



中华人民共和国国家标准

GB/T 37765—2019

电子电气产品中石棉的定性检测方法

Qualitative determination methods of asbestos in electrical and electronic products

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本标准起草单位:中国检验检疫科学研究院、华测检测认证集团股份有限公司、工业和信息化部电子第五研究所、上海光学仪器一厂、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:肖海清、王宏伟、李俊芳、苏红伟、陶自强、夏德富、赵延轲、刘德勇、席广成、司念朋、付艳玲、白虹。



电子电气产品中石棉的定性检测方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了电子电气产品中石棉的偏光显微镜-X射线衍射和扫描电子显微镜-X射线衍射定性检测方法。

本标准适用于电子电气产品非金属材料中石棉的定性检测。

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

GB/T 26572—2016 电子电气产品中限用物质的限量要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

纤维状粒子 fiber particle

长径比大于 3 : 1 的具有纤维状特性的粒子。

4 原理

石棉以 6 种形式存在:温石棉、青石棉、直闪石石棉、铁石棉、透闪石石棉和阳起石石棉。不同种类石棉,其形状、偏振光折射率、颜色等性质不同,X射线衍射特征峰也有不同,据此可定性检测出样品是否发现石棉。

分析中的偏光显微镜法,是根据试样的形状及试样的折射率用颜色的变化来判断是否检出石棉。

分析中的 X 衍射衍射分析方法是当 X 射线照射到石棉上时,每种石棉会有自己的特征峰,根据这个特征峰来判断试样中是否存在石棉。

5 试剂和材料

5.1 石棉标准样品:温石棉、青石棉、直闪石石棉、铁石棉、透闪石石棉和阳起石石棉。

5.2 折光率油(浸油):a)温石棉浸油折射率 $n_D^{25} = 1.550$;b)青石棉浸油折射率 $= n_D^{25} 1.700$;c)铁石棉浸油折射率 $n_D^{25} = 1.670$ 或者 1.680 ;d)直闪石和透闪石浸油折射率 $n_D^{25} = 1.605$;e)阳起石浸油折射率 $n_D^{25} = 1.640$ 或者 1.630 。

5.3 水:GB/T 6682 规定的三级水。

6 仪器和设备

- 6.1 体视显微镜:10×~40×。
- 6.2 偏光显微镜:技术规格见附录 A。
- 6.3 X 射线衍射仪:技术分析条件见附录 B。
- 6.4 扫描电子显微镜:配有能谱仪,技术规格见附录 C。
- 6.5 分析天平:精度 0.1 mg。
- 6.6 坩埚(不含石棉)。
- 6.7 马弗炉。
- 6.8 干燥器。
- 6.9 玛瑙研钵。
- 6.10 金属筛:孔径 425 μm~500 μm。
- 6.11 载玻片。
- 6.12 具塞三角烧瓶:100 mL。
- 6.13 盖玻片。

7 试验步骤

7.1 概述

试样经过适当前处理(见 7.3)制成分析试样,用偏光显微或扫描电子显微镜进行观察,发现石棉纤维状粒子,再用 X 射线衍射仪进行确认,得出定性检测结果。

检测流程如下:

- a) 从电子电气产品非金属材料中准备分析用的适量试样。
- b) 经适当前处理(包括剪切、研磨、灰化、过筛或酸洗等)制备分析试样。
- c) 用偏光显微镜及 X 射线衍射仪进行定性分析,确认分析试样中是否发现石棉。如果体视显微镜对三份试样(≥ 300 粒子)的观察中,均没有发现纤维状粒子的存在,则判定未检出石棉;如果有纤维状粒子存在,则用偏光显微镜进一步测试。如果经偏光显微镜观察纤维状粒子不是石棉纤维,判定试样未检出石棉;如果观察纤维状粒子具有某种石棉的各项光学特性,则用 X-射线衍射仪进一步确认。如果经 X 射线衍射检测,有石棉特征衍射峰,则检出石棉,否则未检出石棉,见图 1。
- d) 用扫描电子显微镜及 X 射线衍射仪进行定性分析,确认分析试样中是否发现石棉。如果扫描电子显微镜三次平行测定合计观测到 300 个粒子中没有石棉纤维状粒子,则判定未检出石棉;如果观测到石棉纤维状粒子,则进行能谱分析。经能谱分析纤维状粒子中不含有镁、硅、氧等元素,则判定未检出石棉;如果纤维状粒子中含有镁、硅、氧等元素,则用 X 射线衍射仪进行检测。结果经 X 射线衍射检测,出现石棉衍射特征峰,则判定检出石棉。否则,判定为未检出石棉,见图 2。

