



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3131—2012

自行车车闸闸皮中石棉含量的测定 偏光显微镜-X 射线衍射光谱法

Determination of asbestos in bicycle brake rubbers—
Polarized light microscope and X-ray diffraction method

2012-05-07 发布

2012-11-16 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李建军、封亚辉、程薇、严文勋、郑建明、王亚春。

自行车车闸闸皮中石棉含量的测定 偏光显微镜-X 射线衍射光谱法

1 范围

本标准规定了自行车车闸闸皮中温石棉、铁石棉、青石棉的定性及定量测定方法。

本标准适用于自行车车闸闸皮中温石棉、铁石棉、青石棉的定性及定量测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 安全提示

石棉为有害物质,石棉进入人体主要是通过吸入空气中的石棉纤维,也可以通过皮肤接触或口腔摄入。长期吸入一定量的石棉纤维能引起石棉肺、胸膜间皮瘤、肺癌等。为避免石棉危害人体健康,实验过程中应当戴口罩、手套,同时使用通风橱。

4 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

4.1

石棉 asbestos

属于蛇纹石类纤维状硅酸盐矿物(温石棉:chrysotile)和角闪石类的纤维状硅酸盐矿物(铁石棉:amosite、青石棉:crocidolite、透闪石:tremolite、阳起石:actinolite、直闪石:anthophyllite),长径比大于3。

4.2

初步分析试样 primary analytical sample

经灰化、过筛处理后的分析试样。

4.3

二次分析试样 secondary analytical sample

经甲酸处理后的初步分析试样,用于定量分析。

4.4

纤维状粒子 fibrous particles

长径比大于3的粒子。

5 方法提要

试样经粉碎、灰化、研磨制成初步分析试样,以偏光显微镜法和X射线衍射法测定,确认初步分析

试样中有无石棉。

含有石棉的初步分析试样经甲酸处理,富集于玻璃纤维滤膜上干燥后,制成二次分析试样,用X射线衍射基底标准吸收修正法(参见附录A)测定石棉衍射强度,根据衍射强度计算石棉含量。

6 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,所用水至少达到GB/T 6682规定的二级水纯度。

6.1 石棉标准样品:温石棉、铁石棉、青石棉。

6.2 甲酸溶液:20%(质量分数)。

6.3 折光率油(浸油):折射率 $n_D^{25^\circ\text{C}}=1.515$ 。

6.4 载玻片。

6.5 盖玻片。

7 仪器和设备

7.1 偏光显微镜:技术规格参见附录B。

7.2 X射线衍射仪:技术规格参见附录C,配滤膜专用镍基底标准板(定量分析时用),推荐配备有旋转试样台。

7.3 高温炉:控制温度在 $450^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 。

7.4 分析天平:感量0.01 mg。

7.5 玻璃纤维滤膜:直径25 mm,孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

7.6 负压过滤装置。

7.7 超声波振荡器:控制水浴温度 $(30^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C})$ 。

7.8 标准筛:孔径 $34\ \mu\text{m}$ 。

7.9 微量移液管:20 μL 。

8 试样

将闸皮从基座上分离开,较硬的树脂型闸皮,采用一般的人工破碎方法破碎至0.5 mm;较软的橡胶型闸皮,因一般破碎机难以进行破碎,采用液氮冷冻法破碎至0.5 mm。

液氮冷冻法——将车闸闸皮剪至2 cm以下,放进冷冻杯中,加入适量的液氮,盖上盖子,2 min后安装到粉碎机上,快速粉碎。

9 定性分析

9.1 初步分析试样制备

准确称取2 g(精确至0.1 mg)试样(第8章)置于瓷坩埚中,放入高温炉(7.3)中,在 450°C 灰化至恒重(所称取试样连续两次灰化后称量的重量差在万分之三以内),置于干燥器冷却至室温,称量,按式(1)计算灼烧减量。在玛瑙研钵中磨碎至全部通过孔径 $34\ \mu\text{m}$ 标准筛(7.8),混匀后置于洁净的容器中密闭保存,作为初步分析试样待用。

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w ——灼烧减量, %;

m_0 ——试样质量, 单位为克(g);

m_1 ——灼烧后试样质量, 单位为克(g)。

注 1: 也可使用等离子低温灰化装置对有机成分进行灰化。

注 2: 如果只对石棉进行定性分析, 不进行定量分析, 则不需要计算 w 值。

9.2 初步分析试样的定性测定

9.2.1 X 射线衍射法

将初步分析试样(9.1)均匀地填充在 X 射线衍射仪(7.2)试样架上, 按附录 C 推荐的 X 射线衍射的定性分析条件(参见表 C.1), 确认初步分析试样是否存在石棉的特征衍射峰(参见附录 D), 进行 3 次平行试验。

