



Některé aspekty stanovení početní koncentrace vláken, morfologie a složení vláken metodami PCM, SEM + EDS



Vladimír Mička, Eduard Ježo, Karel Lach,
Jaroslava Henková, Mirka Indruchová



Struktura příspěvku:

➤ **Úvod:**

- Typy vláken
- Výskyt
- Příklady minerálních forem

➤ **Metoda, validace metody**

- Počitatelná respirabilní vlákna, rozměr, morfologie, složení

➤ **Praktické výsledky**

➤ **Závěr**

- Paradigma vláknitých částic
- Možné zdroje vláken

Vláknité částice v ovzduší pracovním, venkovním a vnitřním



Anorganická minerální vlákna – Azbesty:

➤ serpentínový azbest

➤ Chrysotil [12001-29-5]

➤ amfibolové azbesty

➤ Actinolit [77536-66-4]

➤ Amosit [12172-73-5]

➤ Anthophyllit [77536-67-5]

➤ Crocidolit [12001-28-4];

➤ Tremolit [77536-68-6];

Jiné minerály tvořící vlákna:

➤ Křemičitany (Mullit, Siillimanit)

➤ Zeolity (Erionit)

➤ Sířany (Sádrovec)

Umělá anorganická amorfní vlákna:

➤ Keramická vlákna

➤ Skleněná vlákna

➤ Strusková vlákna

➤ Čedičová vlákna

➤ Křemená vlákna

Umělá anorganická krystalická vlákna:

➤ Grafit

➤ Korund

➤ Oxid hlinitý

➤ Nitridy

➤ Karbidy

Organická vlákna

➤ Textilní přírodní

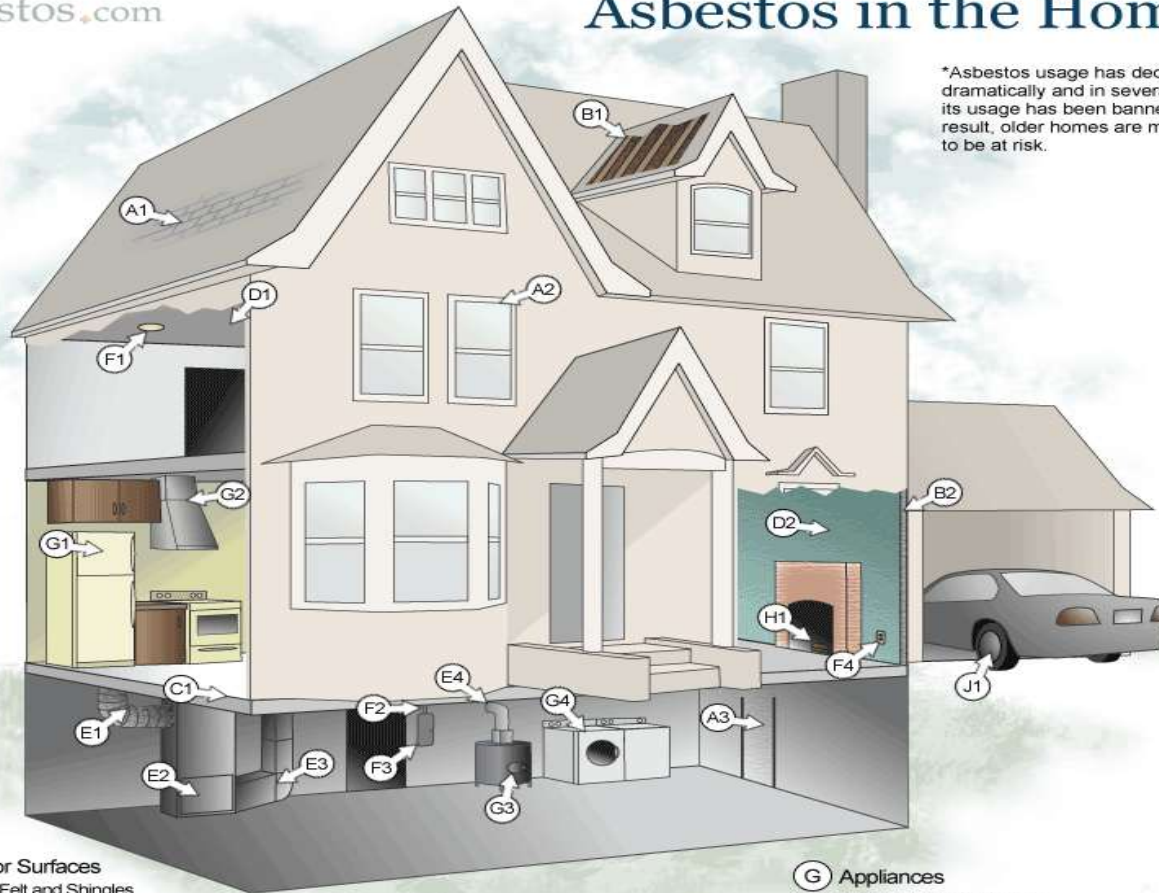
➤ Textilní syntetická

➤ Celulóza



Asbestos in the Home

*Asbestos usage has declined dramatically and in several cases, its usage has been banned. As a result, older homes are more likely to be at risk.



A Exterior Surfaces

1. Roof Felt and Shingles
2. Window Putty
3. Cement Asbestos Board Siding / Undersheathing

B Insulation

1. Vermiculite Insulation
2. Batt Insulation

C Flooring

1. Vinyl Asbestos Flooring Material

D Interior Surfaces

1. Sprayed-on Ceiling Material
2. Textured Paint

E Boilers, Heating and Piping

1. Heat Source Covering
2. Door Gaskets
3. Duct Lining
4. Wall Gaskets and Lining

F Electrical Equipment

1. Recessed Lighting
2. Wiring Insulation
3. Fuse Boxes
4. Outlets

G Appliances

1. Refrigerators / Freezers
 2. Range Hoods
 3. Woodstoves (Heat Reflectors)
 4. Clothes Dryers
- * Not Shown: Dishwashers, Toasters, Slow-cookers, Portable Heaters, Hair Dryers

H Miscellaneous

1. Fireplace Logs

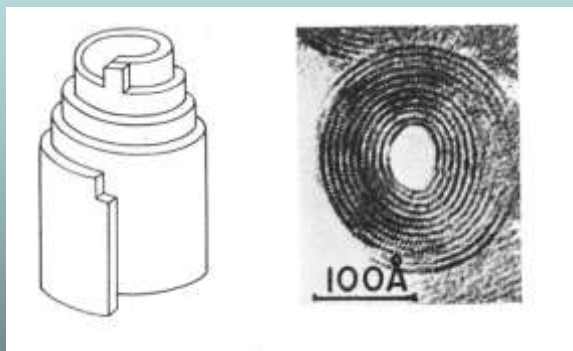
J Automotive

1. Brake Linings, Gaskets, and Clutch Facings

Minerální vlákna

Serpentiny

Serpentinové minerály jsou křemičitany hořčíku, popřípadě hliníku či dalších prvků, s OH skupinou. Minerál **serpentin** $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ se nejčastěji vyskytuje jako horninotvorný minerál hadců, které vznikají hydrotermální přeměnou peridotitů neboli olivínovců. Serpentin tvoří v hadcích celistvé nebo vláknité neprůhledné, černé, zelené, žlutozelené, šedé až bílé agregáty. Minerál serpentin tvoří tři mírně odlišné formy: **antigorit**, **lizardit** a **chrysotil**. Chrysotil se obvykle vyskytuje v podobě vláknitých až plstnatých agregátů, tzv. chrysotilových asbestů. Vláknité chrysotily tvoří žilky pronikající serpentinitem (hadcem), přičemž vlákna jsou orientována kolmo na plochy žíly.