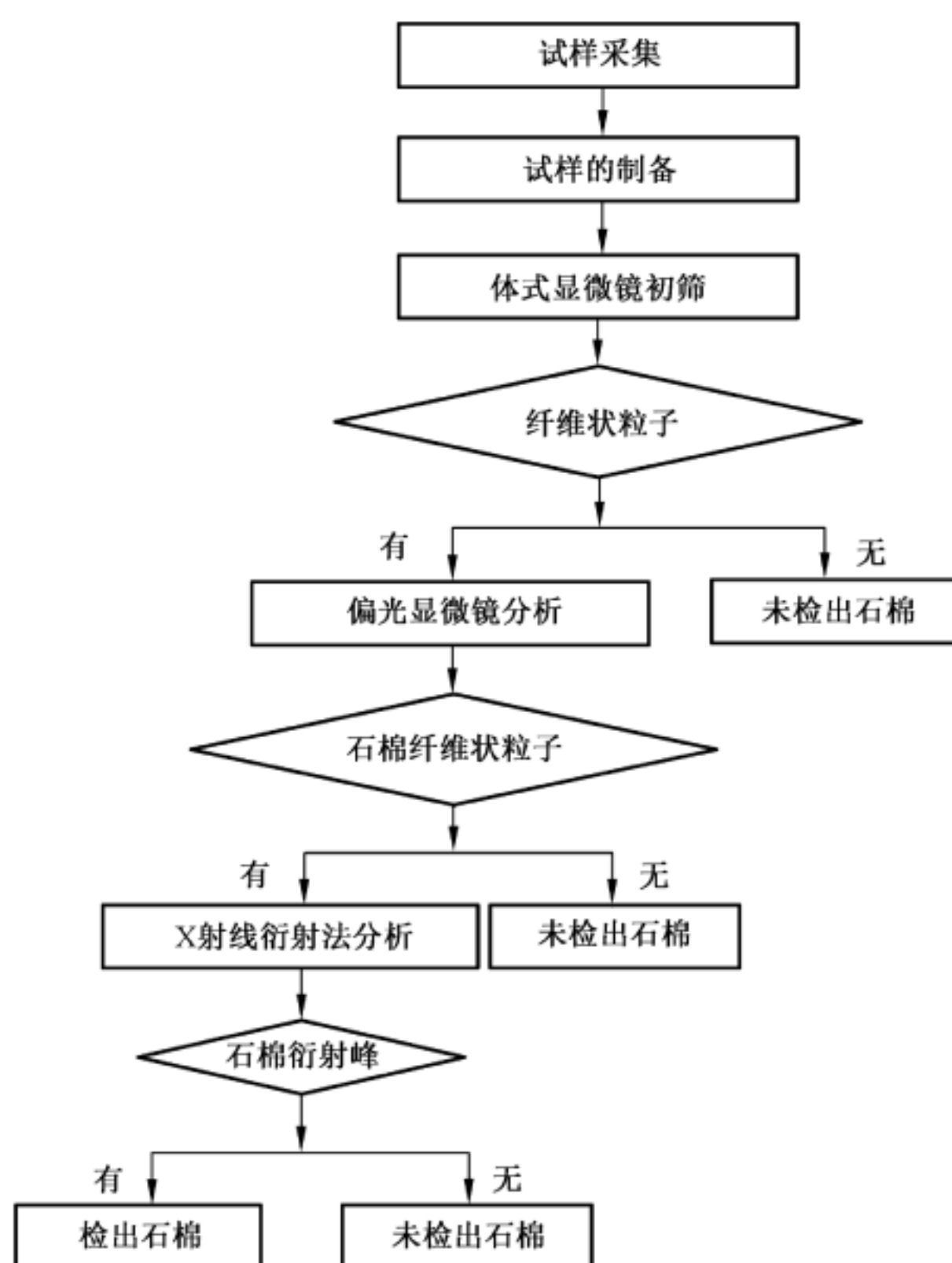


图 1 偏光显微镜-X 射线衍射法的判定程序

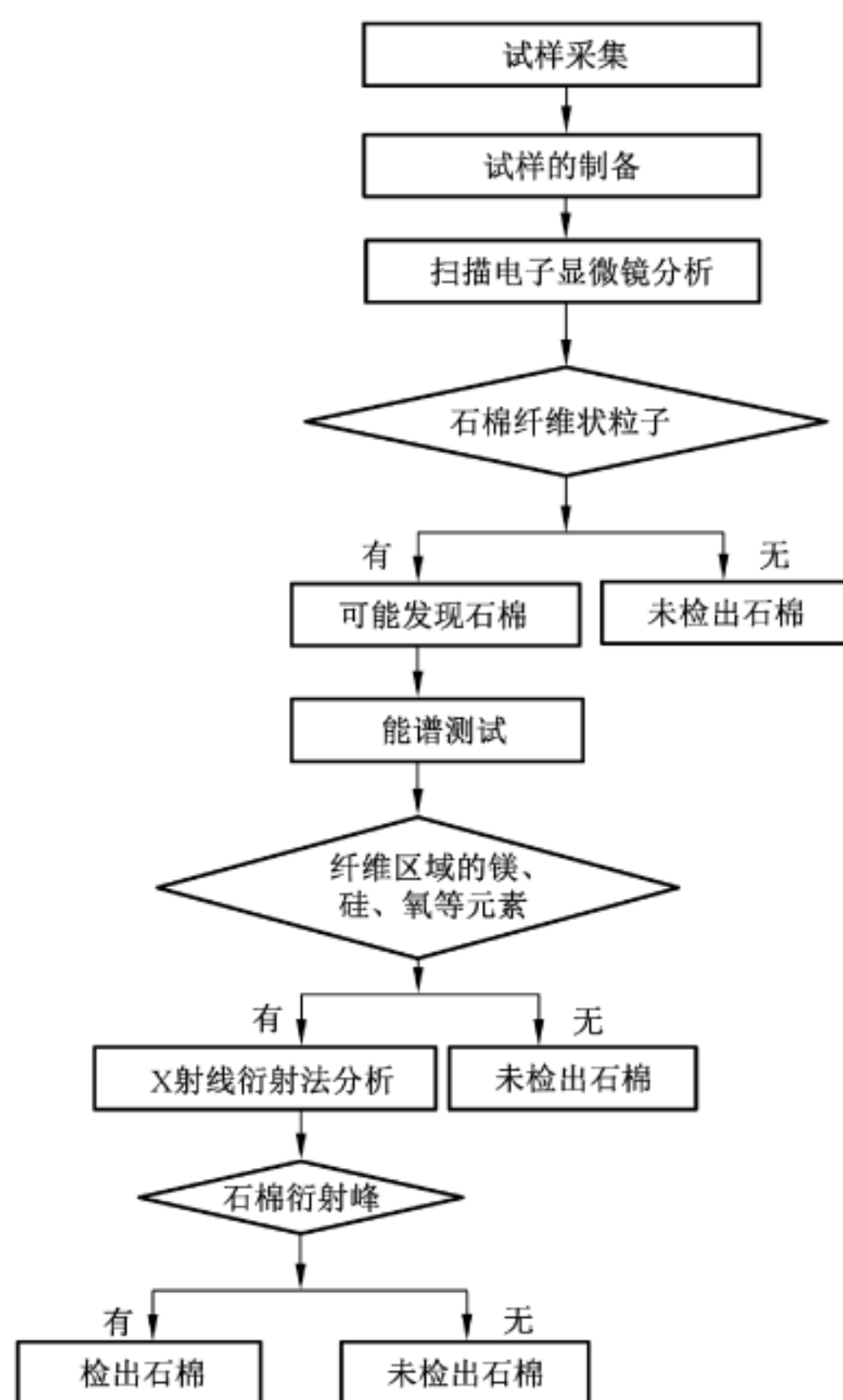


图 2 扫描电子显微镜-X 射线衍射法的判定程序

7.2 样品拆分

如检测对象需拆分,应按 GB/T 26572—2016 附录 A 规定拆分准备样品。

7.3 样品前处理

将样品以适当方式粉碎成适当大小,取约 5 g 粉碎后试样置于坩埚(见 6.6)中,放入马弗炉(见 6.7),在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灰化 1 h,去除有机物质。取出坩埚并放入干燥器(见 6.8)中冷却至室温后,将灰化后试样在玛瑙研钵(见 6.9)中磨碎并通过孔径 $425\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 金属筛(见 6.10)进行筛分。

放入取出试样时,应采取相应措施避免高温对操作者的伤害。

注:根据实验对象的不同,实验人员可在必要时弱酸洗涤过筛后的试样。

7.4 偏光显微镜-X 射线衍射法

7.4.1 分析试样的准备

取少量经筛分的试样(见 7.3)放在载玻片(见 6.11)上,盖上另一块载玻片并轻轻碾压,使试样分散分布,取下覆盖的载玻片。

体视显微镜下观察试样时,如果试样团聚无法观察,则宜取 20 mg 的试样(见 7.3)置于 100 mL 具塞三角烧瓶中,加入 40 mL 水摇匀,以超声波震荡或其他合适方式分散,吸取 20 μL 分散液于载玻片上,自然干燥。

7.4.2 体视显微镜初筛

将载玻片上试样(见 7.4.1)放入体视显微镜下观察是否存在有纤维状粒子。如果有纤维状粒子存在,则观察纤维的外观和物理特性,记录纤维特征。

取至少三份试样(≥ 300 粒子)进行观察,如果三份试样中均没有发现纤维状粒子的存在,则判定未检出石棉。如果有纤维状粒子存在,则用偏光显微镜进一步测试。

7.4.3 偏光显微镜测试

根据体视显微镜下看到的纤维特征,初步判断可能的纤维种类,在载玻片上滴加合适的折射率油(见 5.2),盖上盖玻片(见 6.13),使试样(见 7.4.1)浸湿,放入偏光显微镜下观察纤维的光学特性,见表 1。如果无法判断出可能的纤维种类,则取多份试样,分别加入不同折射率油进行观察。在偏光显微镜下各种石棉在对应折射率油里呈现的光学特性见表 1。如果观察到纤维具有表 1 中的某种石棉的对应光学特性,则初步认定看到的纤维为此种石棉纤维,用 X-射线衍射仪进一步确认。否则,则判定看到的纤维不是石棉纤维粒子,试样中未检出石棉。

每一个试样至少观察三份。

表 1 偏光显微镜下不同石棉纤维的光学特性

石棉种类	光学特性				
	延性 ^a	双折射性	消光性 ^b	多色性	离散染色性
温石棉	正延性	45°最亮	平行或垂直消光	无	参见附录 D
透闪石	正延性	45°最亮	小角度消光	无	
直闪石	正延性	45°最亮	平行或垂直消光	无	
阳起石 ^c	正延性	45°最亮	平行或垂直消光	弱	
铁石棉	正延性	45°最亮	平行或垂直消光	无	
青石棉	负延性	45°最亮	平行或垂直消光	有	

^a 延性:正延性为东北至西南方向呈蓝色,西北至东南方向呈黄色,负延性为东北至西南方向呈黄色,西北至东南方向呈灰褐色。

^b 消光性:当石棉纤维与偏振光平行或垂直时,温石棉、铁石棉、青石棉、和直闪石通常表现为平行或者垂直消光,阳起石和透闪石石棉则表现为小角度(一般在 5°~20°之间)消光。

^c 多色性:阳起石自然状况下往往呈绿色,当与起偏器平行时会变为浅绿色,而与起偏器垂直是变为灰色或黄色;青石棉自然状况下呈深蓝色或蓝黑色,当与起偏器平行时会变为蓝色,而与起偏器垂直是变为灰色。

7.4.4 X 射线衍射确认

将试样(见 7.4.1)置于样品台,压片。按附录 B 中 X 射线衍射分析条件,确认分析试样是否存在石棉的特征衍射峰。进行 3 次平行实验。如果三次实验中有一次发现有石棉特征衍射峰,则判定检出石棉。如果均没有发现石棉特征衍射峰,判定未检出石棉。石棉的特征衍射峰参见附录 E。

X 射线衍射检测时,实验人员可酸洗和水洗、过滤、干燥筛分后的试样(见 7.3)。

7.5 扫描电子显微镜-X 射线衍射法

7.5.1 分析试样的准备

取三份适量试样(见 7.3),均匀涂在贴有导电胶的扫描电子显微镜样品载台上,用洗耳球吹去试样表面的颗粒。

7.5.2 扫描电子显微镜法

将试样(见 7.5.1)放在扫描电子显微镜下观察,在 500~50 000 的放大倍数下移动视野并计数,在同一区域内观测 100 个粒子,并记录其中纤维状粒子数。平行测定三次,如果三次平行测定中合计观测到 300 个粒子中有石棉纤维状粒子,则按 7.5.3 进行能谱分析,如果石棉状纤维粒子中含有镁、硅、氧等元素,则按 7.5.3 步骤确认。如没有发现石棉纤维状粒子,判定为未检出石棉。石棉扫描电子显微镜照片参见附录 F。

7.5.3 能谱分析

能谱测试结果显示试样(见 7.5.1)纤维状粒子中含有镁、硅、氧等元素,则需要分析基质粉末的元素成分,若基质粉末中含有的元素成分明显和纤维不一致时,则判定检出石棉,若基质粉末中含有较高含量的硅、镁、氧等元素时,应按 7.5.4 进行测定。

7.5.4 X 射线衍射法测定

将试样(见 7.5.1)置于样品台,压片。按附录 B 中 X 射线衍射分析条件,确认分析试样是否存在石棉的特征衍射峰。进行 3 次平行实验。如果三次实验中有一次发现有石棉特征衍射峰,则判定检出石棉。如果均没有发现石棉特征衍射峰,判定未检出石棉。石棉的特征衍射峰参见附录 E。

X 射线衍射检测时,实验人员可酸洗和水洗、过滤、干燥筛分后的试样(见 7.3)。

8 试验报告

报告包括但不限于以下几个方面内容:

- a) 试样的采集过程;
- b) 试样的粉碎方法;
- c) 使用的测试仪器及测试结果;
- d) 测试日期;
- e) 测试机构;
- f) 所使用的标准编号。

附 录 A
(规范性附录)
偏光显微镜规格

偏光显微镜具有偏光显微镜的标准配备。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。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。配备 10 倍(数值孔径 0.25 以上)及 40 倍(数值孔径 0.70 以上)分散染色物镜。配备 10 倍或 15 倍目镜,并带有用于计测的十字划线。

偏光显微镜的观察模式见表 A.1。

表 A.1 偏光显微镜的观察模式

光学特性	观察模式
形态	所有模式
多色性	起偏器
双折射性	正交偏光系统
消光性	正交偏光系统
延性	正交偏光系统+530 nm 阻滞片
离散染色性	离散染色镜头+起偏器

附录 B

(规范性附录)

X 射线衍射装置的技术分析条件

X 射线衍射装置的技术分析条件见表 B.1。

表 B.1 X 射线衍射装置的技术分析条件

设定项目	检测条件
X 射线对阴极	铜(Cu)
单色器(去除 K β 线)	Ni 过滤器
扫描范围(2θ) ($^{\circ}$)	5~64
步长 ($^{\circ}$)/步	0.01~0.02 ^a
扫描速度 s/步	1 ^a
^a 可根据样品的不同进行相应的调整。	

附 录 C
(规范性附录)
扫描电子显微镜技术规格

扫描电子显微镜的技术规格如下：

- a) 具有扫描显微镜的标准配备。
- b) 加速电压 0 kV~30 kV,放大倍数 20~200 000,连续可调。
- c) 配有能谱仪及标准元素数据库。

附录 D
(资料性附录)

