

**ONDERZOEK AAN GEDENATUREERD
ASBEST MET FOURIER TRANSFORM
INFRAROED SPECTROMETRIE**

Rapport SGS INTRON B.V.

Opdrachtgever /
Customer

Twee R Recycling Groep BV
t.a.v. de heer A. Reef jr.
Welbergweg 71
7556 PE HENGEL

Opdrachtnemer /
Contractor

SGS INTRON B.V.
Postbus 5187
6130 PD SITTARD

Ons kenmerk /
Our reference

A869020/R20120544/WKI/SDa

Autorisatie /
Authorisation

dr. ir. G.J.L. van der Wegen

Auteur /
Author

W.H.M. Klarenaar

Datum /
Date

23 november 2012

SGS INTRON

INHOUDSOPGAVE

Pagina

SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. MONSTERMATERIAAL	4
3. OPZET ONDERZOEK EN ACHTERGRONDEN	5
4. RESULTATEN LABORATORIUMONDERZOEK	6
5. CONCLUSIES	10
BIJLAGE A. MEETWAARDEN IJKLIJN CHRYSOTIEL ASBESTCEMENT (MONSTER A1)	11
DISCLAIMER	12

SAMENVATTING

In een eerder onderzoek is Fourier Transform Infrarood spectrometrie (FTIR) en Röntgendiffractie (XRD) toegepast om de mate van denaturatie van asbestcement vast te stellen. XRD heeft niet de gewenste gevoeligheid en FTIR wordt gestoord door hydratatie van gedenatureerde reactieproducten door luchtvochtigheid. In dit vervolgonderzoek heeft Twee R Recycling Groep gevraagd om vast te stellen of de analysemethode met Infrarood spectrometrie, geschikt is om de volledige denaturatie van asbest in asbestcement aan te tonen. Hiervoor heeft Twee R Recycling Groep onder zorgvuldig beheerste omstandigheden nieuwe monsters gedenatureerd asbestcement bereid waarbij hydratatie van het materiaal door luchtvochtigheid is voorkomen. Behalve 4 bulkmonsters gedenatureerd asbestcement zijn ook 3 stukjes asbestcement onderzocht waarvan een deel is gedenatureerd en het andere deel niet. Met deze monsters is specifiek gekeken naar het effect van de thermische denaturatie.

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van Fourier Transform Infrarood Spectrometrie (FTIR) in transmissievorm waarbij de monsters worden opgenomen in een tablet kaliumbromide. Uit het onderzoek blijkt dat dit een geschikte techniek is om de denaturatie van het asbestcement te beoordelen. De specifieke infrarood absorptie door hydroxylgroepen uit asbestmineralen is geschikt om de restconcentratie van asbest in het gedenatureerde product semi-kwantitatief vast te stellen. De detectiegrens is 0,5% van het signaal van het oorspronkelijk monster

De onderzochte stukjes asbestcement blijken voornamelijk chrysotiel (witte asbest) te bevatten. De door Twee R Recycling Groep toegepaste thermische denaturatie procedure, heeft ertoe geleid dat de voor chrysotiel specifieke hydroxylgroepen volledig uit het asbestcement zijn verwijderd. In het gedenatureerde product is met de toegepaste techniek geen asbest meer aantoonbaar.

1. INLEIDING

In een eerder onderzoek is Fourier Transform Infrarood spectrometrie (FTIR) en Röntgendiffractie (XRD) toegepast om de samenstelling van gedenatureerd asbestcement te karakteriseren. De bevindingen van dat onderzoek zijn gerapporteerd in SGS INTRON rapportage R20100317 van 23 december 2010. Uiteindelijk is uit dat onderzoek geconcludeerd dat het asbestcement volledig was gedenatureerd maar de metingen waarmee dit is vastgesteld werden gestoord door de aanwezigheid van vocht dat het thermisch behandeld materiaal hydrateert. Dit heeft invloed gehad op het eindresultaat. In dit vervolgonderzoek heeft Twee R Recycling Groep gevraagd om vast te stellen of de analysemethode met infrarood spectrometrie, geschikt is om de volledige denaturatie van asbest in asbestcement aan te tonen. Behalve bovengenoemde hydratatie door vocht, ligt de noodzaak hiertoe ook in het feit dat de toegepaste analysetechnieken niet altijd de gewenste gevoeligheid of selectiviteit vertonen. Voor dit onderzoek heeft Twee R Recycling Groep onder zorgvuldig beheerste omstandigheden nieuwe monsters gedenatureerd asbestcement bereid waarbij hydratatie van het materiaal door luchtvochtigheid is voorkomen. Deze rapportage presenteert de resultaten van dit onderzoek.

