

OZNACZENIE STĘŻENIA STRUKTUR AZBESTOWYCH W POWIETRZU – NOWA METODA

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF ASBESTOS STRUCTURES IN THE AIR – A NEW METHOD

MARTA ROŻKOWICZ¹

Abstrakt. Azbest jest toksycznym minerałem, który powoduje wyniszczające efekty zdrowotne u ludzi. Z powodu jego toksyczności konieczne jest posiadanie skutecznych metod do wykrywania i kwantyfikacji azbestu w środowisku. Przez lata opracowano wiele metod, jednak każda z tych metod ma swoje mocne i słabe strony. Publikacja przedstawia kompleksową metodę kontroli stężeń struktur azbestowych w powietrzu. Metoda zawiera procedury: lokalizacji punktów pobierania próbek, pobierania próbek z powietrza, przygotowania próbek do analizy, identyfikacji struktur na podstawie cech morfologicznych, chemicznych, strukturalnych, zliczania struktur w próbce i wyznaczenia stężenia struktur azbestowych w powietrzu.

Słowa kluczowe: azbest, ochrona powietrza, zanieczyszczenie powietrza azbestem, metoda badawcza, transmisyjny mikroskop elektronowy, niskotemperaturowa plazma.

Abstract. Asbestos is a toxic mineral known to produce debilitating health effects in humans. Because of its toxicity, it is necessary to have effective methods to detect asbestos in the environment. Over the years, a number of methods have been developed, but each method has its own strengths and weaknesses. The paper presents the composite method for the control of concentrations of asbestos structures in the air. The method involves the following procedures: location of sample collection points, collection of air samples, preparation of samples for analysis, identification of structures based on morphological, chemical and structural features, counting of asbestos structures in the sample and determination of concentrations of asbestos structures in the air.

Key words: asbestos, air protection, air contamination by asbestos, research method, transmission electron microscope, low-temperature oxygen plasma.

WSTĘP

W Polsce do oznaczania stężenia struktur azbestu w powietrzu stosowana jest technika mikroskopii optycznej (PN-88/Z-04202/02, 2002). Jest ona stosowana najczęściej na stanowiskach pracy, gdzie zachodzi podejrzenie występowania w powietrzu w dużych ilościach jednego rodzaju struktur włóknistych. Metoda nie pozwala na zliczanie struktur o średnicy mniejszej niż 0,2 μm , jak również na ich identyfikację.

W wielu krajach do oznaczania stężenia struktur azbestowych w powietrzu (poza stanowiskami pracy) stosowane są dodatkowo procedury analizy próbek w transmisyjnym

mikroskopie elektronowym oraz identyfikacji i zliczania wszystkich respirabilnych struktur azbestowych. Często jednak pod adresem tych metod kierowane są uwagi krytyczne odnoszące się do sposobu wykonywania preparatów (Perry, 2004).

W 2006 roku w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach podjęto prace badawcze nad opracowaniem kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestowych w powietrzu. Korzystano z normy ISO 13794, 1999 oraz informacji literaturowych i wyników badań własnych (Rożkowicz, 2004a, b, 2005, 2007) z zastosowaniem szeregu nowa-

¹ Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice; mrozkowicz@gig.eu

torskich rozwiązań. Badania przeprowadzono na terenie czterech osiedli mieszkaniowych w Katowicach, na których znajdowały się budynki wielokondygnacyjne z zewnętrzną elewacją wykonaną z materiałów azbestowo-cementowych.

Metoda umożliwia realizację kompleksowych badań, od wyboru lokalizacji punktu pobierania próbki aż do oznaczenia wartości stężeń struktur azbestowych (w tym jednoznacznie oznaczonych jako azbest) w powietrzu i ich zmian w czasie.

W metodzie opracowano procedurę:

- lokalizacji punktów pobierania próbek;
- pobierania próbki z powietrza;
- przygotowania próbki do analizy;
- identyfikacji struktur na podstawie cech morfologicznych, chemicznych i strukturalnych;
- zliczania struktur azbestowych w próbce;
- wyznaczania stężenia struktur azbestowych (w tym azbestu) w powietrzu;
- interpretacji uzyskanych wyników, z uwzględnieniem zmian stężeń struktur azbestowych w czasie.

Azbest w próbkach może występować nie tylko w formie pojedynczych włókien i wiązek, lecz także w bardziej złożonych agregatach (skupieniach), niekiedy z udziałem in-

nych cząstek. W pracy przyjęto, że wszystkie formy występowania azbestu w preparacie nazywane są strukturami. Ze względu na wysoką szkodliwość azbestu znajdującego się w powietrzu, wymagane jest, aby zliczane i wymiarowane były nie tylko struktury jednoznacznie oznaczone jako azbest, lecz również struktury posiadające przynajmniej jedną przebadaną cechę azbestu oraz struktury włókniste niezidentyfikowane, dla których istnieje podejrzenie, że mogą być azbestem. Wszystkie te struktury nazywane są **strukturami azbestowymi**.