各种石棉纤维的离散染色性图谱

各种石棉纤维的离散染色性图谱参见图 D.1~图 D.9。

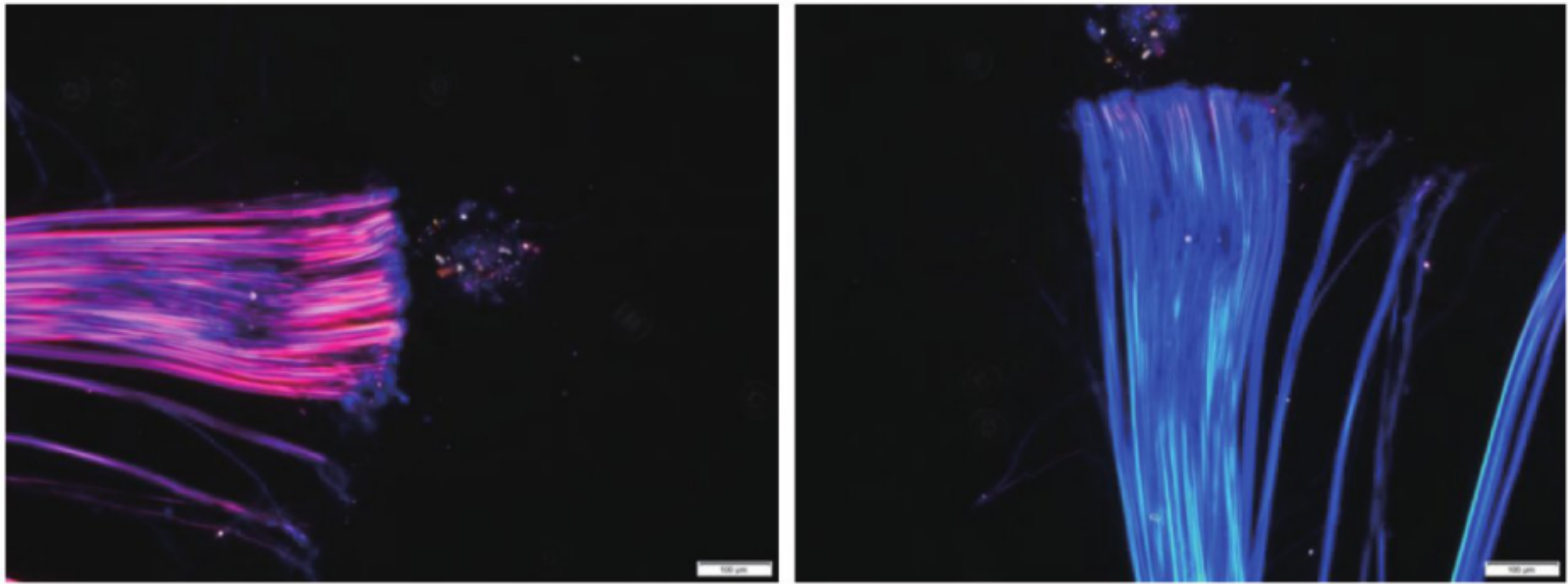


图 D.1 温石棉离散染色性图谱(RI = 1.550)