2. MONSTERMATERIAAL

Voor dit onderzoek heeft Twee R Recycling Groep gedenatureerd asbestcement en oorspronkelijk niet-gedenatureerd asbestcement ter beschikking gesteld. Elk monster was zorgvuldig luchtdicht verpakt in goed gesloten plastic zakjes en zakken. De emmers met zakken monstermateriaal waren goed gesloten met een deksel en voorzien van droogmiddel. Voor dit onderzoek zijn 3 stukjes asbestcement ontvangen waarvan Twee R Recycling Groep een deel heeft afgebroken en thermisch heeft gedenatureerd, volgens opgave door gloeien tot ca. 1000 °C. De gedenatureerde stukjes zijn ook aangeboden voor onderzoek. Daarnaast zijn 4 bulkmonsters gedenatureerd asbestcement ontvangen. Dit betreft een hoeveelheid van ca. 7 kg materiaal per monster. Monstergegevens zijn samengevat in tabel 1.

Tabel 1. Monstergegevens.

Monstercode	Monsteromschrijving
A1	Stukje asbestcement
A2	Fragment van A1, gedenatureerd
B1	Stukje asbestcement
B2	Fragment van B1, gedenatureerd
C1	Stukje asbestcement
C2	Fragment van C1, gedenatureerd
Bulk 1	Zak met stukken gedenatureerd asbestcement
Bulk 2	Zak met stukken gedenatureerd asbestcement
Bulk 3	Zak met stukken gedenatureerd asbestcement
Bulk 4	Zak met stukken gedenatureerd asbestcement

3. OPZET ONDERZOEK EN ACHTERGRONDEN

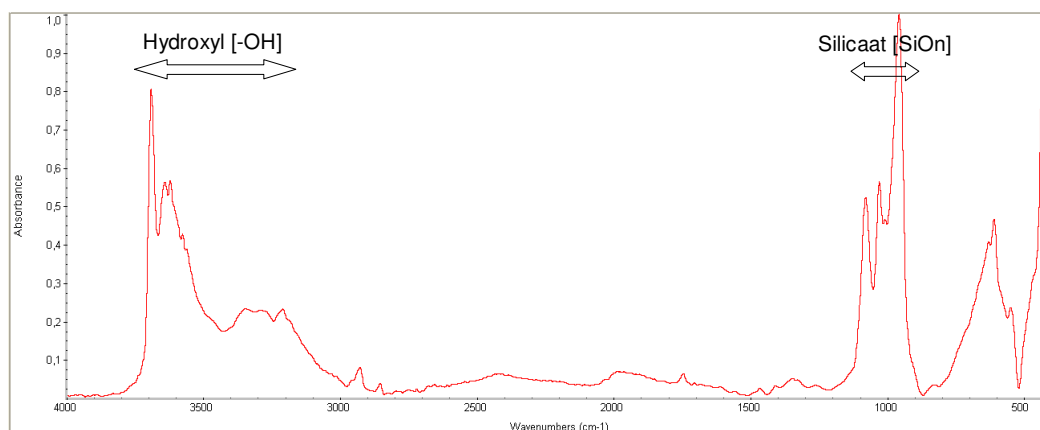
Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van Fourier Transform Infrarood Spectrometrie (FTIR) in transmissievorm. Dit betekent dat het monstermateriaal telkens is opgenomen in een tablet kaliumbromide (KBr) die in transmissie wordt onderzocht. De FTIR-spectra van het asbestcement kunnen dienen als referentiespectrum. Het asbestcement is ook gebruikt als 'referentiemonster' voor het opnemen van een ijklijn waarvoor het monster in het tablet telkens verder is verdund met een bekende hoeveelheid kaliumbromide. De toegepaste infrarood spectrofotometer betreft een type Nicolet iS10. Voor de bereiding van de tablet wordt 300 mg KBr gebruikt in combinatie met ca. 3 mg monstermateriaal. Om het onderzoek (semi)kwantitatief uit te kunnen voeren zijn alle toegepaste hoeveelheden nauwkeurig gewogen.

