

Henryk Passia, Marta Rożkowicz

LASEROWA DETEKCCJA I POMIAR KONCENTRACJI CZĄSTEK AZBESTU W POWIETRZU

Streszczenie

W artykule omówiono optyczną detekcję i pomiar koncentracji cząstek azbestu unoszonych w powietrzu, z wykorzystaniem wielokanałowej rejestracji charakterystyk przestrzennych rozproszonego światła laserowego. Przedstawiono podstawy teoretyczne procesu w postaci wniosków wynikających z teorii Mie rozpraszania światła na cząstkach sferycznych o dowolnych rozmiarach i ekstrapolacji wyników obliczeń teoretycznych na cząstki o kształcie istotnie odbiegającym od kształtu sferycznego, co występuje w przypadku cząstek azbestu. Podano wyniki identyfikacji kształtu i morfologii tych cząstek z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Wyniki te i wnioski z teorii rozpraszania były podstawą do zaproponowania układu optycznego analizatora cząstek azbestu z wykorzystaniem jako źródła światła lasera Nd:YAG (SHG) z wyjściem światłowodowym, emitującego wiązkę długości fali 532 nm i odpowiednio skonfigurowanego układu detekcyjnego zawierającego fotodiody lawinowe z wejściami światłowodowymi.

Laser detection and concentration measurement of asbestos particles in the air

Abstract

The paper presents the possibilities to perform optical detection and measurements of concentration of airborne asbestos particles, based on the multi-channel recording of spatial characteristics of scattered laser light. The theoretical grounds of the process, in the form of conclusions resulting from Mie scattering theory of light on spherical particles of arbitrary size, and extrapolation of the computation results to particles substantially differing from the spherical shape, which is the case of the asbestos particles. Important results have been discussed in the field of identification of the shape and morphology of these particles, obtained with the use of electron microscopy and X-ray diffractometry. These results, together with the outcomes of the scattering theory, provide the basis to propose the optical system of an asbestos particles analyzer operating with the use of an Nd:YAG (SHG) laser with fibre-optic output, emitting the beam of 532 nm wavelength, and with a adequately configured detection system, realized with the use avalanche diodes with fibre-optic inputs.

WPROWADZENIE

Azbest stanowiący potencjalne źródło zagrożenia karcynogennego jest od lat 70. XX wieku przedmiotem zainteresowania różnych środowisk. Problem dotyczy zarówno producentów elementów zawierających azbest, jak i osób w jakiś sposób związanych z jego stosowaniem, na przykład mieszkańców budynków, w których znajdują się elementy azbestowe, obecnie usuwane.

W związku z usuwaniem materiałów zawierających azbest, konieczna jest obserwacja jego koncentracji w otoczeniu miejsca, w którym ten proces się odbywa. Stosowane dotąd metody oceny koncentracji azbestu w określonej lokalizacji pomiarowej nie są, z zasady, metodami umożliwiającymi realizację szybkiego pomiaru, ponadto wymagają skomplikowanej preparatyki.

Wobec takiego stanu rzeczy, w GIG opracowano koncepcję optycznego analizatora działającego na zasadzie identyfikacji charakterystyk rozpraszania światła laserowego, zgodnie z wnioskami wynikającymi z teorii rozpraszania Mie na cząstkach unoszonych w określonym medium. Podstawowymi elementami analizatora są laser Nd:YAG (SHG – *Second Harmonic Generation*) oraz zespół detektorów (fotodiod lawinowych), z zastosowaniem światłowodów do prowadzenia wiązki w określony sposób i do właściwego doboru przestrzeni pomiarowej. Podstawę do opracowania takiej koncepcji stanowiły wnioski z teorii (obliczenia teoretycznych charakterystyk rozpraszania), wyniki analizy wymiarowej i morfologicznej włókien azbestu oraz wcześniejsze opracowania własne z zakresu laserowych pomiarów zapylenia.

1. TEORETYCZNE PODSTAWY OPTYCZNEJ – LASEROWEJ DETEKCJI CZĄSTEK (TEORIA ROZPRASZANIA MIE)

Z teorii Mie (Born, Wolf 1964), opisującej proces rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego (w tym optycznego) na cząstkach sferycznych, wynikają analityczne wyrażenia na kierunkowe amplitudowe współczynniki $S(\Theta)$ promieniowania rozproszonego w funkcji kąta rozpraszania. Wzory te zawierają funkcje walcowe związane z funkcjami Bessela rzędu półnieparzystego, funkcjami Hankela i funkcje związane ze stowarzyszonymi wielomianami Legendre'a. Ostateczną, dogodną do obliczeń, postać wyrażenia na współczynniki kierunkowe promieniowania rozproszonego podano w opracowaniu (Passia 2002), przy czym parametrami obliczeniowymi są: zespolony współczynnik załamania m , parametr wymiarowy $x = 2\pi a/\lambda$ (gdzie a jest średnicą cząstki rozpraszającej, λ – długością fali promieniowania padającego na cząstkę). Parametry te są zawarte w wymienionych wyżej funkcjach związanych z funkcjami Bessela.