Řada tremolit - feroaktinolit

Tato řada izomorně mísitelných koncových členů je jednou z mnoha ve skupině vápenatých amfibolů. Teoretické složení **tremolitu** je $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$, **feroaktinolitu** $\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$. Přejídný člen řady je nazýván aktinolit. Do tetraedrických pozic může v malé míře vstupovat Al, v oktaedrických pozicích se navíc objevuje Mn, Cr nebo Na.

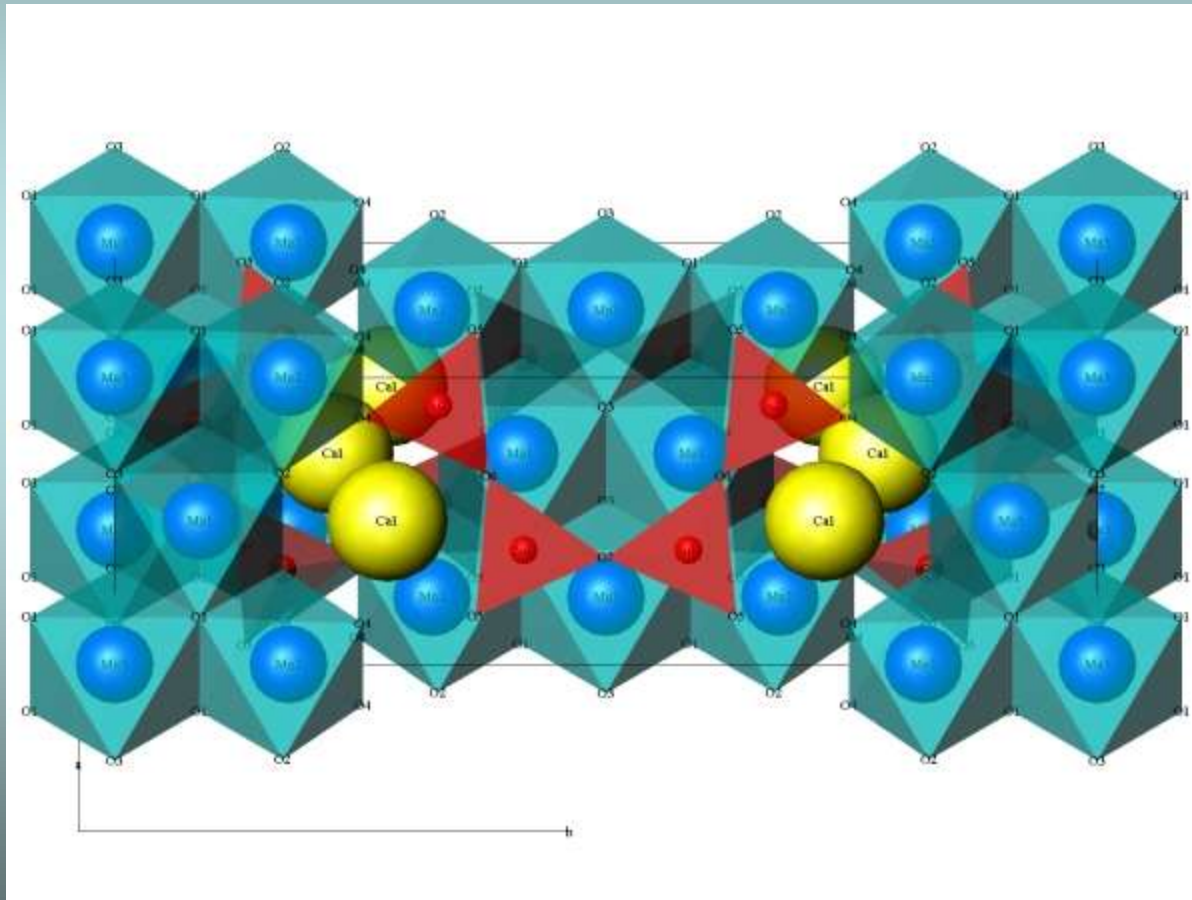
Symetrie je monoklinická.

Tvoří dlouze sloupcovité krystaly prizmatického typu, agregáty jsou stébelnaté, jehlicovité nebo vláknité, časté jsou lemy kolem jiných minerálů nebo forma azbestu



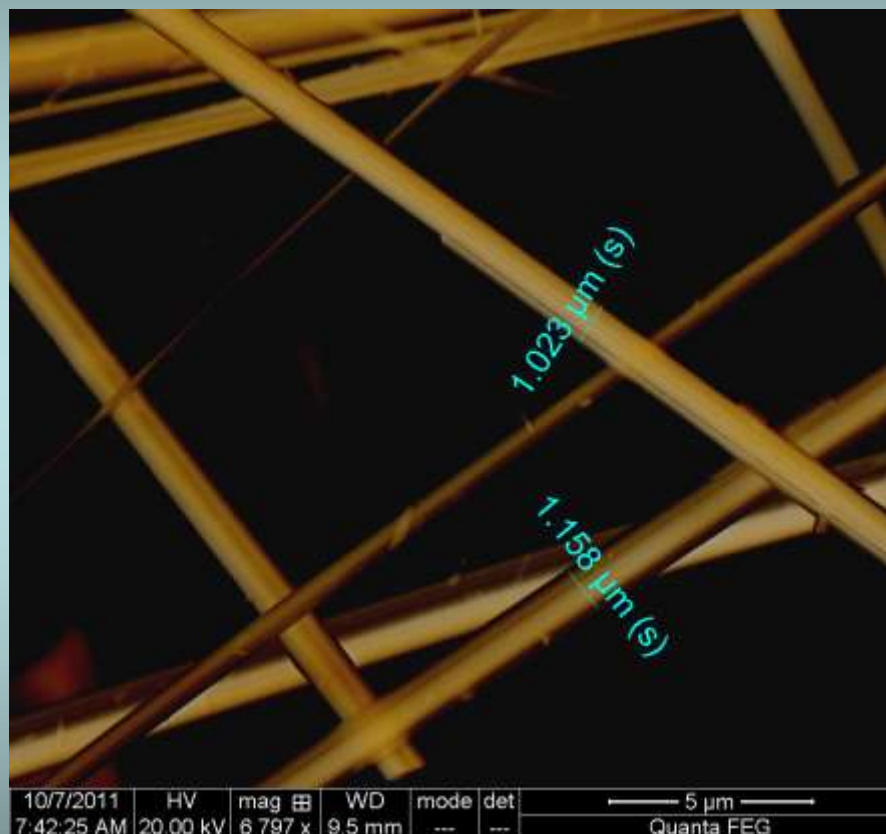
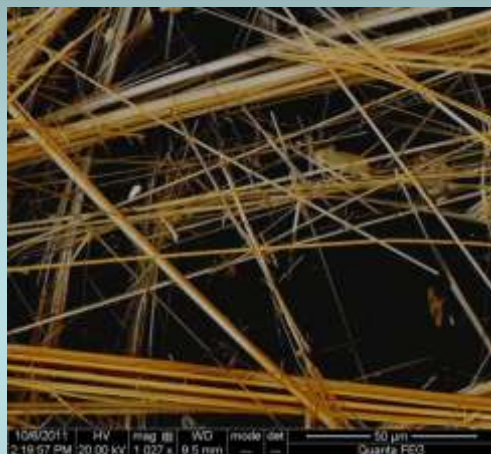
Vláknitý agregát aktinolitu - forma azbestu (krupník, Zadní Hutisko).

