

RPDK-98

IDENTIFIKACE A STANOVĚNÍ AZBESTOVÝCH MINERÁLŮ V RŮZNÝCH MATERIÁLECH RENTGENOVOU DIFRAKČÍ

David Havlíček

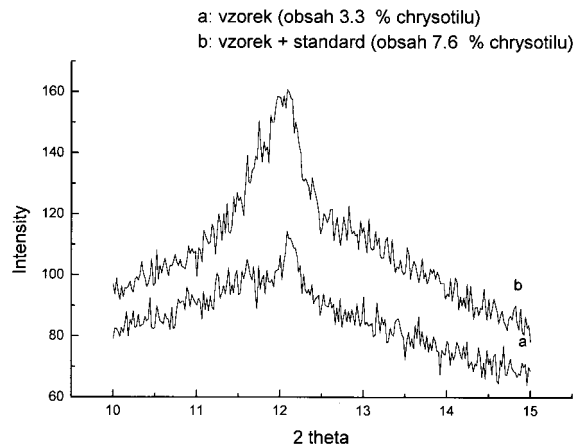
Katedra anorg. chemie PČF UK, Hlavova 2030, 128 40
Praha 2

Poměrně dlouhou dobu již existuje ve všeobecném povědomí představa o škodlivosti azbestových materiálů pro lidské zdraví. Velmi dlouho se tyto materiály vyráběly a používaly a v některých zemích dodnes bez omezení používají. Jedná se především o různé ohnivzdorné izolace, střešní krytiny, brzdová obložení a mnoho dalších předmětů od kterých je požadována především tepelná odolnost a velká časová stálost. Tyto vlastnosti azbestové materiály bezesporu splňují, nebož se jedná v podstatě o nerosty, které jsou tvořeny vláknitými oligokřemičitany.

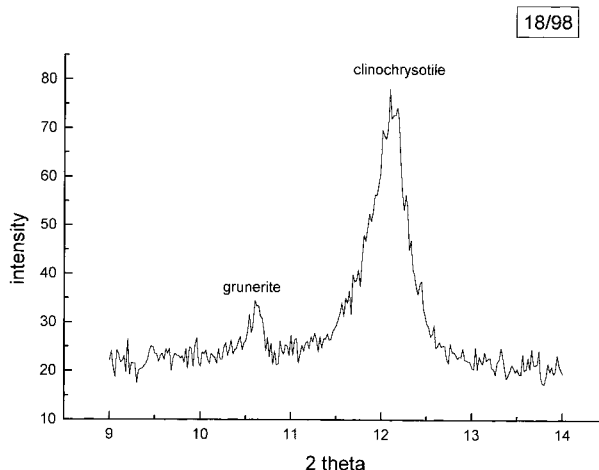
Škodlivost azbestů spočívá především v tom, že jejich vlákna představují z hlediska velikosti krystalitů převážně tzv. "respirabilní frakci", které se není lidský organismus schopen přirozeným způsobem zbavit. Tato "respirabilní frakce" představuje vlákna obecně mikronových rozměrů, kde délka představuje zhruba devítinásobek jejich tloušťky. Taková vlákna zůstávají uložena ve tkáni a i když z chemického hlediska nebyl doposud podán žádný důkaz jejich karcinogenního vlivu, je statisticky jednoznačně prokázáno, že lidé, kteří byli při své práci dlouhodobě vystaveni jejich působení, umírají převážně na rakovinu plic. Ve většině vyspělých zemí tedy existují přísné normy na výrobu, zpracování i likvidaci azbestových materiálů. V České republice se tyto normy postupně zavádí. Nicméně zde již existují firmy, které se zabývají odstraňováním a likvidací azbestových materiálů z budov. Jednou z nich je firma EKOSTAR, spol. s r.o. Rečkova 5, Praha 3.

Zákazníci chtějí obvykle zjistit, zdali v jejich objektu jsou ve vzduchu přítomna azbestová respirabilní vlákna, odkud pocházejí a poté provést likvidaci jejich zdroje. Firma nejprve provede odběry vzduchu v prostorách objektu a analýzou filtrů elektronovým rastrovacím mikroskopem s pomocí mikrosondy stanoví koncentraci a povahu těchto vláken. Prokáže-li se, že se v prostorách objektu nalézají azbestová respirabilní vlákna, je třeba vzorkováním a následnou analýzou různých stavebních a izolačních materiálů zjistit, které materiály jsou zdrojem těchto vláken. Vlastní likvidace je pak prováděna podle zahraničních technologií nástřikem látkou, která vlákna obalí a znemožní tak jejich uvolňování z materiálu. Na žádost zákazníka je pak možné takto ošetřený materiál bez nebezpečí mechanicky odstranit, nebo jej ponechat na místě s vědomím, že se z něho již žádná vlákna nebudou uvolňovat.