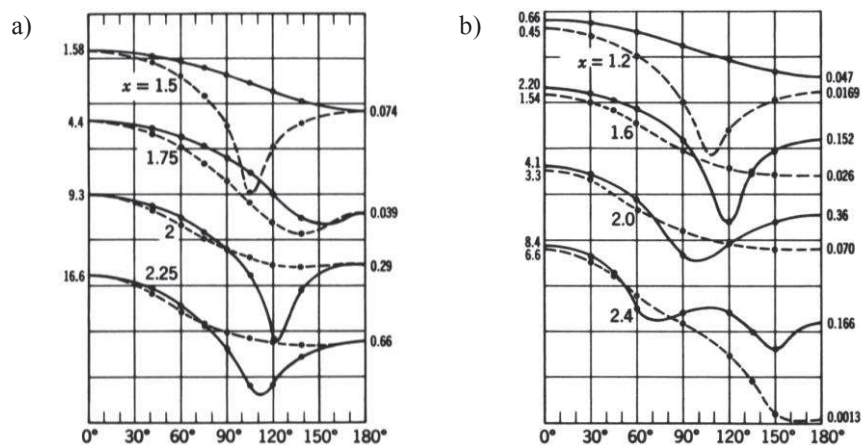
Wnioski liczbowe wynikające z teorii Mie mogą być ekstrapolowane na cząstki o kształcie istotnie odbiegającym od kulistego. Takie przykładowe zależności dla cząstek sferycznych i cylindrycznych (jak w przypadku azbestu) przedstawiono na rysunku 1 (van de Hulst 1957).

Charakterystyki te stanowiły podstawę do zaprojektowania przez autorów optycznego analizatora cząstek azbestu unoszonych w powietrzu.

Rysunek 2 (Passia 2002) stanowi ilustrację zgodności uzyskanych eksperymentalnie charakterystyk (współczynników kierunkowych) rozpraszania z obliczonymi według przedstawionej powyżej procedury pomiarowej. Charakterystyki eksperymentalne przedstawiają zależność stosunku sygnału do szumu od kąta rozpraszania światła w dopplerowskim anemometrze laserowym. Źródłem światła monochromatycznego jest w omawianym przypadku laser He-Ne emitujący wiązkę światła długości fali λ wynoszącej 0,633 nm.

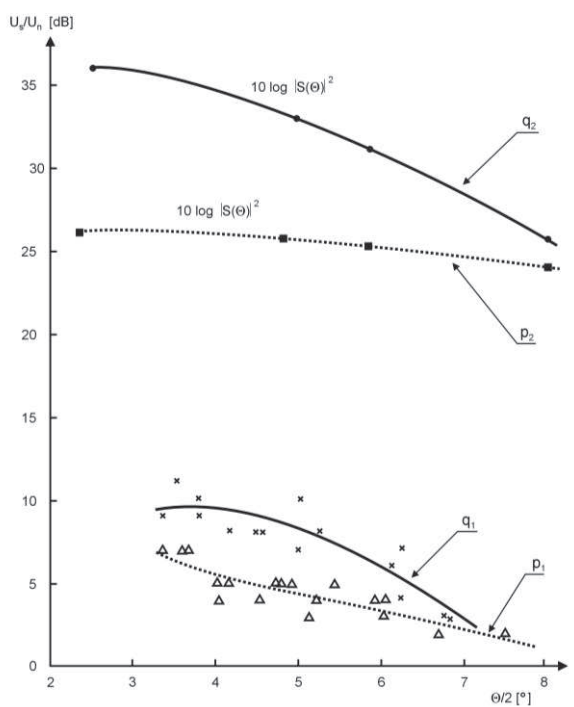
Porównanie przeprowadzono dla cząstek sferycznych o rozmiarach 0,8 i 0,45 μm .

Należy nadmienić, że stosunek sygnału do szumu w anemometrze laserowym zawiera w sobie zależność od natężenia światła rozproszonego na cząstce pod określonym kątem, a więc od współczynnika $S(\Theta)$.