Prezentowana metoda pozwala na oznaczenie stężeń struktur azbestowych i wydzielonych z nich struktur azbestu w powietrzu, uwzględniając wszystkie elementy wpływające na te oznaczenia, np. rzeczywistą objętość pobranego powietrza w czasie poboru próbki, niepewność wyznaczenia tej objętości, wyznaczenie rzeczywistej wartości czułości analitycznej, niepewność wyznaczenia tej wartości, niepewność oznaczenia wartości stężenia (Rożkiewicz, 2007).

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

OPIS METODY

Pobieranie próbek polega na przepuszczeniu określonej objętości powietrza przez filtr membranowy wykonany z estrów celulozy lub azotanu celulozy, o średnicy 25 mm i maksymalnej wielkości porów 0,8 μm za pomocą aspiratorów o kontrolowanym strumieniu objętości powietrza. Jako referencyjną wartość strumienia objętości powietrza, stosowaną w badaniach przyjęto 16 dm^3/min . Podczas pobierania próbki przewiduje się stosowanie kilku aspiratorów. Należy pobierać minimum trzy próbki równocześnie (w tym samym dniu) w jednej serii pomiarowej i wykonać kilka takich serii w ustalonych odstępach czasu. Pobrana objętość powietrza jest weryfikowana ze względu na wskazania rotametrów i sprowadzana do warunków normalnych. Następnie obliczane są niepewności wyznaczenia objętości pobranego powietrza. W kompleksowej metodzie, pobieranie próbek powietrza powinno odbywać się przy temperaturze powyżej 0°C, wilgotności powietrza poniżej 80%, prędkości wiatru nie większej niż 5 m/s.

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. Preparatyka ta polega na usuwaniu cząstek organicznych z próbki przez jej spopielenie w plazmie tlenowej. Uwolnio-

ne struktury włókniste, wraz z cząstkami nieorganicznymi znajdującymi się w próbce, łączone są z 96% alkoholem etylowym aż do utworzenia zawiesiny. Zawiesina poddawana jest działaniu ultradźwięków, aby nastąpiło oddzielenie pozostałych zanieczyszczeń nieorganicznych od struktur włóknistych. Część zawiesiny jest przenoszona do cylinderka z ruchomym dnem, na którym znajduje się miedziana siateczka mikroskopowa pokryta błonką węglową. Po odparowaniu alkoholu, preparat jest gotowy do badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Jednak 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 zagęszczenie cząstek, w tym również struktur włóknistych lub błonki węglowe w oczkach siateczki mikroskopowej są zniszczone, wówczas wykonuje się preparat ponownie z części próbki archiwalnej.

Górna granica obłożenia powierzchni siateczki TEM (do transmisyjnego mikroskopu elektronowego) była określona na podstawie badań preparatów w czasie opracowywania kompleksowej metody i wynosi 11 000 struktur/ mm^2 . Dolna granica obłożenia powierzchni siateczki TEM odpowiada występowaniu 2,99 struktur na powierzchni preparatu.

Granica wykrywalności struktur jest oznaczona na 95% poziomie ufności dla rozkładu Poissona, przy liczbie zliczeń struktur równej zero i wynosi 2,99-krotności czułości analitycznej. Granica wykrywalności teoretycznie może być zmniejszana przez zastosowanie większej objętości filtro-

wanego powietrza, zagęszczanie próbki podczas przygotowania preparatu oraz zwiększanie badanej powierzchni preparatu w mikroskopie. Granica oznaczalności stężenia struktur w metodzie wynosi 300 st./m^3 , stąd metoda kompleksowa ma zastosowanie dla obszarów o stężeniu rozproszonych struktur włóknistych w powietrzu powyżej 400 st./m^3 . Jest to poziom, od którego należy kontrolować wartość stężenia tego zanieczyszczenia w powietrzu, z uwagi na wzrost ryzyka zachorowania na raka 1 na 10 000 (Environmental Protection Agency (EPA) U.S., 2006).

W metodzie przyjęto, że informacje o badanej próbce umieszczane są w specjalnej tablicy, która przekazywana jest kolejno do laboratoriów i uzupełniana stopniowo od momentu podjęcia decyzji o ich przeprowadzeniu. Zawiera ona niezbędne informacje o badanej próbce, np. kto ją pobierał, przygotowywał do badań, badał i interpretował wyniki badań.

