

## Detekcia azbestových vláken vo vybraných stavebných materiáloch

Jiří Škvarla, Lubica Kozáková, Martin Sisol a Friderich Zelenák<sup>1</sup>

### *Detection of asbestos fibres in selected building materials*

*Asbestos is a naturally occurring mineral having a fibrous structure. The Directive 2003/18/EC of the European Parliament and of the Council of 27 March 2003 considers „asbestos“ the following fibrous silicates: actinolite, grunerite (amosite), anthophyllite, chrysotile, crocidolite, tremolite.*

*Materials based on asbestos fibres and other mineral fibres have preferential characteristics; they are chemically, electrically and thermally resistant. Because of these unique characteristics, asbestos is utilized by builders, mainly in roofing, insulation materials and facades.*

*In connection with the restriction of the usage of asbestos fibres usage in EU is due to the documented carcinogenic impact, it is necessary to detect and identify these fibres.*

*Selected samples of building insulation materials were studied by the polarized light microscopy and by the scanning electron microscopy. For the purpose of measuring asbestos, only fibres with a length of more than five micrometers, a breadth of less than three micrometers and a length/breadth ratio greater than 3:1 were taken into consideration. Asbestos fibres, fibres of mineral wool and cellulose were identified.*

**Key words:** asbestos fibres, polarized light microscopy, scanning electron microscopy.

### Úvod

Azbest je komerčný názov pre skupinu prírodných vláknitých minerálov, ktoré sú priemyselne spracovávané a používané. Vďaka svojim mimoriadnym vlastnostiam (odolnosť voči vysokým teplotám, oxidácii, korózii, oteru, biologickej degradácii, kyselinám a zásadám, sile v ťahu, ohybnosti) sa desaťročia používal v automobilovom, stavebnom, lodiarstvom, leteckom a kozmickom priemysle na výrobu žiaruvzdorných a hlukových izolácií, brzdových obložení motorových vozidiel, nehorľavých textílií, materiálov odolných voči kyselinám, zásadám, atď. V stavebnom priemysle sa používal najmä na výrobu protipožiarnych izolačných materiálov, azbestocementových panelov a nástrekov oceľových konštrukcií (Hurbánková, 1998).

V prírode sa vyskytujú dve základné skupiny azbestov - serpentíny (chryzotil) a amfiboly (krokydolit, amozit, anthofylit, tremolit a aktinolit).

*Chryzotil* [ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] - biely azbest sa ako zástupca serpentínov vyznačuje vláknitou štruktúrou vláken, je menej drobivý, pružný a preto je pravdepodobnosť jeho vdýchnutia nižšia než u iných typov azbestov. Je odolný voči chemickým a fyzikálnym zmenám.

*Amozit* [ $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ] - hnedý azbest, patrí do skupiny amfibolov. Amfiboly majú vlákna rovné ako ihla, sú menej pevné a ľahko sa rozdrvia na veľmi malé časti. Amozit nie je odolný voči silným kyselinám a zásadám.

*Krokydolit* [ $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ] - modrý azbest, je odolný voči chemickým a fyzikálnym zmenám, je veľmi prašný.

Iné modifikácie azbestu, ako sú *tremolit* [ $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ ], *aktinolit* [ $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ] a *antofylit* [ $(\text{Mg},\text{Fe})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ ] majú menšie využitie v priemysle, pretože sa vyskytujú iba v stopovom množstve (Homola et al., 2006).

Vzhľadom na nesporné karcinogénne účinky druhov azbestu (najmä krokydolit a amozit), Európska únia zakázala (od 1. januára 2005) použitie všetkých druhov azbestových vláken v členských štátoch. Uvedené fakty viedli k náhrade azbestu umelými minerálnymi a syntetickými vláknami. V súčasnosti technické, ale najmä ekonomické dôvody tento prechod sťažujú, keďže na azbest nahrádzajúce látky sa kladú veľké nároky - nielen technologické a ekonomické, ale aj na ich biologickú bezchybnosť.

Z vyššie uvedených skutočností preto vyplýva potreba zisťovania a identifikácie azbestových vláken v ovzduší a v materiáloch. Podľa Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 253/2006 o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou azbestu pri práci, na účely merania azbestu a jeho hodnotenia sa zohľadňujú len vlákna s dĺžkou viac ako päť mikrometrov, s priemerom menej ako tri mikrometre a s pomerom dĺžky a priemeru väčším ako 3 : 1.