Rys. 1. Porównanie kątowych charakterystyk rozpraszania światła monochromatycznego na cząstkach sferycznych (a) i cylindrycznych (b)

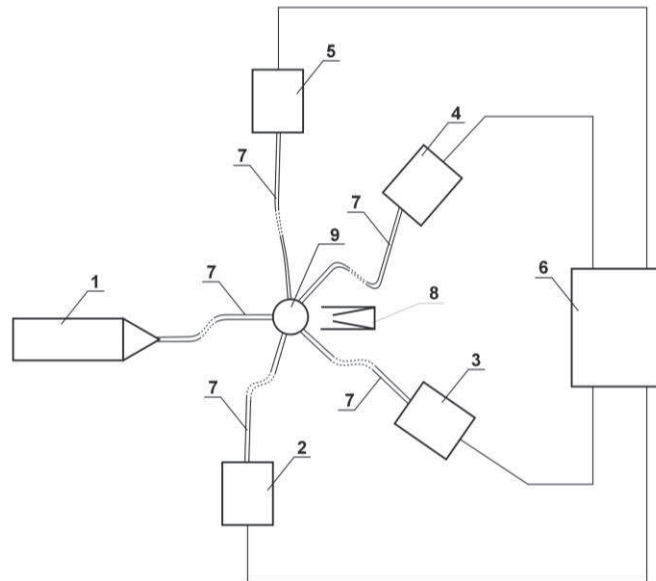
Fig. 1. Comparison of angular characteristics of scattering of monochromatic light on spherical (a) and cylindrical particles (b)



Rys. 2. Charakterystyki kątowe stosunku sygnału do szumu w dopplerowskim anemometrze laserowym dla dwóch rozmiarów cząstek rozpraszających: Θ – kąt rozpraszania, U_s/U_n – stosunek sygnału do szumu, q_1 ($a = 0,8 \mu\text{m}$, oktamid), p_1 ($a = 0,45 \mu\text{m}$, polistyren); q_2 – obliczona wartość $S(\Theta)$ ($a = 0,8 \mu\text{m}$), p_2 – obliczona wartość $S(\Theta)$ ($a = 0,45 \mu\text{m}$)

Fig. 2. Angular characteristics of laser Doppler anemometr signal for two scattering particle sizes: Θ – scattering angle, U_s/U_n – signal-to-noise ratio, q_1 ($a = 0,8 \mu\text{m}$, octamide), p_1 ($a = 0,45 \mu\text{m}$, polystyrene); q_2 – computed value $S(\Theta)$ ($a = 0,8 \mu\text{m}$), p_2 – computed value $S(\Theta)$ ($a = 0,45 \mu\text{m}$)

Przedstawiony materiał teoretyczno-eksperymentalny stanowił podstawę do zaprojektowania laserowego analizatora cząstek azbestu w formie przedstawionej na rysunku 3. Konfiguracja układu pomiarowego analizatora, w pewnym zakresie, odzwierciedla dotychczasowe rozwiązania znane z literatury (np. Passia, Pawlak, Pia-secki 1978).



Rys. 3. Laserowy analizator cząstek azbestu (schemat blokowy): 1 – laser ze światłowodem (Nd: YAG-SHG, 532 nm), 2, 3, 4, 5 – detektory z wejściem światłowodowym (fotodiody lavinowe), 6 – wielokanałowy analizator amplitudy, 7 – odcinki światłowodów, 8 – pułapka światła, 9 – rurka pomiarowa

Fig. 3. Laser-based analyser of asbestos particles (block diagram): 1 – laser with optical fibre (Nd: YAG-SHG, 532 nm), 2, 3, 4, 5 – detectors with fibre-optic input (avalanche photodiodes), 6 – multichannel amplitude analyzer, 7 – optical fibre sections, 8 – light trap, 9 – measuring tube

Jak zaznaczono wyżej, podstawę urządzenia stanowi laser Nd:YAG (SHG) emitujący wiązkę długości fali 532 nm z wyjściem światłowodowym oraz zestaw detektorów (fotodiod lavinowych) umieszczonych w odpowiedni sposób (pod określonym kątem) względem osi głównej układu pomiarowego.

2. CHARAKTERYSTYKA WYMIAROWA I MORFOLOGICZNA CZĄSTEK AZBESTU

Azbest to ogólna handlowa nazwa włóknistych krzemianów mineralnych należących do form skalnych grupy serpentynu i amfiboli.