Het infrarood onderzoek spitst zich toe op de beoordeling van de aanwezigheid van hydroxylgroepen [-OH] die meer of minder specifieke absorpties in het infrarood spectrum veroorzaken. -OH groepen zijn karakteristiek voor mineralen uit de asbestgroep, dit is toegelicht met de informatie uit tabel 2. Wanneer in het monster geen -OH groepen worden aangetroffen dan is de conclusie dat het monster vrij is van asbest.

Tabel 2. Asbestmineralen.

Mineraal	Chemische formule
Chrysotiel (witte asbest)	$Mg_3(Si_2O_5)(OH)$
Crocidoliet (blauwe asbest)	$Na_2Fe^{3+}_2Fe^{2+}_3Si_8O_{22}(OH)_2$
Amosiet (bruine asbest)	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Anthophylliet (geel)	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Tremoliet (grijs)	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinoliet (groen).	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$

Figuur 1 toont een referentiespectrum van chrysotiel, een van de meest toegepaste soorten asbest. In het gebied tussen 3800cm^{-1} en 3000cm^{-1} herkennen we brede maar ook meer specifieke absorpties door hydroxylgroepen in het chrysotiel molecuul. Brede absorptiepieken ontstaan wanneer de hydroxylgroep in het molecuul kan conjugereren, bijvoorbeeld door het optreden van waterstofbruggen. Water in het monster levert hieraan ook een bijdrage. De smalle -OH absorptiepieken zijn het meest veelzeggend voor de aanwezigheid van asbestmineralen.



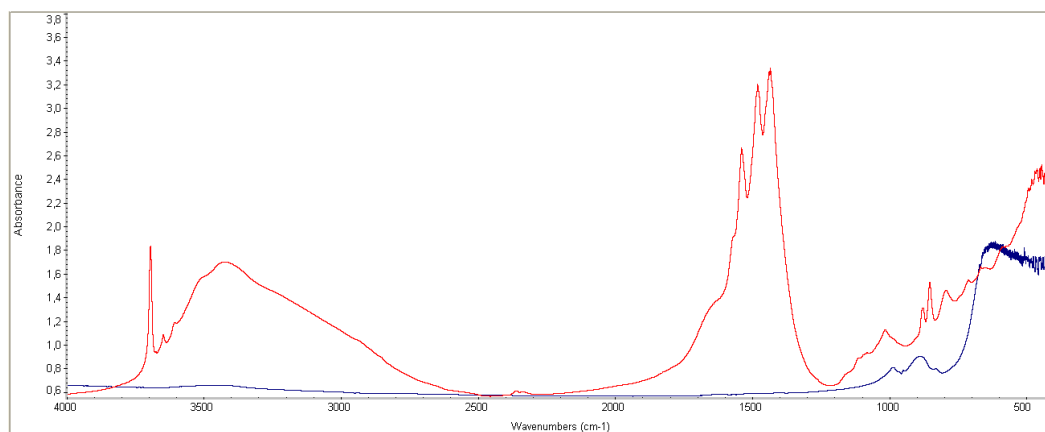
Figuur 1. FTIR referentiespectrum van chrysotiel.