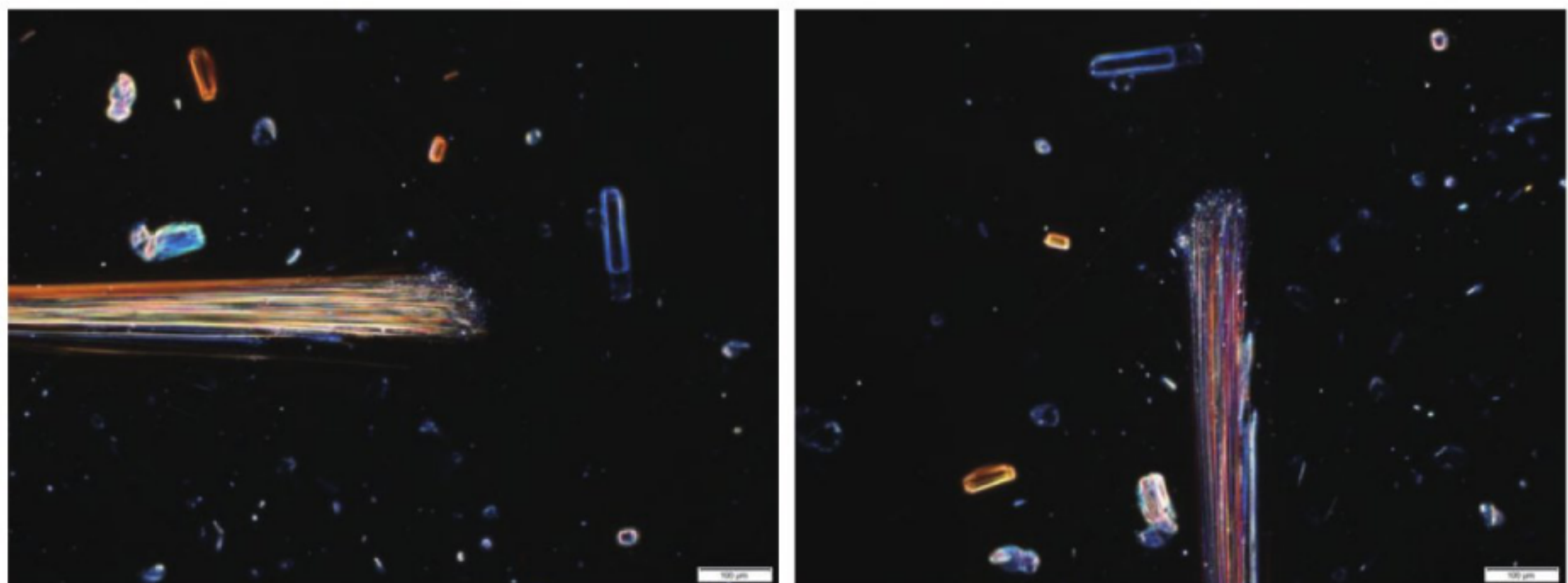


图 D.2 直闪石 RI = 1.605 条件下离散染色图谱

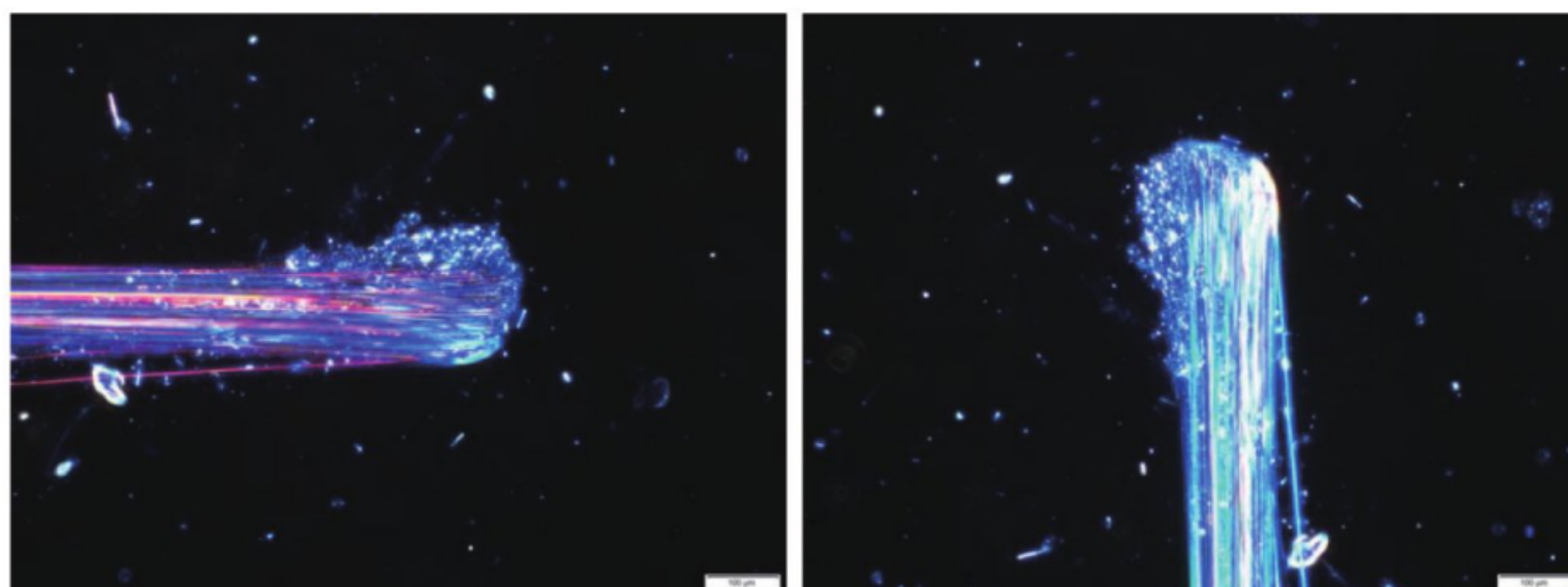


图 D.3 直闪石 $RI = 1.620$ 条件下离散染色图谱

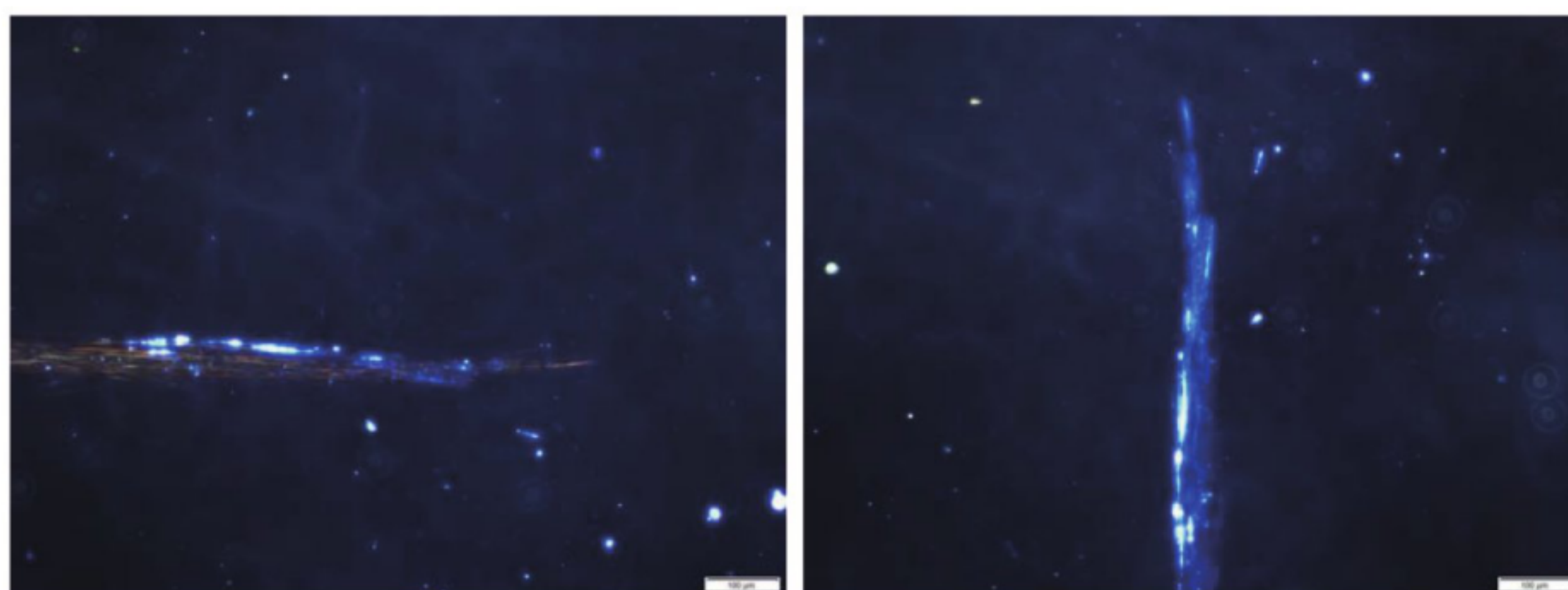


图 D.4 透闪石 $RI = 1.605$ 条件下离散染色性图谱

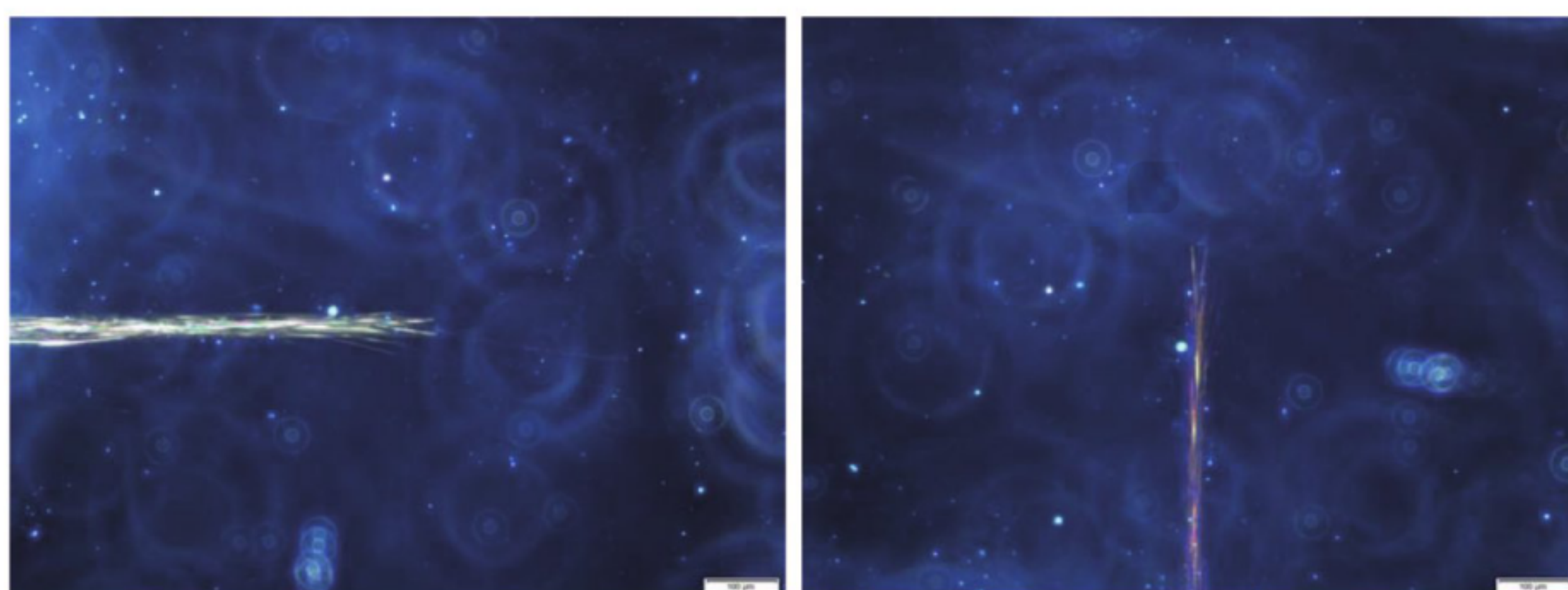


图 D.5 阳起石 $RI = 1.640$ 条件下离散染色性图谱

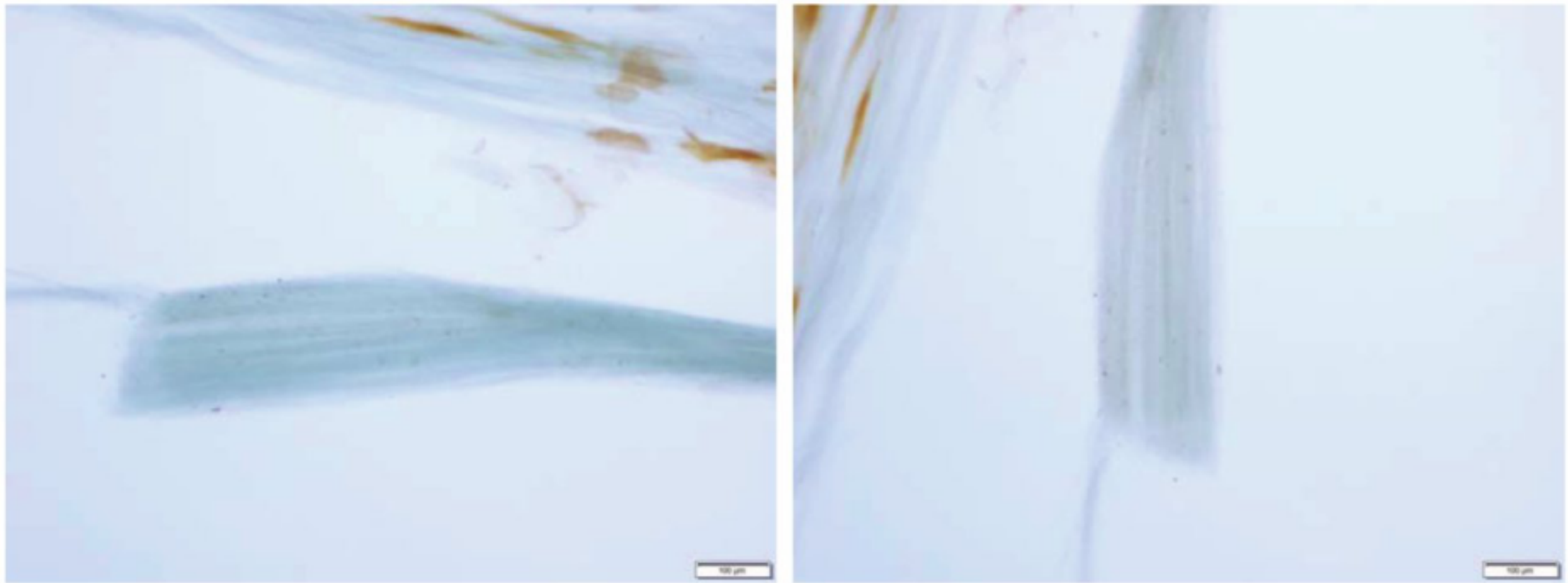


图 D.6 阳起石多色性图谱

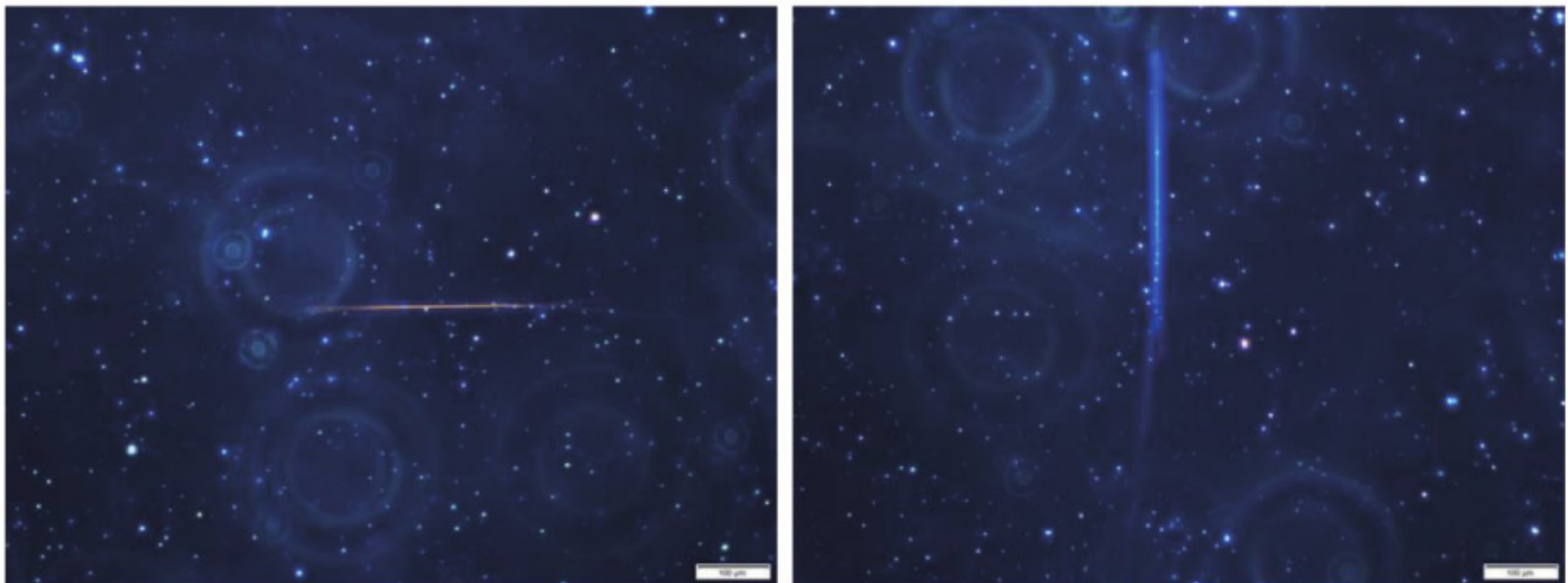
