

综 述

石棉检测方法综述

陈小亭,陶乃旺,曾登峰,江水旺

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门分部,福建 厦门 361101)

摘 要: 本文根据《2009年香港国际安全与环境无害化拆船公约》,介绍了石棉的种类、应用、危害及国内外石棉检测方法和标准,综述了用X射线衍射法、偏光显微镜、电子显微镜及红外光谱等多种测试技术,提出了比较适当的石棉检测方法建议。

关键词: 香港公约;石棉

中图分类号: TQ 637.2 **文献标识码:** A

Introduction of Test Methods for Asbestos in Ship Materials

CHEN Xiao-ting, TAO Nai-wang, ZENG Deng-feng, JIANG Shui-wang

(Xiamen Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361101, China)

Abstract: The paper introduces the kinds, applications, hazards and test methods for asbestos in accordance with Hong Kong International Convention for the Safe and Environmentally Sound Recycling of Ships, 2009. A variety of technologies used to analyse the content of asbestos such as XRD, PLM, SEM and IR spectra were reviewed, and a good asbestos testing method was proposed.

Keywords: HONG KONG convention; asbestos; ship materials

石棉是一种复合材料增强纤维,具有良好的机械强度、隔热性、耐化学腐蚀性、电绝缘性等特性,在全球得到广泛应用。然而,石棉亦是国际公认的一级致癌物^[1],对人体伤害极大,许多国家已对进出口产品中石棉含量做了严格规定。为消除船舶材料中铅、汞、石棉等有害物质,国际海事组织(IMO)近年来出台了一系列决议。2002年,IMO海上安全委员会以MSC.99(73)形式通过了SOLAS 2000年修正案,要求2002年7月1日及以后,对所有船舶,除了规定的高温/高压环境下使用的水密接头和内衬、特定的叶片和高温下的绝缘装置外,不允许含有石棉材料的新的设备、装置和材料装船使用。该修正案拉开了在海事领域全面禁用石棉的序幕。2009年5月15日,在香港举行的拆船公约外交大会上,IMO

以决议形式通过了《2009年香港国际安全与无害环境拆船公约》(简称香港公约)。该公约适用于悬挂缔约国国旗500GT及以上国际航行船舶和缔约国所属的拆船设施,石棉被列入附录1“有害物质的控制”,明确要求所有船舶,应禁止新装含有石棉的材料。2009年6月5日,IMO又通过了MSC.282(86)决议—关于SOLAS公约修正案,就石棉在船上的使用作了进一步严格规定,要求自2011年1月1日起,对于所有船舶,应禁止新装含有石棉的材料。2012年3月2日,IMO通过MEPC.210(63)决议《2012安全与环境无害化拆船导则》,为全球统一有效紧急履行和落实香港公约相关要求,组织制定导则。中国船级社(CCS)对船舶涂料中石棉含量检测也高度重视,并于2011年颁发了首张船用产品无石棉认证

收稿日期:2013-07-17

作者简介:陈小亭,1985年生,女,硕士,助理工程师,主要从事船舶涂料检测与研发。E-mail: cxt0403@163.com。

书。然而,在我国,石棉纤维由于其特有的化学物理特性仍被应用于高温设备的护层隔热和绝缘材料、电气设备的绝缘材料(如电缆、断路器和熔断器)、制动系统的耐磨材料等船用制品中。近年来,由于新造船中检出石棉,船东拒绝接船或船厂被迫赔偿的案例时有发生报道。因此,对船用材料中石棉检测方法进行探讨具有重要意义。

1 石棉的定义与种类

石棉是天然纤维状硅酸盐类矿物质的总称,化学成分主要为硅、氧、氢、钠、镁、钙和铁等元素。在 GB/T 23263-2009(《制品中石棉含量测定方法》)标准中,对石棉的定义为:在构成岩石的矿物中,属于蛇纹石类的纤维状硅酸盐矿物以及属于角闪石类的纤维状硅酸盐矿物。蛇纹石石棉也称温石棉,属镁硅酸盐矿物,突出性能是耐碱性。蛇纹石石棉纤维的劈分性、柔韧性、强度、耐热性和绝缘性比其他石棉好,其纤维可在盐酸中分解,产生氧化硅,但无凝胶现象。根据其颜色、光泽、较小的硬度、纤维状或块状形态可加以识别。

角闪石石棉包括五个亚种^[2],分别是蓝石棉(又称青石棉)、铁石棉、直闪石石棉、透闪石石棉和阳起石石棉等,其中,透闪石石棉为滑石中最常见的石棉。角闪石类石棉具有较高的耐酸性、耐碱性、耐腐蚀性和化学稳定性,其各品种由于含有钠、镁、钙和铁成分数量不同而相互区别。