9.2.2 偏光显微镜法

9.2.2.1 样品的制作

准确称取 20 mg(精确至 0.1 mg)初步分析试样(9.1)置于 100 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 40 mL 水摇匀, 于磁力搅拌器上搅拌数分钟, 搅拌的同时用微量移液管(7.9)分别吸取 20 μ L 该溶液, 滴在三块洁净的载玻片(6.4)上。自然干燥后, 盖上洁净的盖玻片(6.5), 于盖玻片边缘滴入折射率油(6.3), 使盖玻片紧贴载玻片, 保证矿物颗粒不重叠和不呈悬浮状态。

9.2.2.2 显微观测

样品(9.2.2.1)置于偏光显微镜(7.1)载物台上, 用 10 倍色散物镜在单偏光下观察纤维粒子形貌, 在直径 100 μ m 的圆内对纤维粒子进行计数, 并移动视野, 至少观测 1 000 个粒子, 记录样品中纤维粒子数。平行测定 3 次。

9.2.2.3 石棉种类确认

在正交偏光下对观察到的纤维粒子确认有无消光角, 对有消光角的样品, 用 40 倍物镜观测其振动方向, 按表 1 确认石棉的种类。

表 1 各种石棉的消光角

石棉的种类	消光角
温石棉	$c \cdot N_p = 0^\circ \sim 7^\circ$
铁石棉	$c \cdot N_g = 10^\circ \sim 15^\circ$
青石棉	$c \cdot N_p = 3^\circ \sim 21^\circ$