Azbest chryzotylowy

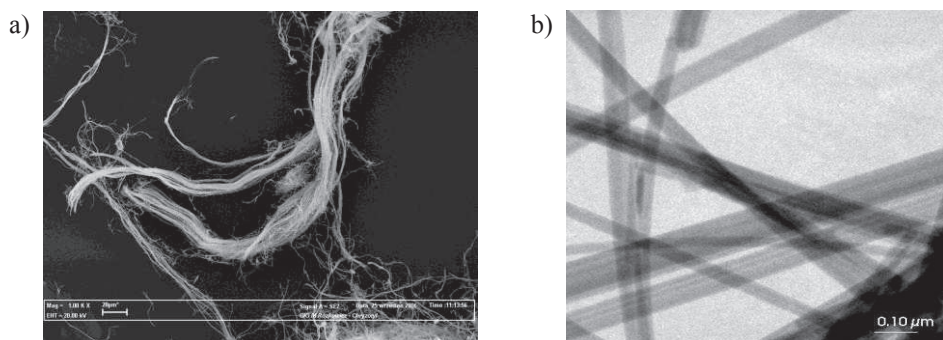
Do grupy serpentynu należy włóknista odmiana chryzotyłu zwana azbestem chryzotylowym. Azbest chryzotylowy wyróżnia się włóknistym, rurkowym pokrojem kryształów. Utworzone puste długie rurki (fibryle), stanowiące element wiązki włó-

kien chryzotylowych, bardzo często mają rozszczerzone końce. Włókna w wiązce są połączone za pomocą wiązań wodorowych i międzyfibrilną bezpostaciową substancją krzemianu magnezowego. Włókna chryzotyłu mogą różnić się elastycznością, a dotyczy to zarówno włókien pochodzących z różnych złóż chryzotyłu, jak i włókien pochodzących z tego samego złoża. Twardość niektórych włókien chryzotylowych jest zbliżona do twardości włókien amfibolowych.

Azbest chryzotylowy nie okazuje łupliwości lecz podzielność włóknistą. Ulega rozpuszczaniu w środowisku kwaśnym. Uwodniona krzemionka traci wtedy elastyczność, łatwo się kruszy i staje się rozdrobnioną krzemionką.

Chryzotył włóknisty ma charakterystyczną postać morfologiczną i może być łatwo rozpoznany. Stwierdzenie wewnętrznej struktury rurkowej (biały pasek wzdłuż włókna) jest pierwszą wskazówką, że może to być azbest chryzotylowy. Często pasek ten jest jednak niewidoczny. Poza tym kilka innych minerałów ma podobny pokrój w związku z czym spostrzeżenia morfologiczne nie są wystarczające przy precyzyjnym oznaczaniu azbestu chryzotylowego. Możliwe jest wstępne zakwalifikowanie struktury jako mającej postać azbestu chryzotylowego, jednak niezbędne jest stwierdzenie następujących cech morfologicznych: pojedyncze struktury-włókna mają duże współczynniki kształtu, przekraczające 5:1 i średnice od około 25 do 40 nm. Współczynnik kształtu to stosunek długości struktury do jej średnicy. Gęstość struktur azbestu chryzotylowego wynosi od 2,3 do 2,55g/cm³ (Bolewski, Manecki 1993).

Struktury azbestu chryzotylowego przedstawiono na fotografii 1.



Fot. 1. Struktury azbestu chryzotylowego: a – fotografia ze skaningowego mikroskopu elektronowego (Politechnika Śląska w Gliwicach), b – fotografia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (Uniwersytet Śląski w Katowicach) z siateczki z naniesionymi przez autorkę strukturami azbestu chryzotylowego ze standardu (SPI Supplies Division of Structure Probe, Inc.) (Rożkowicz 2007)

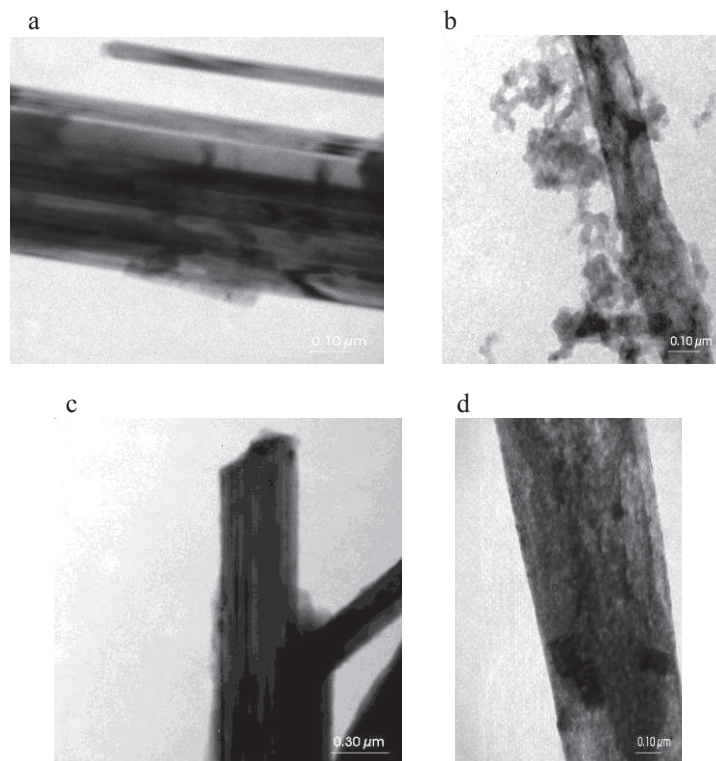
Foto. 1. Shape of chrysotile asbestos structures: a – photograph from electron scanning microscope (at Technical University of Silesia, Gliwice), b – photograph from electron transmission microscope (At University of Silesia, Katowice) from the grid with deposited, by one of the authors, asbestos structures from the standard (SPI Supplies Division of Structure Probe, Inc.) (Rożkowicz 2007)