Zaobserwowane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym struktury włókniste podlegają klasyfikacji morfologicznej i identyfikacyjnej. W celu ułatwienia zapisu kodu badanej struktury tablica posiada kody klasyfikacji morfologicznej struktur, jak również kody klasyfikacji identyfikacyjnej struktur o wykształceniu rurkowym (grupa minerałów serpentynu) i nie mających morfologii rurkowej (grupy minerałów amfibolowych).

W przypadku klasyfikacji morfologicznej i zliczania struktur rozróżnia się struktury podstawowe i wszystkie. Struktury podstawowe stanowią podstawę przy sprawdzeniu równomierności rozłożenia tych struktur w oczkach siateczki mikroskopowej, natomiast struktury wszystkie to struktury włókniste podlegające identyfikacji. W przypadku struktur podstawowych stosowane są kody: F – włókno, B – wiązka, CD – klaster dyspersyjny, MD – matryca dyspersyjna, CC – klaster zbity i MC – matryca zbita. Przy klasyfikacji morfologicznej struktur wszystkich wprowadzono kody: F – włókno, B – wiązka, CF – włókno w klastrze dyspersyjnym, CB – wiązka w klastrze dyspersyjnym, MF – włókno w matrycy dyspersyjnej, MB – wiązka w matrycy dyspersyjnej. Morfologiczną klasyfikację przyjętą w zliczaniu struktur włóknistych przedstawiono w tabeli 1.

Po wykonaniu obrazu dyfrakcyjnego z wydzielonego obszaru badanej struktury i widma rentgenowskiego oraz analizie jakościowej i ilościowej dyfraktogramu i widma rentgenowskiego przypisuje się odpowiedni kod klasyfikacji identyfikacyjnej. Przypisanie badanej strukturze kodu CDQ oznacza, że jest to azbest chryzotylowy, potwierdzony obrazem dyfrakcyjnym i składem chemicznym. Natomiast przypisanie kodu AZQ oznacza amfibol potwierdzony dyfraktogramem w osi pasa krystalicznego struktury i analizą ilościową rentgenospektrogramu. Obecność kodu AZQ oznacza możliwość określenia typu azbestu w badanej strukturze (np. antofyllitowego, krokidolitowego, amozytowego, tremolitowego, aktynolitowego) (Rożkowicz, 2007). Struktury, których nie można zidentyfikować określa się odpowiednim kodem (NF, NB). W czasie określania wartości stężenia struktur azbestowych w powietrzu są one jednak brane pod uwagę.

Kody identyfikacyjne struktur stosowane w metodzie są identyczne z kodami zastosowanymi w metodach służących

do oznaczenia struktur azbestowych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (ISO 10312, 1995; ISO 13794, 1999).

W przeciwieństwie do metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej z pośrednim przeniesienia próbki (ISO 13794, 1999) czy transmisyjnej mikroskopii elektronowej z bezpośrednim przeniesieniem próbki (ISO 10312, 1995) w metodzie kompleksowej nie ma ograniczeń co do minimalnych długości struktur włóknistych, jeżeli zliczane struktury spełniają warunek kształtu, ze stosunkiem długość do średnicy 3:1 i więcej (warunek ten nie odnosi się do klastrów i matryc).

Przed przystąpieniem do oznaczenia wartości stężenia struktur należy sprawdzić równomierność rozłożenia struktur podstawowych w oczkach siateczki mikroskopowej, za pomocą testu chi-kwadrat (Materiały, 1998; Rożkowicz, 2007). Liczba zliczonych struktur zależy nie tylko od ich stężenia w powietrzu, ale także od równomierności ich rozmieszczenia w przeglądanych oczkach siateczki. Rozkład liczby struktur podstawowych w oczkach siateczki teoretycznie powinien być zbliżony do rozkładu Poissona. Powierzchnia próbki objęta zliczaniem jest bardzo mała w porównaniu z całkowitą powierzchnią filtra, dlatego w metodzie przyjęto zliczanie w minimum czterech oczkach siateczki, znajdujących się w różnych obszarach filtra (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 od 0,001. Jeśli zliczenia struktur nie spełniają tego testu, precyzyjne opracowanie wyników nie jest możliwe. Dla wartości prawdopodobieństwa p mniejszego od przyjętego, próbkę pomija się. Identyczne zasady przyjmowane są w metodach stosowanych do oznaczania włókien azbestowych, np. w normie ISO 13794. Zliczone i zwymiarowane struktury zidentyfikowane jako struktury azbestowe (w tym jednoznacznie oznaczone jako azbest) stanowią podstawę do oznaczenia wartości stężenia struktur azbestowych i azbestu w powietrzu.