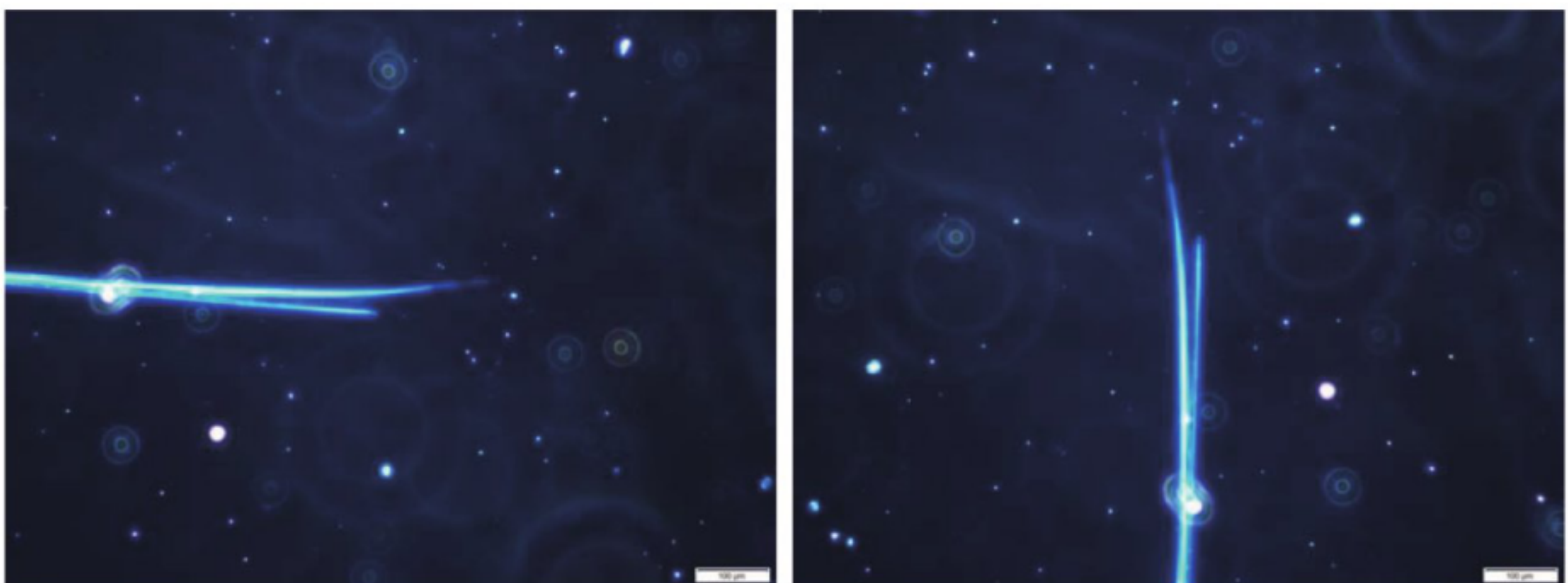
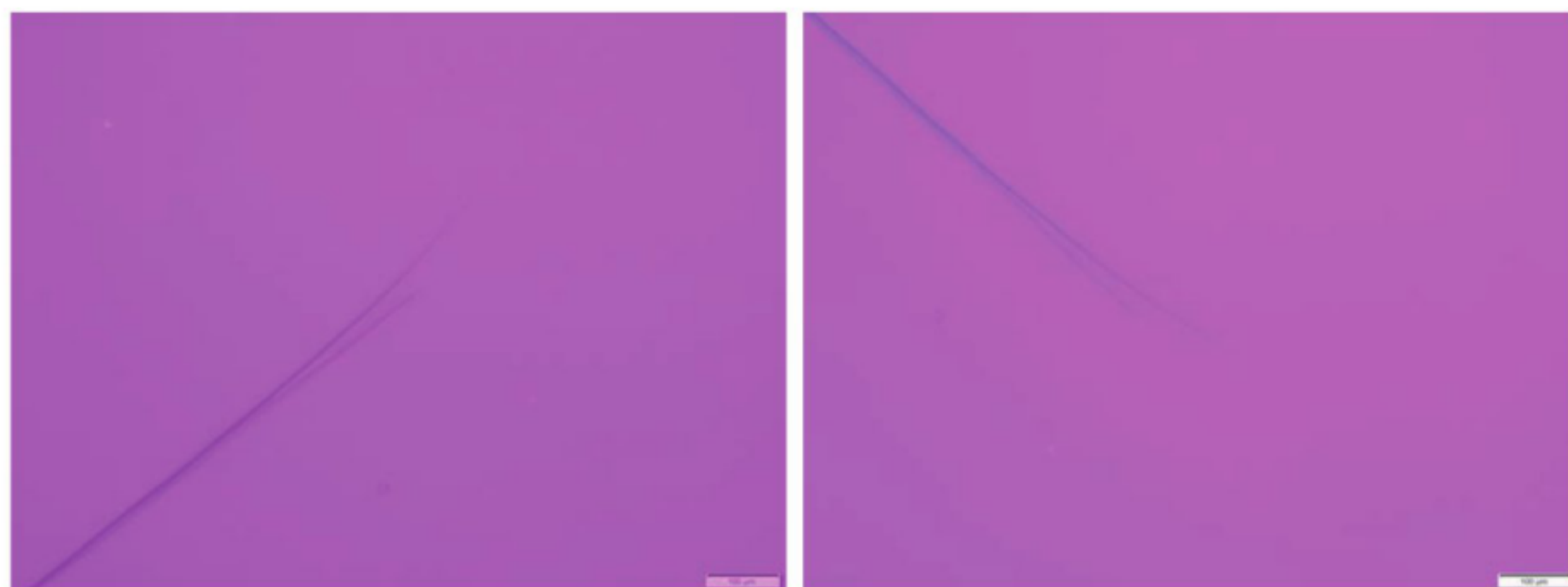


图 D.7 铁石棉在 $RI=1.680$ 条件下离散染色性图谱



青石棉在 1.700 折射率匹配液下,水平方向蓝色,竖直方向无变化,也呈蓝色,纤维末端呈分叉,纤维形态笔直。因青石棉是惟一负延性石棉,因此需要观察其延性状态。

图 D.8 青石棉在 $RI=1.700$ 条件下离散染色性图谱



青石棉是六种石棉中惟一负延性石棉(550 ℃加热青石棉会变为正延性),纤维末端呈分叉,纤维形态笔直。其纤维在二四象限内呈深蓝色(其他石棉呈黄色),一三象限内灰褐色(其他石棉呈蓝色),可以通过延性判定是否为青石棉。

图 D.9 青石棉延性图谱

附录 E
(资料性附录)