注: 也可以采用其他方法进行确认, 如相差显微镜法、扫描电子显微镜法、透射电子显微镜法等。

10 石棉的判定

10.1 采用图 1 所示的程序判断试样中是否含有石棉。

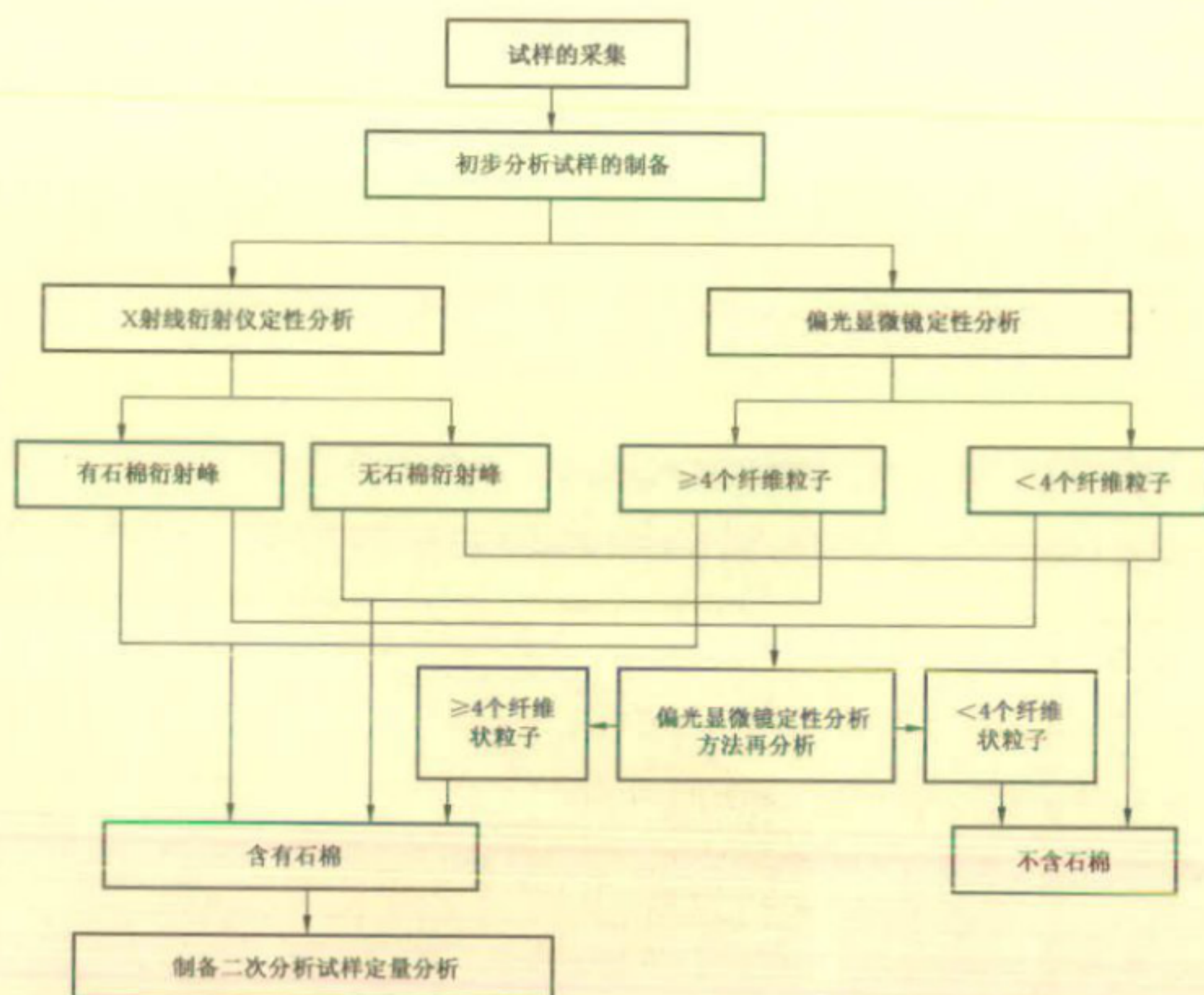


图1 石棉的判定程序

10.2 X射线衍射定性分析中,存在石棉的特征衍射峰,无论其强弱,只要出现了一个或一个以上特征峰,同时在偏光显微镜的定性分析结果中,三个样品合计3 000个观测粒子中,石棉的纤维状粒子达到4个或4个以上,则认为该试样中含有石棉。

10.3 X射线衍射定性分析中,存在石棉的特征衍射峰,偏光显微镜的定性分析中,三个样品合计3 000个观测粒子中,石棉的纤维状粒子不满4个,则按照9.2.2.2的偏光显微镜定性分析方法再次进行分析。再分析需采用初步分析试样按照9.2.2.1的步骤制成新样品进行分析。再分析的结果是石棉纤维状粒子仍不满4个,则认为该试样中不含石棉。若石棉纤维状粒子达到4个或4个以上,则认为该试样中含有石棉。

10.4 X射线衍射定性分析中,未出现石棉衍射特征峰,并且偏光显微镜定性分析结果中,三个样品合计3 000个粒子中,石棉纤维状粒子不满4个,则认为该试样中不含石棉。

10.5 X射线衍射定性分析中,未出现石棉衍射特征峰,但在偏光显微镜定性分析结果中,三个样品合计3 000个粒子中,石棉纤维状粒子达到4个或4个以上,则认为该试样中含有石棉。

11 定量测定

11.1 标准试样的制备

准确称取石棉标准样品(6.1)0.2 mg、0.5 mg、1.2 mg、2.0 mg、5.0 mg(精确至0.01 mg),分别放入5个100 mL具塞锥形瓶中,加入20%甲酸溶液(6.2)5.0 mL,水20.0 mL。置于30℃±1℃超声波振荡器(7.7)中分散1 min,静置2 min,重复操作6次后,转移至装有玻璃纤维滤膜(7.5)的负压过滤装置

(7.6)中,抽滤,取出滤膜,在 105℃烘箱或红外干燥装置中干燥 2 h,置于干燥器中冷却待用。

11.2 二次分析试样制备

准确称取初步分析试样(9.1)100 mg(精确至 0.1 mg),放入 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 甲酸溶液(6.2)和 40 mL 水,置于 30℃±1℃超声波振荡器(7.7)中分散 1 min,静置 2 min,重复操作 6 次后,转移至装有玻璃纤维滤膜(7.5)的负压过滤装置(7.6)中,抽滤,取出滤膜,在 105℃烘箱或红外干燥装置中干燥 2 h,置于干燥器中冷却待用。

注:对于石棉含量较高的试样(3%以上),也可以采用 K 值法(参见附录 E)、标准添加法或内标法进行测定。

11.3 定量测定步骤

11.3.1 仪器工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出 X 射线衍射仪的普遍参数。附录 C 的仪器工作条件、测量条件已被证明对测试是合适的。