Stężenie struktur C oblicza się jako liczbę struktur/ m^3 [st./m^3] według wzoru:

$$C = S \cdot n \quad [1]$$

gdzie:

S – czułość analityczna, [st./m^3],

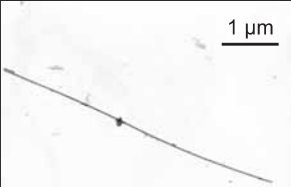
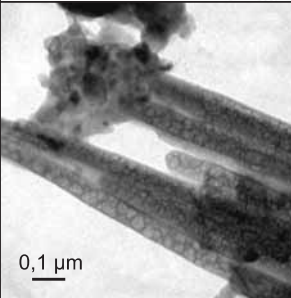
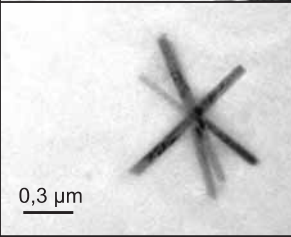
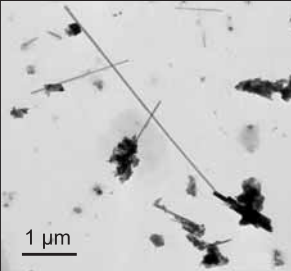
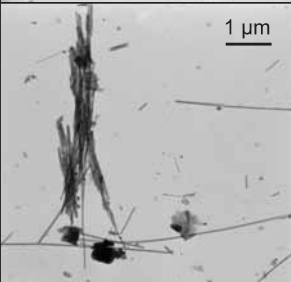
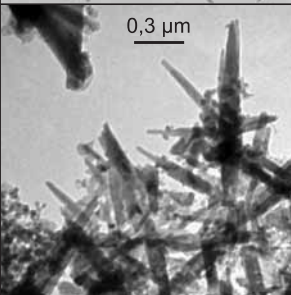
n – liczba zliczonych struktur w przeglądanych oczkach siateczki.

W celu kontroli zmian wartości stężenia struktur w czasie, przewidziano wykonanie kilku serii pobrania próbek w założonych odstępach czasu (Rożkowicz, 2007). Określenie zmienności stężenia w czasie możliwe jest wtedy, gdy niepewność oznaczenia wartości stężenia jest mniejsza niż zmiana tego stężenia w czasie.

Przed rozpoczęciem pobierania próbki należy założyć objętość powietrza, która będzie przefiltrowana przez filtr i przyjąć wstępną czułość analityczną. Wartość czułości analitycznej oznacza wartość stężenia struktur azbestowych w powietrzu jeżeli w czasie analizy próbki wykrywana jest jedna struktura azbestowa. Wartość czułości analitycznej

Tabela 1

Morfologiczna klasyfikacja przyjęta w zliczaniu struktur włóknistych
Morphological classification accepted in counting fibre structures

Nazwa struktury podstawowej	Obraz struktury	Opis struktury
Włókno (F)		Struktura o równoległych lub schodkowych krawędziach i współczynniku kształtu 3:1 lub większym.
Wiązka (B)		Skupienie utworzone z wzajemnie połączonych, równoległych włókien, lecz o widocznym ich rozdzielaniu, powinno być określane jako wiązka o średnicy równej szacunkowej przeciętnej średnicy tej struktury i długości równej długości maksymalnej.
Klaster dyspersyjny (CD)		Luźna i otwarta sieć, w której przynajmniej jedno włókno lub wiązka mogą być oddzielnie zidentyfikowane i pomierzone.
Matryca dyspersyjna (MD)		Struktura zawierająca cząstkę lub połączoną grupę cząstek, z nałożonymi lub dołączonymi włóknami albo wiązkami, w której przynajmniej jedno pojedyncze włókno lub wiązka może być oddzielnie zidentyfikowane i pomierzone.
Klaster zbity (CC)		Złożona i wyraźnie w zarysie ograniczona sieć, w której jeden lub obydwa końce każdego indywidualnego włókna lub wiązki są zamaskowane, tak że nie można dokładnie ustalić wymiarów pojedynczych włókien lub wiązek.
Matryca zbita (MC)		Struktura zawierająca cząstkę lub połączoną grupę cząstek, w której włókna lub wiązki mogą występować wewnątrz lub wystawać na zewnątrz, w sposób uniemożliwiający dokładne ustalenie wymiarów poszczególnych włókien lub wiązek.

zależy wprost proporcjonalnie od powierzchni siateczki mikroskopowej, na którą nakładana jest zawiesina powstała z połączenia uwolnionych struktur włóknistych z próbki i alkoholu. Równocześnie wartość czułości analitycznej zależy odwrotnie proporcjonalnie do powierzchni preparatu, w obrębie której zliczane są struktury włókniste, objętości przefiltrowanego powietrza przez filtr celulozowy, udziału części zawiesiny użytej do przygotowania preparatu, udziału powierzchni siateczki w powierzchni dna cylinderka, w którym przygotowywany jest preparat i udziału części próbki spopieleniej.