4. RESULTATEN LABORATORIUMONDERZOEK

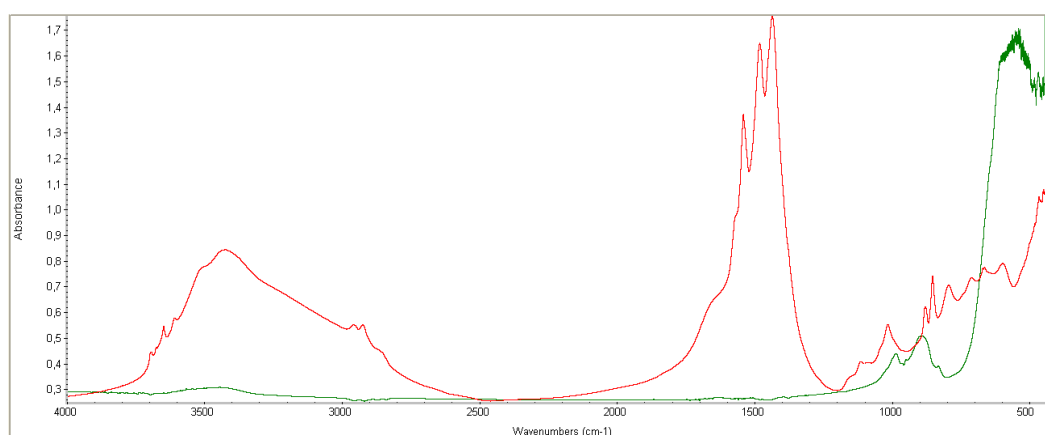
Asbestcement referentiemonsters

Eerst zijn van de stukjes asbestcement en van de gedenateerde fragmenten hiervan, FTIR spectra opgenomen. Dit betreffen monsters A t/m C in tabel 2. De spectra van deze monsters, allemaal op een concentratieniveau van 3 mg monster per 300 mg KBr, zijn samengevat weergegeven in figuur 2 t/m 4. Hierbij staat het oorspronkelijke asbestcement in hetzelfde figuur als het gedenateerde product.

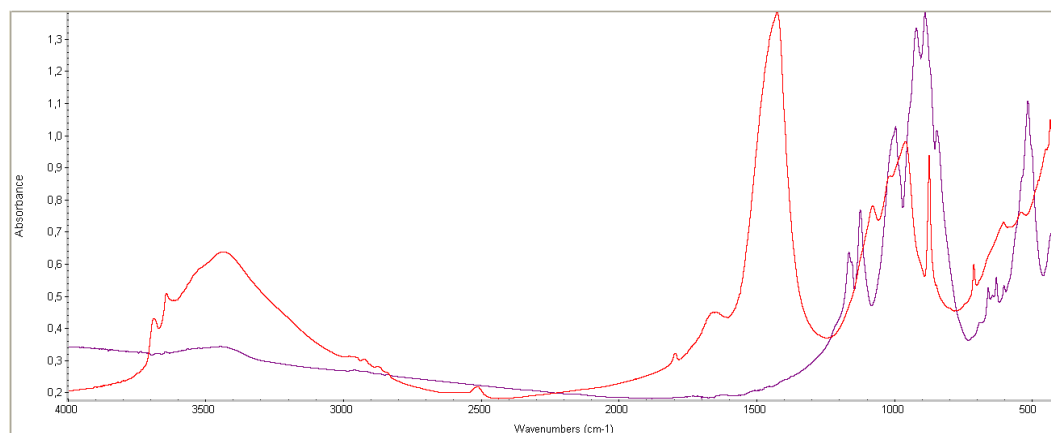
Wat in de eerste plaats direct opvalt, is dat de specifieke absorpties door hydroxyl tussen 3800cm^{-1} en 3000cm^{-1} door denaturatie verdwenen zijn. Alleen een zwakke brede absorptie door geconjugeerd -OH is nog enigszins herkenbaar, specifieke absorpties van asbest zoals bij 3692cm^{-1} zijn niet meetbaar.



Figuur 2. FTIR spectrum van monster A1 (asbestcement) en A2 (gedenateerd).