各种石棉 X 射线衍射峰扫描图

各种石棉 X 射线衍射峰扫描图参见图 E.1~E.6。

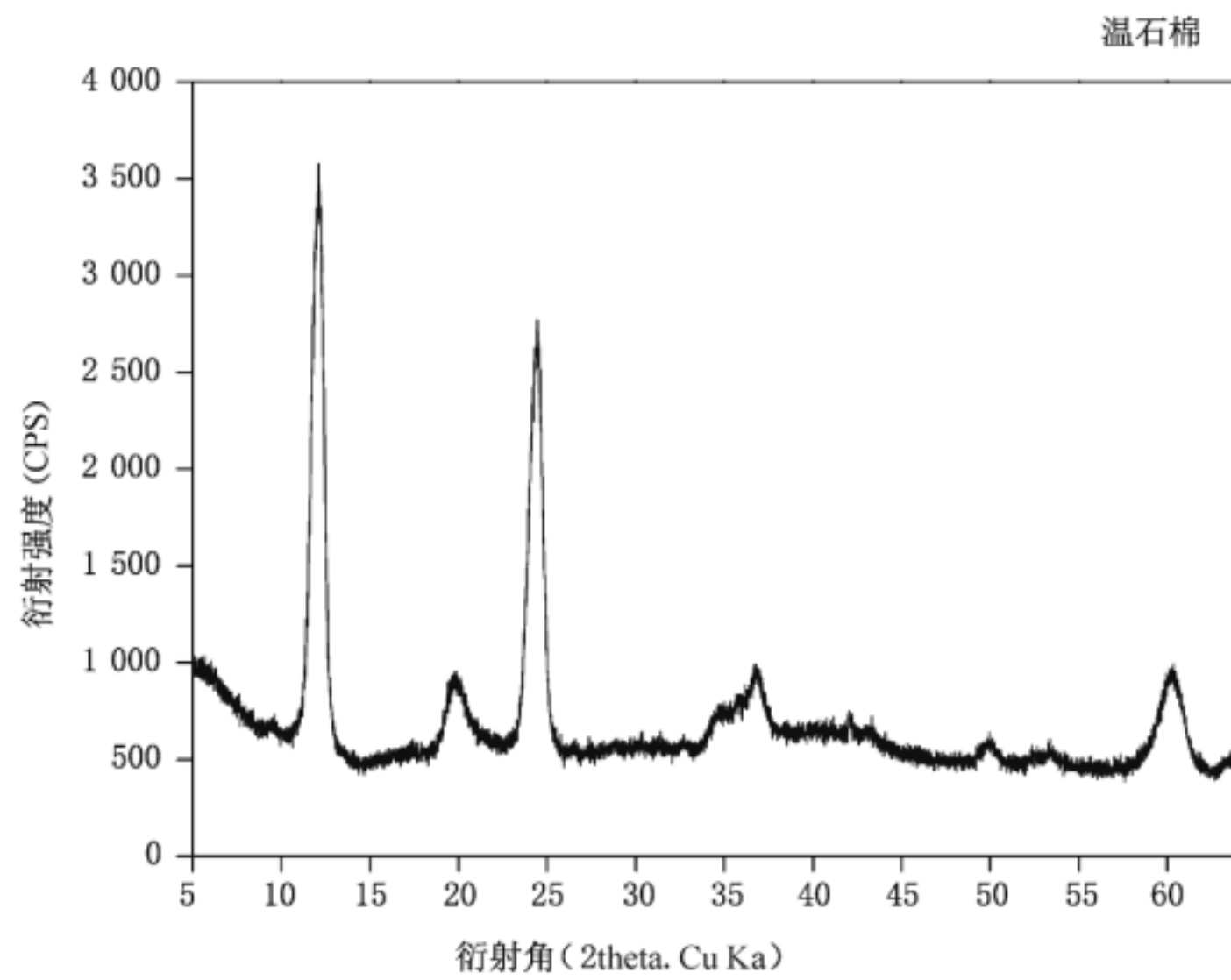


图 E.1 温石棉 X 射线衍射峰扫描图

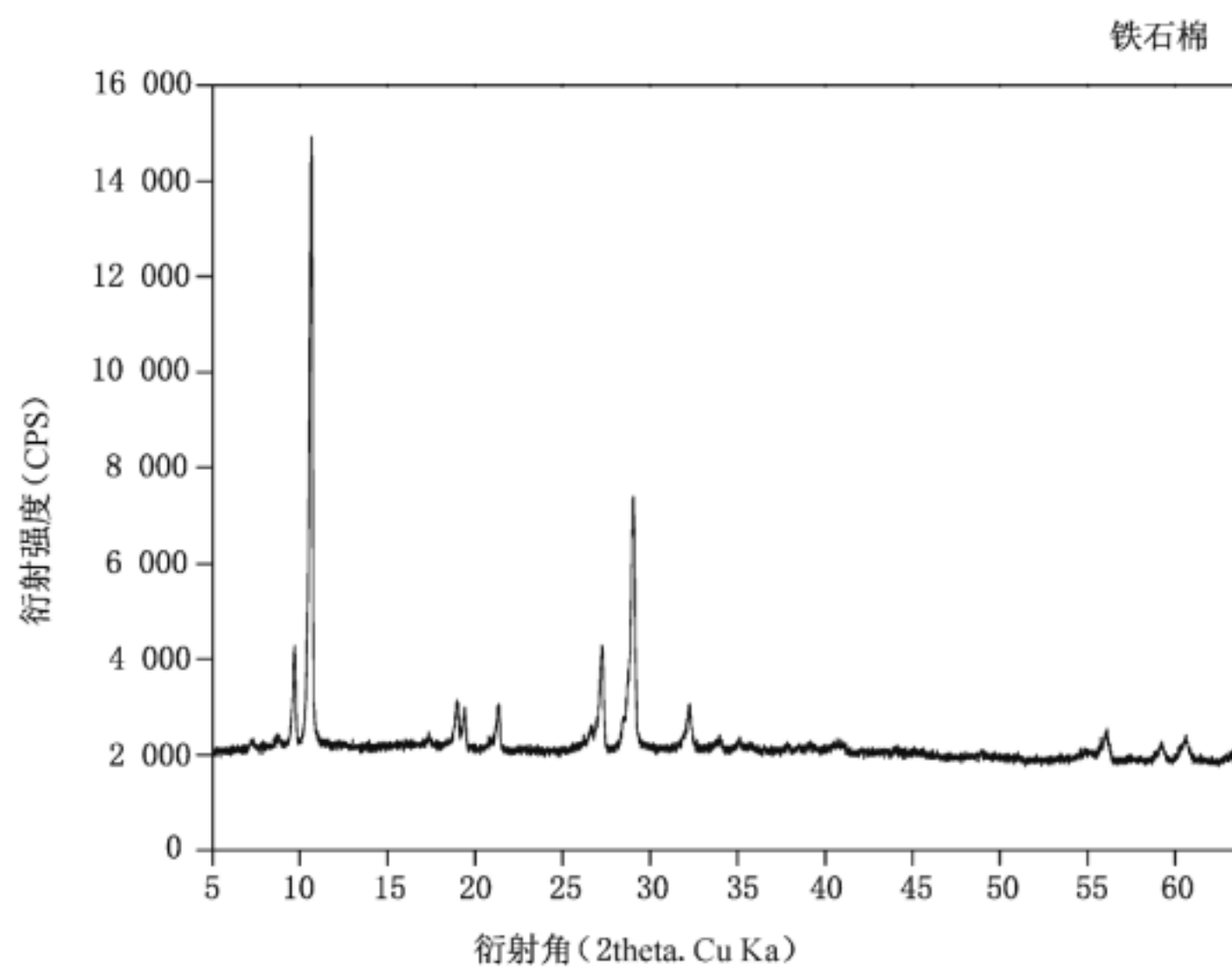


图 E.2 铁石棉 X 射线衍射峰扫描图

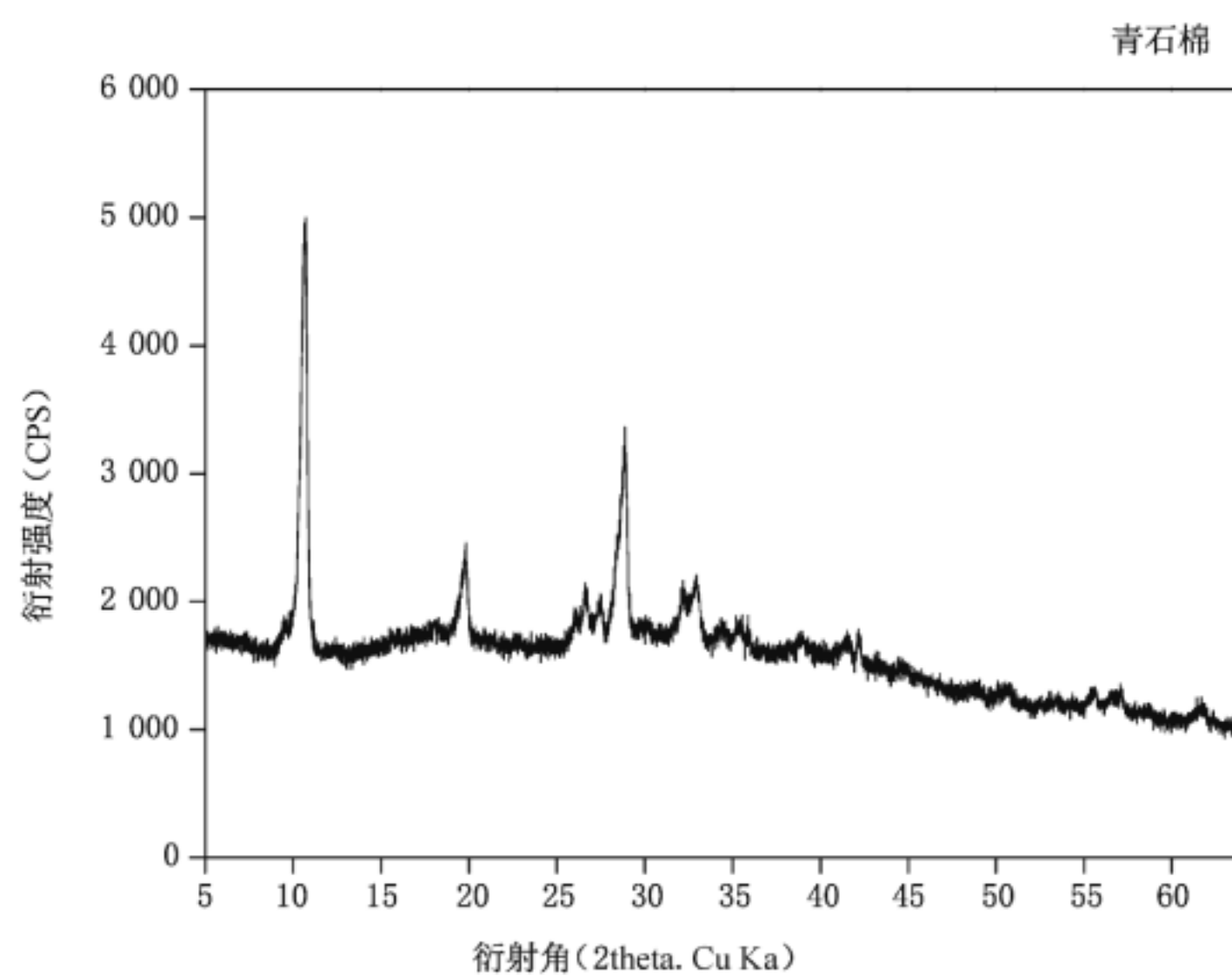


图 E.3 青石棉 X 射线衍射峰扫描图

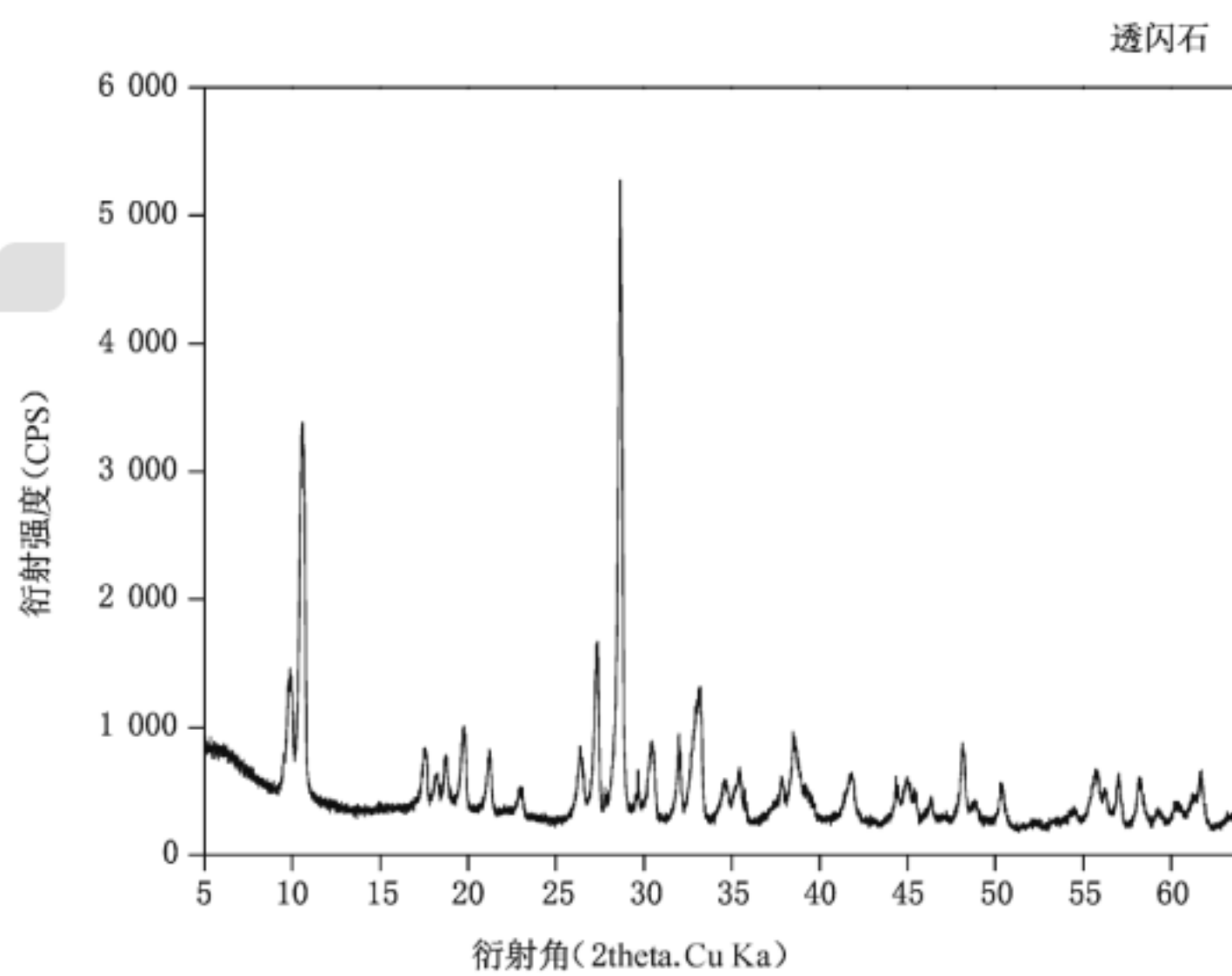


图 E.4 透闪石 X 射线衍射峰扫描图

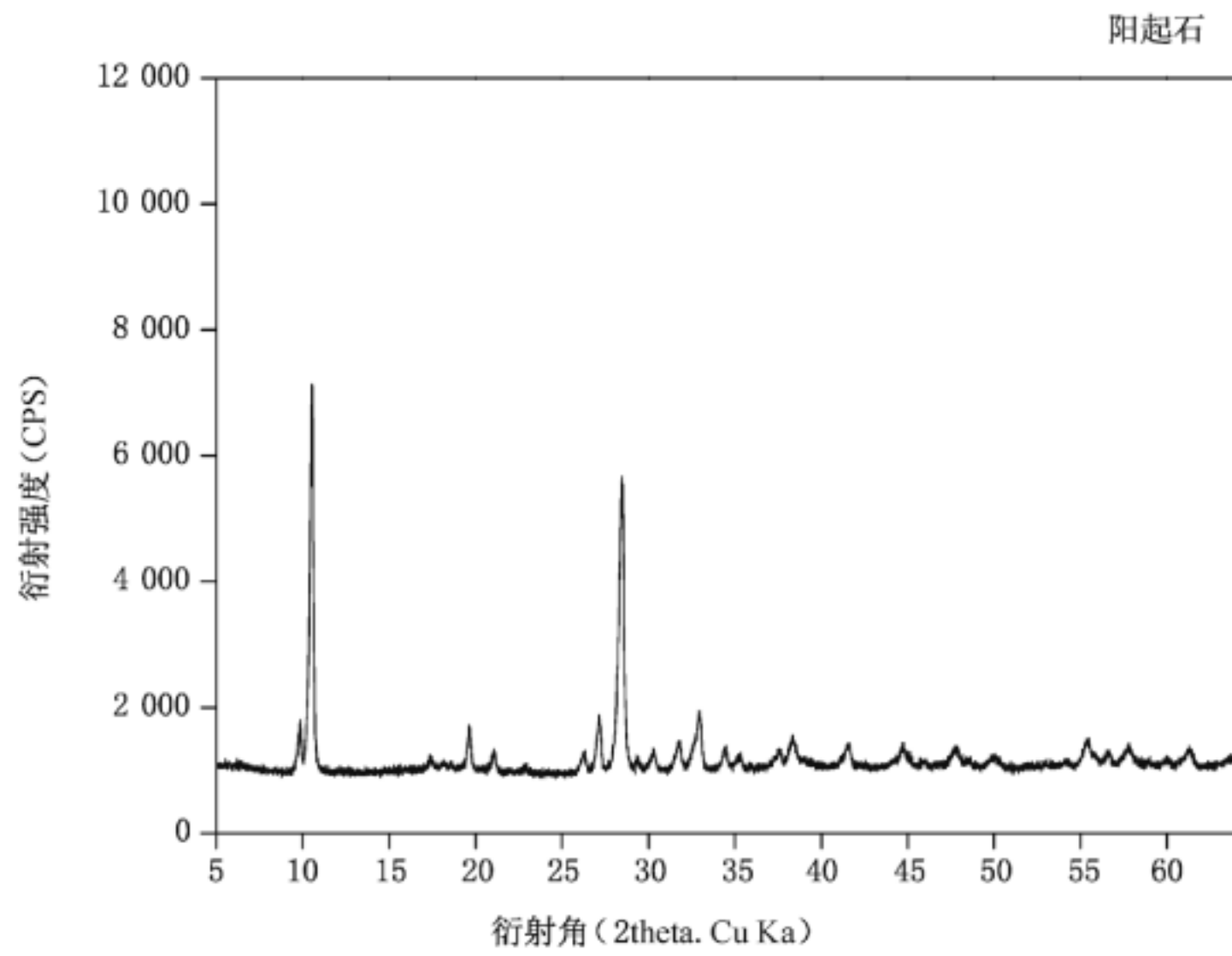


图 E.5 阳起石 X 射线衍射峰扫描图

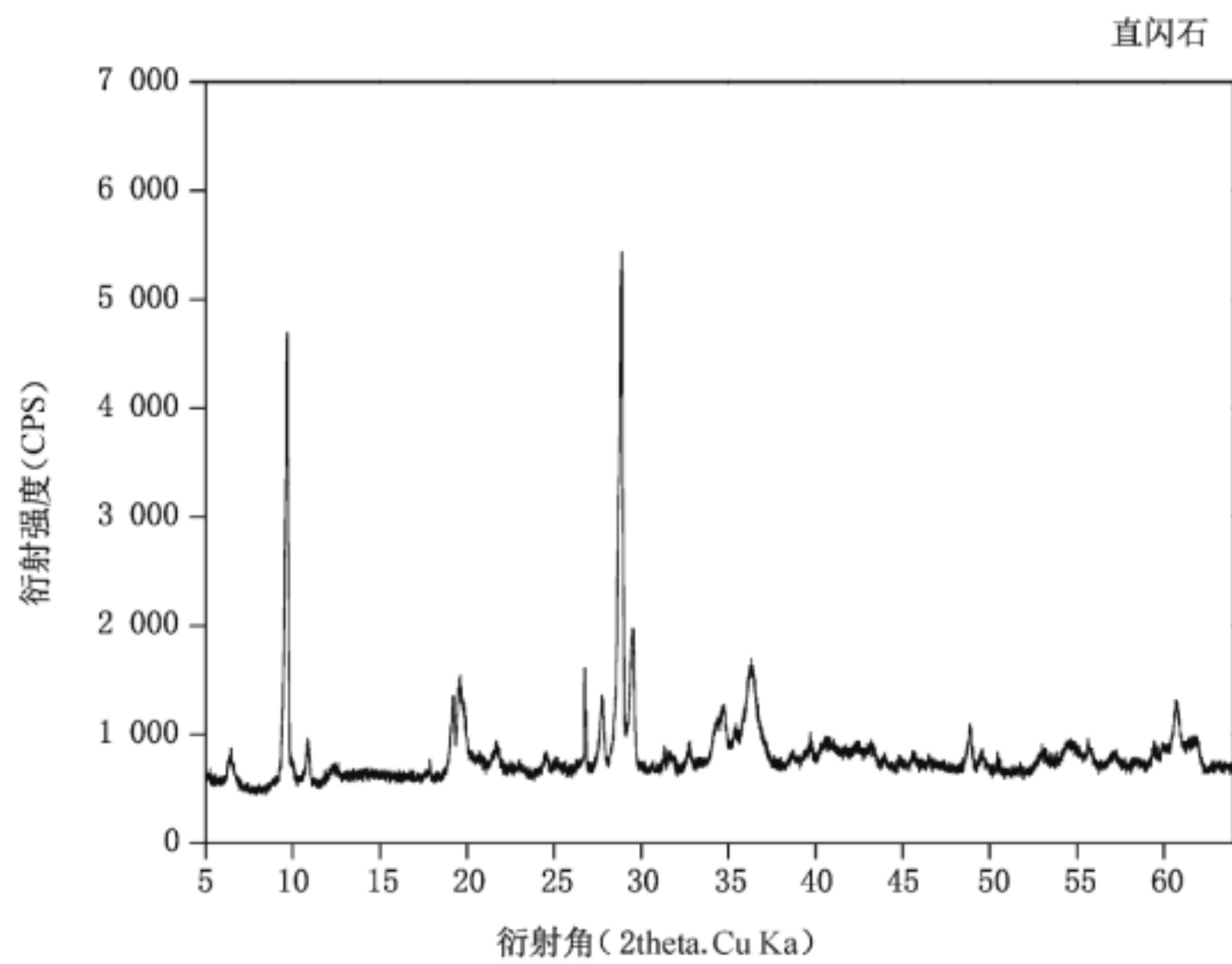


图 E.6 直闪石 X 射线衍射峰扫描图

各种石棉的 X 射线衍射特征数据参见表 E.1。

表 E.1 各种石棉的 X 射线衍射特征数据

温石棉		青石棉		铁石棉		直闪石		透闪石		阳起石	
2θ (°)	I CPS	2θ (°)	I CPS	2θ (°)	I CPS	2θ (°)	I CPS	2θ (°)	I CPS	2θ (°)	I CPS
12.06	100	10.68	100	10.68	100	28.97	100	28.6	100	10.48	100
24.50	78	28.9	67	29.17	49	9.73	87	10.58	60	28.42	79
60.38	28	19.84	49	27.29	29	36.34	31	33.12	29	33.04	27
36.85	27	33.04	44	9.65	28	26.82	29	9.83	25	27.09	26
19.83	27	26.62	43	18.89	22	19.64	28	33.14	23	9.73	25