Zależność tę można zapisać wzorem (Rożkowicz, 2007):

$$S = \frac{S_s}{LS_x V_p k_1 k_2 f} \quad [2]$$

gdzie:

- S – czułość analityczna wyrażona liczbą struktur/m³, [st./m³];
- S_s – powierzchnia siateczki, [mm²];
- L – liczba sprawdzanych oczek;
- S_x – powierzchnia oczka w siateczce, [mm²];
- V_p – objętość przefiltrowanego powietrza, [m³];
- k_1 – udział objętości alkoholu etylowego użytego do wykonania preparatu do całej objętości alkoholu zastosowanego do sporządzenia zawiesiny;
- k_2 – dna cylinderka użytego do przygotowania preparatu;
- f – część spopieleniej próbki.

Wartość k_1 wyliczono ze wzoru:

$$k_1 = \frac{V_x}{V_0} \quad [3]$$

gdzie:

- V_x – objętość zawiesiny użytej do wykonania preparatu, [cm³];
- V_0 – całkowita objętość zawiesiny, [cm³];

a wartość k_2 ze wzoru:

$$k_2 = \frac{S_s}{P_z} \quad [4]$$

gdzie:

- S_s – powierzchnia siateczki, [mm²];
- P_z – powierzchnia dna cylinderka, [mm²].

Osiągnięcie wymaganej czułości analitycznej wiąże się ze sprawdzeniem odpowiedniej liczby oczek siateczki L [2]. Przedstawione wzory są wynikiem autorskiego rozwiązania związanego z preparatyką próbki w kompleksowej metodzie.

Przygotowanie preparatu do badań polega na usunięciu części organicznych z połowy próbki w niskotemperaturowej płazmie tlenowej (60–150°C) (Reszke, Rożkowicz, 2004). W specjalnym urządzeniu tlen jest poddany jonizacji za pomocą fal elektromagnetycznych o częstotliwościach radiowych przy niskim ciśnieniu. W powstałej plazmie próbka ulega utlenieniu, a czas procesu zależy od przyjętej mocy urządzenia, a nie od ilości włożonych filtrów. Przy zastosowaniu mocy 50 W, czas oczyszczenia próbki wynosi 40 min, co zostało ustalone doświadczalnie w czasie opracowania metody kompleksowej. Urządzenie stosowane w metodzie do oczyszczania próbek to niskotemperaturowy spopielaacz plazmowy typu K1050X.

BADANIE PREPARATU W TRANSMISYJNYM MIKROSKOPIE ELEKTRONOWYM

Ocenę jakości preparatu przeprowadza się w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Podstawowe problemy z oceną 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 niepełnym spopieleniu filtra. Jeżeli preparat TEM jest przepełniony cząstkami lub cząstki są nierównomiernie rozmieszczone w poszczególnych oczkach, lub błonka węglowa jest uszkodzona (powyżej 50% oczek siateczki), preparat należy odrzucić i wykonać kolejny z pozostałej części próbki (archiwalnej) (Rożkowicz, 2007).

Przy identyfikacji struktur azbestu korzysta się z zestawu wzorców azbestu produkcji SPI Supplies Division of Structure Probe Inc., Kanada. Zestaw składa się z następujących włóknistych minerałów wzorcowych: chryzotyłu, krokidolitu, amozytu, antofyllitu, tremolitu i aktynolitu. W czasie identyfikacji typu azbestu korzysta się z Międzynarodowej Bazy Danych Dyfrakcyjnych Minerałów ICDD PCPDFWIN v. 2.2 (Institute of Experimental Mineralogy Russian Acade-

my of Sciences, 2007; International Agency for Research on Cancer (IARC), 1987; International Center for Diffraction Data (ICDD), 2001; International Organization for Standardization; International Electrotechnical Commission; Przewodnik ISO/IEC 43-1, 1997) i programu do generowania diagramów dyfrakcyjnych minerałów (GIGLA, 2006).

Przykładowy obraz morfologiczny, dyfraktogram SAED, wyważnikowany diagram dyfrakcji elektronów i widmo rentgenowskie oraz procentowy udział wagowy i atomowy pierwiastków wchodzących w skład wzorcowej struktury azbestu krokidolitowego przedstawiono na [figurze 1](#).

