br>[°] | $J_x/J_{max}$<br>% | $d_{hkl}$<br>[Å] | $2\theta$<br>[°] | $J_x/J_{max}$<br>% |
| 1              | 9,02   | 9,80             | 8                  | 9,06             | 9,76             | 8                  |
| 2              | 8,22   | 10,76            | 100                | 8,22             | 10,76            | 100                |
| 3              | 3,34   | 26,70            | –                  | –                | –                | –                  |
| 4              | 3,25   | 27,45            | 16                 | 3,26             | 27,36            | 20                 |
| 5              | 3,05   | 29,28            | 82                 | 3,06             | 29,28            | 85                 |

W białej substancji z wierzchniej warstwy izolacji termicznej (warstwa D) stwierdzono chryzotyl. Dyfraktogram tej próbki przedstawiono na rycinie 4.

W tabeli II zestawiono wyniki identyfikacji faz w warstwach A, B, C i D, wydzielonych z próbki materiałów z osłony rurociągu węzła ciepłowniczego.



**Rycina 4.** Dyfraktogram warstwy D (po traktowaniu 10% HCl) z zaznaczonymi refleksami dyfrakcyjnymi pochodzącymi od chryzotylu i kwarcu (Q)

**Figure 4.** XRD pattern of the layer D (after treatment 10% HCl) with principal diffraction peaks of chrysotile and quartz

**Tabela II.** Wyniki jakościowej analizy fazowej próbek z osłony węzła rurociągu ciepłowniczego

**Table II.** Results of the X-ray qualitative phase analysis of bulk insulation sample

| Nazwa i symbol próbki   |   | Stwierdzone fazy krystaliczne                                     |
|---|---|---|
| Warstwa luźnych błyszczących włókien koloru jasnobrązowego    | A | Nie stwierdzono żadnej fazy krystalicznej – substancja amorficzna |
| Warstwa cementowa z widocznymi wiążkami ciemnoszarych włókien | B | Azbest krokidolitowy  |
| Warstwa lekko sprasowanych włókien koloru szarego             | C | Azbest amozytowy  |
| Powłoka z białej substancji                                   | D | Azbest chryzotylowy   |

## Wnioski

Dostarczona przez zleceniodawcę próbka izolacji termicznej, stanowiącej osłonę węzła rurociągu ciepłowniczego, składała się z czterech warstw.

W każdej warstwie stwierdzono włókna.

Luźne błyszczące włókna koloru jasnobrązowego, które stanowiły warstwę wewnętrzną izolacji, nie miały budowy krystalicznej.

Warstwa cementowa zawierała włókna azbestu krokidolitowego.

Azbest amozytowy był głównym składnikiem warstwy lekko sprasowanych włókien koloru szarego.

Powłoka z białej substancji stanowiła warstwę zewnętrzną próbki izolacji termicznej. Stwierdzono w niej obecność azbestu – chryzotylu.

Pewna część włókien w każdej warstwie miała wymiary respirabilne. Mogą się one potencjalnie uwalniać do otoczenia, zwłaszcza podczas prac związanych z demontażem instalacji.

## Literatura

1. Parrish W, Langford J.I.: Powder and related techniques: X-ray techniques. In Prince E.: Mathematical, physical and chemical tables. Springer 2006: 42-79.
2. Lange B.A., Haartz J.C.: Determination of Microgram Quantities of Asbestos by X-ray Diffraction: Chrysotile in Thin Dust Layers of Matrix Material. Anal Chem 1979, 51(4): 520-525.
3. Asbestos (group 1) <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/Suppl7-20.pdf>
4. Wykaz aktów prawnych dotyczących azbestu <http://bip.mg.gov.pl/node/12884>
5. PN-88/Z-04202/02. Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie stężenia liczbowego respirabilnych włókien azbestu na stanowiskach pracy metodą mikroskopii optycznej.
6. Rafaja D: X-Ray scattering from Thin Films and multilayers. Mat. Sc. Forum 2004. 443-444: 65-70.
7. Burdett G: Investigation of the chrysotile fibres in an asbestos cement sample. Health & Safety Laboratory, Buxton 2007: 37.
8. Perkins R.L. Harley B.W.: EPA Test method: Method for the Determination of asbestos in bulk building materials. EPA 1993.
9. Stutzman P.E.: Guide for X-ray powder Diffraction Analysis of Portland cement and clinker. NISTIR, Gaithersburg 1996: 38.
10. Dokumentacja dyfraktometru Dron 4S.
11. Gawęł A., Muszyński M.: Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenowską. Wyd. AGH, Kraków 1992: 278.
12. Method 9002: asbestos (bulk). In NIOSH Manual of Analytical Methods. NIOSH, Cincinnati 1989: 12.
13. Bojarski Z., Łągiewka E.: Rentgenowska analiza strukturalna. Wyd. UŚI., Katowice 1995: 481.
14. Plowman C, Hobson E.: The identification of asbestos by X-ray diffraction. Am. Ind. Hyg. Assoc J. 1980. 41(4): 299-304.
15. Method 9000: Asbestos Chrysotile by XRD. In NIOSH Manual of analytical Methods. NIOSH, Cincinnati 1984: 6.

*Adres do korespondencji:*

*Gabriela Sąkol*

*Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego*

*41-200 Sosnowiec, ul. Kościelna 13*

*tel. 32 2660885 w. 142*

*e-mail: g.sokol@imp.sosnowiec.pl*