I když je při zjišťování obsahu respirabilních azbestových vláken ve vzduchu metoda elektronové mikroskopie nezastupitelná, pro analýzy různých stavebních materiálů je její použitelnost značně omezená. Touto metodou lze sice identifikovat azbestová vlákna v příslušném materiálu, avšak velmi obtížně lze stanovit fázové složení příslušného vzorku a určit tedy procentuální obsah



Obr. 1



Obr. 2

příslušného azbestového minerálu. Na tomto místě se jako velmi vhodné ukázalo použití práškové rentgenové difrakce. Z mineralogického a chemického hlediska lze rozdělit azbestové minerály do dvou velkých skupin. Jde jednak o tzv. Amfibolovou skupinu minerálů, s aniontem $\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{14-}$ a pak o chrysotilovou skupinu o složení $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, obsahující několik polymorfních modifikací. Rentgenograficky lze tak pohodlně rozlišit v amfibolové skupině Actinolit s kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Crocidolit s kationty Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ; Anthophylit s kationty Mg^{2+} , Fe^{2+} , Tremolit s kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Amosit s kationty Fe^{2+} , Mg^{2+} a Grunerit obsahující pouze dvojmocné železo. Ve chrysotilové skupině je rentgenograficky odlišitelná modifikace Clinochrysotilu od Orthochrysotilu.

Kvantitativní stanovení azbestových minerálů v sobě zahrnuje ovšem také celou řadu problémů. Tyto minerály obecně nedifraktují příliš dobře. Jednotlivé difrakce jsou široké a těch, které mohou být využitelné pro kvantitativní stanovení je velmi málo. Přitom v materiálech obsahujících azbest je obvykle celá řada dalších difraktujících látek, tvořících pojivo. Jsou to různé druhy vytvrzeného cementu, křemenný písek, kalcit pocházející z malty, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ze sádry a podobné. Dalším problémem je vláknitost azbestu, která způsobuje při běžném měření přednostní orientaci azbestových vláken a tím zkreslení intenzit, ze



kterých je obsah azbestu počítaný. Asi najlepšia cesta, jak chybu spôsobenou prednostní orientáciou eliminovať je použitie metódy vnútorného štandardu, kde prídávaným štandardom je stanovovaný azbestový minerál, upravený rovnako ako mŕnený vzorek, takže lze i u tohoto štandardu predpokladať podobnú mieru prednostní orientácie. Obsahy ostatných azbestových minerálov vo vzorku, u ktorých není k dispozícii príslušný štandard, jsou pak dopočteny metódou RIR, což ovšem může být zatíženo určitou chybou. Dobrým řešením eliminace těchto chyb je použití "Stolní aerosolové suspenzní komory", kterou jsme získali ze School of Mines and Technology z Jižní Dakoty. Podle výrobce je u vzorku v této komoře zpracovaných a následně měřených na skleněných filtrech prakticky vyloučena prednostní orientace.

Přes všechny nastíněné problémy lze práškovou rentgenovou difrakci stanovit druh a obsah azbestových minerálů ve vzorcích různých materiálů. Obrázek 1 ukazuje difrakční záznamy vzorku izolačního materiálu jedné budovy z Tachova před a po přidavku štandardu clinochrysolu, ze kterého je patrné, že i malé množství tohoto minerálu (kolem tří procent) lze ve vzorku identifikovat. Obrázek 2 zase ukazuje rozlišení a následné stanovení dvou azbestových minerálů v jednom vzorku izolačního materiálu významné pražské budovy postavené v sedmdesátých letech. Tento vzorek obsahoval 40 % clinochrysolu a 7 % gruneritu.

X-Ray Diffraction Analysis of Mechanochemical Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel

RTG DIFRAKČNÁ ANALÝZA MECHANOCHEMICKÉJ SYNTÉZY $MgAl_2O_4$ SPINELU

E. Boldižárová, M. Kaňuchová, N. Številová,

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

Význam spinelov v priemysle v súčasnosti narastá. Komerčne dostupné horečnato-hlinité (MA) spinely sú vo všeobecnosti spekané alebo tavené materiály líšiacie sa obsahom MgO a Al_2O_3 . Jednotliví výrobcovia ponúkajú materiály s rôznym chemickým zložením, od zmesi spinelu a periklasu, cez "stechiometrický spinel", až po zmesi spinelu a korundu. Vyspelé technológie výroby MA spinelu uprednostňujú preparačné postupy chemické a mechanochemické. Chemické postupy umožňujú pripraviť prekursorov alebo štartovací keramický prášok požadovanej zrnitosti a tvaru častíc.