Azbest amfibolowy

Do grupy amfiboli należą włókniste odmiany minerałów tremolitu, antofyllitu, grunerytu, aktynolitu, riebeckitu zwane azbestem amfibolowym. Rozróżnia się więc azbest amfibolowy: tremolitowy, antofyllitowy, amozytowy, aktynolitowy, krokidolitowy.

Azbest amfibolowy wyróżnia się słupkowym pokrojem kryształu wydłużonym według osi *Z*. Łupliwość amfiboli jest zgodna ze ścianami słupa pionowego. Na przekroju prostopadłym do osi *Z* jest ona widoczna w postaci szczelinek krzyżujących się pod kątem około 120°. W odróżnieniu od włókien chryzotylowych, włókna amfibolowe prawie nie ulegają zmianom w środowisku kwaśnym. Mogą jednak rozdzielać się na wiązaniach kationowych na przykład Ca^{2+} i Mg^{2+} , które wraz z O^{2-} tworzą wstęgi, ułożone równoległe do anionów krzemotlenowych. Struktury azbestu amfibolowego (wiązki, włókna) mają znacznie większą twardość, nie są tak giętkie jak struktury azbestu chryzotylowego. Struktury azbestu amfibolowego mogą być wstępnie zidentyfikowane morfologicznie, z uwagi na to, że pojedyncze włókna azbestu amfibolowego często mają średnicę większą niż włókna azbestu chryzotylowego (powyżej 40 nm). Gęstość struktur azbestu amfibolowego wynosi od 2,85 do 3,6g/cm³ (Bolewski, Mańnecki 1993).

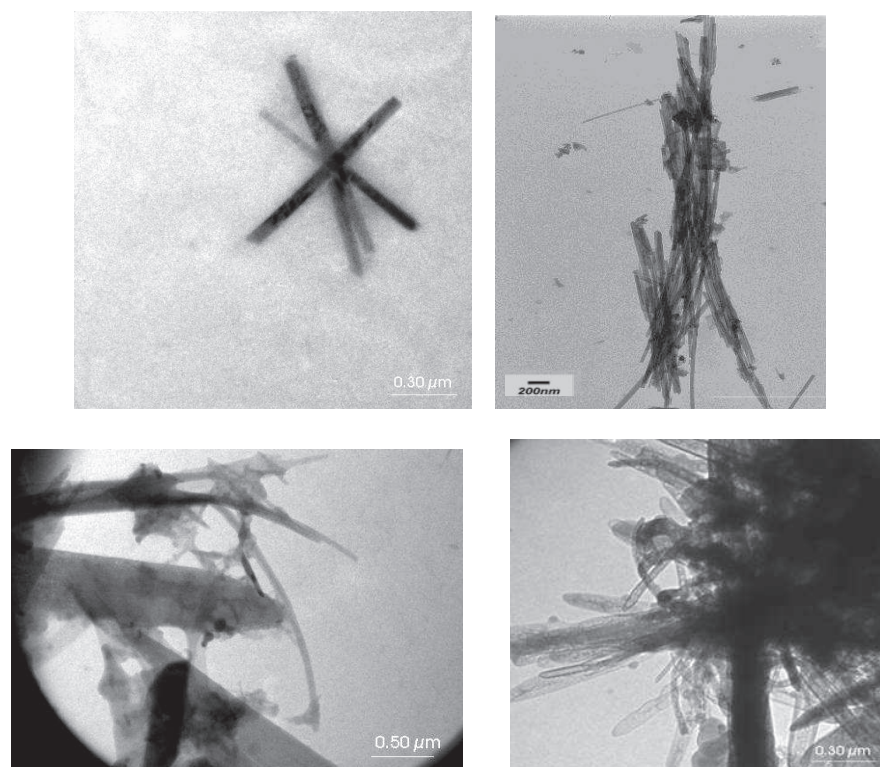
Przykład struktur azbestu amfibolowego przedstawiono na fotografii 2.