11.3.2 锌基底标准板衍射强度的测定

预先将每只待用玻璃纤维滤膜(7.5)固定在 X 射线衍射仪(7.2)试料台的锌标准板上,按照仪器条件(11.3.1)测量锌标准板的衍射强度 I_{Zn}^0 。

11.3.3 标准试样测定

将标准试样(11.1)分别固定在 X 射线衍射仪(7.2)的试料台上,按照仪器条件(11.3.1)分别测量加载标准试样后锌基底标准板 X 射线衍射强度 I_{Zn} 和标准试样(11.2)的 X 射线衍射强度 I_m ,根据式(2)、(3)、(4)计算修正后标准试样衍射强度 I 。由标准试样修正后衍射线强度 I 与试样的质量 W 的关系制作标准曲线,归一化后求出式(5)。

$$I = I_m \cdot K_f \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$K_f = \frac{-R \ln T}{1 - T^R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$T = I_{Zn} / I_{Zn}^0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$I = a \times W + b \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

I ——在衍射角 θ_m 时修正后的试样的衍射强度;

I_m ——在衍射角 θ_m 时测量试样的衍射强度;

K_f ——吸收校正因子;

R ——Zn 标准板与试样 m 的衍射角 θ 的正弦比($\sin\theta_{Zn} / \sin\theta_m$);

T ——在衍射角 θ_{Zn} 时加载试样前后锌标准板的衍射线强度比值;

I_{Zn} ——在衍射角 θ_{Zn} 时加载试样后锌标准板的衍射线强度;

I_{Zn}^0 ——在衍射角 θ_{Zn} 时加载试样前锌标准板的衍射线强度;

a ——标准曲线的斜率;

b ——标准曲线的截距;

W ——试样的质量。

11.3.4 试样测定

按照 11.3.3 步骤测定二次分析试样(11.2),按照式(2)计算修正后的二次分析试样衍射强度。按照式(5)计算出二次分析试样中石棉的质量。

12 结果计算

试样中的待测石棉含量按式(6)计算:

$$c = \frac{c_1}{c_0} \times \left(1 - \frac{w}{100}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c —— 试样中待测石棉组分含量, %;

c_1 —— 二次分析试样中待测石棉的质量, 单位为毫克(mg);

c_0 —— 称取的用于 X 射线衍射定量分析的初步分析试样的质量, 单位为毫克(mg);

w —— 样品的灼烧减量, %。

13 方法的测定下限

将绘制标准曲线时制备的最小标准试样($0.05 \text{ mg/cm}^2 \sim 0.05 \text{ mg/cm}^2$), 用 X 射线衍射仪按照实验方法重复测量 10 次, 求出积分 X 射线衍射强度的标准偏差(σ), 根据式(7)、式(8)计算出检出限和测定下限。

$$c_k = \frac{3\sigma/a}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$c_l = \frac{3\sigma/a}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

a —— 标准曲线的斜率;

σ —— X 射线衍射强度的标准偏差;

m_1 —— 初步分析试样的称量值;

c_k —— 检出限, %;

c_l —— 测定下限, %。

本方法测定下限为 0.1% (质量分数)。

附录 A
(资料性附录)
基底标准吸收修正法

A.1 基底标准吸收修正法是利用承载试样前后基底标准物质的衍射线强度变化量,对试样引起的 X 射线吸收的影响进行修正,不管试样的含量是多少,用纯的定量物质制备的标准曲线均可原封不动地适用,也是一种适用于微量含量的方法。

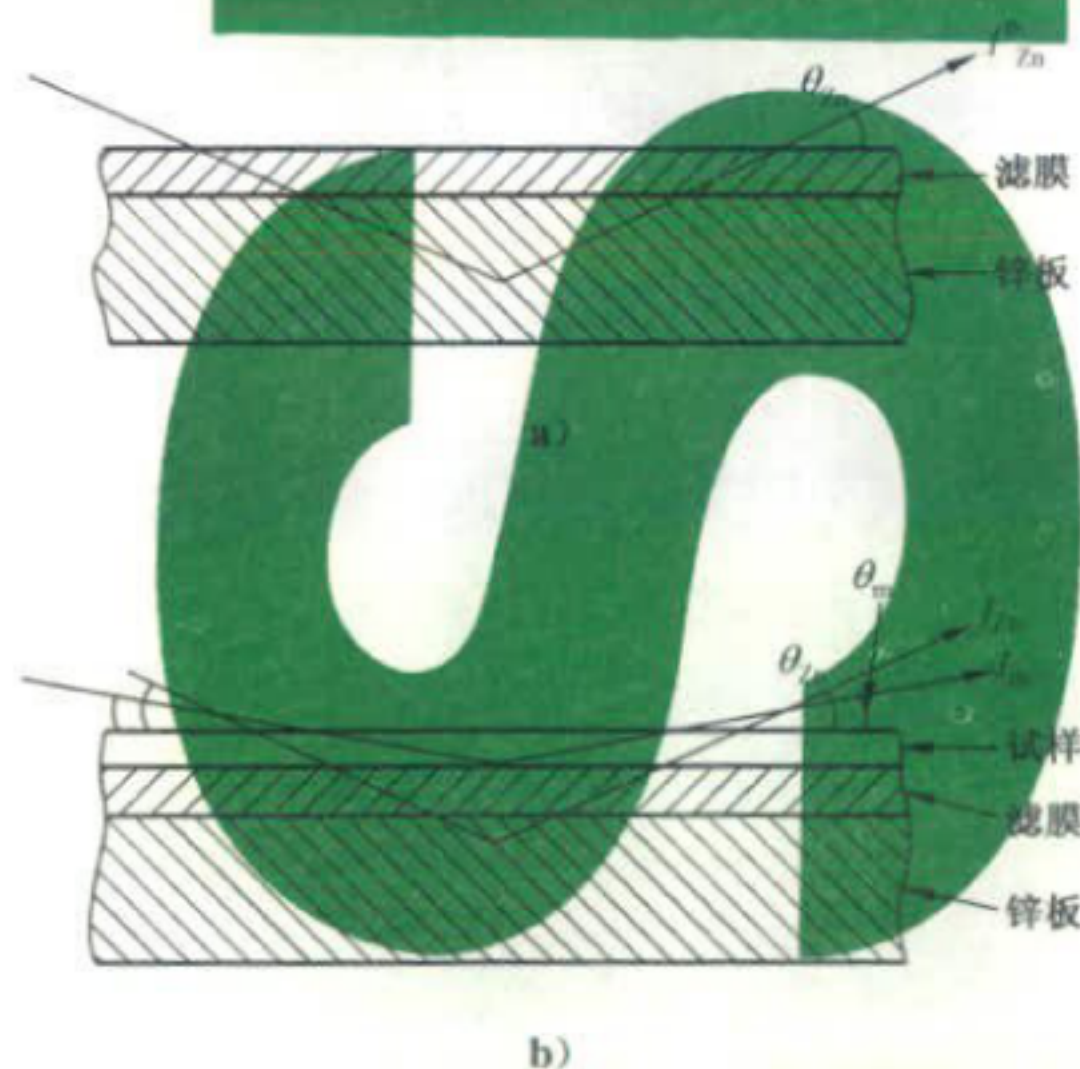
A.2 本标准使用锌基底标准板作为试样吸收修正的基底标准物质,将微孔滤膜直接放置在锌基底标准板上。基底标准吸收修正法的原理如图 A.1 所示。

A.3 I_{Zn}^0 为承载试样前滤膜的锌标准板的衍射线强度(图 A.1a)。 I_{Zn} 和 I_m 分别为承载试样后滤膜的锌标准板的衍射线强度和试样的衍射线强度(图 A.1b)。试样在 X 射线穿过时产生吸收,承载试样后滤膜的锌标准板的衍射线强度减小($I_{Zn} < I_{Zn}^0$)。根据其减少率 $T = (I_{Zn}^0 - I_{Zn}) / I_{Zn}^0$ 利用式(A.1)计算出修正系数 K_f 。

$$K_f = \frac{R \ln T}{1 - T^R} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

R ——锌标准板与定量物质 m 的衍射角 θ 的正弦比($\sin \theta_{Zn} / \sin \theta_m$)。



说明:

θ_{Zn}, θ_m —— 锌板与待测物质的衍射角;

I_{Zn}^0, I_{Zn} —— 安装了待测物质之前与之后的滤膜的锌的衍射强度;

