

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3231—2012

滑石中石棉含量测定 偏光显微镜-X 射线衍射光谱法

Determination of asbestos in talcum—
Polarized light microscope and X-ray diffraction method

2012-10-23 发布

2013-05-01 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、严文勋、程薇、王亚春、郑建明。

滑石中石棉含量测定 偏光显微镜-X 射线衍射光谱法

1 范围

本标准规定了滑石中温石棉、铁石棉、青石棉的定性及定量测定方法。

本标准适用于滑石中温石棉、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

经粉碎、过筛处理后的试样,用于定性分析。

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 fiber particles

长径比大于 3 的粒子。

5 试验方法及原理

5.1 试验方法概要

试样经粉碎、过筛制成初步分析试样,采用偏光显微镜和 X 射线衍射法相结合进行定性分析,确认

分析试样中是否含有石棉。

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。

5.2 试验原理

5.2.1 定性分析原理

偏光显微镜法:在偏光显微镜下,观测纤维的形态、颜色以及消光特性来鉴定样品中是否含有石棉及甄别石棉的种类。

X 射线衍射法:试样经 X 射线照射时,不同石棉均有各自的特征衍射峰,根据谱图中是否出现石棉的特征衍射峰来判断试样中是否含有石棉。

5.2.2 定量分析原理

在含有石棉的试样中,石棉的 X 射线衍射特征峰的峰强是由该试样中所含石棉的量决定的。通过测试试样的 X 射线衍射特征峰与已知含量的石棉所产生的特征峰峰强进行对比,可以定量分析试样中石棉的含量。试样基质会影响 X 射线衍射特征峰的峰强,因此在分析试样时,要采取附录 A 所示的修正方法来修正石棉衍射特征峰的峰强。

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%(质量浓度)。
- 6.3 折光率油(浸渍液):折射率 $n_D^{20}=1.515$ 。
- 6.4 载玻片。
- 6.5 盖玻片。

7 仪器和设备

- 7.1 偏光显微镜:技术要求参见附录 B。
- 7.2 X 射线衍射仪:技术要求参见附录 C。配滤膜专用锌基底标准板(定量分析时用),推荐配备有旋转试样台。
- 7.3 分析天平:感量 0.01 mg。
- 7.4 玻璃纤维滤膜:直径 25 mm,孔径 0.45 μm 。
- 7.5 负压过滤装置。
- 7.6 超声波振荡器:控制水浴温度在 30 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- 7.7 标准筛:孔径 34 μm 。
- 7.8 微量移液管:20 μL 。

8 定性分析方法

8.1 初步分析试样的制备方法

将采集的适量(不少于 20 g)具有代表性的滑石样品放入粉碎设备中进行粉碎。粉碎设备可以使用

研钵(磁性研钵、玛瑙研钵、铝研钵等)或超离心刀、振动研磨、球磨机等。将粉碎好的试样全部通过孔径 34 μm 的标准筛(7.7)。将过筛后的试样作为初步分析试样,置于洁净的容器中密闭保存待用。

注:粉碎程度和粉碎时间会影响石棉纤维的形态,为避免过度粉碎,宜采用多次粉碎多次过筛的方法。

8.2 X 射线衍射定性分析方法

将初步分析试样(8.1)均匀地填充在 X 射线衍射仪(7.2)试样架上,参照附录 C 所列的 X 射线衍射定性分析条件(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。

8.3 偏光显微镜定性分析方法

8.3.1 样品的制作

准确称取 20 mg(精确至 0.1 mg)初步分析试样,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(7.8)分别吸取 20 μL 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浸油(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。

8.3.2 显微镜观测

样品(8.3.1)置于偏光显微镜(7.1)载物台上,在偏光显微镜 10 倍目镜下,移动视野并计数,直至目镜直径为 100 μm 的圆内存在的所有含有纤维状粒子的合计数达到 1 000 以上,记录样品中纤维粒子数,平行测定三次。

8.3.3 石棉种类确认

在正交偏光下对观察到的纤维状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	$c^{\circ}\text{Np}=0\sim7^{\circ}$
铁石棉	$c^{\circ}\text{Ng}=10\sim15^{\circ}$
青石棉	$c^{\circ}\text{Np}=3\sim21^{\circ}$