Fot. 2. Struktury azbestu: a – krokidolitowego, b – krokidolitowego z próbki pobranej z powietrza, c – antofyllitowego, d – antofyllitowego z próbki pobranej z powietrza. Fotografie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (Uniwersytet Śląski w Katowicach). Fotografie a i c są to struktury z siateczki z naniesionymi przez autorkę strukturami azbestu ze standardu (SPI Supplies Division of Structure Probe, Inc.) (Rożkowicz 2007)

Foto. 2. Asbestos structures: a – crocidolite type, b – crocidolite type from air sample, c – anthophyllite type, d – anthophyllite type from air sample. Photographs from electron transmission microscope (at University of Silesia, Katowice). Photographs a and c are the structures from the grid with deposited by one of the authors, asbestos structures from the standard (SPI Supplies Division of Structure Probe, Inc.) (Rożkowicz 2007)

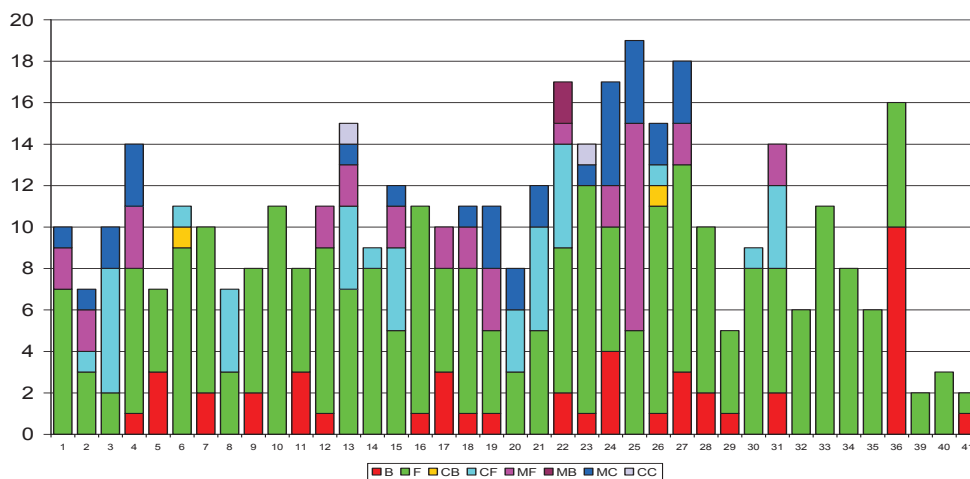
W wyniku badań czterdziestu jeden próbek powietrza pobranych na osiedlach mieszkaniowych w Katowicach, na których znajduje się materiał azbestowo-cementowy, na podstawie przyjętej klasyfikacji morfologicznej, oprócz struktur włóknistych typu włókno lub wiązka, wydzielono również klastry i matryce dyspersyjne, klastry i matryce zbite. Na zdjęciu 3 przedstawiono przykładowe klastry i matryce dyspersyjne, jak i klastry i matryce zbite. Badania wykonano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego z urządzeniem do dyfrakcji elektronów z wydzielonego obszaru i analizatorem rentgenospektralnym. Nie można było jednak stwierdzić, czy wydzielone struktury istniały w powietrzu czy powstały w wyniku stosowanej preparatyki pobranych próbek.



Fot. 3. Morfologiczna klasyfikacja przyjęta w zliczaniu struktur włóknistych (Rożkowicz 2007)

Foto. 3. Morphological classification assumed in counting fibre structures (Rożkowicz 2007)

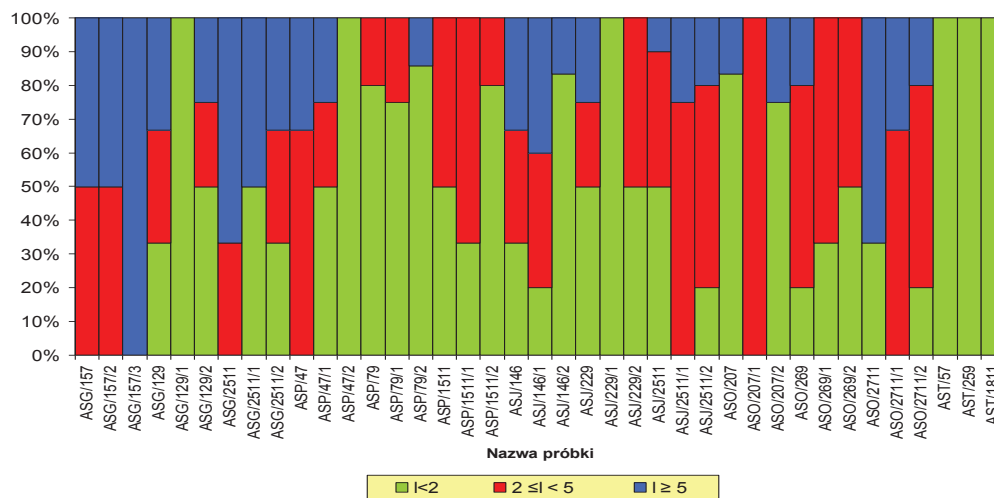
Liczba zliczonych struktur azbestowych (struktury niejednoznacznie zidentyfikowane, mające przynajmniej jedną cechę morfologiczną, chemiczną lub strukturalną azbestu), oznaczonych według klasyfikacji morfologicznej stosowanej podczas analizy próbek, przedstawiono na rysunku 4. Stwierdzono, że największy udział w badanych próbkach miały włókna i wiązki. W niektórych próbkach włókna i wiązki tworzyły matryce i klastry dyspersyjne. W próbkach znacznie mniej było matryc i klastrów zbitych.