I_m —— 对象物质的衍射强度。

图 A.1 锌基底标准板吸收修正法的原理图

A.4 根据式 A.2 中求出修正衍射线强度 I 。

$$I = I_m \cdot K_f \dots\dots\dots (A.2)$$

根据衍射线强度(I)与试样的质量(m)关系制作的标准曲线中求出试样中待测石棉的含量。

附 录 B
(资料性附录)
偏光显微镜的技术要求

- B.1 具有偏光显微镜的标准配备。
- B.2 配备透过照明光源(卤素 100 W 以上),在照明侧配备偏振镜(起偏镜),在观察侧配备检偏镜(检偏振器),可分别正交。
- B.3 载物台可 360°旋转,可安装至少 1 片以上玻璃载片(标准形),并可以移动。旋转角度可以测量。
- B.4 配备 10 倍(数值孔径 0.25 以上)及 40 倍(数值孔径 0.70 以上)物镜。
- B.5 转换器可同时安装上述物镜,可以调整试样旋转。
- B.6 配备 10 倍或 15 倍目镜,并带有用于计测的十字划线。
- B.7 最好用插入绿色滤光片的单色光进行观察。

附 录 C
(资料性附录)

X 射线衍射装置的分析条件

表 C.1 X 射线衍射装置的定性分析条件

设定项目	检测条件
X 射线对阴极	铜(Cu)
管电压/kV	40
管电流/mA	40
单色器(去除 $K\beta$ 线)	Ni 过滤器
发散狭缝(mm)DS	1
防发散狭缝(mm)SS	3
扫描范围(2θ)(°)	5~70
扫描速度(s/步)	1
探测器	X'Celerator 阵列检测器

表 C.2 基底标准吸收修正法 X 射线衍射仪的测量条件

程序名称	起始角度/ (°)	终止角度/ (°)	步长 (°/步)	扫描速度/ (s/步)	发散狭缝/ mm	防散射狭缝/mm
Zn 标准板	42.2	44.2	0.02	0.5	1	3
温石棉	11.0	13.0	0.02	1	1	3
铁石棉	28.0	30.0	0.02	1	1	3
青石棉	28.0	30.0	0.02	1	1	3
注 1: 透闪石、阳起石和直闪石基底标准吸收修正法 X 射线衍射仪的测量条件参照表 C.2 条件进行确定,扫描范围确定原则是定量衍射线前后 $2^\circ \sim 3^\circ$ 左右。 注 2: 在 C.2 中给定的扫描范围内如果有干扰峰,需要重新选定其他特征峰范围扫描进行定量分析,或者采取样品前处理、软件分峰等技术去除干扰。						

附录 D

(资料性附录)

各种石棉 X 射线衍射峰扫描图

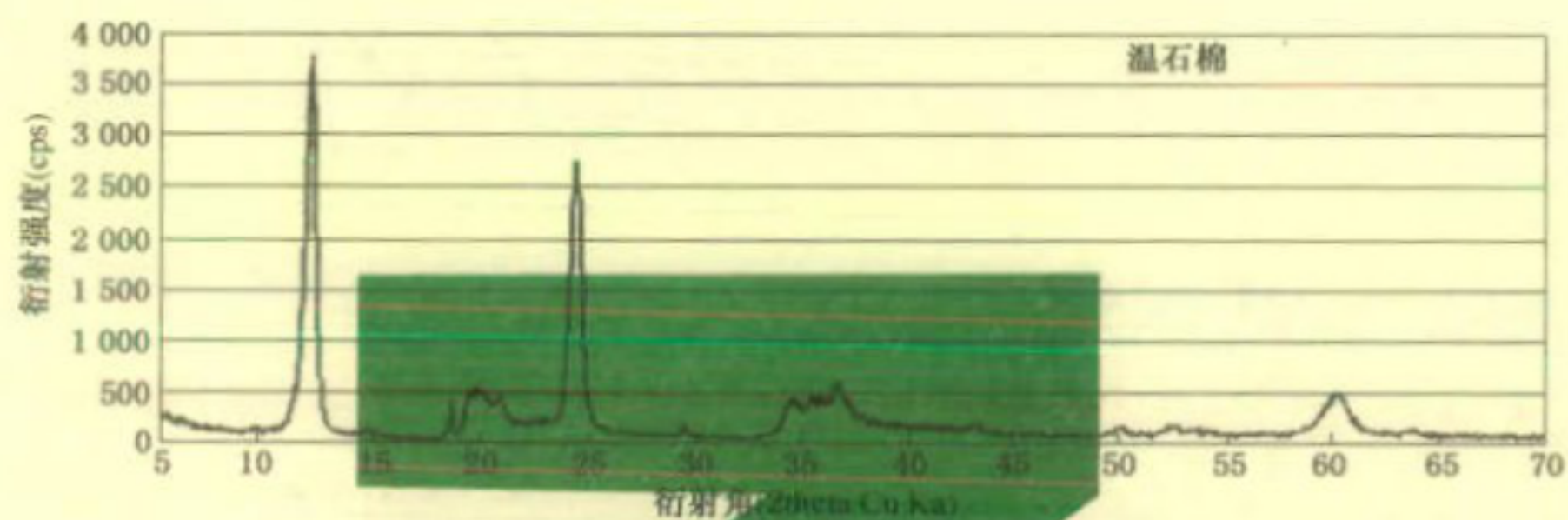


图 D.1 温石棉 X 射线衍射峰扫描图

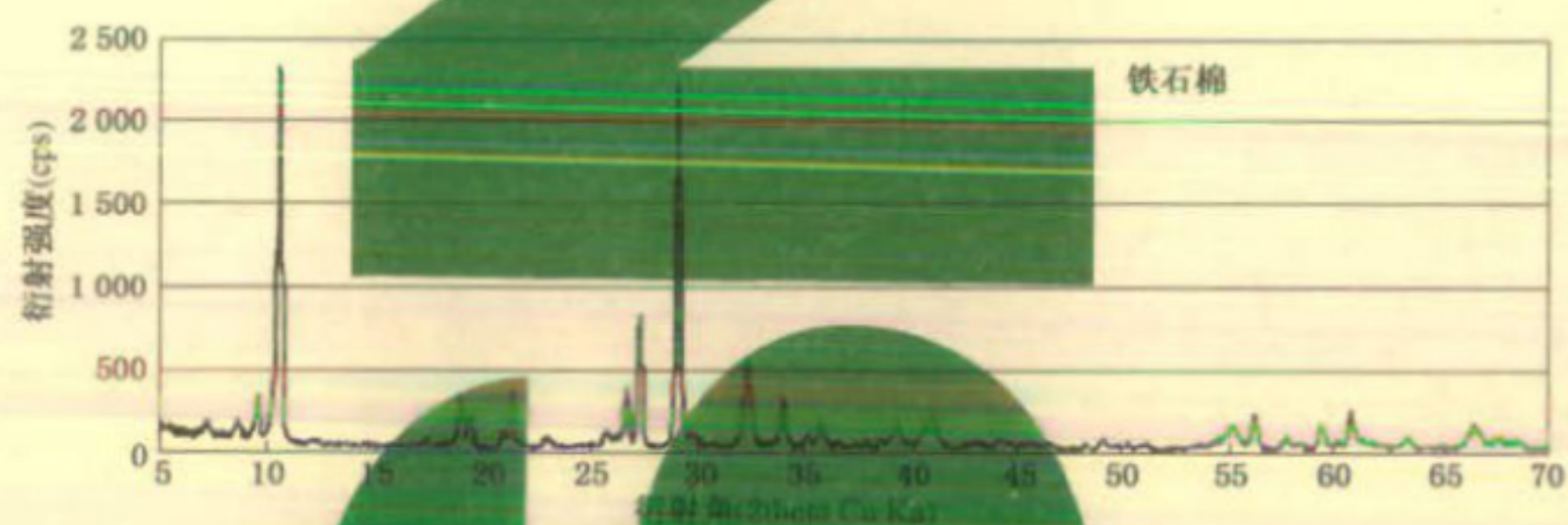


图 D.2 铁石棉 X 射线衍射峰扫描图

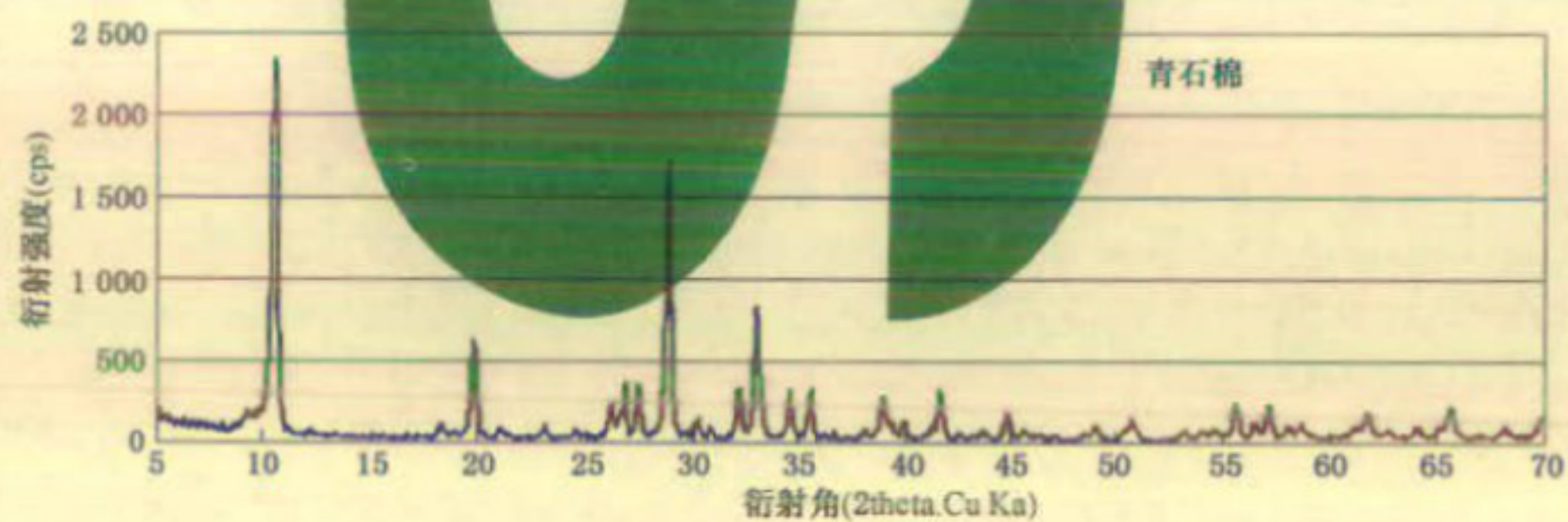


图 D.3 青石棉 X 射线衍射峰扫描图

附 录 E
(资料性附录)
K 值法实验步骤

E.1 取待测石棉的标准物质与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或其他参比物质按 1:1 混合均匀,一般用酒精湿法混样。在选定的实验条件下,分别测量待测试样和参比物质衍射峰强度,求出 K 值(参比强度值)。

E.2 将待测试样混入一定比例的参比物质($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),测定两者的衍射峰强度,代入 K 值法公式,计算出待测试样中石棉的含量。

其中:测 K 值时,重复装样和测量次数不少于 5 次,测未知样时,不少于 3 次。

E.3 测量结果计算见式(E.1)和式(E.2):

$$K = \frac{c_s \cdot I_x}{c_x \cdot I_s} \quad \dots\dots\dots(\text{E.1})$$