<sup>1</sup> prof. Ing. Jiří Škvarla, CSc., Ing. Lubica Kozáková, PhD., Ing. Martin Sisol, PhD., doc. Ing. Friderich Zelenák, PhD., Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, F BERG TU v Košiciach, Park Komenského 19, 042 00 Košice, [Jiri.Skvarla@tuke.sk](mailto:Jiri.Skvarla@tuke.sk), [Lubica.Kozakova@tuke.sk](mailto:Lubica.Kozakova@tuke.sk), [Martin.Sisol@tuke.sk](mailto:Martin.Sisol@tuke.sk), [Friderich.Zelenak@tuke.sk](mailto:Friderich.Zelenak@tuke.sk)  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 11. 6. 2009)

Táto práca sa zameriava na sledovanie vlákien vo vybraných vzorkách stavebných – izolačných materiálov a to pomocou polarizačného svetelného mikroskopu a riadkovacieho elektrónového mikroskopu s EDS (energiivo disperznou analýzou).

## Materiál a metódy

### Odber a príprava vzoriek

Pri odbere sa postupovalo sa v zmysle Testovacej metódy pre stanovenie azbestov v objemových izolačných vzorkách (US, EPA-600/M4-82-020, December 1982) a Testovacej metódy pre stanovenie azbestov v objemových stavebných materiáloch (US, EPA/600/R-93/116, July 1993).

Odobraté suché vzorky vybraných izolačných materiálov boli rozdrvené v achátovej miske na prášok a boli pozorované v binokulárnom stereoskopickom mikroskope pri malom zväčšení (45x) na podložnom sklenenom sklíčku.

### Identifikácia azbestových vlákien polarizačným mikroskopom

Polarizačný mikroskop umožňuje identifikáciu na základe morfológie, relatívneho indexu a farby vlákien (polarizačné efekty). Časti jednotlivých upravených vzoriek boli postupne nanášané na podložné sklíčka, zmáčané bromoformom, zakryté krycím sklíčkom a vložené na otočný stolík polarizačného mikroskopu LOMO POLAM L-213 M. Tu pri 150-násobnom zväčšení a v prechádzajúcom svetle bol odhadnutý podiel vlákien v celom množstve materiálu a stanovené kvalitatívne vlastnosti vlákien azbestu:

1. pri vysunutom analyzátore: morfológia, farba, pleochroizmus,
2. pri zasunutom analyzátore (skrížené nikoly): izotropia/anizotropia, relatívny index lomu, smer zhášania.

### Identifikácia azbestových vlákien riadkovacím elektrónovým mikroskopom (SEM)

Vybrané vzorky boli pripravené na elektrónovo-mikroskopickú analýzu štandardnou metódou (pozlátením). Analýza bola uskutočnená na riadkovacom elektrónovom mikroskope JEOL JSM-35 CF s analyzátorom EDS LINK AM 10 000.

### Morfologická a chemická povrchová analýza pomocou SEM s EDS

Táto metóda bola aplikovaná na vybraných vzorkách vo viacerých bodoch (pozorovaných vláknach) podľa potreby takto: vzorka 3 (3 body), vzorka 4 (3 body), vzorka 5 (3 body), vzorka 6 (1 bod).

## Výsledky a diskusia

Vo všetkých vzorkách z izolačných materiálov, s predpokladaným výskytom azbestu, bola potvrdená prítomnosť dlhých vlákien. Podľa morfológie boli prisúdené azbestu. Odhadnutá hodnota kvantitatívneho podielu týchto vlákien bola do 30 %. Na potlačenie interferencií s organickými (celulóзовými, vinylovými, a pod.) a anorganickými vláknami, ako aj s ostatnými zložkami (pojivo) boli vybrané vzorky prenesené do muflovej pece. Tu došlo k ich čiastočnému spáleniu pri teplote 450 °C po dobu 4 hodín, čím sa odstránili syntetické organické zložky. Bolo potrebné dodržať teplotu spaľovania do 550 °C, v dôsledku skutočnosti, že pri vyššej teplote dochádza k dehydroxylácii chryzotilového azbestu. Spálené vzorky (cca 1,5 g) boli rozpúšťané a preplachované zriedenou kyselinou chlorovodíkovou (3:1, 25 ml) počas 10-tich minút. Cieľom rozpúšťania bolo eliminovať anorganické pojivo, t.j. uhličitan vápenatý, sadrovec, bassanit, atď. Úbytky (v hmotnostných percentách) po spálení a rozpúšťaní (ako aj ich vzájomný pomer) sledovaných vzoriek sú v tab. 1.

Tab. 1. Hmotnostné úbytky sledovaných vzoriek.  
Tab. 1. Weight losses of studied samples.