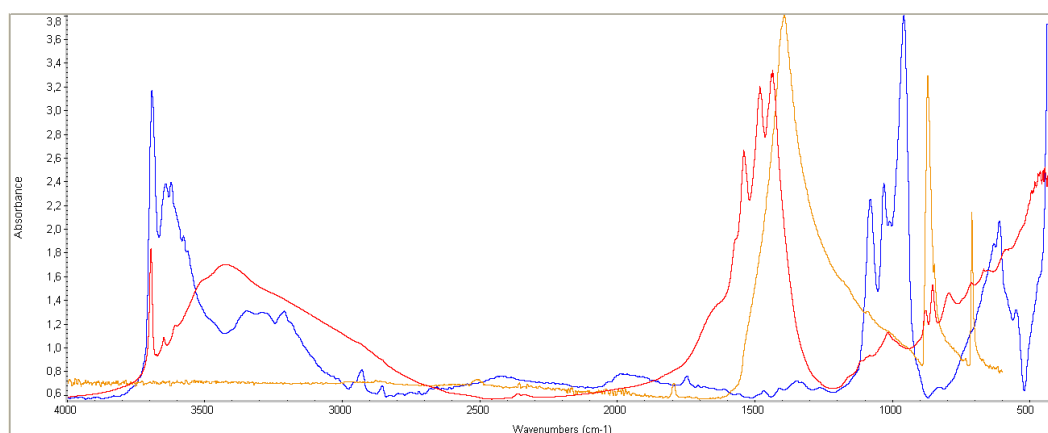


Figuur 3. FTIR spectrum van monster B1 (asbestcement) en B2 (gedenateerd).



Figuur 4. FTIR spectrum van monster C1 (asbestcement) en C2 (gedenatureerd).

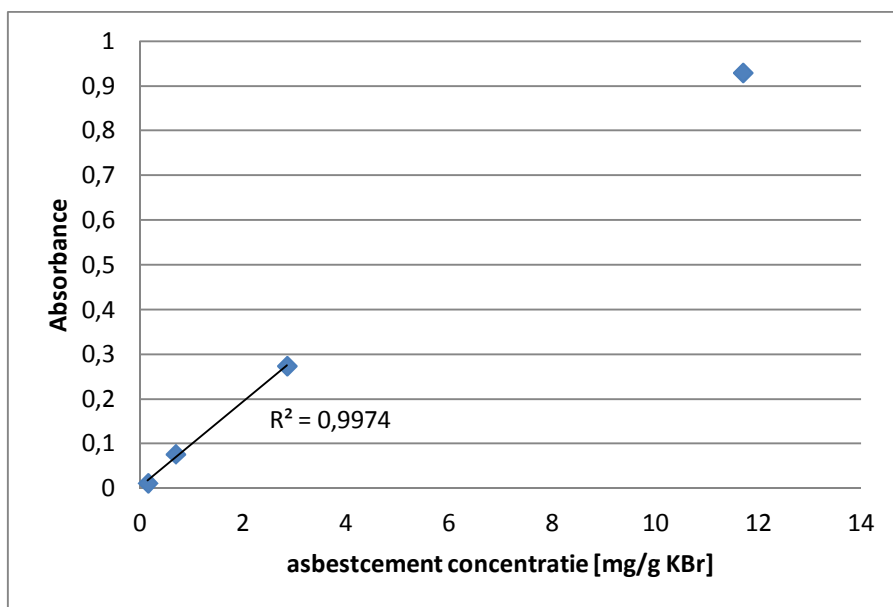
Verder valt op dat het asbest in elk van de onderzochte monsters waarschijnlijk vooral chrysotiel betreft. Dit hebben we geïllustreerd met figuur 5 waarin monster A1 samen met het chrysotiel referentiespectrum is afgebeeld. Hierbij is vooral de hydroxylabsorptie bij 3692cm^{-1} en 3647cm^{-1} doorslaggevend. Om het spectrum van het asbestcement verder te verklaren is in figuur 5 ook het referentiespectrum van calcië (calciumcarbonaat) weergegeven. Hieruit blijkt dat de sterke absorptiepieken rond 1450cm^{-1} heel waarschijnlijk door carbonaatmineralen zoals calcië en aragoniet worden veroorzaakt. Carbonaten maken deel uit van de cementchemie door carbonatatie van vrije kalk uit het toegepaste cement. Carbonaat kan ook afkomstig zijn uit kalksteenmeel wanneer dit in het asbestcementproduct is toegepast als vulstof. Door de thermische behandeling zijn ook de carbonaten volledig ontleed en zijn deze absorpties uit het spectrum van de gedenateerde monsters verdwenen. Tot slot kan worden opgemerkt dat vrij water in het niet-behandelde asbestcement een bultvormige absorptie veroorzaakt rond 1650cm^{-1} en de brede bult rond 3428cm^{-1} .