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

9 是否含有石棉的判定

9.1 采用图 1 所示的判定程序判断滑石试样中是否含有石棉。

9.2 如果在 X 射线衍射定性分析结果中,出现了附录 D 所示的石棉衍射特征峰,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,3 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。

9.3 如果在 X 射线衍射定性分析结果中,出现了附录 D 所示的石棉衍射特征峰,但在偏光显微镜的定性分析结果中,3 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 8.3.2 的偏光显微镜定性分析方法再次进行分析。进行再分析时,需采用该试样的初步分析试样按照 8.3.1 的步骤制

成新样品进行分析。再分析的结果中,如果石棉纤维状粒子仍不满 4 个,则认为该试样中不含石棉。如果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。

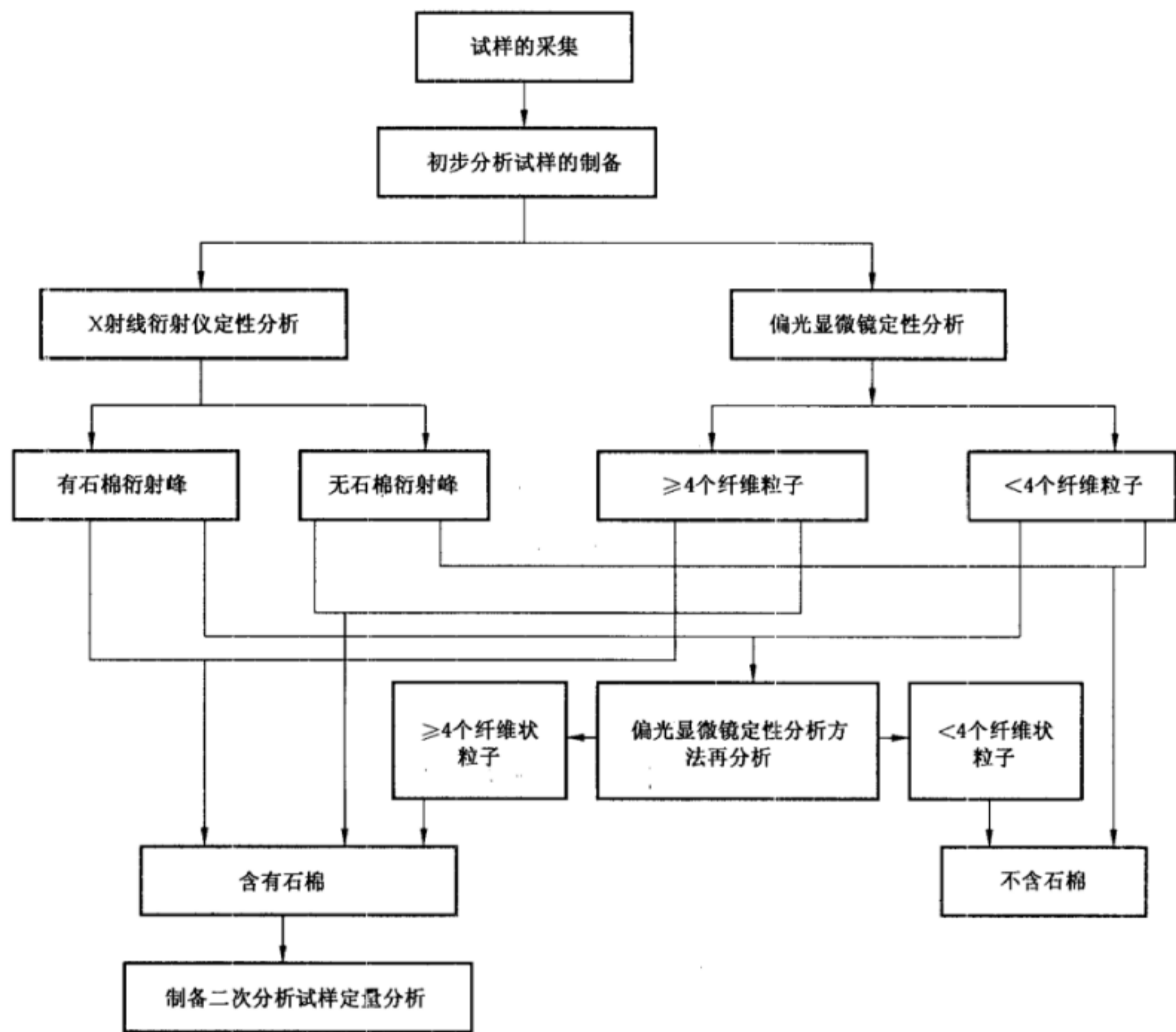


图 1 石棉的判定程序

- 9.4 如果在 X 射线衍射定性分析结果中,未出现附录 D 所示石棉衍射特征峰,并且偏光显微镜定性分析结果中,3 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。
- 9.5 如果在 X 射线衍射定性分析结果中,未出现附录 D 所示石棉矿物衍射特征峰,但在偏光显微镜定性分析结果中,3 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。

10 定量测定

10.1 标准曲线的绘制

10.1.1 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 所列仪器工作条件、测量条件已被证明对测试是合适的。

10.1.2 基底标准锌板衍射强度的测定

预先将每只待用玻璃纤维滤膜(7.4)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(10.1.1)测量锌标准板衍射强度 I_{Zn}^0 。

10.1.3 标准试样的制备

根据定性结果分别准确称取对应的石棉标准样品(6.1)各 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg(精确至 0.01 mg),分别放入 5 个 100 mL 具塞锥形瓶中,均加入 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的负压过滤装置中,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。