2 石棉的应用

石棉的优良特性和价格优势使它在诸多材料中脱颖而出,并得到大规模广泛应用。目前,石棉制品或含有石棉的制品近3 000种,除了用于建筑材料、水泥制品、纺织制品、橡胶制品、制动制品、电工材料、沥青制品等外,在船舶方面主要应用于保温隔热绝缘材料、设备及管道的垫片、制动系统的耐磨材料、压盖填料、被动消防系统用混凝土、涂料等。

3 石棉的危害

石棉作为国际公认的一级致癌物,本身并无

毒害,其最大危害来自于它的纤维。我国是石棉的生产和使用大国,虽然石棉在很多产品如化妆品、纺织品中已经被禁止使用,但现有的材料、工业场所和建筑物中仍含有大量石棉,我国直接从事与石棉相关行业的人数多达一百多万。所有这些产品和材料所含石棉往往很难被发现,但在受到冲击、颤动、摩擦、维修或搬动的影响下很容易释放出石棉纤维。据报道,工业上每消耗1吨石棉约有10克石棉纤维释放到环境中,1千克石棉约含有100万根元纤维,元纤维的直径仅有0.5微米并能在大气和水中悬浮数月之久,持续地造成污染。一旦这些微小的纤维被吸入人体后,就会附着并沉积在体内,经过长时间的潜伏期,很容易诱发肺、肺膜、胃、食道、结肠、直肠、喉和肾脏等部位的癌变^[3-4]。石棉是最主要的职业致癌物,导致的死亡是所有职业癌症死亡中的54%^[5],我国石棉污染区居民肺癌发病率为一般居民的8.1倍^[6]。据世界卫生组织估计,目前全球约有1.25亿人在工作环境中接触石棉,每年至少有9万人死于石棉相关疾病。因此,石棉含量的控制和检测方法的建立刻不容缓。

4 石棉检测方法

石棉是纤维状天然矿物,国内外石棉检测方法主要借鉴矿物学的鉴定方法。石棉的环境分布状态可分为空气、粉尘、土壤、水体、块状材料等。其检测方法主要有X射线衍射法(XRD)、偏光显微镜法(PLM)、扫描电镜分析法(SEM)、相差显微镜法(PCM)、透射电镜分析法(TEM)、红外光谱法(IR)、差热分析法(DTA)、中子活化法(NAA)等,可进行定性分析和定量分析(重量百分比或体积或数量计数)。目前,已有石棉检测方法^[7]如表1所示。

4.1 X射线衍射法(XRD)

X射线衍射法是目前各国石棉检测普遍采用的方法之一^[7]。其依据是每种矿物都具有特定的X射线衍射数据和图谱,且衍射峰强度与含量成正比,可判断试样中是否含有某种石棉矿物并测定其含量。石棉类型的测定主要通过测试网面间距 d 值(nm),相对强度 I_0 或 2θ 角,其中 d 值是最可靠的依据。石棉的XRD鉴定数据如表2所

示^[8],石棉的X射线衍射峰扫描图如图1所示^[9]。

表1 石棉检测方法及标准

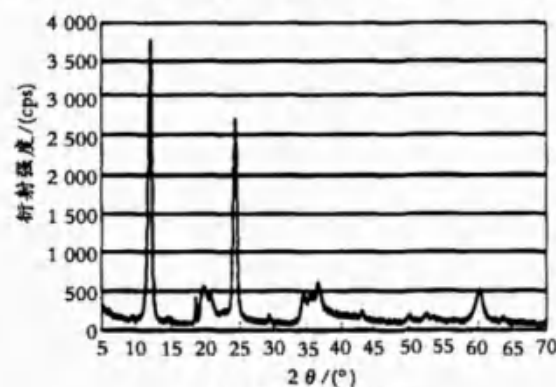
Table 1 Detection methods and standards of asbestos

检测方法	检测原理	标准	主要应用领域
X-射线衍射(XRD)	石棉矿物的X射线衍射特征峰	GB/T15344-94; JIS A 1481-2008; NIOSH 9000 EPA-600/R-93/116; SY/T6210-1996	建筑材料, 一般工业用材料, 化妆品
光学显微镜	偏光显微镜(PLM)	观测矿物晶体形态	EPA/600/R-93/116; GB/T 16241-1996; GB/T5480.4-2004; HJ/T206-2005; JIS A 1481-2008; JIS K 3850-4-2000; NIOSH-9002; ELAP-ITEM198 建筑材料, 一般工业用材料, 化妆品
	相差显微镜(PCM)		ASTM D7200-2006; ASTM D7201-2006; NIOSH 7400 环境空气
	立体显微镜(STE-REOM)		EPA-600/R-93/116 环境空气
电子显微镜	扫描电子显微镜(SEM)	观测矿物晶体形态	ISO14966-2002; ASTM D7201-2006 ASTM D7200-206, ELAP Item198.2; EPA-600/R-93/116; ON M9405 环境空气水体
	透射电子显微镜(TEM)		ASTM D6480-99; ASTM D5755-02; ASTM D5756-02; ASTM 6281-04; ASTM D 7200-2006; ASTM D7201-2006; ELAP-ITEM198.4; EPA/600/J-93/167; EPA/600/R-94/134; ISO13794-1999; NIOSH 7402, AHERA-1984; YAMATE, METHOD, 1984; IOS 10312 环境空气, 水体
红外光谱(IR)	依据矿物的不同红外特征吸收光谱	/	建筑材料, 一般工业用材料, 化妆品
差热分析法(DTA)	依据石棉的热脱水反映	/	建筑材料, 一般工业用材料, 化妆品
中子活化分析(NAA)	核素衰变过程中发射特征衍射线的性质和强度	/	环境空气, 水体

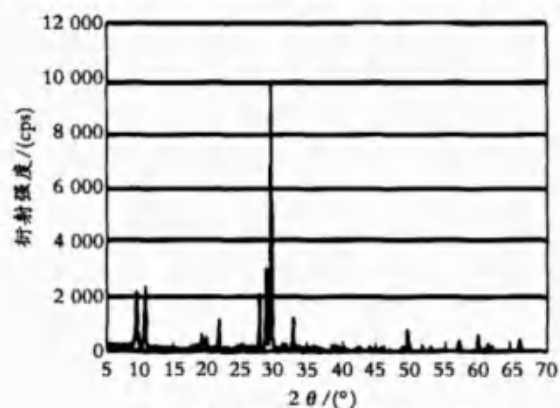
表2 石棉分类、化学组成及主要的XRD鉴定数据

Table 2 Asbestos species, chemical composition and main XRD data

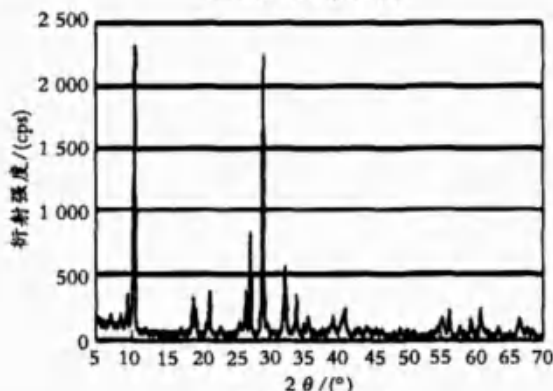
石棉种类	理论分子式	特征元素	$2\theta/^{\circ}$	d/nm	$I/10$	H	K	L
蓝闪石石棉	$\text{Na}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Na, Mg, Fe, Al, Si	10.75	0.823	100	1	1	0
直闪石石棉	$(\text{Mg, Fe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Mg, Fe, Si	29.18	0.305	100	6	1	0
镁铁闪石石棉	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Fe, Mg, Si	10.62	0.830	100	1	1	0
透闪石石棉	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Ca, Mg, Si	10.55	0.838	100	1	1	0
			28.54	0.312	100	3	1	0
阳起石石棉	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Ca, Mg, Si	10.49	0.844	100	1	1	0
温石棉	$\text{Mg}_{12}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}$	Mg, Si	12.05	0.736	100	0	0	2



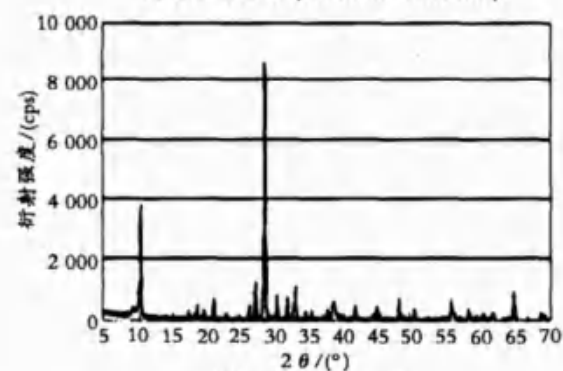
温石棉 (Chrysotile)



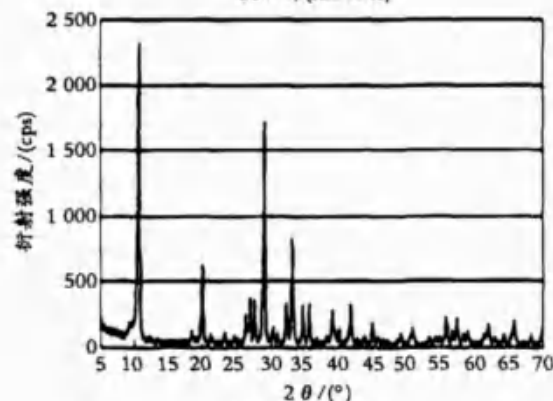
透闪石-阳起石 (Tremolite-Actinolite)



铁石棉 (Amosite)



直闪石 (Anthophyllite)



青石棉 (Crocidolite)

图1 各种石棉的X射线衍射峰扫描图

Fig. 1 X-ray diffraction pictures of asbestos

XRD法具有样品处理简单、用量少、快速有效等特点,但在定量分析的准确度、精密性上还有一定争议^[7]。据文献报道^[10],XRD定量下限为1%,即只能满足石棉含量在1%以上的检测。因此,有人认为其灵敏度低,检测限不高,尤其对于结晶性不好的石棉纤维来说,更容易造成误判。针对这个问题,多数国家对高含量(质量分数>5%)的石棉采用XRD进行分析,但对低含

量(质量分数1%~5%)和微量含量(质量分数<1%)的石棉检测迄今为止没有统一的、合适的分析方法。另外,据文献报道,可以通过提高光源功率和提高X-射线利用率等方法提高XRD检测灵敏度和分析精度^[11]。

4.2 光学显微镜法

4.2.1 偏光显微镜法(PLM)

每种矿物都有特定矿物光性和形态特征,通过偏光显微镜观测矿物晶体形态、颜色、干涉色、以及折光率等物理特性,可鉴定石棉种类。在偏光显微镜下,温石棉为细长纤维,呈浅黄绿色或低正突出至低负突出,折光率为1.540~1.550,干涉色经常是Ⅰ级灰白至黄色。直闪石折射率为1.605~1.710,除透闪石消光角为10°~20°外,闪石类均为平行或近于平行消光。透闪石石棉为短纤维,呈无色,中正突出。横切面干涉色为Ⅰ级黄白,纵切面上最高干涉色Ⅱ级橙黄。横切面对称消光,其他纵切面均为斜消光,沿柱面方向为正延长。消光角往往为10°~20°^[12]。理论上PLM最大放大1000倍,可鉴定和分辨石棉直径大于0.25 μm的石棉,但由于PLM法只是对形貌进行表征,用于观察是否存在纤维样品。因此,PLM常作为鉴定石棉纤维的辅助技术,是目前各国鉴定石棉种类普遍采用的方法之一^[13-16]。

4.2.2 相差显微镜法(PCM)

相差显微镜是把透过标本的可见光光程差变成振幅差,以提高各种结构间的对比度,使各种结构变得清晰可见,提高检测精度。相差显微镜可将石棉尘从混合粉尘中鉴别出来,并进行计数,排除了其他杂质的干扰。PCM可对有致病意义的空气中石棉纤维进行计数,在评价石棉对健康的危害上,较为真实。美国ASTM D 6620^[17]、ASTM D 7200—2006^[18]、ASTM D 7201—2006^[19]、日本JIS K 3850-1—2000^[20]、JIS A 1481—2008^[21]、我国GB16241—1999^[22]、HJ/T41—1999^[23]等均采用相差显微镜法检测石棉纤维。但PCM法仅能定量测定空气中石棉的含量,不能准确鉴定石棉种类^[12]。在石棉浓度较大时,检测精度会受到影响^[24]。NIOSH标准中,PCM适用于测试直径大于0.25 μm的石棉纤维。但也有报道指出,PCM适用于那些纤维长度大于5 μm,长径比大于3的石棉纤维检测。

4.3 电子显微镜法

根据成像原理,电子显微镜法可分为扫描电镜法(SEM)和透射电镜法(TEM)。SEM法样品前处理较为简单,且可以利用其装备的能谱分析仪(EDXA)对石棉纤维中的元素组成进行分析。扫描电镜在国外石棉检定标准中多有报道,现行的SEM检测标准有ISO14966—2002^[24]。主要应用于环境空气无机纤维状颗粒数字浓度的测定,其放大倍数为2000~2500,检出限为0.1 μm≤宽≤0.2 μm,290 F/m³(0.000 29 F/cc)。SEM在固体样品前处理上可能出现石棉纤维折断,导致其长度超出检测限范围而漏检或高温灰化导致温石棉分解损失。

透射电镜法(TEM)是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上,电子与样品中的原子碰撞而改变方向,从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关,因此可以形成明暗不同的影像。在透射电镜法中,不同种类石棉具有一定的选区电子衍射图谱。由选区衍射图谱可以得到石棉的衍射谱几何特征^[26](见表3),从而进行物相分析。透射电镜分辨率为0.1~0.2 nm,放大倍数为几万至百万倍,常用于观察超微结构,可准确鉴定粉状化妆品中石棉的形貌和类型,是国外石棉鉴定标准中常使用的方法之一。TEM对大气粉尘、水体中的石棉检测特别有效。但TEM价格昂贵,制样繁琐,不利于推广使用。

4.4 红外光谱法(IR)

红外光谱法依据矿物的不同红外特征吸收光谱对矿物进行定量分析和鉴定^[27]。但由于石棉红外光谱特征吸收峰位容易被样品中其他杂质干扰,所以IR法较适用于含量较高的石棉矿物的分析。对基质复杂的样品,各种石棉的指纹特征光谱强度较弱,难以实现定量检测,常作为辅助验证手段。黄涛宏^[28]等人采用红外光谱法,通过爽身粉与酸洗石棉的红外光谱差异,结合红外导数光谱方法,鉴定了抽检爽身粉样品中微量石棉的存在。何伟平^[29]等人用红外光谱法定量测定了滑石粉中的石棉含量。目前,除韩国滑石标准中涉及有红外检测石棉方法外,尚未查到相关标准。石棉结构中各基团特征吸收光谱如表4所示^[12]。

表 3 各种石棉常见衍射谱几何特征

Table 3 Geometrical characteristics of diffraction spectrometer for different asbestos

兰闪石	r_2/r_1	1.081	1.112	1.594	1.594	1.723	1.834	2.217
	$h_1k_1l_1$	020	001	1-10	110	020	020	020
	$h_2k_2l_2$	110	200	00-1	001	001	-111	111
	$[uvw]$	00-1	010	110	1-10	100	101	10-1
直闪石	r_2/r_1	1.029	2.446	2.446	3.412	3.510	3.547	3.547
	$h_1k_1l_1$	100	110	-110	010	100	010	010
	$h_2k_2l_2$	010	001	001	001	001	-101	101
	$[uvw]$	001	1-10	110	100	0-10	101	10-1
镁铁闪石	r_2/r_1	1.596	1.596	1.794	2.191	3.496	3.628	4.345
	$h_1k_1l_1$	110	-110	100	010	010	010	010
	$h_2k_2l_2$	001	001	00-1	110	001	-101	101
	$[uvw]$	1-10	110	010	00-1	100	101	10-1
透闪石	r_2/r_1	1.072	1.073	1.651	1.651	1.770	1.854	2.264
	$h_1k_1l_1$	001	020	110	-110	100	101	10-1
	$h_2k_2l_2$	200	110	001	001	001	-111	111
	$[uvw]$	010	00-1	1-10	110	100	101	10-1
阳起石	r_2/r_1	1.064	1.071	1.662	1.662	1.781	1.859	2.277
	$h_1k_1l_1$	001	020	110	-110	020	020	020
	$h_2k_2l_2$	200	110	001	001	001	-111	111
	$[uvw]$	010	00-1	1-10	110	100	101	10-1
温石棉	r_2/r_1	1.001	1.034	1.064	3.172	3.175	3.175	5.500
	$h_1k_1l_1$	020	020	020	001	001	001	001
	$h_2k_2l_2$	110	-111	111	020	110	1-10	200
	$[uvw]$	00-1	101	10-1	-100	-110	110	101

表 4 石棉标准样品的红外吸收带

Table 4 The infrared absorb band of asbestos

 cm^{-1}

振动类型	温石棉 a	温石棉 b	青石棉	铁石棉	直闪石石棉
OH-伸缩振动	3689(vs)	3691(vs)	3648(m)	3652(m)	3680(w)
	3644(m)	3646(m)	3635(m)	3637(m)	3675(s)
Si-O 伸缩振动	1069(s)	1078(s)	1142(s)	1128(s)	1094(m)
	1033(s)	1023(s)	1104(s)	1082(s)	1019(s)
	959(s)	955(s)	989(vs)	1001(s)	913(m)
			894(s)	890(s)	
Si-O-Si 链振动			777(vs)		781(m)
			727(w)	774(vs)	754(w)
			692(m)	702(vs)	669(vs)
			655(m)	637(vs)	
阳离子氧振动(温石棉的 M-O 振动及直闪石石棉的 Fe-O 振动)			542(m)		
	606(s),(br)	605.5(s),(br)	503(m)	447(m)	
	439(s)	484(s),(br)	444(s)	480(w)	500(w)
	410(m)305(m)	434(s)	405(w)	425(m)	455(m)
		404(m)	320(m)	330(w)	

4.5 热分析法

石棉是一类含水的硅酸盐,其热脱水反应是石棉热性能特征之一。热分析依据石棉的热性能对石棉进行含量分析,当前对石棉的热分析主要集中在差热分析(DTA)和热重分析(TGA)。DTA是在程序控温下,测量物质和参比物的温度差与温度或时间之间关系的一种测试技术。蛇纹石类石棉差热特征为750~800℃有特征吸热谷,接着马上出现较高的放热峰,闪石类石棉吸热谷在1050℃,温石棉在650℃有一个放热峰,而在810℃有一个较为尖锐的吸收峰,青石棉分别在610℃和800℃均有一个放热峰。TGA则是在程序控制温度下,测量物质的质量与温度或时间的关系的方法。TGA的主要特点是定量性强,能准确地测量物质的质量变化及变化的速率。只要物质受热时发生质量的变化,都可以用热重法来研究。石棉的热重曲线显示,温石棉在750℃脱去13%结构水,而青石棉因含水较少,约750℃仅脱去2%的水分。因此,基于各种石棉的DTA和TGA热性能特征,可以对石棉进行鉴定。目前,差热法检测石棉的研究资料并不多,且无标准可循。由于矿物形成中的成分变化,引起的DTA和TGA曲线特征变化均较IR或XRD大的多,因此,二者都只作为石棉矿物鉴定的辅助手段。

4.6 中子活化分析法(NAA)

中子活化分析法是利用反应堆中子轰击样品,通过核反应使其中多种元素(每种元素的至少一种同位素)生成放射性核素,根据这些核素衰变过程中发射特征衍射线的性质和强度,对相应元素进行定性、定量分析,是国外相对较新的石棉分析方法^[12]。该方法活化样品不经化学处理直接在仪器上进行定性、定量分析,具有高精度、高灵敏的特点,通常作为仲裁和痕量分析手段。从资料检索情况看,NAA作为石棉检测手段当前还处于基础研究阶段,国内外关于石棉检测的中子活化法尚未形成标准。

4.7 国内外石棉检测标准现状

石棉检测方法具有多样性,且各自有自己的优缺点和应用领域。因此,只有不同方法相结合才能保证检测的有效性和准确性。在不同方法的选择上,IMO建议使用偏光显微镜(PLM),辅以电子显微镜技术或X-射线衍射仪(XRD),检

出石棉的种类和浓度。ISO关于石棉检测的标准ISO/DIS22262-1,除了推荐使用PLM外,还同时建议可使用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM),但对日本工业标准(JIS)推荐使用的相差显微镜(PCM)给予了否决,因为该方法误差较大。在我国,目前《粉状化妆品及其原料中石棉测定方法》的暂行标准中采用XRD和偏光显微镜(PLM)相结合的方案。其中PLM与ISO/DIS22262-1(2007)方法是一致的。上海市计量测试技术研究院则提出以XRD与SEM石棉鉴定手段相结合作为粉状化妆品及其原料中石棉测定方法。国家环境分析测试中心依托扫描电镜-能谱系统(EDS),在材料中石棉纤维的识别和空气中石棉纤维的检测方面进行了深入的研究,对样品的采集、前处理、检测等参数进行了优化,并在实际样品的测定中得到应用和验证。

5 石棉检测的特殊性

由于石棉具有微量性、分散性和形态多样性等特点,主要根据其特有的XRD衍射数据和图谱,以及观测矿物晶体形态、折光率、干涉色、色散、延性、颜色、多色性、解理、轮廓、突起、糙面、贝克线等特征来鉴别。石棉形态特点,如细针状、弯曲状、卷曲状,纤维束中有的纤维相互平行,有的尾部张开或者相互缠结等,及其长度、宽度和长径比均可作为初步判断依据。多色性是鉴定青石棉的一个特征性质,同时,青石棉是石棉种类中唯一一种具有负伸长率的。因为青石棉具有很强的吸附性,这使其纤维平行于偏振光振动方向时呈现深蓝色,而当石棉纤维垂直于偏振光的振动方向时,青石棉就会变为淡蓝色或者灰白色。铁石棉的多色性或许会在加热后出现,或许偶尔会出现在不加热的纤维中,这取决于矿石中铁/镁的质量分数比。温石棉在偏振光下无颜色反差无变色性。阳起石的多色性取决于铁的质量分数,当纤维方向平行于偏振光振动方向时,阳起石会呈现绿色,而当纤维垂直于偏振光振动方向时,阳起石会呈现灰白色或微黄色。而许多纤维,包括石棉,当平行于偏振片或者分析仪的振动方向,通常显示出完全消光特性。温石棉、铁石棉、青石棉和直闪石当纤维的振动方向平行于偏振器或分析器,均显示出平行消光。透闪石、阳起石、闪石/蓝透

闪石可能会出现平行消光或斜的消光,这取决于纤维的取向和结晶性。一些带有倾斜角度的观测有助于矿物纤维的鉴别。

6 石棉检测的方法选择

根据石棉特性,并参考国内外相关标准,以及各种分析仪器的使用范围及成本分析,笔者建议可采用偏光显微镜(PLM)和X-射线衍射法(XRD)相结合或者扫描电镜-能谱系统相结合的

方法。首先,依据 ISO22262-1 [30]《大宗材料——第一部分:工业用大宗材料中石棉的取样和定性测定》中关于取样器械、用品、方法和环境的要求进行船舶涂料取样和收集,以保证石棉检测在取样和收集过程中的科学性和客观公正性。然后用XRD进行测定,确认其是否含有某种石棉,对于被定为“含有石棉”的试样,再用偏光显微镜进行验证观察,确认其是否为纤维状石棉。

偏光显微镜-X射线衍射检测流程如图2所示。

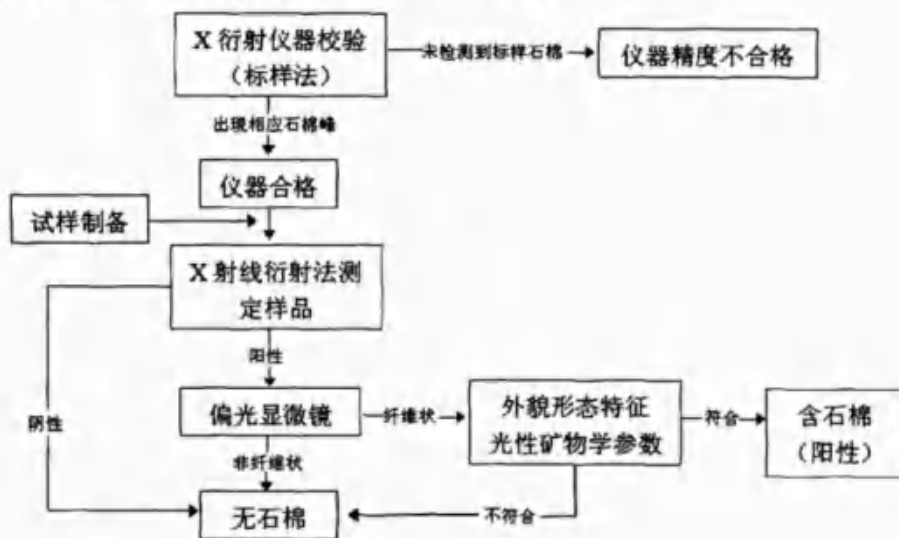


图2 偏光显微镜X射线衍射检测流程

Fig. 2 Detecting process of PLM-XRD

扫描电镜-能谱系统相结合进行样品中石棉检测时,首先,材料样品通过粉碎、去除有机物、样品制备、样品表面喷涂导电离子等前处理;采用扫描电镜进行形貌观测,区分出纤维颗粒与其它非纤维颗粒,并根据形貌特点做出初步判断;最后通过能谱系统对所观测纤维颗粒进行元素分析,得出所该颗粒的元素组成,与标准谱图进行对比,识别出这种纤维是否属于石棉纤维,并对石棉的种类做出判断。两种检测方法联合建立的测定系统能够有效避免对石棉纤维和其它矿物质的误判,同时可以实现准确的鉴定,是一种有效的石棉检测方法。

7 检测精度

检出精度是一个十分复杂的问题,在实际测

试中,影响试样检测精度的因素也较多。为保证测试准确性,测试样品与参比样应具有相同的参数。也可通过提高光源功率和X-射线利用率等检测因素达到提高检测灵敏度和分析精度。再次,试样预处理和制样是保证石棉检测准确度的重要环节。样品在高温炉中灰化后除去有机基质,对粗颗粒试样($d_p > 0.04 \text{ mm}$),应先过筛(300目),之后对筛上物再研磨、过筛、混匀等处理,整个预处理过程都尽量确保石棉纤维不会遭到结构破坏。

8 结语

由于石棉在船舶材料中应用广泛,石棉纤维的危害不容忽视,同时建立快速高效的石棉检测方法迫在眉睫。运用X射线衍射仪(XRD)和偏

光显微镜(PLM)联合检测的方法对石棉进行定性定量分析,不管从技术可行性,还是从经济成本角度分析,都是比较适当的。然而在条件允许的情况下,我们还要充分利用各种检测技术的优势,通过多种辅助手段,从不同角度加以验证,不断积累数据,完善方法,不断提高石棉检测的准确度和精确度,从而,为更好的检测船舶材料中的石棉成分提供新方法、新思路。

参考文献:

- [1] WHO. Asbestos and other natural mineral fibres, environmental health criteria 53[S]. Geneva, 1986.
- [2] 潘兆捐. 结晶学及矿物学[M]. 北京:地质出版社,1993.
Pan Z L. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: The Geological Publishing House, 1993.
- [3] 曲桂珍. x射线衍射法测定空气中温石棉的方法[J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28(1): 42—43.
Qu G Z. The testing method for asbestos in air using X-ray diffraction (XRD) method[J]. Industrial Health and Occupational Diseases, 2002, 28(1): 42—43.
- [4] Selikoff J, Lee D H K. Asbestos and Disease[M]. New York: Academic Press, 1978.
- [5] Yano E, Wang Z M, Wang X R, et al. Cancer mortality among workers exposed to amphibole-free chrysotile asbestos[J]. Am J Epidemiol, 2001, 154(6): 538—543.
- [6] 鲍俊,王全林. 石棉控制法规浅析[J]. 中国标准化, 2011, 51—55.
Bao J, Wang Q L. Brief analysis on the control laws of asbestos[J]. China Standardization, 2011, 51—55.
- [7] 冯惠敏,杨怡华. 化妆品中石棉含量检测方法[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009, 37(5).
Feng H M, Yang Y H. The testing method for asbestos content in cosmetic[J]. Metallic Mining Industry Herald, 2009, 37(5).
- [8] 何乔桑,邓元,彭静. 粉状化妆品中石棉的检测方法[J]. 化工时刊, 2011, 25(9): 25—27.
He Q S, Deng Y, Peng J. Determination of a sbestos in powder cosmetics[J] Chemical Industry Times, 2011, 25(9): 25—27.
- [9] GB/T23263—2009, 制品中石棉含量测定方法[S].
GB/T23263—2009, Determination of Asbestos in Products[S].
- [10] Birks L S, Fatemi M, Gilfrich J V. Quantitative analysis of airborne asbestos by X-Ray diffraction: Feasibility study[R]. Naval Research Lab Washington DC, 1975.
- [11] Schneider T, Davies L S, Burdett G. Development of a method for the determination of low contents of asbestos fiber in bulk material[J]. Analyst, 1998, 123(6): 1393—1400.
- [12] 鲍俊,王全林. 石棉控制法规及其检测方法[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 644—653.
Bao J, Wang Q L. Review of control laws and detection methods for asbestos[J]. China Standardization, 2011, 51—55.
- [13] EPA-600/R-93/116, Method for the Determination of Asbestos in Bulk Building Materials[S].
- [14] NIOSH-9002, Assbestos (bulk) by Polarized Light Microscopy method 9002[S].
- [15] ELAP ITEM198. 1, Polarized-light Microscope Methods for Identifying and Quantitaing[S].
- [16] HJ/T206-2005, 环境标志产品技术要求无石棉建筑制品[S].
HJ/T206-2005, Technical Requirement for Environmental Labeling Products-asbestos Free Building Materials[S].
- [17] ASTM D6620-2006, Standard Practice for Asbestos Detection Limit Based on Counts[S].
- [18] ASTM D7200-2006, Standard Practice for Sampling and Counting Airborne Fibers, Including Asbestos Fibers, in Mines and Quarries, by Phase Contrast Microscopy and Transmission Electron Microscopy[S].
- [19] ASTM D7201—2006, Standard Practice for Sampling and Counting Airborne Fibers Including Asbestos Fibers in the Workplace by Phase Contrast Microscopy (with an option of transmission electron microscopy) [S].
- [20] JIS K3850-1—2006. 环境空气中石棉纤维的测定. 第1部分: 相位差显微镜法及行走式电子显微镜法[S].
JIS K3850-1-2006, Determination of Airborne Fibrous Particles-Part 1: Optical Microscopy Method and Scanning Electron Microscopy Method[S].
- [21] JIS A 1481—2008, Method for the Determination of Asbestos in Building Materials[S].
- [22] GB 16241—1999, 车间空气中石棉纤维卫生标准[S].
GB 16241—1999, Hygienic Standard of Asbestos Fiber in the Air of Workplace[S].

- [23] HJ/T 41—1999, 固定污染源排气中石棉尘的测定 镜检法[S].
HJ/T 41—1999, Stationary Source Emission-determination of Asbestos Dust-microscopic Count[S].
- [24] NIOSH 7400-1994, Asbestos and Other Fibers by Phase Contrast Microscopy[S].
- [25] ISO 14966:2002 Technical Corrigendum 1. Ambient Air-determination of Numerical Concentration of Inorganic Fibrous Particles-scanning Electron Microscopy Method[S]. 2007.
- [26] 李德辉, 陈永康. 利用 TEM 鉴定爽身粉中石棉方法的研究[J]. 化学工程师, 2011, 187(4): 4—6.
- [27] 乔冬平. 浅谈傅立叶变换红外光谱技术与应用[J]. 材料开发与应用, 1999, 14(1): 78—81.
Qiao D P. Brief Introduction to the techniques and application of fourier transformation infrared spectrophotometry[J]. Development and application of materials, 1999, 14(1): 78—81.
- [28] 黄涛宏, 孙友宝, 吴天明. 爽身粉中微量石棉的红外光谱检测[J]. 岛津分析通讯, 2009, 4: 1—7.
Huang T H. Sun Y B. Wu T M. Determination of trace asbestos in toilet powder by FTIR[J]. Shimadzu Analysis Newsletters, 2009, 4: 1—7.
- [29] 何伟平, 韦小兰, 容英霖. 用红外光谱法定量测定滑石粉中的石棉含量[J]. 分析测试学报, 1992, 11(1), 56—58.
He W P, Wei X L, Rong Y L. Determination of asbestos in talc powder by infrared spectrophotometry [J]. Journal of Instrumental Analysis. 1992, 11(1), 56—58.
- [30] ISO 22262-1. 大宗材料——第一部分: 工业用大宗材料中石棉的取样和定性测定[S].
ISO 22262-1. Bulk Material- PART ONE: The Sampling and Qualitative Determination of Asbestos in Bulk Material in Industrial Use[S].
(编辑: 张迎元)