Figuur 5. FTIR spectrum van monster A1 (asbestcement), chrysotiel en calcië.

Ijklijn

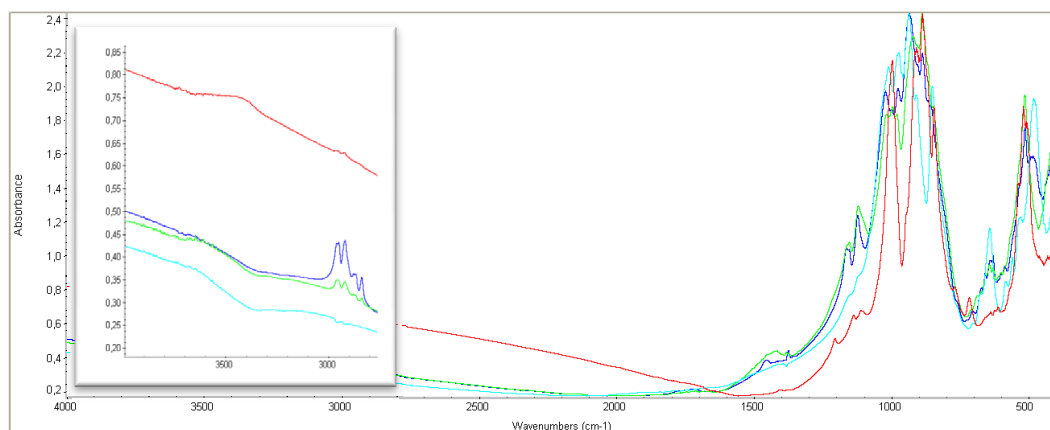
Van monster A1 (asbestcement met chrysotiel) zijn vaste stof verdunningen gemaakt in kaliumbromide. Voor het opstellen van een ijklijn is de intensiteit van de -OH piek bij 3692cm^{-1} op basis van piekhoogte, uitgezet tegen de concentratie asbestcement in de KBr tablet. De ijklijn op basis van deze monsters is weergegeven in figuur 6. De betreffende meetwaarden zijn bijgevoegd in bijlage A. De correlatiecoëfficiënt R^2 toont een goed lineair gedrag van de ijklijn in de eerste 3 punten in de ijklijn waarmee is aangetoond dat toepassing van een specifieke -OH absorptie heel geschikt is om de hoeveelheid asbestcement te kwantificeren. Op basis van het gebruikte referentiemonster betreft het hier dus geen asbest maar hierop gebaseerd asbestcement. Om gevonden meetwaarden terug te rekenen naar asbest dient een correctiefactor te worden gebruikt die gebaseerd is op het asbestgehalte in asbestcement. Een alternatief is om asbestmineraal direct als referentiemonster toe te passen. In de literatuur (bron: Wikipedia 'asbestcement' geraadpleegd op 22/11/2012) wordt een toegepaste asbestconcentratie in asbestcement genoemd van 10-15% m/m. Wanneer we uitgaan van een toegepaste concentratie van 15% m/m, dan lijkt op basis van de gevonden meetwaarden met de hier omschreven methode, een aantoonbaarheidsgrens van ongeveer 0,08% m/m chrysotiel asbest in gedenatureerd asbest goed haalbaar.