10.1.4 标准试样测定

将标准试样(10.1.3)分别固定在 X 射线衍射仪(7.2)的试料台上,按照仪器条件(10.1.1)分别测量加载试样后基底标准锌板 X 射线衍射强度 I_{Zn} 和标准试样(10.1.3)的 X 射线衍射强度 I_m ,根据式(1)、式(2)、式(3)计算修正后标准试样衍射强度 I 。根据标准试样修正后衍射线强度 I 与试样的质量 W 关系制作标准曲线,归一化后求出计算式(4)。

$$I = I_m \cdot K_f \dots\dots\dots (1)$$
$$K_f = \frac{-R \ln T}{1 - T^R} \dots\dots\dots (2)$$
$$T = \frac{I_{Zn}}{I_{Zn}^0} \dots\dots\dots (3)$$
$$I = a \times W + b \dots\dots\dots (4)$$

- 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($\sin\theta_{Zn}/\sin\theta_m$);
 - 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;
 - I_{Zn} ——在衍射角 θ_{Zn} 时加载试样后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。

10.2 二次分析试样制备

准确称取初步分析试样 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(7.6)中分散 1 min,静置 2 min,重复该操作 6 次后,转移至装有玻璃纤维滤膜(7.4)的负压过滤装置(7.5)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。

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

10.3 二次分析试样的定量测定

按照 10.1.4 步骤测定二次分析试样(10.2),按照式(1)计算修正后的二次分析试样衍射强度。按照式(4)计算出二次分析试样中石棉的质量。

11 石棉含量的计算

试样中的待测石棉含量按式(5)计算:

$$X = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

.....(5)

式中：
X ——试样中待测石棉组分含量，%；
m₁ ——二次分析试样中待测石棉的质量，单位为毫克(mg)；
m₀ ——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)。

12 检出限和测定下限

将绘制标准曲线时制备的最小标准试样(0.03 mg/cm²~0.05 mg/cm²)，用粉末 X 射线衍射仪重复测量 10 次，求出积分 X 射线衍射强度的标准偏差(σ)，根据式(6)、式(7)计算出检出限和测定下限。