Ve **struktuře** tremolitu jsou oktaedrické pozice M1 - M3 obsazeny atomy Mg (modrá barva), atomy Ca (žluté) obsazují strukturní pozice M4. Tetraedry SiO_4 jsou vyznačeny červeně. Vytvořeno programem ATOMS (Shape Software). *Převzato z <http://mineralogie.sci.muni.cz/>.*



SEM snímek referenčního materiálu

- amosit





Rizikový potenciál vláken:

- Poletavé částice v ovzduší vyhovující kritériu definice respirabilního vlákna, jehož
 - délka je > než 5 μm ,
 - průměr < než 3 μm ,
 - poměr délky ku průměru vlákna minimálně 3 : 1.

Hodnocení:

- Soubor akreditovaných a validovaných metod směřujících ke zjištění koncentrace vláken, jejich morfologii a chemickému složení

Metoda, validace metody



Postup zkoušky:

- Odběr vzorku v pracovním nebo vnitřním prostředí - vzorky pro stanovení početní koncentrace vláknitého prachu, odběr na membránové filtry (smíšené estery celulózy), uložené ve vodivé hlavici s cylindrickým nástavcem
- PCM analýza (odebrané vzorky jsou po zprůhlednění podrobeny analýze optickým mikroskopem ve fázovém kontrastu procházejícího světla, optický mikroskop Nikon, zvětšení 400 x)
- Výpočet plošné hustoty vláken na filtru
- SEM a EDX analýza (Quanta 450 FEG), rozlišení v režimu: vysoké vakuum 0,8 nm, nízké vakuum 3 nm, ESEM 1.4 nm
- Výsledky analýzy se udávají v počtu respirabilních vláken / cm³ nebo počtu respirabilních vláken/m³

Quanta FEG SEM

Mikroskop se skládá ze čtyř hlavních součástí:

- **Elektronový zdroj**

Svazek elektronů je emitován s malým prostorovým objemem s malým úhlovým šířením a s volitelnou energií.

- **System čochky**

Svazek vstupuje do systému čochky, tvořeného několika elektromagnetickými čochkami, vychází z něj a naráží na povrch vzorku.

- **Rastrovací jednotka**

Signál generátoru skenu, zdroje pro vychylovací systém, pohybuje svazkem v rastrovacím obrazci po ploše vzorku. Elektrické napětí se podle toho mění a poskytuje pravidelné informace o povrchu vzorku. Tento signál, modulovaný jedním z detekčních systémů, vytváří na stínítku obraz povrchu vzorku.

- **Detekční jednotka**

Elektrony srážející se se vzorkem reagují s jeho povrchem a tvoří tři základní typy signálu: zpětně odražené elektrony, sekundární elektrony a rentgenové záření. Detekční systém snímá tyto signály, přeměňuje je na zesílený elektrický signál, který je odeslán na ovládací PC a zobrazován na monitoru.



Režim skenování mikroskopem Quanta FEG SEM

VAKUOVÝ SYSTÉM

Celá cesta elektronů z děla na vzorek musí být ve vakuu, aby nedocházelo ke kolizím elektronů s molekulami vzduchu. Quanta



FEG má tři pracovní režimy vakua pro různé typy vzorků:

- Vysoké vakuum (HiVac)
- Nízké vakuum (LoVac)
- ESEM

Zvětšení: pro vlákna rozsah 2000 – 2500 x

Urychlovací napětí, jas a kontrast vhodně volené pro daný vzorek

Parametry metody



Parametry významné při stanovení početní koncentrace vláken:

➤ **Mez detekce**

Číselně vyjádřená koncentrace vláken, s 95 % pravděpodobností zahrnuje skutečnou koncentraci vláken v případě, že analýzou nebyla žádná zjištěna.

Pro 0 na filtru zjištěných vláken při Poissonově rozložení je horní mez konf. intervalu = 2.99 vl. , což pro 1 mm² čtené plochy filtru a prosátém objemu 1000 l na 1 cm² filtru odpovídá MD = 300 vl/m³.

Lze snížit větším prosátým objemem vzorku a/nebo větší čtenou plochou filtru

Parametry metody



- **Shodnost (precision)**
- **Není ovlivněna subjektivními vlivy**
- **Při uvažované Poissonově distribuci vláken na filtru lze 95 % interval spolehlivosti naměřeného výsledku jako funkce počtu zjištěných vláken vypočítat z rovnic**

$$L_{LCL} = x \cdot [1 - (1/9x) - z(1/9x)^{1/2}]^3 \quad x \dots \text{počet vláken}$$

$$L_{UCL} = d \cdot [1 - (1/9d) + z(1/9d)^{1/2}]^3 \quad d = (x+1)$$

znormalizovaná směrodatná odchylka z = 1,960

Případně lze odečíst číselné hodnoty z tabulek norem ČSN EN ISO 16000-7 nebo VDI 3492

Parametry metody



➤ Nejistota měření

Dílčí zdroje nejistoty:

- ❖ Vzorkování (objem, objemový průtok)
- ❖ Poissonova variabilita distribuce vláken – počítání vláken
- ❖ Identifikace vláken

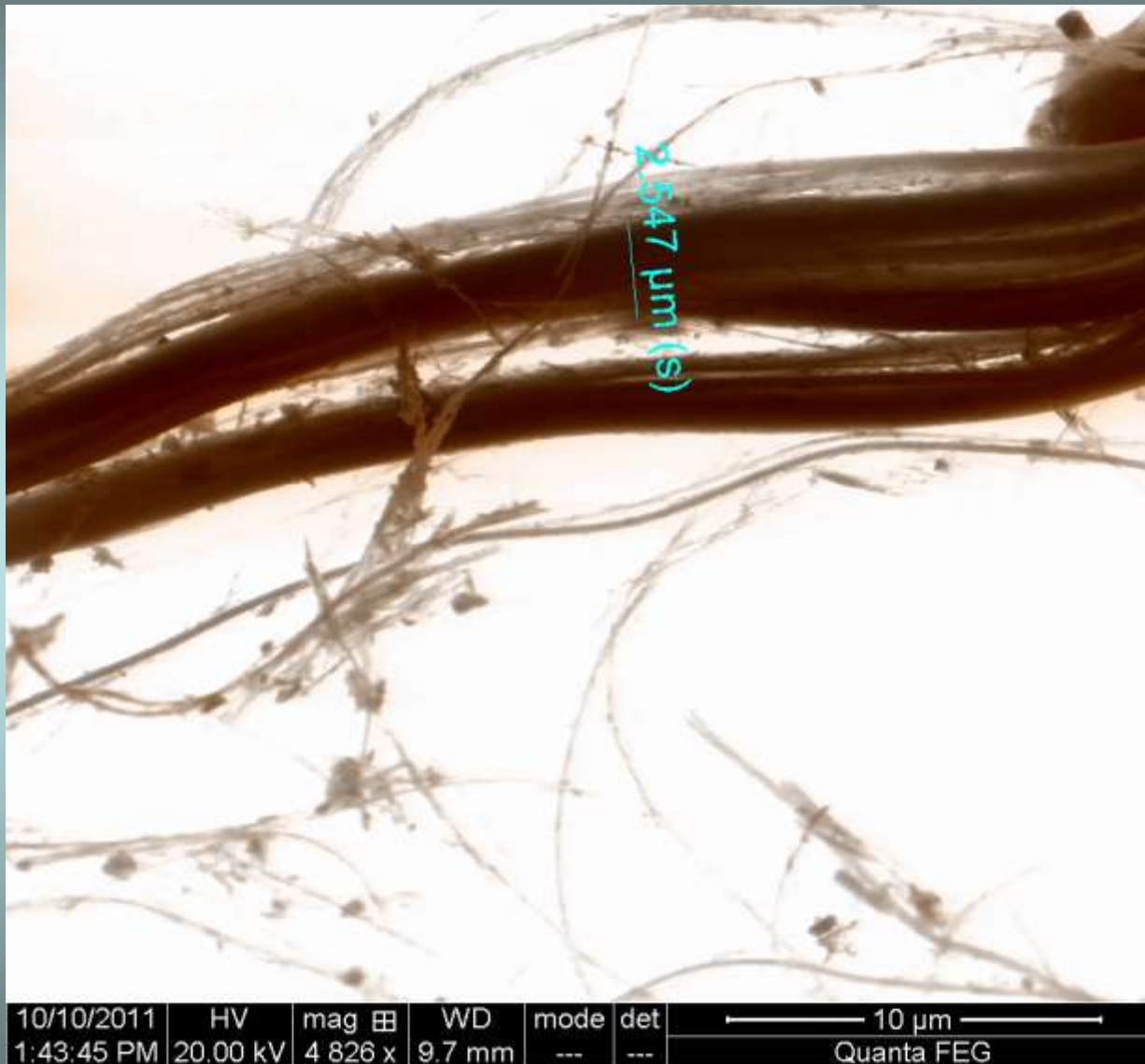
Přesnost za podmínek opakovatelnosti: $s/x*100$: 10,4