Ciel'om tejto práce bolo pripraviť mechanochemickú cestou MA spinel a sledovať vývoj štruktúry počas mechanochemickej aktivácie pomocou RTG difrakčnej analýzy. Ako východiskové látky pre prípravu MA spinelu sme použili kryštalické prášky periklasu MgO a korundu $\alpha-Al_2O_3$ zmiešané v stechiometrickom pomere (28,33 hm.% MgO a 71,67 hm.% Al_2O_3). Tieto sme homogenizovali v planetárnom mlyne PULVERISSETTE 4 (FRITSCH, Nemecko) v achátových komorách s achátovými guľčkami. Homogenizované vzorky sme mleli v planetárnom mlyne AGO 2 (ZTRF - Technology, Maďarsko). Použili sme ocel'ové komôrky s mlecími guľčkami

ocel'ovými, resp. wolframkarbidovými. Mletie bolo prevádzané v atmosfére vzduchu.

Homogenizovanú vzorku sme mleli dvoma spôsobmi:

I. V ocel'ovej komôrke so silónovou výstelkou s ocel'ovými mlecími guľčkami. Pomer hmotností mlecej náplne a zmesi oxidov bol 20:1. Doba mletia bola 30, 60, 120 a 300 min.

II. V ocel'ovej komôrke s wolframkarbidovými mlecími guľčkami. Pomer hmotností mlecej náplne a zmesi oxidov bol 40:1. Doba mletia bola 2, 5, 15, 30, 60 a 120 min.

Zmeny štruktúry a vývoj novej fázy počas mletia zmesi periklasu a korundu sme sledovali röntgenograficky v jednotlivých časoch mechanochemickej aktivácie. RTG meranie bolo uskutočnené použitím difraktometra DRON 2.0 (Rusko) s goniometrom GUR 5 a $FeK\alpha$ žiarením. Na röntgenografických záznamoch vzoriek sme zaznamenali postupné zníženie intenzity a rozšírenie difrakčných línii periklasu (MgO) a korundu (Al_2O_3) s časom mletia. Pokles integrálnej intenzity je spojený so znížením usporiadania štruktúry. Zároveň sme určovali zmenu veľkosti kryštálov periklasu a korundu v závislosti od doby mletia analýzou rozšírenia difrakčných profilov použitím ZDS systému.

Pri prvom spôsobe mletia veľkosť kryštálov periklasu poklesla na hodnotu 14,5 nm po 300 min. Mletia, v prípade korundu bola zistená hodnota veľkosti kryštálov 22,2 nm. Na RTG záznamoch mletých vzoriek zmesi oxidov za podmienok postupu I. Neboli identifikované difrakčné línie spinelovej fázy. Prvý postup mletia v ocel'ovej komôrke so silónovou výstelkou nevedie k mechano-syntéze, pretože intenzita nárazov mlecích telies je tlmená pružnou výstelkou, čím je intenzita pôsobenia deformačných síl v mlyne znížená.

Uvedený postup mletia je vhodný pre mechanickú aktiváciu zmesi práškov, ktorá znižuje reakčnú teplotu tuhofázovej reakcie MA-spinelu o 200-300 °C. Po zahriatí aktivovaných vzoriek na teplotu 1000 °C sa na RTG zázname potvrdil vznik MA-spinelu identifikovaním jeho difrakčných línii.

Pri druhom spôsobe mletia veľkosť kryštálov periklasu poklesla na hodnotu 12,6 nm po 15 min. mletia, u korundu bola zistená hodnota 18,5 nm. Pre vzorky mleté viac ako 5 min. sa na difrakčných záznamoch objavujú nové difrakčné línie. Ich intenzita rastie s časom mletia, čo indikuje parciálnu tvorbu novej fázy, ktorá prislúcha zlúčenine $MgAl_2O_4$ so spinelovou štruktúrou. Táto spinelová fáza komplexného oxidu je produktom mechanochemickej reakcie medzi vstupnými komponentami. Rozšírenie difrakčné línie odrážajú vznik neusporiadanej štruktúry spinelu s nanokryštalickým rozmerom kryštálov. Okrem tvorby novej spinelovej fázy sú pre čas mletia väčší ako 5 min. pozorované ešte difrakčné línie, ktoré sme identifikovali ako wolframkarbidový oter. Tento vznikol pri intenzívnych zrážkach mlecích wolframkarbidových guľčiek s časticami zmesi predovšetkým veľmi abrazívnymkorundoma stenami ocel'ových komórok. Vysoký stupeň znečistenia v dôsledku oteru bráni vývoju dokonalej spinelovej fázy pri ohreve vzorky mletej 120 min. a následne žihanej pri 1500 °C.

Pri intenzívnom mletí jednoduchých oxidov MgO a Al_2O_3 v planetárnom mlyne došlo k zmene veľkosti častíc,