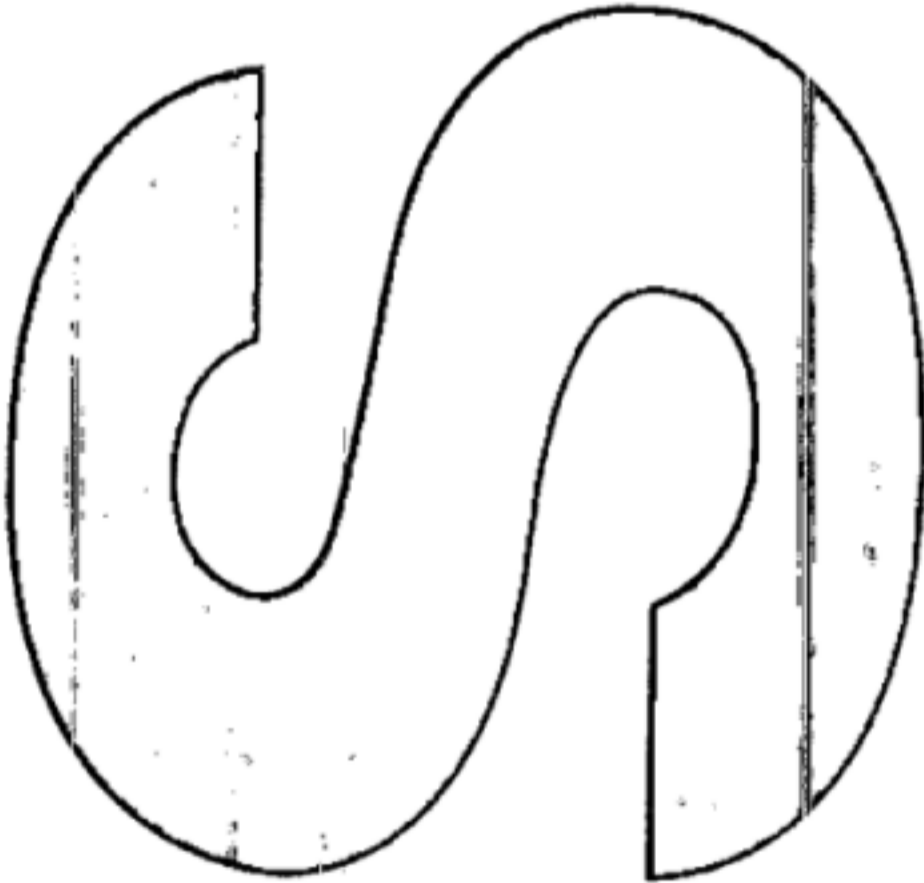
$$c_k = \frac{\sigma/a}{M_1} \times 100$$

$$c_l = \frac{3\sigma/a}{M_1} \times 100$$

.....(6)

.....(7)