**Přesnost za podmínek reprodukovatelnosti: Nehodnoceno
(srovnání technik PCM a SEM není účelné)**

Jiná mez detekce, detekční limit, rozlišení

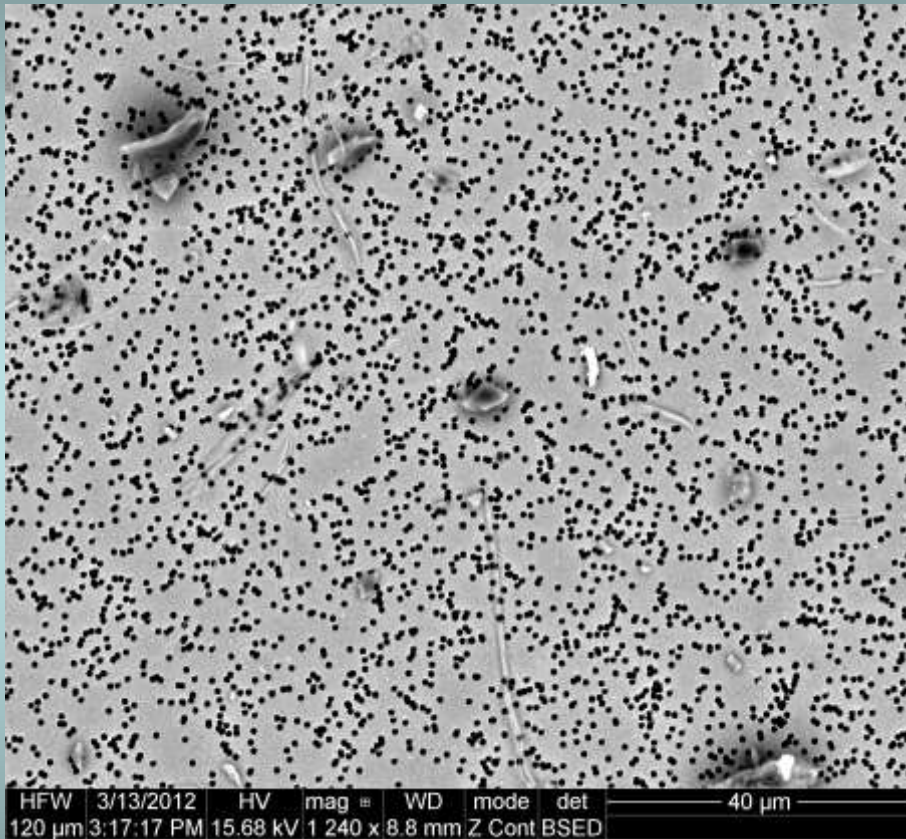
MPZ (probíhá v současné době)