Rys. 4. Liczba zliczonych struktur azbestowych w kolejnych próbkach oznaczonych według klasyfikacji morfologicznej stosowanej w czasie analizy próbek: B – wiązki, F – włókna, CB – wiązka w klastrze dyspersyjnym, CF – włókno w klastrze dyspersyjnym, MF – włókno w matrycy dyspersyjnej, MB – wiązka w matrycy dyspersyjnej, MC – matryca zbity, CC – klastr zbity (Rożkowicz 2007)

Fig. 4. Number of counted asbestos structures in consecutive samples determined according to morphological classification used when analysing samples: B – bundles, F – fibres, CB – bundle within dispersion cluster, CF – fibre within dispersion matrix, MF – fibre in dispersion matrix, MB – bundle in dispersion matrix, MC – compacted matrix, CC – compacted cluster (Rożkowicz 2007)

W celu określenia wymiarów struktur azbestu najczęściej występujących w powietrzu w czasie badań próbek zwymiarowano te struktury i określono współczynnik ich kształtu. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 5, 6 i 7.

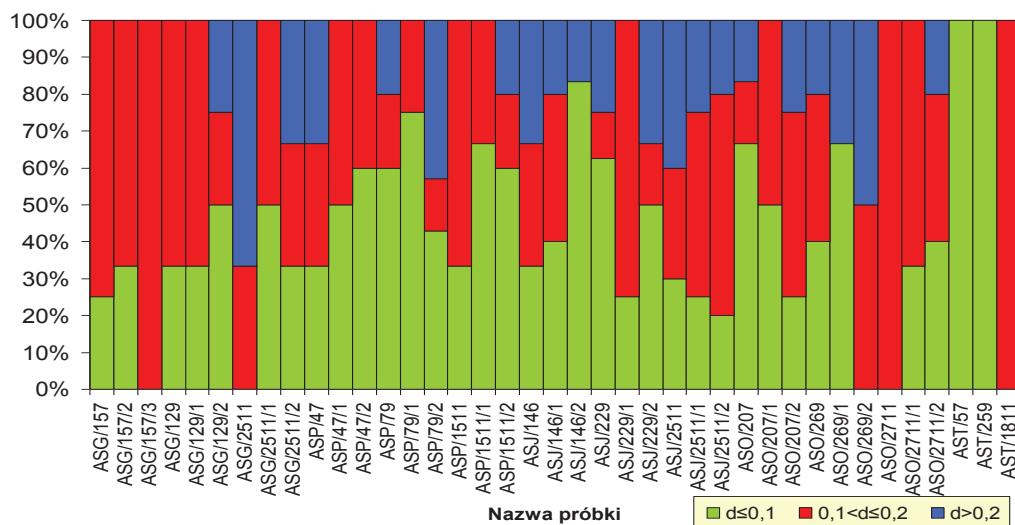


Rys. 5. Udział procentowy struktur azbestu we wszystkich strukturach azbestu w próbkach badanych ze względu na ich długość; przedziały długości: $l < 2 \mu\text{m}$, $2 \leq l < 5 \mu\text{m}$ i $l \geq 5 \mu\text{m}$ (Rożkowicz 2007)

Fig. 5. Percentage proportion of asbestos structures in all asbestos structures: $l < 2 \mu\text{m}$, $2 \leq l < 5 \mu\text{m}$ and $l \geq 5 \mu\text{m}$ (Rożkowicz 2007)

Na rysunku 5 przedstawiono udział procentowy struktur azbestu w próbkach badanych ze względu na ich długość. Najczęściej występowały struktury o długości mniejszej niż $2\ \mu\text{m}$.