式中：
a ——标准曲线的斜率；
σ ——X 射线强度的标准偏差；
M₁ ——初步分析试样的称量值；
c_k ——检出限，%；
c_l ——测定下限，%。



附录 A
(资料性附录)
基底标准吸收修正法

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。

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。

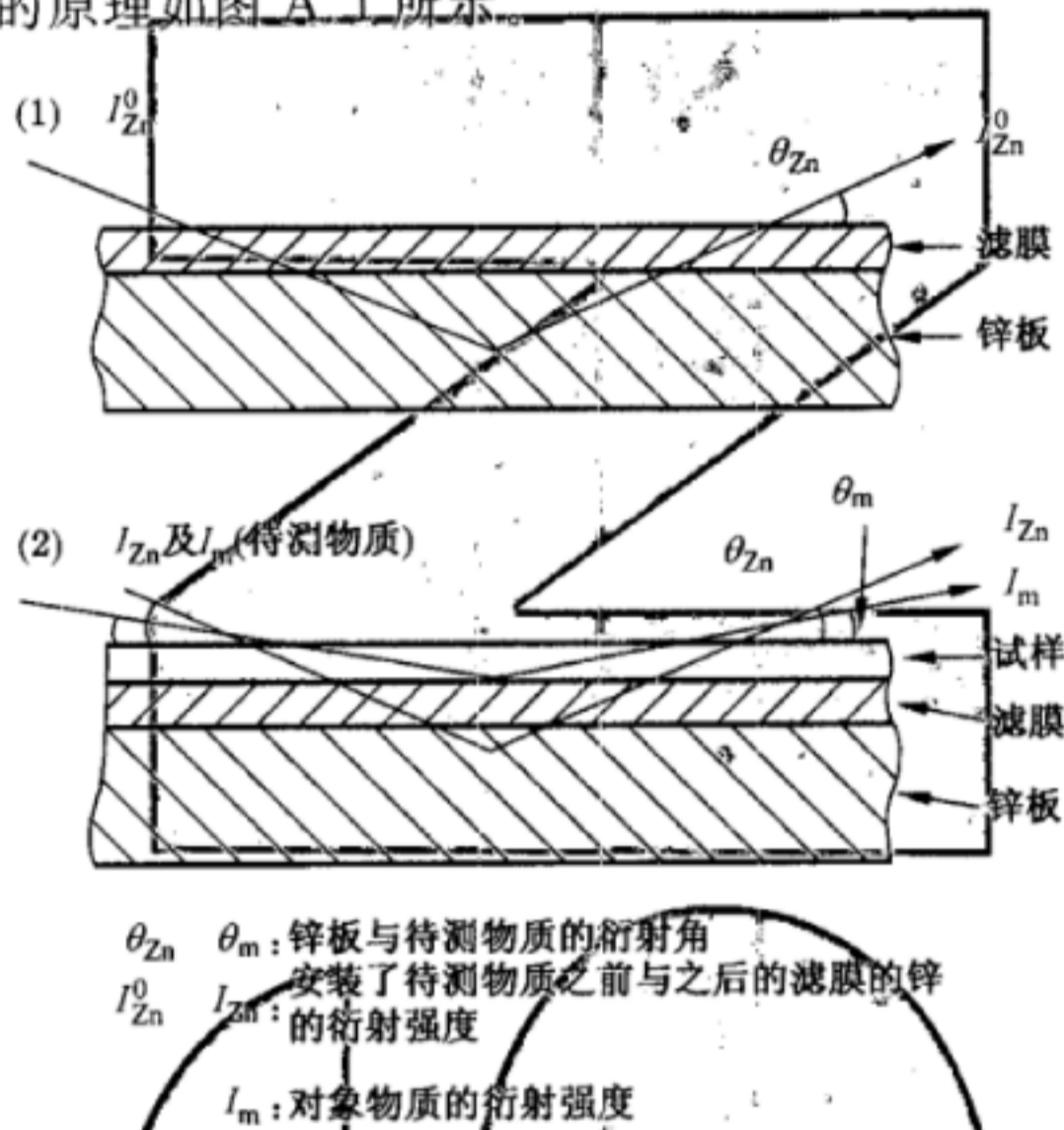


图 A.1 以锌板为基底标准的吸收修正直接法的原理图

I_{Zn}^0 为承载试样前滤膜的锌标准板的衍射线强度[图 A.1(1)]。 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 m 的衍射线强度[图 A.1(2)]。试样 m 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 $T = (I_{Zn}/I_{Zn}^0)$ 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($\sin\theta_{Zn}/\sin\theta_m$)。

根据式(A.2)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(W)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 射线衍射的分析条件

表 C.1 X 射线衍射的定性分析条件

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 β 线)	Ni 过滤器
发散狭缝 DS/mm	1.0
防散射狭缝 SS/mm	3
探测器	X'Celerator 阵列检测器
扫描范围(2 θ)/(°)	5~70
步长/(°/步)	0.02
扫描速度/(s/步)	1

表 C.2 基底标准吸收修正 X 射线衍射的测量条件

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	10.0	11.5	0.02	1	1	3
青石棉	10.0	11.5	0.02	1	1	3
<p>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°~3°左右。</p> <p>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。</p>						

附 录 D
(资料性附录)