$$c = \frac{c_x}{1 - c_s} \quad \dots\dots\dots(\text{E.2})$$

式中:

c ——原样中待测石棉含量, %;

c_x ——混合样中待测石棉含量, %;

c_s ——混合样中参比物质含量, %;

I_x ——混合样中待测石棉衍射峰强度;

I_s ——混合样中参比物质衍射峰强度;

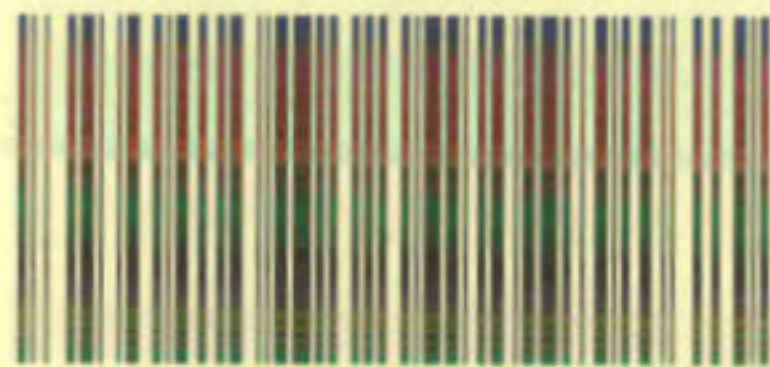
K ——待测石棉和参比物质强度比值。

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
自行车车闸闸皮中石棉含量的测定
偏光显微镜-X 射线衍射光谱法
SN/T 3131—2012

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
总编室:(010)64275323
网址 www.spc.net.cn
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 23 千字
2012 年 10 月第一版 2012 年 10 月第一次印刷
印数 1—1 600

书号: 155066 · 2-24114 定价 18.00 元



SN/T 3131-2012