Figuur 6. Ijklijn asbestcement A1 op basis van absorptie door -OH bij 3692cm^{-1} .

Asbestcement bulkmonsters

Net als van de referentiemonsters zijn ook van de bulkmonsters gedetermineerd asbestcement, FTIR spectra opgenomen. Hiertoe is de kern van de dikste stukken uit deze monsters onderzocht. De gedachte hierbij is dat de kern van de dikste stukken het meest kritisch is omdat daar het denaturatieproces het moeilijkste zal verlopen. Wanneer in de kern van het asbestcement van de dikke stukken geen asbest meer wordt aangetroffen, dan is dit ook het geval voor de dunnere platen. Het resultaat van deze metingen staat samengevat in figuur 7. Uit dit onderzoek blijkt dat in geen van de spectra absorpties aanwezig zijn door specifieke -OH groepen en dus geen asbest meer aantoonbaar aanwezig is (volledige denaturatie).



Figuur 7. FTIR spectra bulkmonsters asbestcement 1, 2, 3 en 4.

De inzet betreft een uitvergroet detail van het spectrum.

5. CONCLUSIES

Uit het onderzoek aan gedenatureerd asbestcement met Fourier Transform Infrarood spectrometrie (FTIR) blijkt dat deze meettechniek geschikt is om de denaturatie van het asbestcement te beoordelen. Absorptie in het infraroodgebied door hydroxylgroepen die specifiek zijn voor asbestmineralen, is geschikt om de restconcentratie van asbest in het gedenatureerde product semi-kwantitatief vast te stellen. Uit het FTIR onderzoek blijkt dat de onderzochte stukjes asbestcement voornamelijk chrysotiel (witte asbest) bevatten. De absorptie-intensiteit is over een groot gebied lineair met de asbestconcentratie. Voor chrysotiel asbest is dit onderzocht bij een golfgetal van 3692 cm^{-1} . De detectiegrens is 0,5% van het signaal van het oorspronkelijk monster.

De door Twee R Recycling Groep toegepaste thermische denaturatie procedure heeft ertoe geleid dat de voor asbest specifieke hydroxylgroepen uit het asbestmineraal zijn verwijderd. Hierdoor ontstaat een ander mineraal. In het gedenatureerde product is met de toegepaste techniek geen asbest meer aantoonbaar.

BIJLAGE A. MEETWAARDEN IJKLIJN CHRYSOTIEL ASBESTCEMENT (MONSTER A1)

Tabel A.1. Meetwaarden ijklijn monster A1.

Asbest cement (A1) [mg/g KBr]	Absorbance
0,15	0,012
0,69	0,077
2,85	0,274
11,7	0,930

DISCLAIMER

Tenzij anders overeengekomen worden de opdrachten uitgevoerd op basis van de meest recente versie van de algemene voorwaarden van SGS INTRON B.V. Op eenvoudig verzoek worden deze voorwaarden opnieuw aan u toegezonden. Uw aandacht wordt gevraagd voor de beperking van aansprakelijkheid, en de vergoedings- en bevoegdheidskwesties bepaald door deze voorwaarden.

Elke houder van dit document dient te weten dat de informatie vervat in dit document uitsluitend is gebaseerd op de bevindingen van SGS INTRON B.V. op het ogenblik van haar tussenkomst en binnen de grenzen van de eventuele instructies van de opdrachtgever. SGS INTRON B.V. kan enkel aansprakelijk zijn jegens haar opdrachtgever. Dit document stelt de bij een handelstransactie betrokken partijen niet vrij van hun plicht al hun rechten en verplichtingen uit te oefenen voortvloeiend uit de bij die transactie betrokken documenten. Elke niet toegestane wijziging evenals de namaak of vervalsing van de inhoud of het uiterlijk van dit document is onrechtmatig en overtreders zullen worden vervolgd.