各种石棉 X 射线衍射峰扫描图

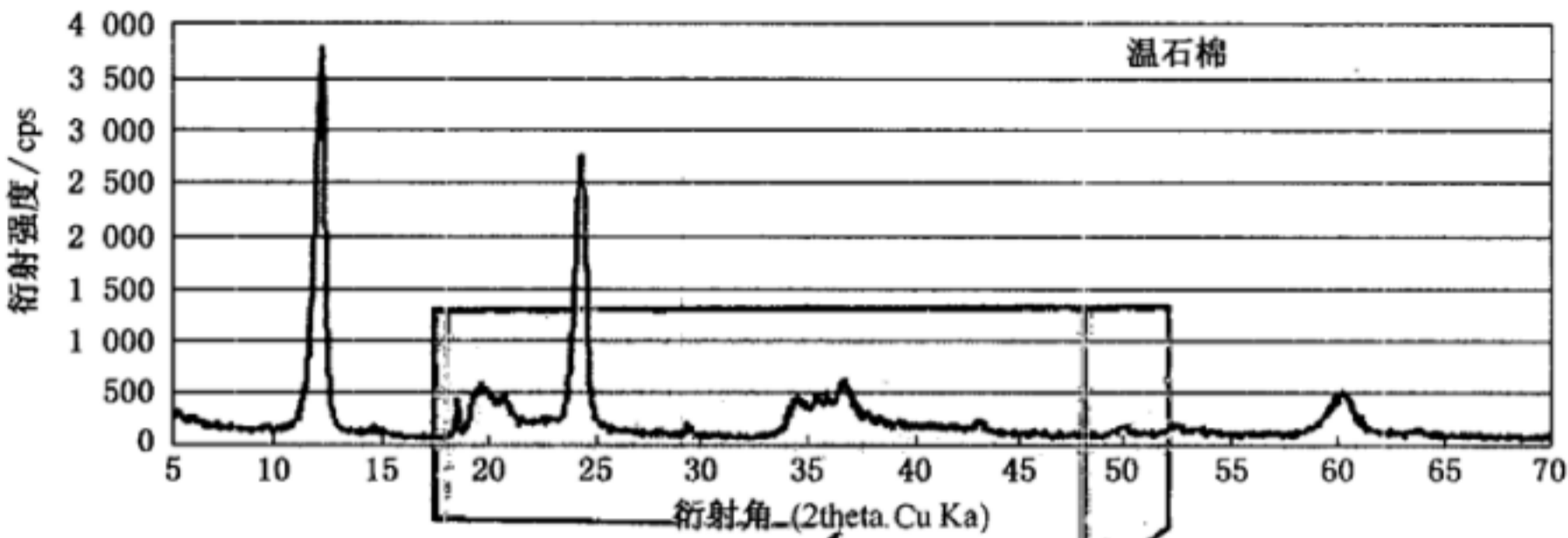


图 D.1 温石棉 X 射线衍射峰扫描图

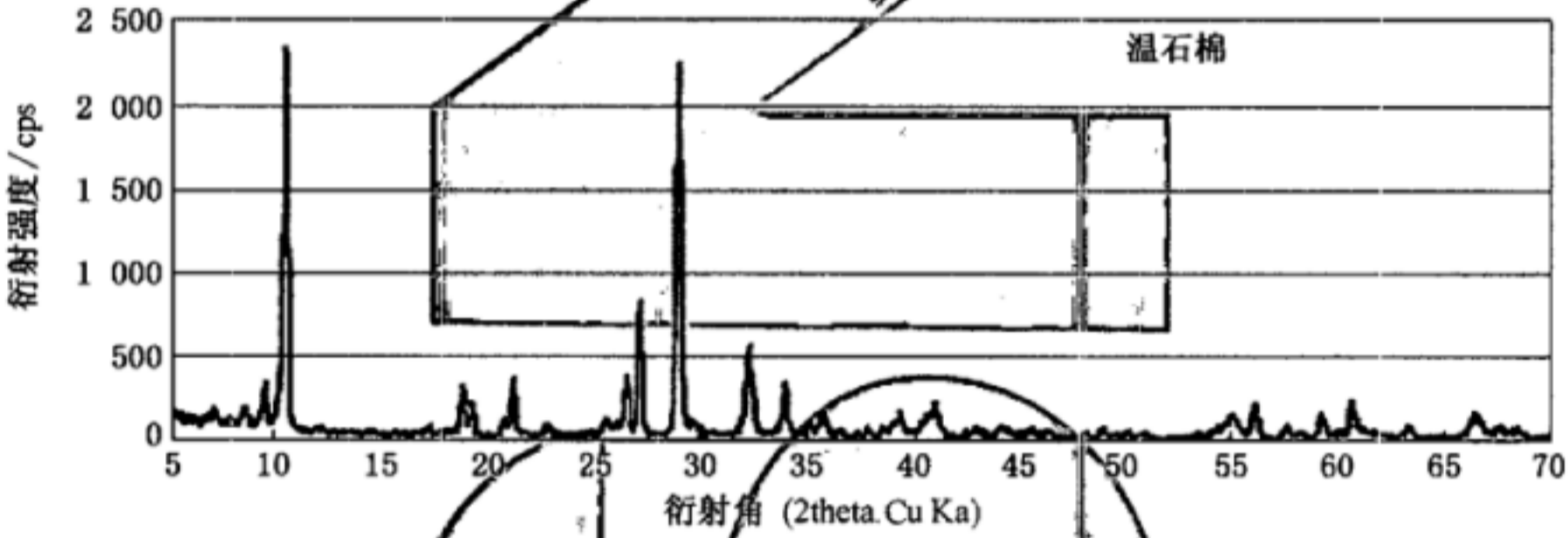


图 D.2 铁石棉 X 射线衍射峰扫描图

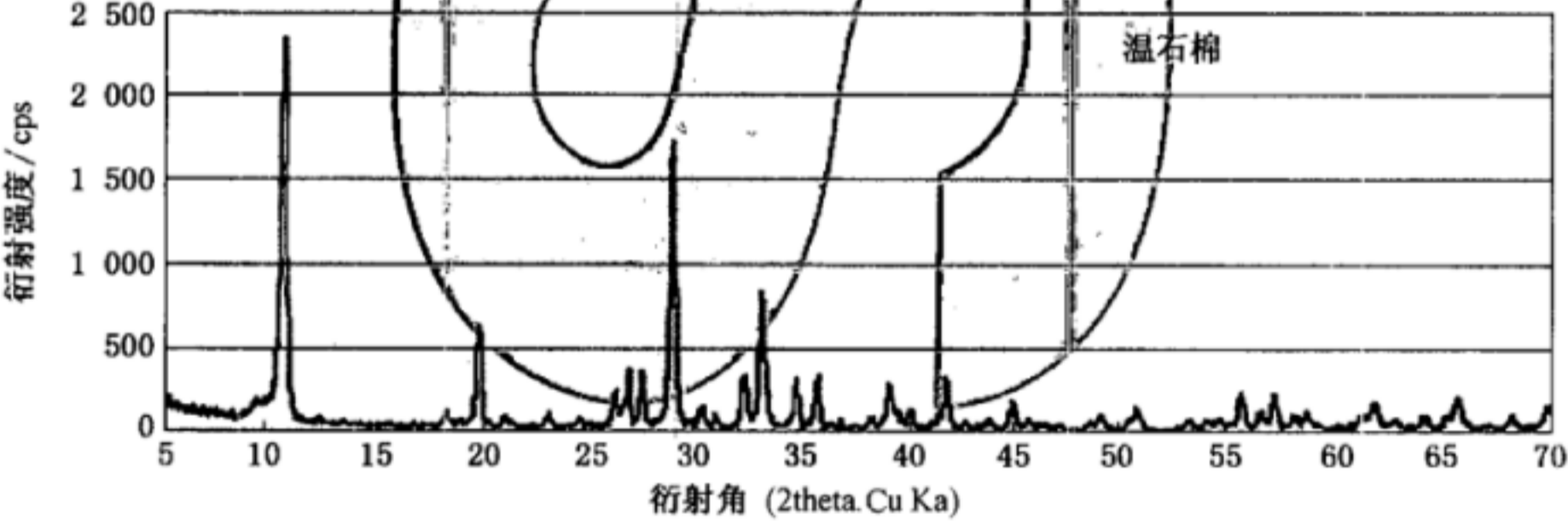


图 D.3 青石棉 X 射线衍射峰扫描图

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,分别测量待测石棉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($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),测定二者的衍射峰强度,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)、式(E.2):

$$K = \frac{X_s \cdot I_x}{X_x \cdot I_s}$$

.....(E.1)

$$X = \frac{X_x}{1 - X_s}$$

.....(E.2)

式中:
X ——待测试样中待测石棉含量,%;
 X_x ——混合样中待测石棉含量,%;
 X_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
滑石中石棉含量测定
偏光显微镜-X 射线衍射光谱法
SN/T 3231—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
2013 年 3 月第一版 2013 年 3 月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号: 155066 • 2-24781 定价 18.00 元



SN/T 3231-2012