Výsledky z praxe

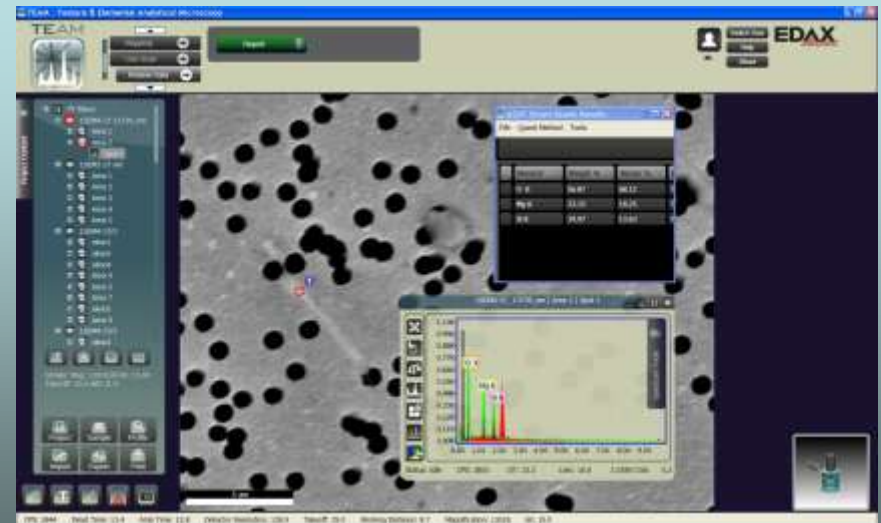


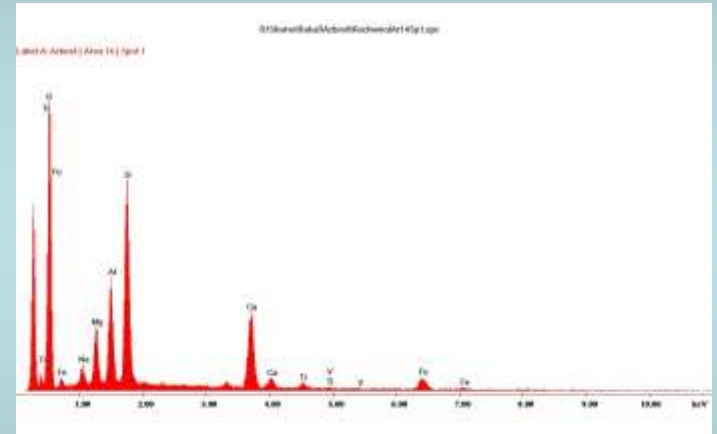
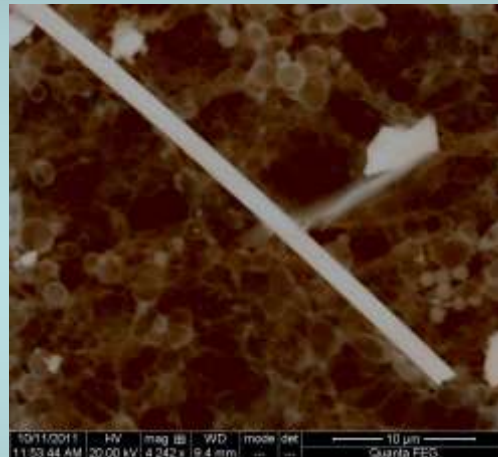
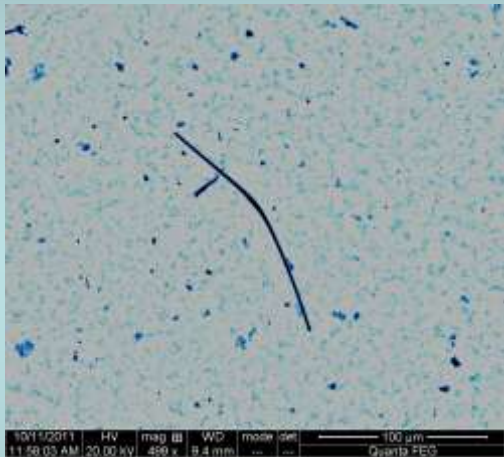
Referenční materiál Chrysotil

➤ svazek vláken,
který se může dále
třepit na jednotlivá
vlákna o průměru <
200 nm



Uměle připravený vzorek (chrysotil) analyzovaný při testování způsobilosti laboratoře v rámci mezinárodních mezilaboratorních porovnávacích zkoušek (zvětšení 1240x), obr. 2 včetně určení prvkového složení vlákna (zvětšení 13018 x)





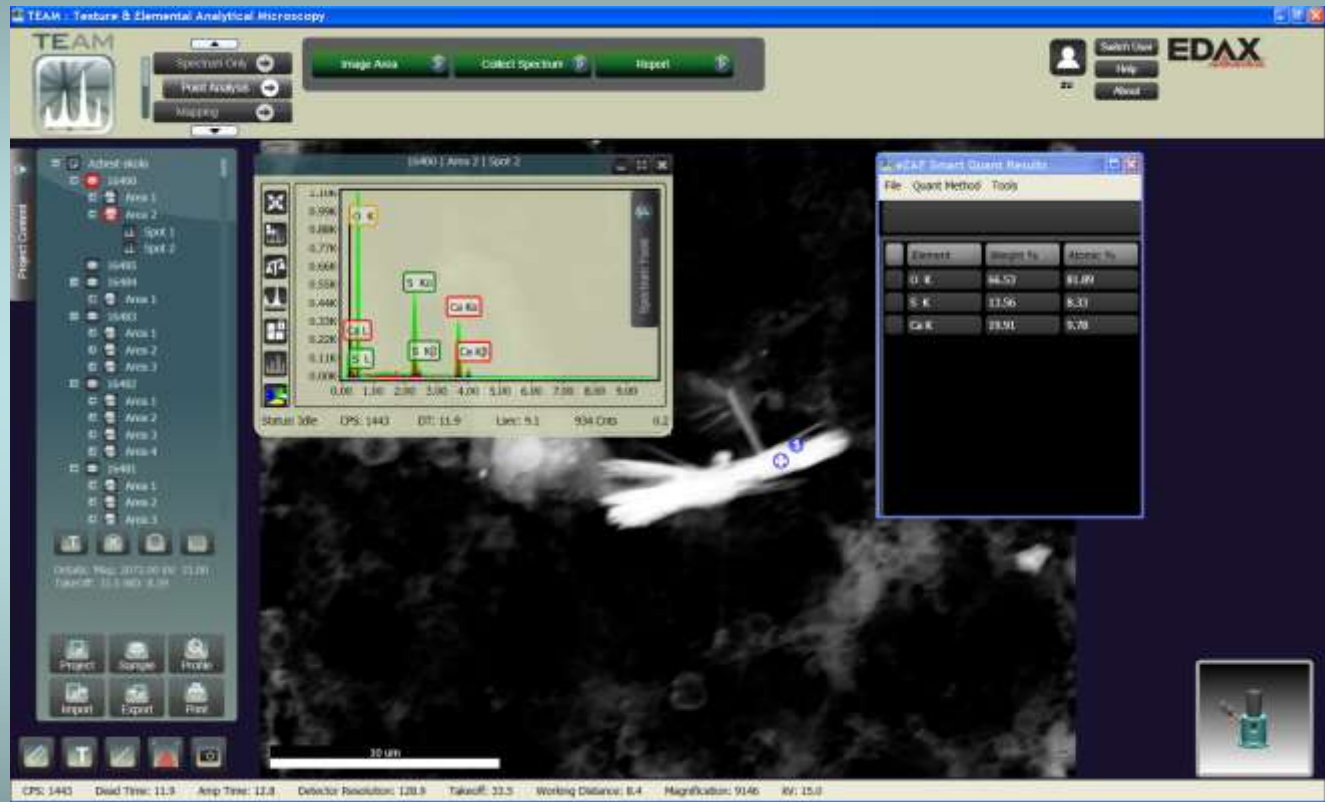
Umělá minerální vlákna ze stavebních materiálů



Svazek minerálních vláken typické azbestové morfologie, vzorek odebraný při monitoringu školských zařízení (zvětšení 4573x)
➤ velké množství jednotlivých odštěpených vláken



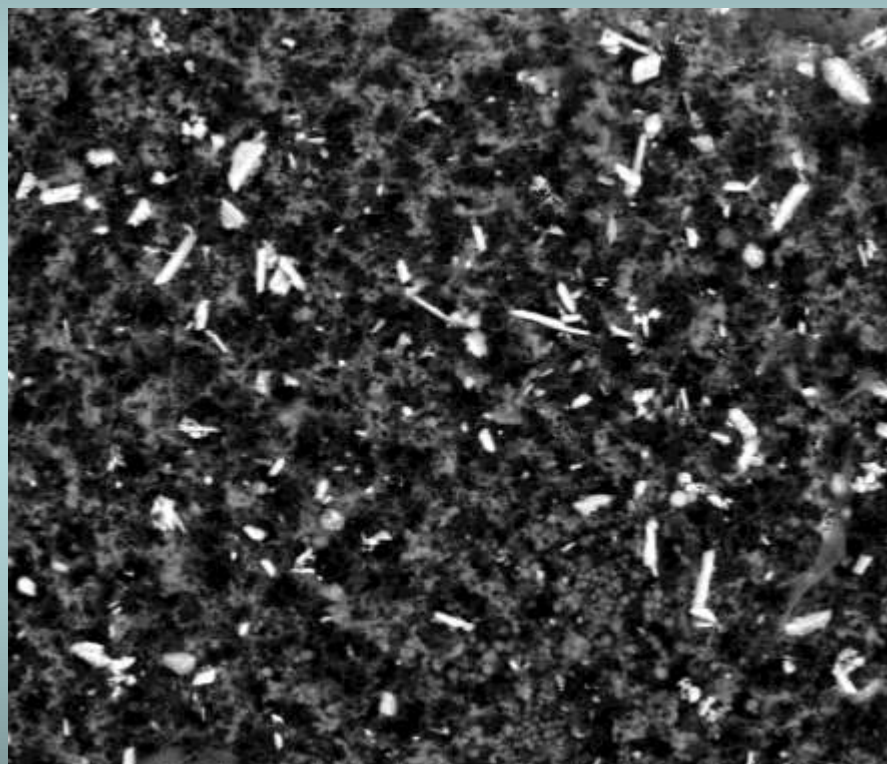
Svazek minerálních vláken typické azbestové morfologie, vzorek odebraný při monitoringu školských zařízení (zvětšení 4573x)
➤ velké množství jednotlivých odštěpených vláken



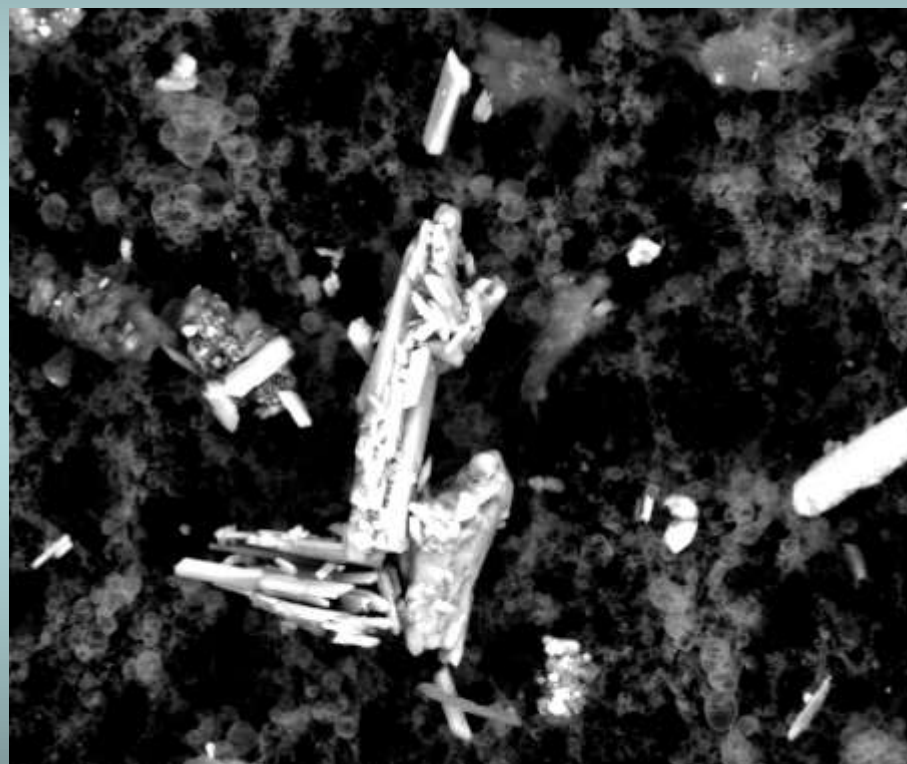
Prvková analýza a poměr jednotlivých prvků zcela vylučují azbest (silikát), jedná se o sádrovec používaný při výrobě školské psací křídly



Vzorky poletavého aerosolu - školy $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

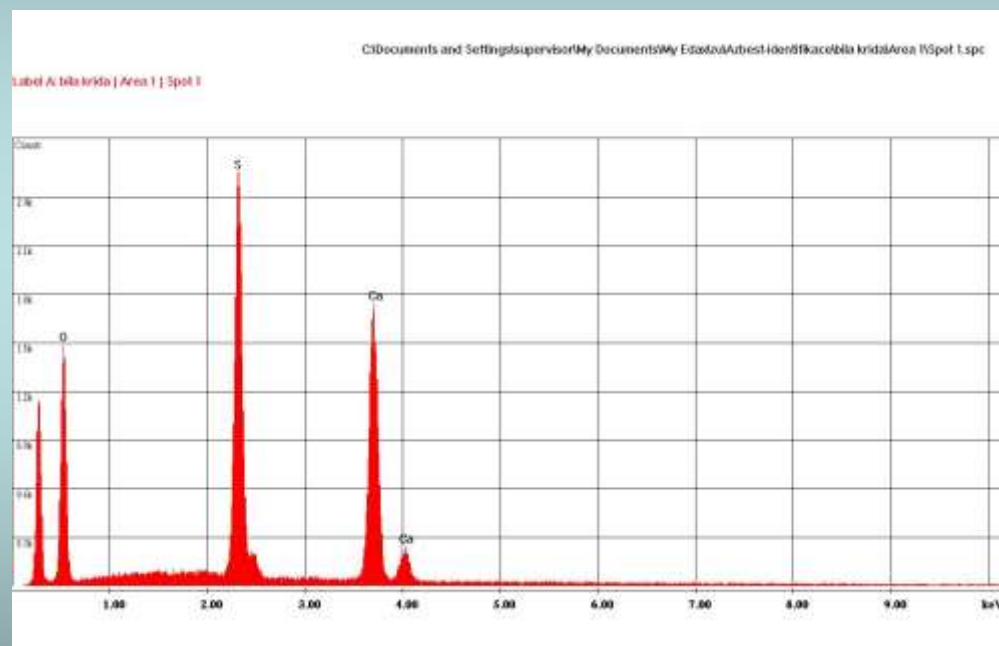
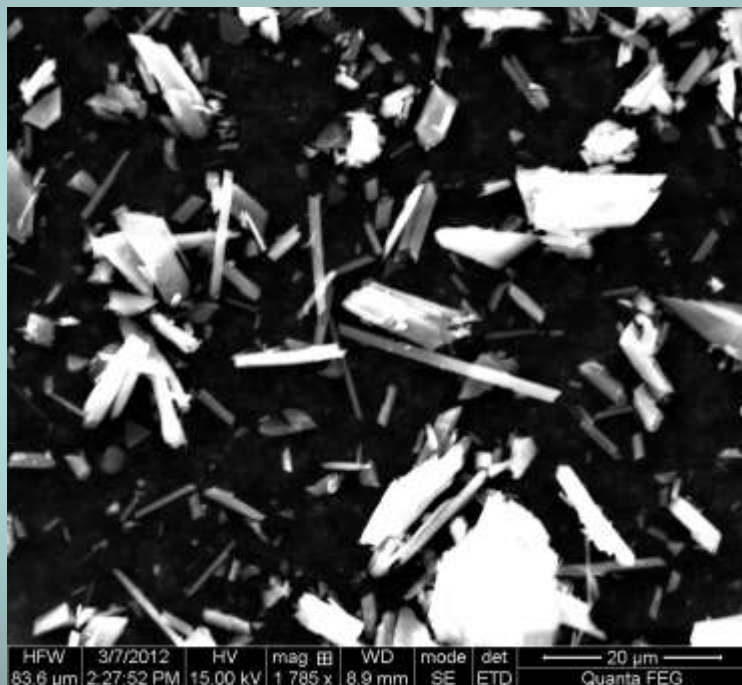


HFW	2/20/2012	HV	mag	WD	mode	50 µm
148 µm	2.09:10 PM	15.00 kV	1 005 x	9.2 mm	Z Cont	Quanta FEG