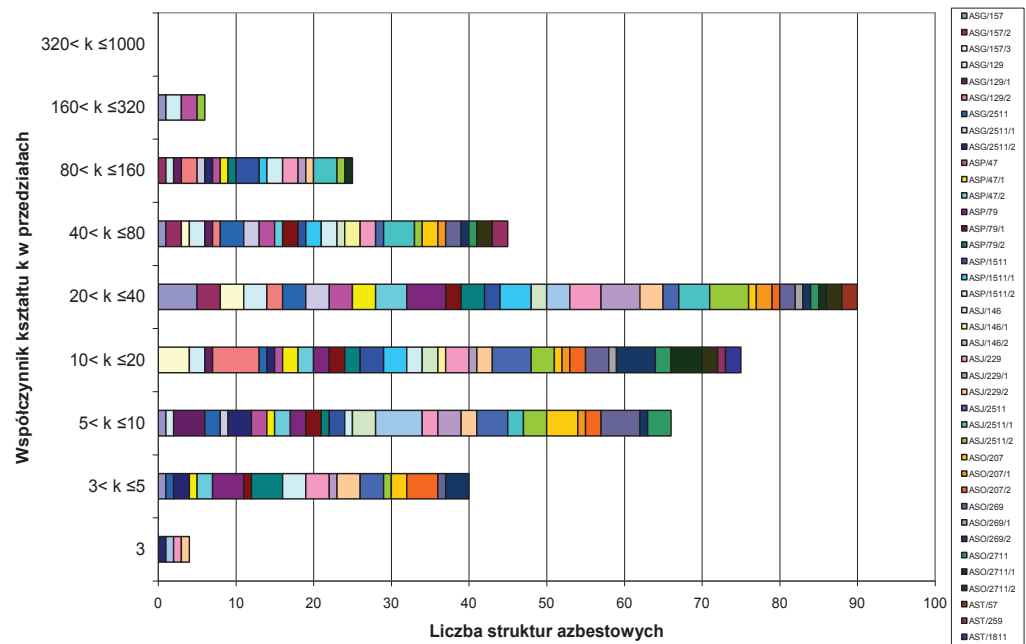
W badanych próbkach najczęściej występowały struktury azbestu o średnicy mniejszej niż $0,1\ \mu\text{m}$ (rys. 6).



Rys. 6. Udział procentowy struktur azbestu we wszystkich strukturach azbestu; przedziały wartości średnic: $d \leq 0,1\ \mu\text{m}$; $0,1\ \mu\text{m} < d \leq 0,2\ \mu\text{m}$; $d > 0,2\ \mu\text{m}$ (Rożkowicz 2007)

Fig. 6. Percentage share of asbestos structure in all asbestos structures: $d \leq 0,1\ \mu\text{m}$; $0,1\ \mu\text{m} < d \leq 0,2\ \mu\text{m}$ and $d > 0,2\ \mu\text{m}$ (Rożkowicz 2007)

W celu sprawdzenia jak dużo struktur zliczonych podczas badań charakteryzowało się określonymi współczynnikami kształtu k , na rysunku 7 przedstawiono liczbę struktur azbestowych w przedziałach wartości współczynnika kształtu k . W powietrzu dominujący udział procentowy miały struktury o współczynniku kształtu k w przedziale 20–40.



Rys. 7. Liczba struktur azbestowych L w zależności od współczynnika kształtu k w podanych przedziałach wartości tego współczynnika w próbkach pobranych na osiedlach (Rożkowicz 2007)

Fig. 7. Number of asbestos structures L depending of k form factor within defined values of this factor in the samples taken at housing estates (Rożkowicz 2007)

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Artykuł stanowi początek cyklu publikacji z zakresu laserowej detekcji i pomiaru koncentracji cząstek azbestu metodą optyczną. Przedstawiono w nim analizę teoretyczną (w tym wyniki obliczeń charakterystyk kątowych rozpraszania światła laserowego na cząstkach) i pewien zakres eksperymentalnej weryfikacji tych obliczeń. Niezwykle istotną częścią artykułu (szczególnie w odniesieniu do niezbędnej kalibracji urządzenia) jest analiza cząstek azbestu w zakresie wymiarowym i morfologicznym.

Kolejnym etapem prac będą pomiary z zastosowaniem modelu analizatora.

Literatura

1. Born M., Wolf E. (1964): *Principles of Optics*. Pergamon Press.
2. Passia H. (2002): *Metrologia emisji metanu z rozciągniętych obiektów środowiskowych z wykorzystaniem selektywnej absorpcji promieniowania laserowego w średniej podczerwieni*. Prace Naukowe GIG nr 851.
3. Passia H., Pawlak J., Piasecki S. (1978): *Lasery w górnictwie*. Katowice, Wydaw. „Śląsk”.
4. Bolewski A., Manecki A. (1993): *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa, Wydaw. PAE.
5. Rożkowicz M. (2007): *Opracowanie kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestu w powietrzu*. Katowice, Główny Instytut Górnictwa (Praca doktorska).
6. Van de Hulst H.C. (1957): *Light Scattering by Small Particles*. Wiley and Sons.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk