



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102778467 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201210268956. 0

(22) 申请日 2012. 07. 30

(71) 申请人 中国检验检疫科学研究院

地址 100123 北京市朝阳区高碑店北路甲 3 号

(72) 发明人 杨海峰 闫妍 李俊芳 王超

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王朋飞 张庆敏

(51) Int. Cl.

G01N 23/20 (2006. 01)

G01Q 30/02 (2010. 01)

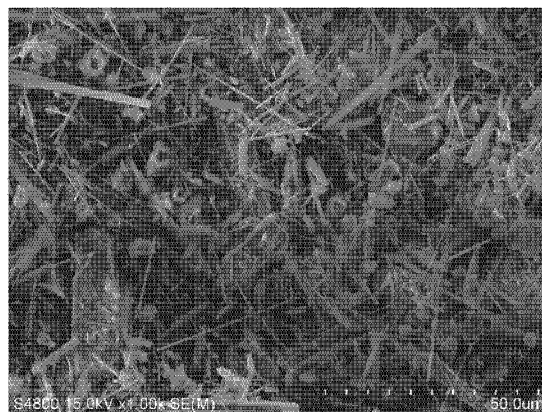
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种石棉有害物质的检测方法

(57) 摘要

本发明提供一种石棉有害物质的检测方法, 包括步骤: 将粉末状样品用 XRD 进行分析, 当 XRD 分析没有出现石棉的特征衍射峰, 则判断不含石棉, 当 XRD 分析出现石棉的特征衍射峰, 则进行 SEM 测试和 EDS 测试, 所述石棉为温石棉、兰闪石石棉、直闪石石棉、镁铁石棉、透闪石石棉、阳起石石棉中的一种或多种。本发明提出一种可用于多种待测物质的石棉有害物质检测方法, 不仅依赖于 XRD 分析, 而且用 SEM 和 EDS 辅助 XRD 的测试, 提高的分析的准确性, 避免 XRD 分析可能出现的错误判断。



1. 一种石棉有害物质的检测方法,包括步骤:将粉末状样品用 XRD 进行分析,当 XRD 分析没有出现石棉的特征衍射峰,则判断不含石棉,当 XRD 分析出现石棉的特征衍射峰,则进行 SEM 测试和 EDS 测试。

2. 如权利要求 1 所述的检测方法,其特征在于,所述石棉为温石棉、兰闪石石棉、直闪石石棉、镁铁石棉、透闪石石棉、阳起石石棉中的一种或多种。

3. 如权利要求 1 所述的检测方法,其特征在于,当待测物质为含有机物的物质时,将待测物质粉碎至尺寸 3mm 以下,在 400-480℃下灰化 1-3h,将灰化后的样品筛分,然后对筛分后的样品进行 XRD 分析。

4. 如权利要求 1 所述的检测方法,其特征在于,当待测物质为无机的块状物质时,将待测物质粉碎后筛分,然后对筛分后的样品进行 XRD 分析。

5. 如权利要求 1 所述的检测方法,其特征在于,当 XRD 分析出现石棉的特征衍射峰,则进行 SEM 测试,若观察到长径比大于 3 的纤维状物达到 4 个及以上、且进行 EDS 测试同时含有 Si、Mg 元素,则判断为含有石棉,若以上两个条件不同时满足则判断不含石棉。

6. 如权利要求 5 所述的检测方法,其特征在于,所述 EDS 测试是对长径比大于 3 的纤维状物进行测试。

7. 如权利要求 1-6 任一所述的检测方法,其特征在于,所述筛分是取粒径 45 μm 以下的样品。

8. 如权利要求 1-6 任一所述的检测方法,其特征在于,所述 SEM 测试是将样品涂于附着在样品台的导电胶带上或者将样品用乙醇超声分散后滴于附着在样品台的导电胶带上,干燥后进行测试。

9. 如权利要求 1-6 任一所述的检测方法,其特征在于,所述 XRD 分析的角度测试范围 2θ 为 8-60°,进行 XRD 分析的样品装入样品槽中并与样品槽边缘相平。

10. 如权利要求 1-6 任一所述的检测方法,其特征在于,所述 SEM 测试的放大的倍数为 500-20000 倍;SEM 测试观测 1000 个以上样品的颗粒。

一种石棉有害物质的检测方法

技术领域

[0001] 本发明属于测试领域,具体为利用 X 射线辐射测试、扫描电子显微技术测试石棉中有害物质的方法。

背景技术

[0002] 石棉是一种具有高抗张强度、高挠性、耐化学和热侵蚀、电绝缘和具有可纺性的硅酸盐类矿物产品,因其高度耐火性、电绝缘性和绝热性,成为重要的防火、绝缘和保温材料。石棉有 6 种,蛇纹石石棉又称温石棉,化学式为 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。角闪石石棉包括五个亚种:兰闪石石棉,化学式为 $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;直闪石石棉,化学式为 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;镁铁石棉,化学式为 $\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;透闪石石棉,化学式为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 和阳起石石棉,化学式为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。

[0003] 多年来的观察与研究表明,工业上每消耗 1t 石棉,将有约 10g 石棉纤维释放到环境中,每 1g 石棉约含 100 万根元纤维,元纤维的直径一般为 $0.5\mu\text{m}$,长度在 $5\mu\text{m}$ 以下。它们在大气和水中能悬浮数周、数月之久,持续地造成广域性污染。长期吸入一定量的石棉纤维或元纤维能引起石棉肺、肺癌、胸膜间皮瘤、腹膜间皮瘤和胃肠癌等,石棉是一种已经证实的人体致癌物。因此,经济相对发达的国家高度重视石棉危害,基本上已经或者正在逐步禁用各种类型的石棉,其法律、法规、标准和有关的政策体系相对完善,石棉危害预防控制的有关技术手段也较为成熟;发展中国家也在努力推进石棉危害预防控制的有关法规政策。

[0004] 日常用品、机械设备以及工业原料中如果含有石棉,对使用者的危害不言而喻。提出一种方法能测试不同样品中石棉有害物质的存在与否,对完善石棉危害预防控制的技术手段、推进石棉危害预防控制的法规政策都十分重要。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足之处,本发明的目的是提出一种检测石棉有害物质的检测方法。

[0006] 实现本发明目的的具体技术方案为:

[0007] 一种石棉有害物质的检测方法,包括步骤:将粉末状样品用 XRD(X-射线粉末衍射)进行分析,当 XRD 分析没有出现石棉的特征峰,则判断不含石棉,当 XRD 分析出现石棉的特征峰,则进行 SEM(扫描电子显微镜)测试和 EDS(能谱)测试。

[0008] 其中,所述石棉为温石棉、兰闪石石棉、直闪石石棉、镁铁石棉、透闪石石棉、阳起石石棉中的一种或多种。不同种类的石棉特征衍射峰位不同,具体的晶面间距(d/nm)、特征衍射峰位(2θ)、衍射强度(I/CPS)见表 1。

[0009] 其中,当待测物质为含有机物的物质时,将待测物质粉碎至尺寸 3mm 以下,在 $400-480^\circ\text{C}$ 下灰化 1-3h,筛分灰化后的样品,然后对筛分后的样品进行 XRD 分析。

[0010] 其中,当待测物质为无机的块状物质时,将待测物质粉碎后筛分,然后对筛分后的

样品进行 XRD 分析。

[0011] 当 XRD 分析出现石棉的特征衍射峰,则进行 SEM 测试,若观察到长径比大于 3 的纤维状物达到 4 个及以上、且进行 EDS 测试同时含有 Si、Mg 元素,则判断为含有石棉,若以上两个条件不同时满足则判断不含石棉。也就是说,SEM 测试若观察到长径比大于 3 的纤维状物达到 4 个及以上,则进行 EDS 测试,EDS 测试出同时含有 Si、Mg 元素,则判断为含有石棉,否则判断不含石棉;若 SEM 测试没有观察到 4 个及以上纤维状物,即判断为不含石棉。

[0012] 其中,所述 EDS 测试是对长径比大于 3 的纤维状物进行测试。

[0013] 其中,所述筛分是用 $45\mu\text{m}$ 的标准筛进行筛分,取粒径 $45\mu\text{m}$ 以下的颗粒。

[0014] 其中,所述 SEM 测试是将粉末状样品涂于附着在样品台的导电胶带上或者将样品用乙醇超声分散滴于附着在样品台的导电胶带上,干燥后进行测试。

[0015] 其中,所述 XRD 分析的角度测试范围 2θ 为 $8-60^\circ$ 。

[0016] 其中,所述 SEM 测试的放大的倍数为 500-20000 倍。经 SEM 放大,样品在 SEM 下呈颗粒状。SEM 测试观测 1000 个以上样品的颗粒。SEM 仪器可同时观察 1000 个左右的颗粒。

[0017] 本发明的有益效果在于:

[0018] 能简单快速准确的检测日用品、有机材料、保温材料、建筑材料等物质中的石棉,以防石棉对人体及环境造成的危害;

[0019] 本发明提出的可用于多种待测物质的石棉有害物质检测方法,不仅依赖于 XRD 分析,而且用 SEM 和 EDS 辅助 XRD 的测试,提高了分析的准确性,避免 XRD 分析可能出现的错误判断。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 力车轮胎样品的 XRD 图谱。

[0021] 图 2 为实施例 2 爽身粉样品的 XRD 图谱。

[0022] 图 3 为实施例 3 海泡石样品的 XRD 图谱。

[0023] 图 4 为实施例 3 海泡石样品的 SEM 图谱。

[0024] 图 5 为实施例 4 刹车片样品的 XRD 图谱。

[0025] 图 6 为实施例 4 刹车片样品的 SEM 图谱

具体实施方式

[0026] 实施例中,XRD 衍射仪为布鲁克 D8FOCUS;SEM 扫描电镜为日立 S-4800;EDS 测试使用的仪器为 HORIBA 7593H。

[0027] 实施例 1:力车轮胎中石棉有害物质的检测

[0028] 取 5g 力车轮胎样品,将其剪碎为 3mm 以下的碎片,置于瓷坩埚中放入马弗炉中 450°C 保持 2h 进行灰化。冷却后,过孔径为 $45\mu\text{m}$ 的标准筛,将过筛后的样品填入 XRD 的样品槽中,使得样品与样品槽的边缘保持水平,装入 XRD 进行测试,测试角度 2θ 的范围为: $8-60^\circ$ 。从图 1 中可知,测试结果中没有石棉的特征衍射峰,则判断该样品中不含石棉。

[0029] 实施例 2:爽身粉中石棉有害物质的检测

[0030] 将爽身粉样品填入 XRD 的样品槽中,使得样品与样品槽的边缘保持水平,装入 XRD 进行测试,测试角度 2θ 的范围为: $8-60^\circ$ 。从图 2 中可知,测试结果中没有石棉的特征衍

射峰,则该样品中不含石棉。

[0031] 实施例 3 :海泡石中石棉有害物质的检测

[0032] 将海泡石样品用研钵研磨粉碎,粉碎后的样品过孔径为 $45\mu\text{m}$ 的标准筛,将过筛后的样品填入 XRD 的样品槽中,使得样品与样品槽的边缘保持水平,装入 XRD 进行测试,测试角度 2θ 的范围为: $8-60^\circ$ 。从图 3 中可知,测试结果中有兰闪石棉的特征衍射峰,需进行 SEM 及 EDS 进一步确认。将过筛后的样品用导电胶带固定在 SEM 的样品台上,然后在 SEM 下观察,放大倍数 1000 倍观察约 2000 个颗粒,观察到有长径比大于 3 的纤维状物质且超过 4 个,如图 4,再对该纤维状物质进行 EDS 测试,测试结果如表 2,从表 2 中可知,该纤维状物质中含有 Si、Mg 元素,则该样品中含有兰闪石棉。

[0033] 实施例 4 :刹车片中石棉有害物质的检测

[0034] 取 5g 刹车片样品,将其剪碎为 3mm 以下的碎片,置于瓷坩埚中放入马弗炉中 400°C 保持 3h 进行灰化。冷却后,过孔径为 $45\mu\text{m}$ 的标准筛,将过筛后的样品填入 XRD 的样品槽中,使得样品与样品槽的边缘保持水平,装入 XRD 进行测试,测试角度 2θ 的范围为: $8-60^\circ$ 。从图 5 中可知,测试结果中有温石棉的特征衍射峰,需进行 SEM 及 EDS 进一步确认。将过筛后样品用乙醇超声分散滴于附着在样品台的导电胶带上,干燥后在 SEM 下观察,观察到有 4 个以上长径比大于 3 的纤维状物质,如图 6,放大倍数 3000 倍,再对该纤维状物质进行 EDS 测试,测试结果如表 3,从表 3 中可知,该纤维状物质中含有 Si、Mg 元素,则该样品中含有温石棉。

[0035] 表 1 6 种石棉的晶间距、特征衍射峰位、衍射强度

	温石棉			兰闪石石棉			镁铁石棉		
	d/nm	$2\theta(^{\circ})$	I/CPS	d/nm	$2\theta(^{\circ})$	I/CPS	d/nm	$2\theta(^{\circ})$	I/CPS
[0036]	0.7360	12.02	100	0.8330	10.62	10	0.8450	10.46	60
	0.4560	19.44	25	0.4460	19.88	6	0.3070	29.06	100
	0.3660	24.30	50	0.3080	28.96	10	0.2740	32.66	100
	0.2451	36.64	30	0.2698	33.18	8	0.2610	34.32	80
	0.1531	60.40	30	0.1419	65.74	6	0.2480	36.18	80
	直闪石石棉			透闪石石棉			阳起石石棉		
	d/nm	$2\theta(^{\circ})$	I/CPS	d/nm	$2\theta(^{\circ})$	I/CPS	d/nm	$2\theta(^{\circ})$	I/CPS
	0.9100	9.72	8	0.8400	10.52	10	0.8400	10.52	8
	0.8260	10.70	9	0.3100	28.68	9	0.3130	28.48	10
	0.3230	27.60	7	0.2703	33.12	8	0.2690	33.28	9
	0.3040	29.36	10	0.1439	64.72	7	0.2380	37.76	7
	0.1619	56.82	6	0.1049	94.48	6	0.1436	64.86	8

[0037] 表 2 :海泡石样品 EDS 检测结果

[0038]	元素	C	O	Mg	Si	Ca	总量
	重量百分比	51.69	398.54	80.12	129.49	73.91	733.75
	原子百分比	11.05	63.93	8.46	11.83	4.73	

[0039] 表 3 :刹车片的 EDS 检测结果

[0040]	元素	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	总量
	重量百分比	862.1	1268	253.65	7.9	171.78	15.11	63.49	2642.02
	原子百分比	42.37	46.79	6.16	0.17	3.61	0.22	0.67	

[0041] 以上的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通工程技术人员对本发明的技术方案作出的各种变型和改进,均应落入本发明的权利要求书确定的保护范围内。

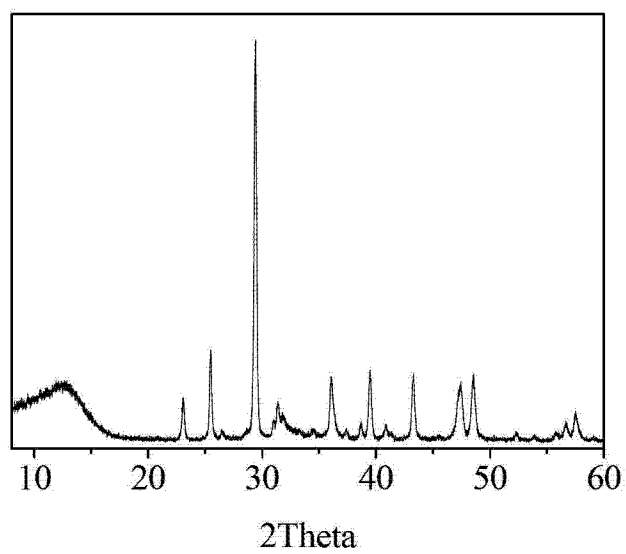


图 1

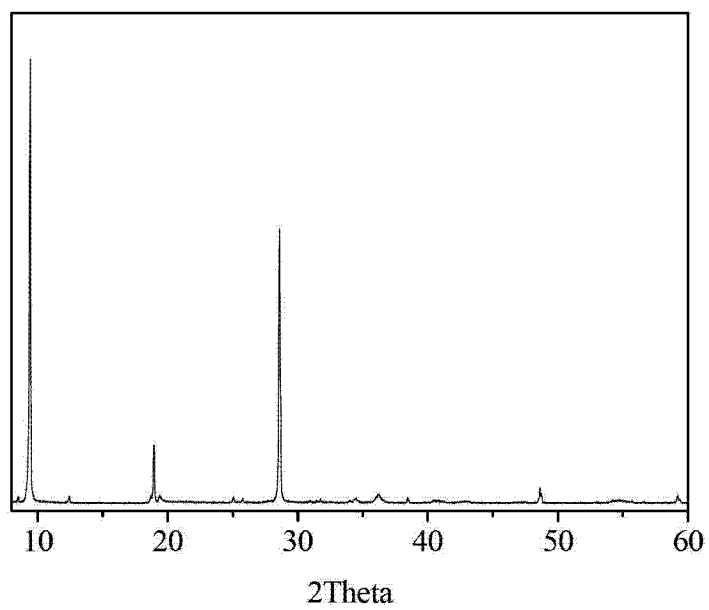


图 2

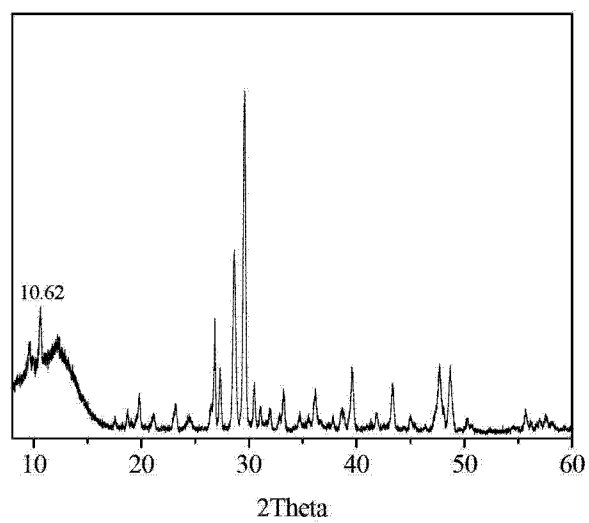


图 3