Próby wydzielenia struktur azbestowych na tle wszystkich struktur włóknistych, były podejmowane na podstawie cech morfologicznych, strukturalnych i chemicznych (Baronet, Devouard, 1996; Bolewski, Manecki, 1993; Bolewski, Żabiński, 1988; Chisholm, 1988; Hayashi, 1978; Hutchison i in., 1975; Veblen, 1980; Virta, 2002; Whittaker, 1949, 1953, 1956, 1969; Zussman, 1955; Yada, 1971). Jednoznaczna identyfikacja wszystkich struktur azbestu nie zawsze jest możliwa. Wynika to z ograniczeń aparaturowych i natury włókien

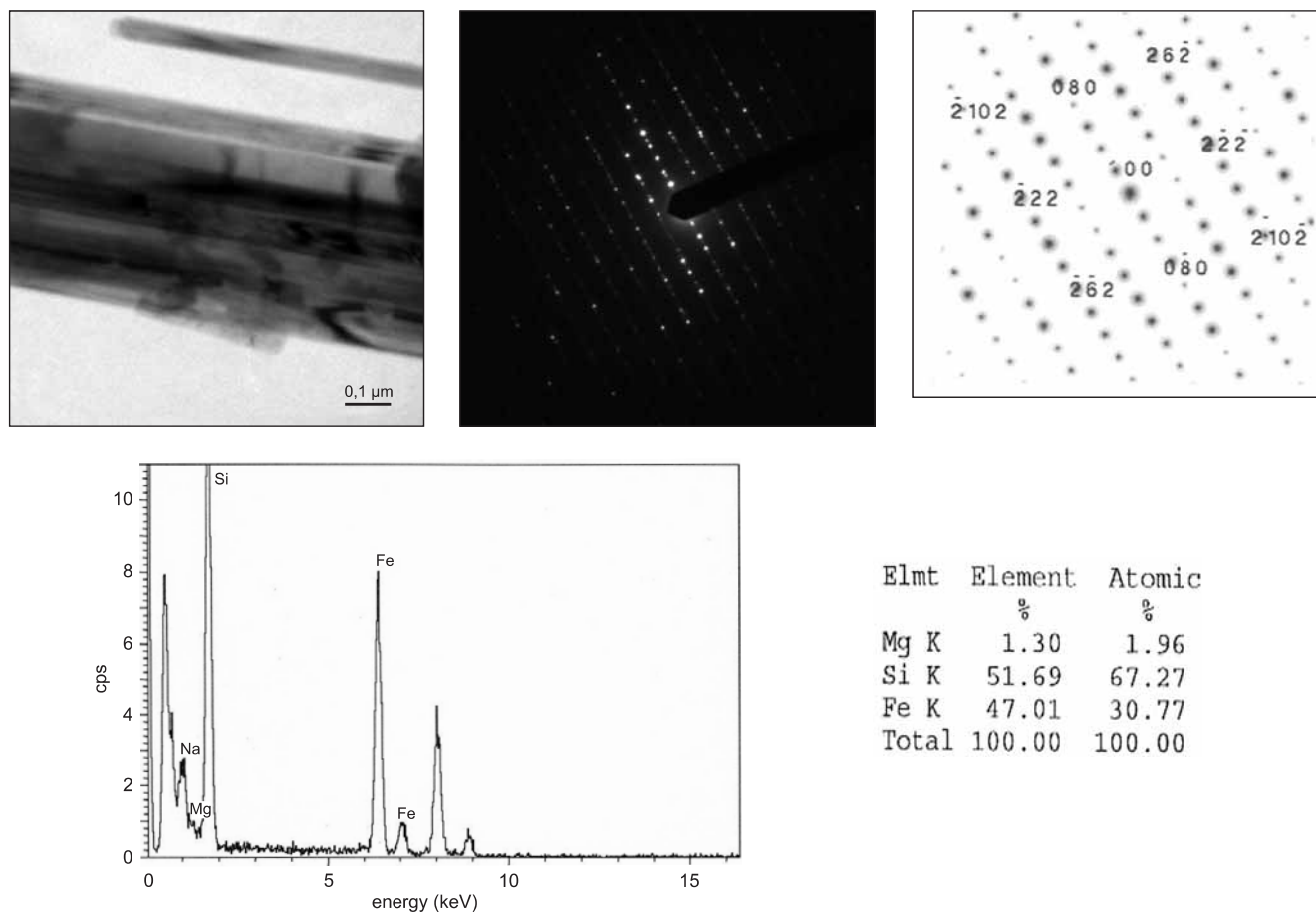


Fig. 1. Przykładowy obraz morfologiczny, dyfraktogram SAED, wyważnikowy diagram dyfrakcji elektronów, widmo rentgenowskie, procentowy udział wagowy i atomowy pierwiastków wchodzących w skład wzorca azbestu krokidolitowego (Uniwersytet Śląski, Katowice)

Demonstration of the morphological images, SAED diffraction patterns, indexed electron diffraction diagram, x-ray spectrum, percentage mass and atomic fraction of elements included in the standard of crocidolite (Silesian University, Katowice)

oraz ich lokalizacji na siateczce. Osadzenie struktury włóknistej na brzegu miedzianej siateczki mikroskopowej mogło spowodować pojawienie się w widmie rentgenowskim pików pierwiastka magnezu (fig. 1). Nie można jednoznacznie ocenić, czy pierwiastek magnezu wchodzi w skład wzorca azbestu krokidolitowego. Jeżeli pierwiastek magnezu wchodzi w skład wzorca azbestu, to jego procentowy udział wagowy i atomowy jest niewielki, w granicach oznaczalności.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że struktury azbestowe występujące w powietrzu bardzo często są zanieczyszczone między innymi siarką, wapniem i sodem, dlatego w czasie analizy takich struktur możliwe jest podjęcie decyzji o nie oznaczaniu tych pierwiastków. Chociaż pierwiastek sodu bierze udział w budowie minerału azbestu krokidolitowego, w przypadku przedstawionej analizy wzorca (fig. 1), podjęto decyzję o nie oznaczaniu tego pierwiastka.

WNIOSKI

1. Przedstawiona metoda jest pierwszą w Polsce kompleksową procedurą stosowaną do oznaczania wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu, która umożliwia wykonanie całości badań diagnostycznych począwszy od wyboru lokalizacji punktów pobierania próbek do określenia wartości stężeń tych struktur w powietrzu oraz ich zmienności w czasie.

2. Nowatorskie rozwiązanie dotyczy między innymi lokalizacji punktów poboru próbek, samego pobierania i preparatyki próbek oraz sposobu oznaczania wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu wraz z oceną ich zmienności w czasie.

3. Opracowana metoda pozwala na (precyzyjne, skuteczne, wiarygodne) wyznaczenie wartości stężenia struktur azbes-

towych w powietrzu i powinna być stosowana do oceny jakości powietrza, szczególnie w rejonie osiedli mieszkaniowych, na których znajduje się materiał azbestowo-cementowy.

4. Kontrola wartości stężeń tych struktur w powietrzu i ich zmian w czasie pozwoli na podejmowanie decyzji

związanych z usunięciem materiałów azbestowo-cementowych z rejonu badań.

5. Obecnie są prowadzone prace związane z opracowaniem normy krajowej, mającej zastosowanie do oznaczania struktur azbestowych unoszących się w powietrzu.

LITERATURA

- BARONNET A., DEVOUARD B., 1996 — Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine. *J. Cryst. Growth*, **166**: 952–960.
- BOLEWSKI A., MANECKI A., 1993 — Mineralogia szczegółowa. Wyd. PAE, Warszawa.
- BOLEWSKI A., ŻABIŃSKI W., 1988 — Metody badań minerałów i skał. Wyd. Geol., Warszawa.
- CHISHOLM J.E., 1988 — Electron diffraction patterns of chrysotile; Effect of specimen orientation. *Acta Cryst.*, **44**: 70–75.
- ENVIRONMENTAL Protection Agency (EPA) U.S., 2006 — Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment. Baza Danych: Asbestos (CASRN 1332-21-4) IRIS (Integrated Risk Information System).
- GIGLA M., 2006 — Eldyf – program komputerowy do generowania diagramów dyfrakcyjnych minerałów. Uniw. Śląski, Katowice.
- HAYASHI H., 1978 — Semiquantitative chemical analysis of asbestos fibres and clay minerals with an analytical electron microscope. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 3: 181–188.
- HUTCHISON J.L., IRUSTETA M.C., WHITTAKER J.W., 1975 — High-resolution electron microscopy and diffraction studies of fibrous amphiboles. *Acta Cryst.*, **31**: 794–801.
- INSTITUTE OF EXPERIMENTAL MINERALOGY Russian Academy of Sciences, 2007 — Internet Database.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), 1987 — Summaries and evaluations ASBESTOS (Actinolite, amosite, anthophyllite, chrysotile, crocidolite, tremolite) (Group 1), Supplement 7.
- INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD), 2001 — Międzynarodowa Baza Danych Dyfrakcyjnych Minerałów, JCPDS – International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 2.2.
- ISO 10312, 1995 — Ambient air – Determination of asbestos fibres – Direct transfer transmission electron microscopy method. International Organization for Standardization.
- ISO 13794, 1999 — Ambient air – Determination of asbestos fibres – Indirect – transfer transmission electron microscopy method. International Organization for Standardization.
- LANGER M., MACKLER A.D., POOLEY F.D., 1974 — Electron microscopical investigation of asbestos. *Environ. Health Perspect.*, **9**: 63–80.
- MATERIAŁY szkoleniowe, 1998 — Zagadnienia niepewności pomiarów w akredytowanych laboratoriach. GIG, Katowice.
- PERRY A., 2004 — A discussion of asbestos detection techniques for air and soil. U.S. EPA, Washington.
- PN-88/Z-04202/02, 2002 — Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości azbestu – Oznaczanie stężenia liczbowego respirabilnych włókien azbestu na stanowiskach pracy metodą mikroskopii optycznej. Polski Komitet Normalizacyjny.
- PRZEWODNIK ISO/IEC 43-1, 1997 — Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1, Projektowanie i realizacja programów badania biegłości. Polski Komitet Normalizacyjny.
- RESZKE E., ROŻKOWICZ M., 2004 — Urządzenie do spopielenia próbek azbestu w mikrofalowej płazmie tlenowej. VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Plazmy pt.: Chemia plazmy 2004, Słok k/Bełchatowa, 16–19 czerwiec 2004 r.
- ROŻKOWICZ M., 2004a — Analiza wielkości stężeń pyłów włókien azbestu w środowisku zewnętrznym za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Arch. GIG, Katowice.
- ROŻKOWICZ M., 2004b — Badania włókien azbestu w powietrzu atmosferycznym – konieczność poszukiwań metod optymalnych. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, **6**: 220–224.
- ROŻKOWICZ M., 2005 — Badania włókien azbestu w powietrzu atmosferycznym. II Kongres Inżynierii Środowiska, tom 2. Lublin. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, **33**.
- ROŻKOWICZ M., 2007 — Opracowanie kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestu w powietrzu [praca doktorska] Arch. GIG, Katowice.
- VEBLEN D.R., 1980 — Anthophyllite asbestos: microstructures, intergrown sheet silicates, and mechanism of fiber formation. *Amer. Miner.*, **65**: 1075–1086.
- VIRTA R.L., 2002 — Asbestos: geology, mineralogy, mining and uses. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Open file 02-149. <http://pubs.vgs.gov/of/2002/of02-149.pdf>.
- WACHOWSKI L., DOMKA L., 2000 — Sources and effects of asbestos and other mineral fibres present in ambient air. *Pol. J. Environ. Stud.*, **9**, 6: 443–454.
- WHITTAKER E.J.W., 1949 — The structure of Bolivian crocidolite. *Acta Cryst.*, **2**: 312–328.
- WHITTAKER E.J.W., 1953 — The structure of chrysotile. *Acta Cryst.*, **6**: 747–753.
- WHITTAKER E.J.W., 1956 — The structure of chrysotile. II Clino-chrysotile. *Acta Cryst.*, **9**: 855–862.
- WHITTAKER E.J.W., 1969 — The structure of the orthorhombic amphibole holmquistite. *Acta Cryst.*, **25**: 394–402.
- YADA K., 1971 — Study of microstructure of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy. *Acta Cryst.*, **27**: 659–673.
- ZUSSMAN J., 1955 — The crystal structure of an actinolite. *Acta Cryst.*, **8**: 301–308.

SUMMARY

The paper presents the composite method for the control of concentrations of asbestos structures in the air. The method involves the following procedures:

- location of sample collection points;
- collection of air samples;
- preparation of samples for analysis;
- identification of asbestos structures based on morphological, chemical and structural features (length l , diameter d , l/d) and their types;
- counting of asbestos structures in a sample;
- determination of the number of asbestos structures in a specific volume of the air.

In Poland, in determining the ambient air concentration of asbestos structures, a referential method is used. The method is described in the PN-88/Z-04202/02 Standard: Air Cleanliness Protection – Asbestos Content Investigations – Determining the Numerical Concentration of Respirable Asbestos Fibres in the Work Place Environment Using the Optical Microscopy Method (PN-88/Z-04202/02, 2002). It is mostly used in the work place environment where considerable amounts of one type of fibrous structures are suspected does not allow counting the structures of a diameter lower than $0.2 \mu\text{m}$ as well as identifying the observed fibrous structures based on their internal constitution and chemical composition.

Currently, there is no method that would allow conducting wide-range investigations aiming at the determination of asbestos structure concentrations in the ambient air. This type of investigations requires several analytical methods.

In many countries, the methods are used that give a detailed description of the procedures during sample preparation and its examination in the transmission electron microscope to identify and count the asbestos structures occurring in an ambient air sample. Critical remarks are frequently addressed to them. Particularly criticised are the ways that the preparations are made because they have an enormous influence on their quality and subsequent results of the study (Perry, 2004).

In 2006, a study on developing a composite method of controlling the concentrations of ambient air asbestos structures was undertaken. The ISO 13794:1999 Standard, literature reports and the results of our own study (Rożkiewicz, 2004a, b) were used while developing the method. Many modern solutions related to performing this type of study were applied to this method.

The study was conducted in four housing estate areas, where multi-storey buildings with the asbestos cement material facades were situated.