Poradové číslo vzorky	Úbytok [hm. %]			Pomer L/S
	Spálenie - S	Lúhovanie - L	Spolu	
1	9,55	45,23	54,78	4,74
2	10,16	49,61	59,77	4,88
3	6,94	45,41	52,35	6,54
4	2,63	73,94	76,57	28,11
5	7,35	48,67	56,02	6,62
6	17,89	63,18	81,07	3,53
7	28,00	65,22	93,22	2,33
8	21,22	62,01	83,23	2,92
9	20,22	62,35	85,27	3,08
10	21,89	70,81	92,70	3,23

Úprava všetkých vzoriek spôsobila výrazné oddelenie anorganickej zložky, ale aj zložky organickej. Pomer úbytkov po lúhovaní a spálení bol v rozsahu 2 až 28, čo svedčí o výraznej variabilite sledovaného materiálu.

Polarizačným mikroskopom boli zistené tri základné typy vzoriek. Podmienku minimálneho pomeru dĺžky a priemeru vlákna - 3:1 spĺňali vzorky 1, 2, 3, 5 a 8. Boli pozorované zhľuky mierne zvlňených, pomerne veľkých vlákien, na konci rozvoľnených, svetložltej až hnedastej farby, neplochroické. Všetky vlákna mali index lomu stanovený Beckeho linkou menší ako 1,59 (index lomu použitého bromoformu). Boli kryštalické – anizotropné, čo potvrdilo ich (rovnobežné) zhášanie pri otáčaní stolčeka mikroskopu o 90°. Na základe toho bol vo vzorkách identifikovaný ako hlavný azbestový minerál *chryzotil*, keďže ako jediný z azbestových minerálov má indexy lomu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  pod hodnotou 1,59. Vo vzorkách 4, 6, 9 a 10 boli pozorované izotropné, menšie (tenké a dlhé) ihličky s hladkým povrchom, pravdepodobne *sklenej vaty*.

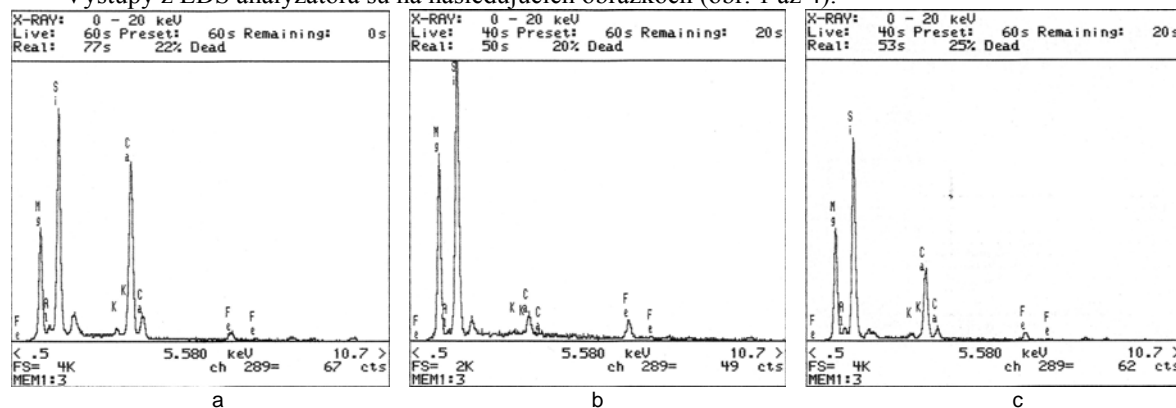
V dôsledku skutočnosti, že polarizačný mikroskop nemôže zobrazíť a teda ani identifikovať veľmi malé (submikroskopické) vlákna, dané vzorky boli následne podrobené analýze riadkovacím elektrónovým mikroskopom (SEM). Opäť boli identifikované morfológicky charakteristické vláknité kryštály azbestu rôznych dĺžok a hrúbok, vlákna kruhového prierezu, ako aj nekryštalické zložky.

Chemická analýza EDS (percentuálne zastúpenie vybraných prvkov) je uvedená v tab. 2.

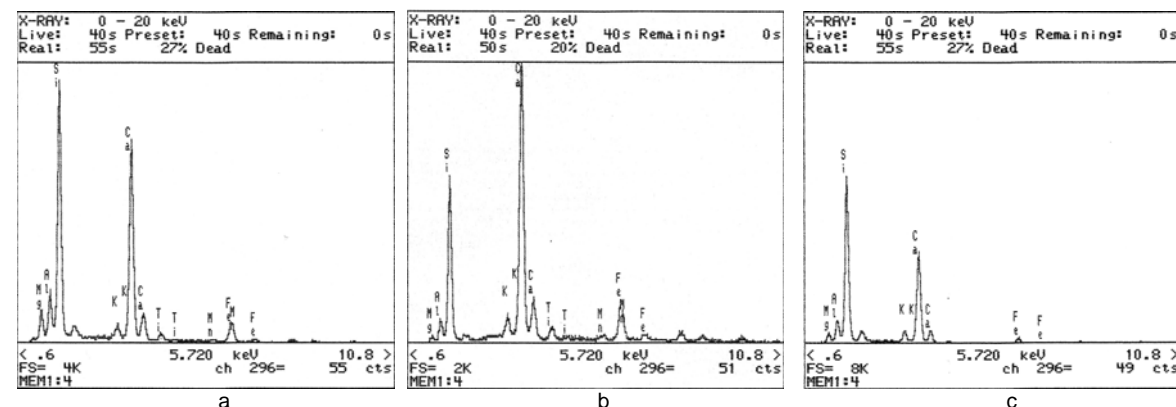
Tab. 2. Percentuálne zastúpenie vybraných prvkov.  
Tab. 2. Percentage of selected elements.

Číslo vzorky	Stanovovaný prvok [%]							
	Si	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ti	Mn
3a	37,3	27,5	<0,5	2,2	30,5	1,9	- 0	<0,1
3b	55,2	36,7	- 0	<0,4	3,7	4,1	- 0	- 0
3c	45,9	32,2	1,5	1,2	16,7	2,2	- 0	<0,2
4a	47,6	4,6	5,4	5,4	33,5	3,0	0,5	<0,1
4b	25,8	2,2	3,3	4,5	50,6	9,8	2,9	0,9
4c	40,2	8,2	6,7	3,1	35,2	4,8	1,3	0,4
5a	42,8	33,7	- 0	1,1	18,4	3,6	<0,2	<0,1
5b	37,6	21,8	1,3	3,1	32,6	3,2	<0,1	<0,3
5c	26,1	12,5	2,1	3,2	50,6	5,5	- 0	- 0
6	12,2	2,5	1,7	1,5	80,0	1,5	- 0	<0,7

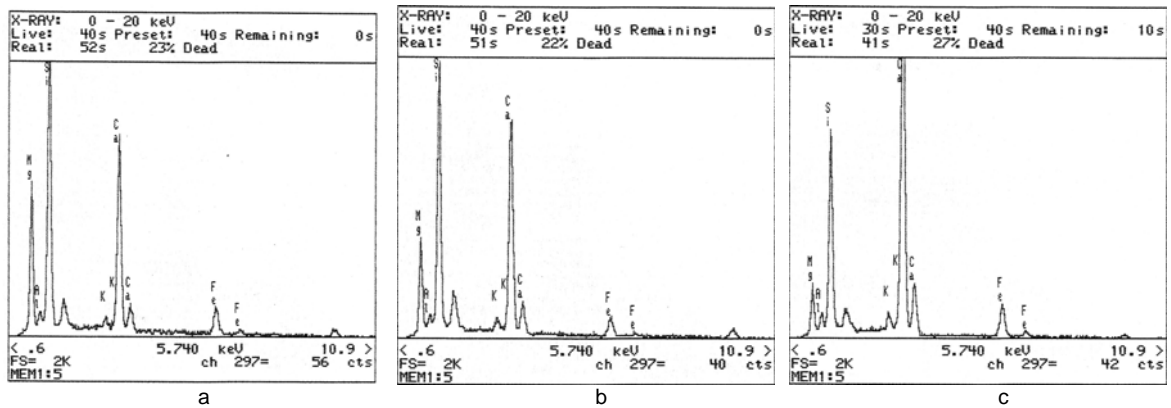
Výstupy z EDS analyzátoru sú na nasledujúcich obrázkoch (obr. 1 až 4).



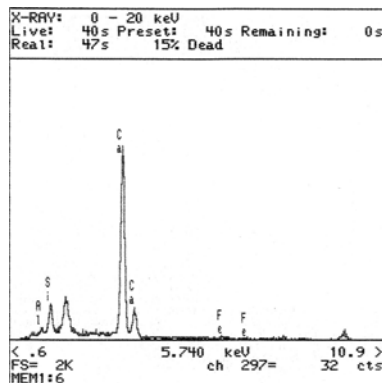
Obr. 1. EDS spektrá vzorky 3a (a), 3b (b) a 3c (c).  
Fig. 1. EDS spectra of sample 3a (a), 3b (b) and 3c (c).



Obr. 2. EDS spektrá vzorky 4a (a), 4b (b) a 4c (c).  
Fig. 2. EDS spectra of sample 4a (a), 4b (b) and 4c (c).



Obr. 3. EDS spektrá vzorky 5a (a), 5b (b) a 5c (c).  
Fig. 3. EDS spectra of sample 5a (a), 5b (b) and 5c (c).



Obr. 4. EDS spektrá vzorky 6.  
Fig. 4. EDS spectrum of sample 6.

Z uvedenej analýzy, ktorá už na prvý pohľad prezrádza rôzne typy častíc, vyplýva:

- Vo všetkých pozorovaných vzorkách a vláknach bol zaznamenaný pomerne nízky obsah Fe. To poukazuje na neprítomnosť najnebezpečnejších foriem azbestov, ako je krokydolit alebo amozit.
- Vzorky 3 a 5 vykazovali veľký počet vlákien. Tieto obsahovali najmä Si, Mg a Ca (bez vyššieho Al), menej K a Fe. Ak Ca je prímes napr. z plniva (o čom by informoval značne kolísajúci obsah Ca v troch sledovaných vláknach), ide opäť o *chryzotil* alebo *antofylit*.
- Vo vzorke 4 boli pozorované dlhé tenké ihličky (tyčinky) oválneho profilu s vyšším obsahom Si a Ca a menším zastúpením Mg, Al, Fe a Ti. Keďže je možné vylúčiť aktinolitový rad azbestov s obsahom Ca, ide s veľkou určitosťou o vláknité sklo, resp. *sklenú vatu*.
- Vzorka 6 vykazovala pri príprave určitú hygroskopickosť. Pozorované boli pomerne veľké vlákna nepravidelného priebehu. Pri analýze mali vysoký obsah Ca, zrejme ako odraz prítomnosti plniva. Ostatné prvky boli zastúpené minimálne (signál bol celkovo slabý), s najväčšou pravdepodobnosťou ide o vlákna *celulózy*.

### Záver

Vo vzorkách vybraných izolačných materiálov boli sledované vlákna pomocou polarizačného svetelného mikroskopu a riadkovacieho elektrónového mikroskopu. Azbestové vlákna sa nachádzali vo vzorkách č. 1, 2, 3, 5 a 8. Tieto azbestové vlákna sú tvorené najmä *chryzotilom*, prípadne *anthofylitom*. Vo vzorkách 4 a 6 neboli identifikované azbestové vlákna, na základe analýz je možné predpokladať, že vzorky obsahovali *sklenú vatu*, resp. *celulózu*.

*Tento článok bol vytvorený realizáciou projektu „Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov“, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“*

### Literatúra – References

- Asbestos (Bulk) by PLM, Method 9002, NIOSH Manual of Analytical Methods, 1994.
- Homola, P., Vojtěchová, I., Procházková, H., Radvan, R., Havlíková, N., Andrásková, J.: Stanovení azbestu a vláknitého prachu, část 3, Identifikace typů azbestu, *prezentácia, SZÚ Praha, 16.02.2006*.
- Hurbánková, M.: Azbestová expozícia, *Enviromagazín 3/1998, dostupné na internete: [http://www.sazp.sk/slovak/periodika/enviromagazin/enviro1\\_3/azbest22.html](http://www.sazp.sk/slovak/periodika/enviromagazin/enviro1_3/azbest22.html)*.
- McCrone, W. C.: Forensic Application of Light Microscopy, in: *Advances in Forensic Science. Vol. 2. Instrumental Analysis, H. C. Lee a R. E. Gaensslen Eds., New York, 1989*.
- McCrone, W. C., Delly, J. G.: The Particle Atlas, Vol. 1. Principles and Techniques, *Ann Arbor Science Publ., Inc, 1973*.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 253/2006 o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou azbestu pri práci.
- NIOSH 7403 (Manual of Analytical Methods, Asbestos by PLM – polarized light microscopy, *NIOSH, Issue 2*).
- Škvarla, J.: Environmentálne častice, *Vyd. Ing. Milan Černý, 2003, ISBN 80-967077-0-1*.
- Test Method. Interim Method for the Determination of Asbestos in Bulk Insulation Samples, United States Environmental Protection Agency, *EPA-600/M4-82-020, Dec. 1982*.
- Test Method. Method for the Determination of Asbestos in Bulk Building Materials, *United States Environmental Protection Agency, by R. L. Perkins, B. W. Harvey, EPA/600/R-93/116, July 1993*.