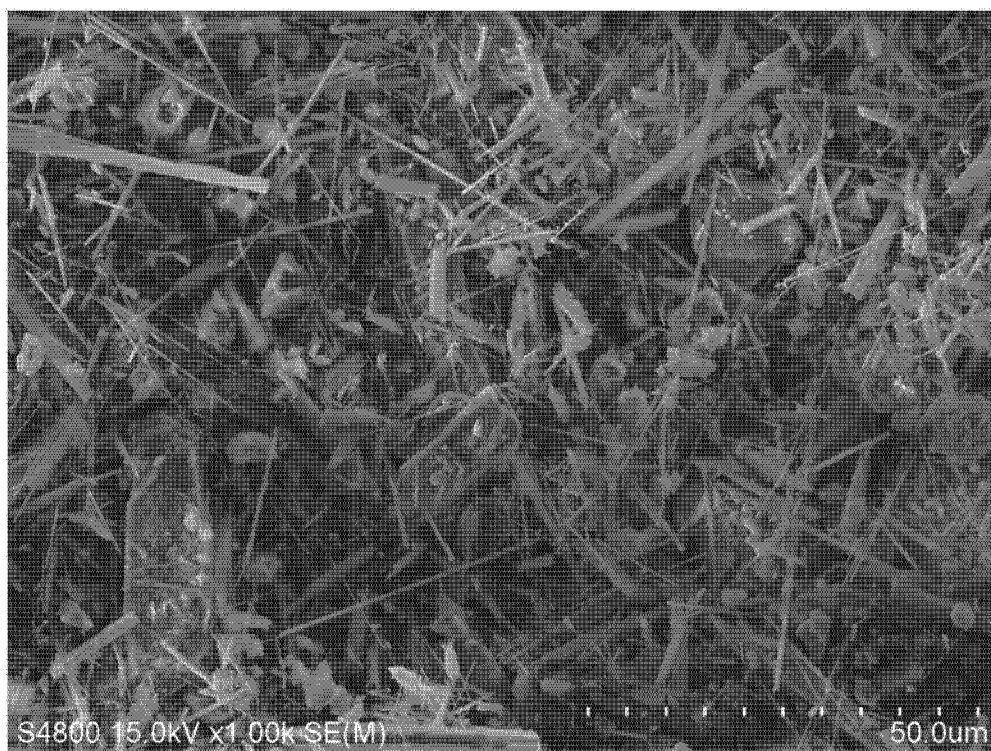


图 4

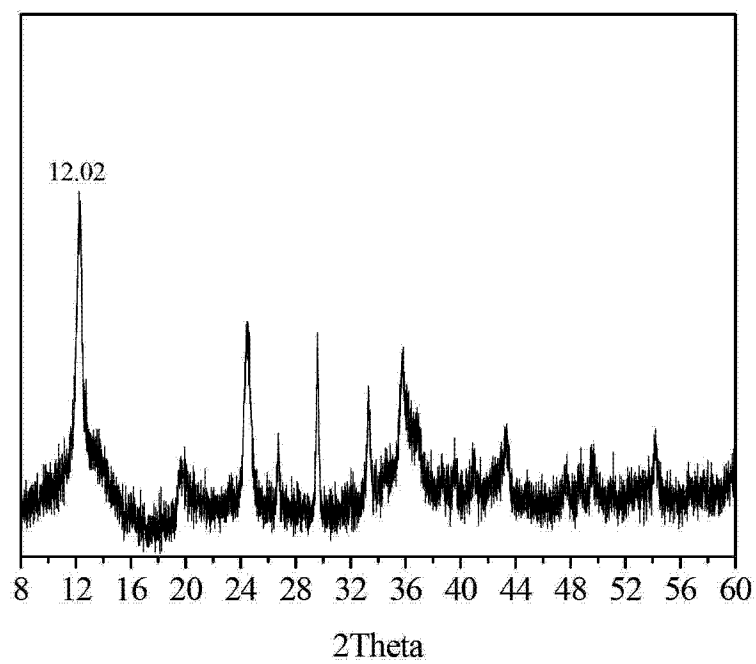


图 5

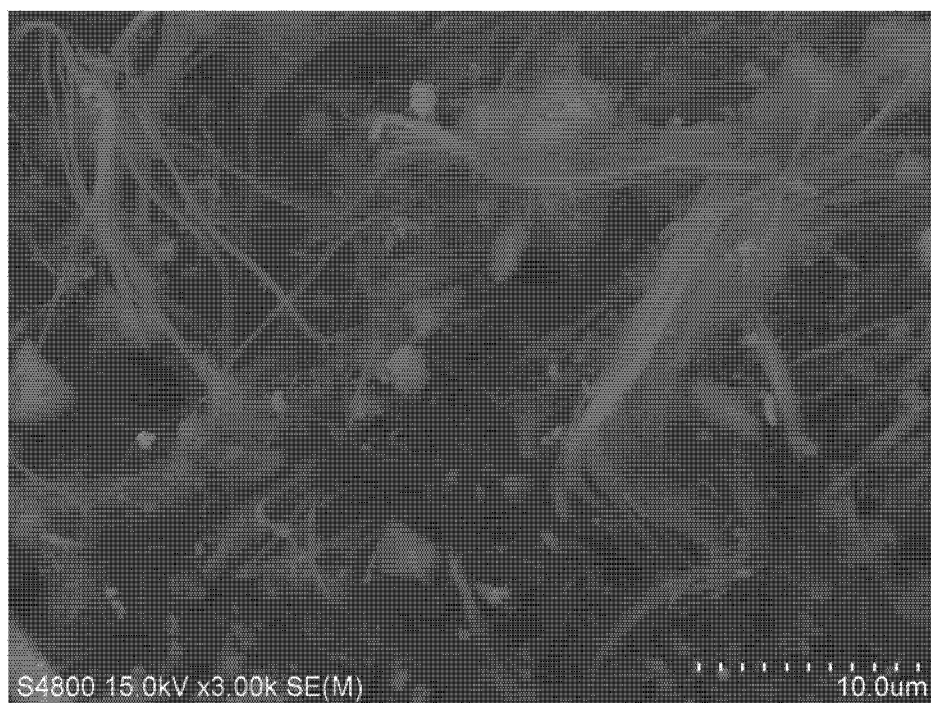


图 6