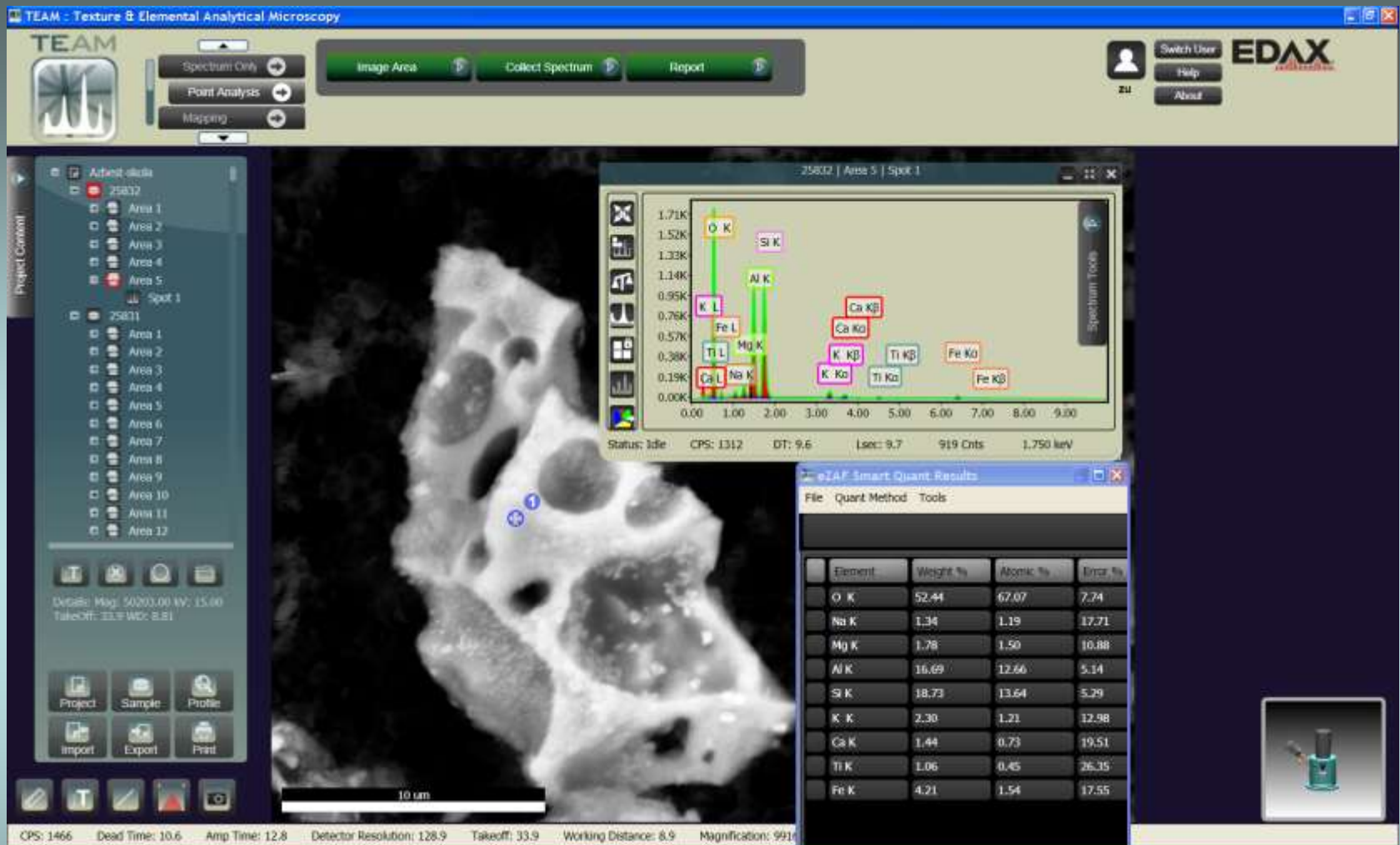


HFW	2/27/2012	HV	mag	WD	mode	20 µm
71.9 µm	11:52:24 AM	13.00 kV	2 075 x	11.0 mm	Z Cont	Quanta FEG

Vzorky materiálu analyzovaného z uvažovaného zdroje (CaSO₄ · 2H₂O)



*Vzorek školní křída , složení totožné s vlákny v ovzduší tříd,
chodeb, tělocvičen)*

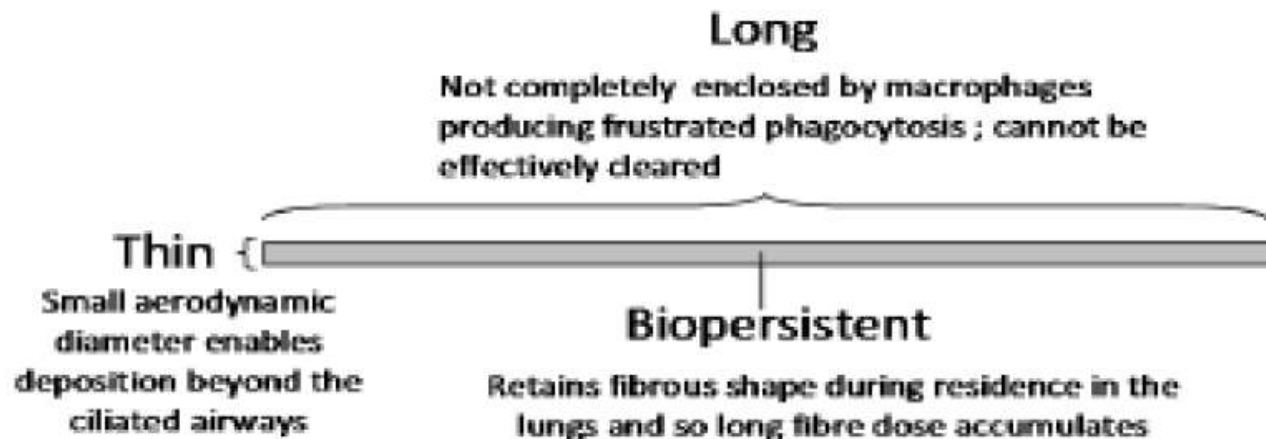


Útvar vzorkovaný rovněž ve škole, rozměr umožňuje bez problémů vstup do horních cest dýchacích, složení napovídá původu – pravděpodobně surovina (nebo produkt po vypálení) z hrčířské dílny umístěné ve škole

FIBRE PATHOGENICITY PARADIGM

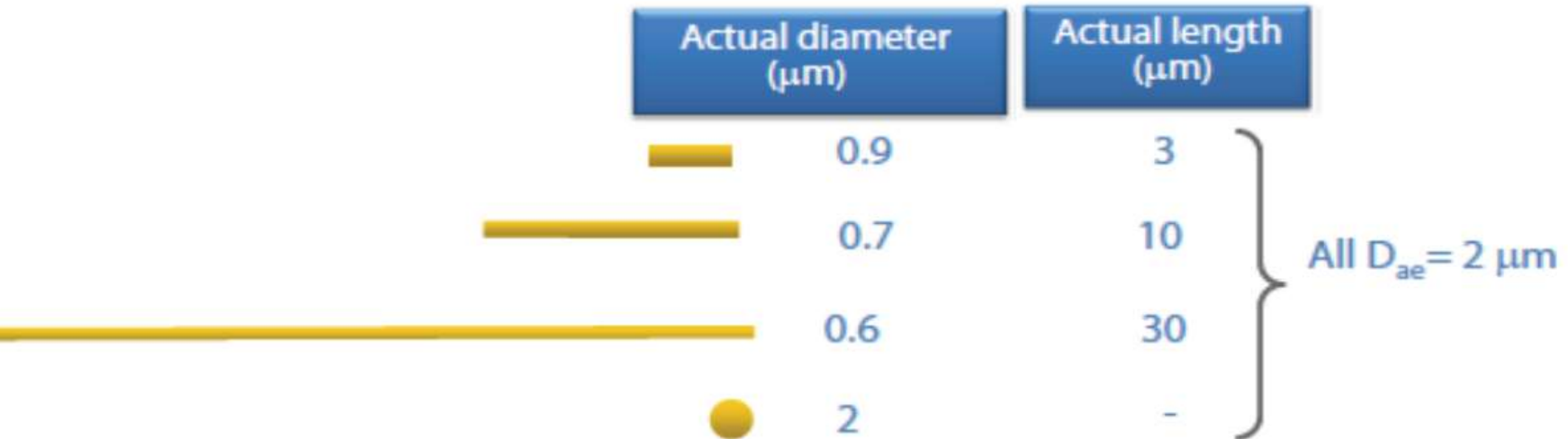
The most robust SAR we have in particle toxicology

- The WHO definition of a fibre is a particle which is $>5\mu\text{m}$ in length and has a diameter $<3\mu\text{m}$ (making it respirable) and an aspect ratio of greater than 3:1
- In fact to be pathogenic a fibre must be:



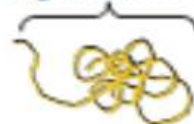
AERODYNAMICS OF LONG FIBRES

ALL OF THE PARTICLES BELOW HAVE AN AERODYNAMIC DIAMETER OF 2 μm : assumes unit density; data courtesy of Dr G. Oberdorster



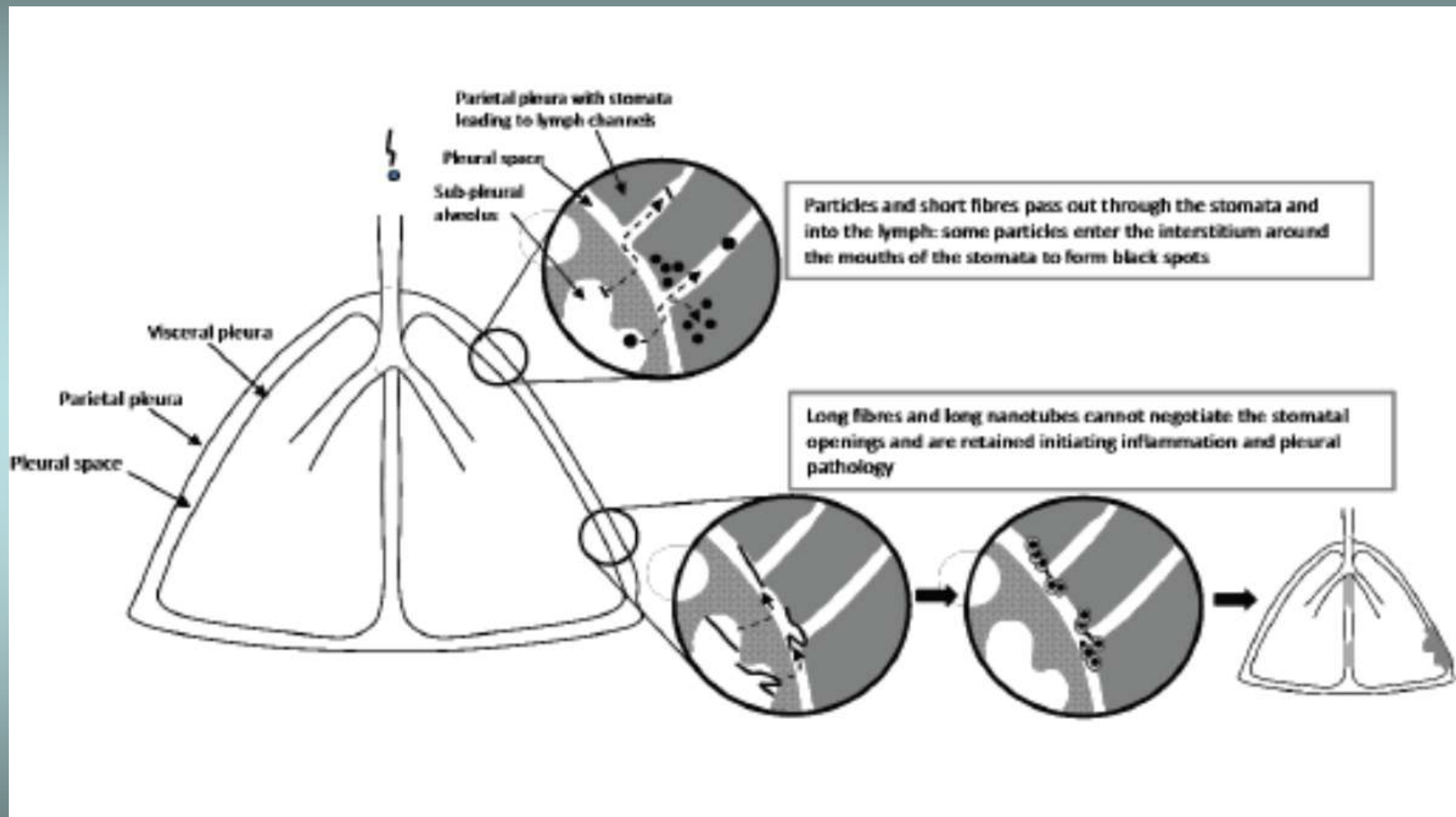
The aerodynamics of loose bundles

Largest diameter $10 \mu\text{m}$



? $D_{ae} = 2 \mu\text{m}$

Mechanismus toxicity



Asbestos:

Asbestos reaching workers' homes has occurred worldwide, resulting in all forms of asbestos disease among **workers' family members, including over 100 identified deaths from mesothelioma in the United States.** Although asbestos is now used less and regulated more, there is still the chance for exposure among workers' families, especially among construction workers.

Zdroj:



Centers for Disease Control and Prevention
CDC 24/7: Saving Lives. Protecting People.™

Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Environmental Triggers of Asthma

Case Studies in Environmental Medicine

Indoor Air Pollution

For **indoor** air pollution, the two best approaches to reducing indoor air pollution are **source control** and **ventilation**. Listed below are specific steps for improving indoor air quality.

- Limit use of products and materials that emit strong odors and irritants, such as:
 - air freshener sprays,
 - **chalk dust,**
 - cleaning products, hair sprays,
 - insect sprays. paint fumes,
 - sawdust, smoke,
 - strong perfumes, ○ talcum powder.

➤ Závěr:



➤ Hodnocení naměřených koncentrací

- ❖ s vědomím vlastností aerosolu v ovzduší – systém proměnlivý v čase a prostoru
- ❖ distribuce částic se může výrazně měnit v závislosti na vzdálenosti od zdroje a na mikroklimatických poměrech, zejména rychlosti proudění vzduchu
- ❖ nejistota přidružená výsledku je relativně velká a výrazně roste u nízkých koncentrací (\approx několik vláken na filtru)
- ❖ 1 výsledek pro dané měřené místo nemusí mít dostatečnou vypovídací hodnotu



Děkuji vám za pozornost.

Kontaktní údaje:

Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě
Partyzánské nám. 7, 702 00 Ostrava

www.zu.cz

Ing. Karel Lach, CSc.

T: +420 596 200 438

M: +420 604 203 768

E: karel.lach@zu.cz

Ing. Vladimír Mička

T: +420 596 200 323

M: +420 737 216 404

E: vladimir.micka@zu.cz