附录 F
(资料性附录)
各种石棉扫描电子显微镜照片

各种石棉扫描电子显微镜照片参见图 F.1~图 F.6。

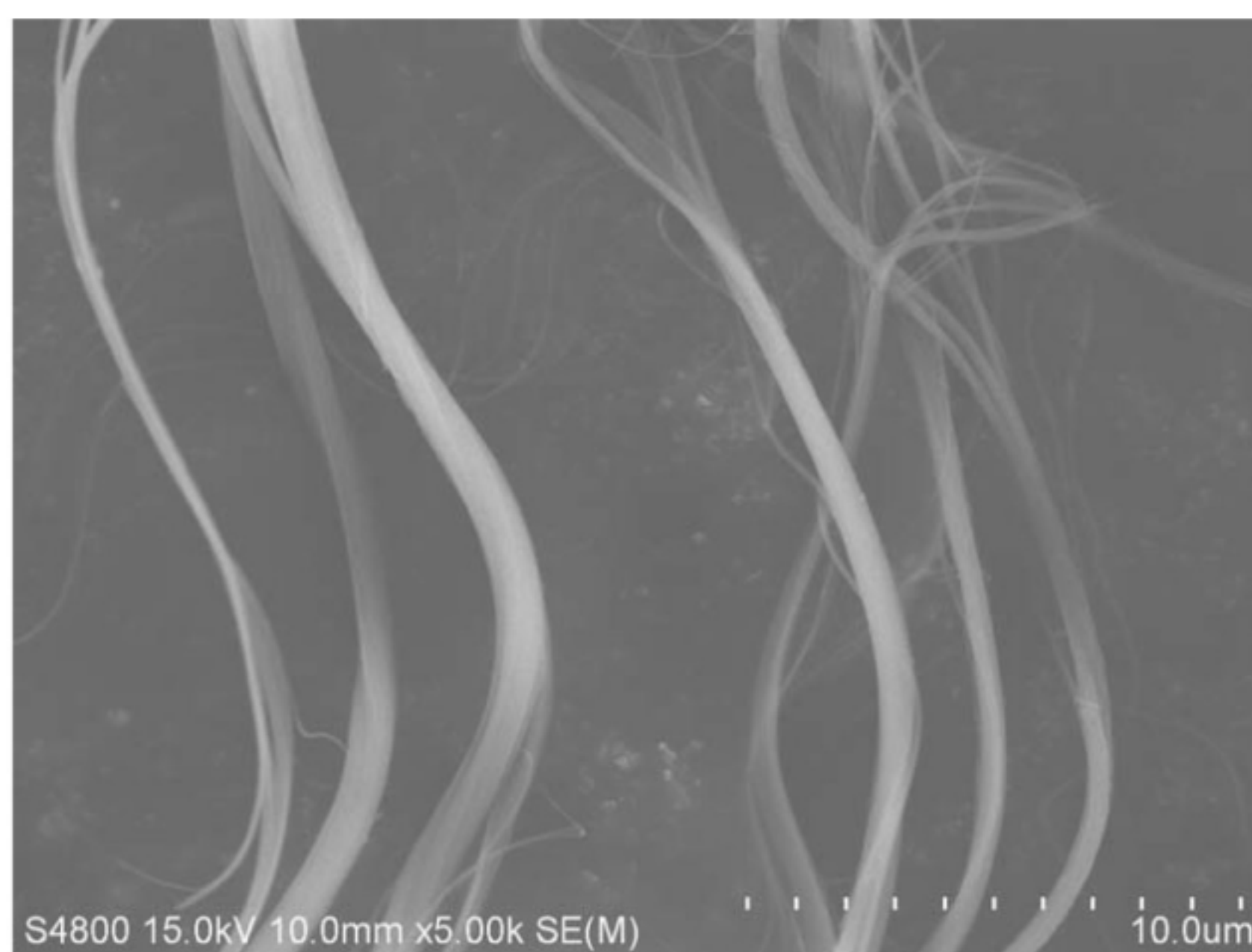


图 F.1 温石棉标准品的扫描电子显微镜照片

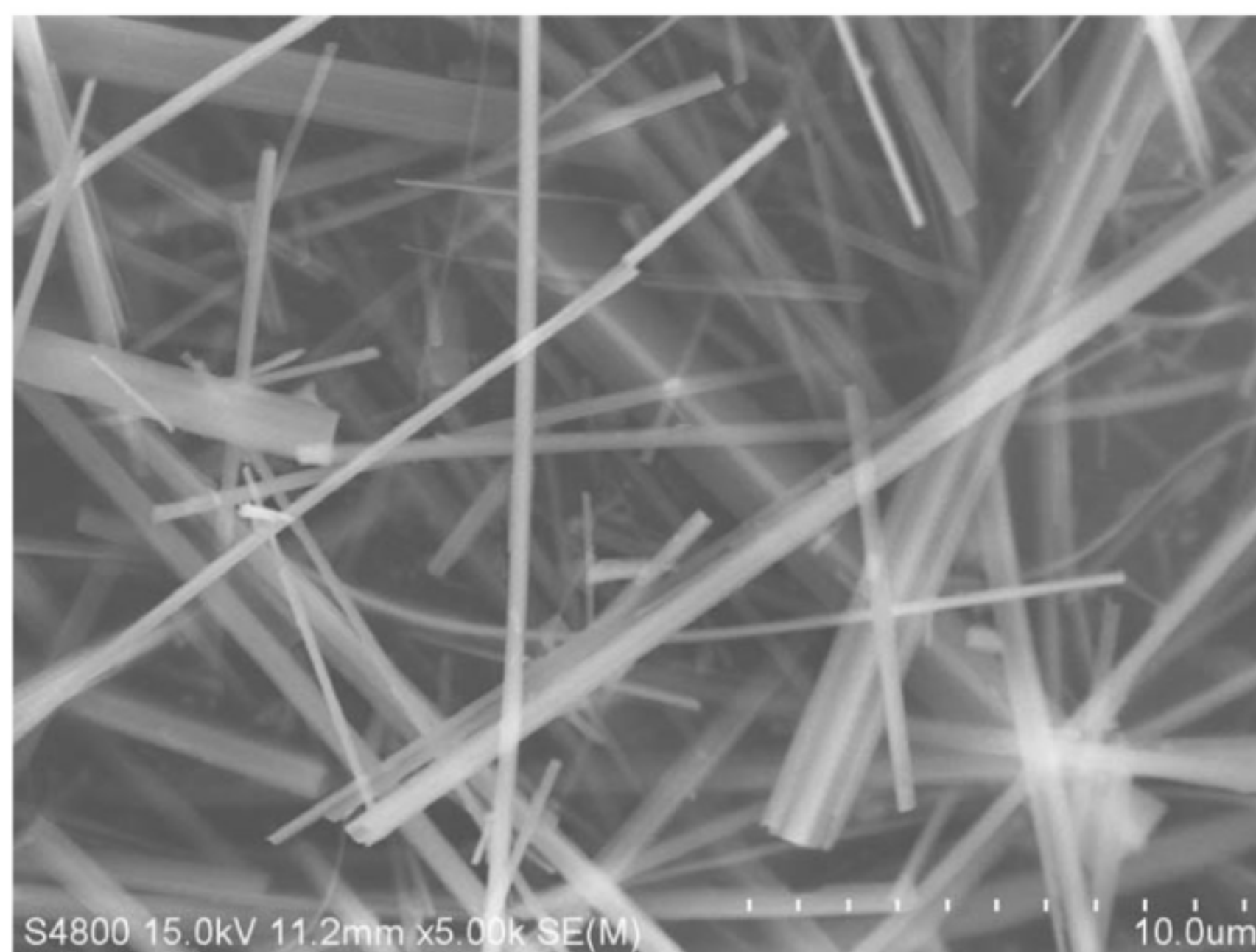


图 F.2 铁石棉标准品的扫描电子显微镜照片

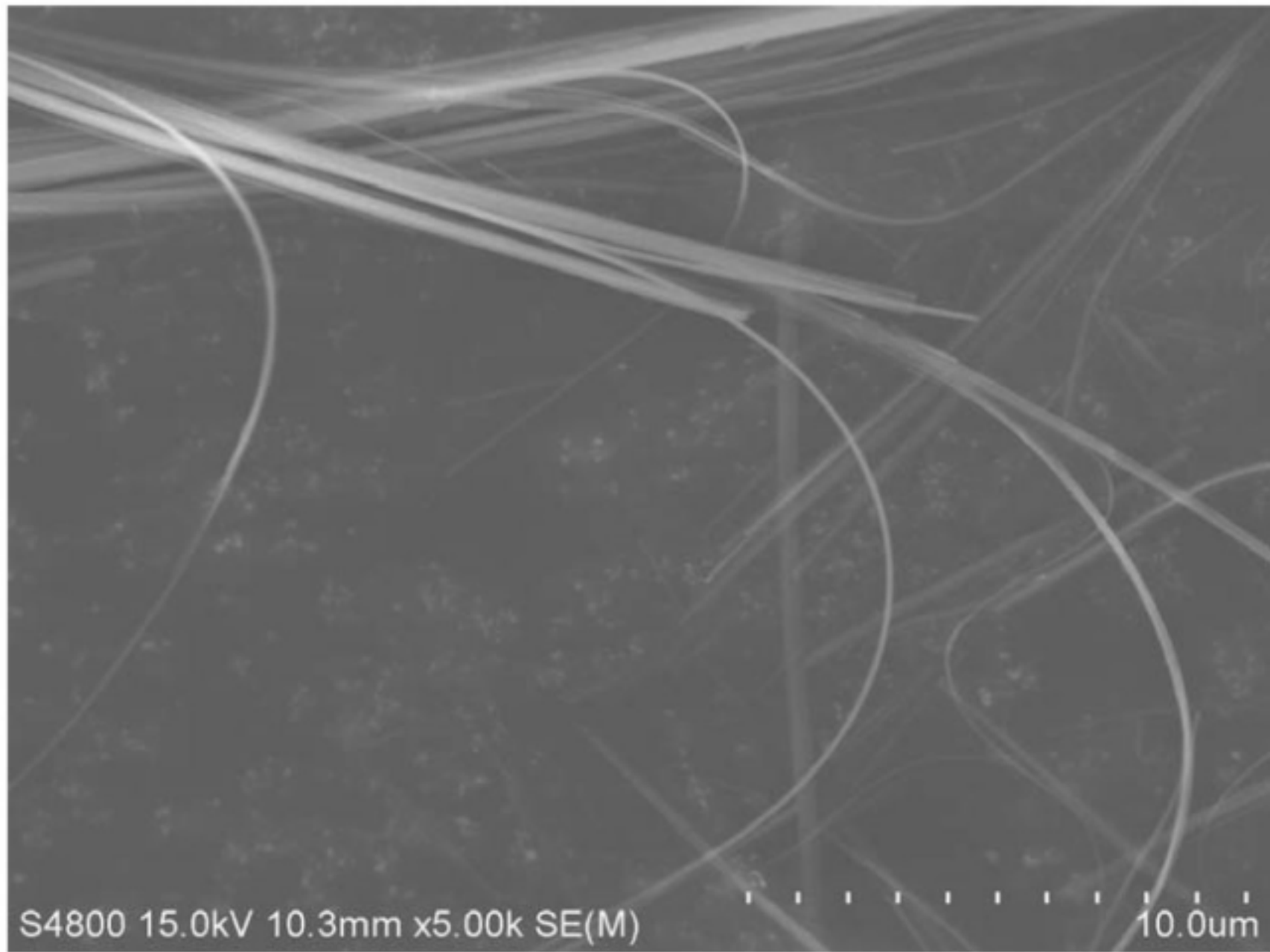


图 F.3 青石棉标准品的扫描电子显微镜照片

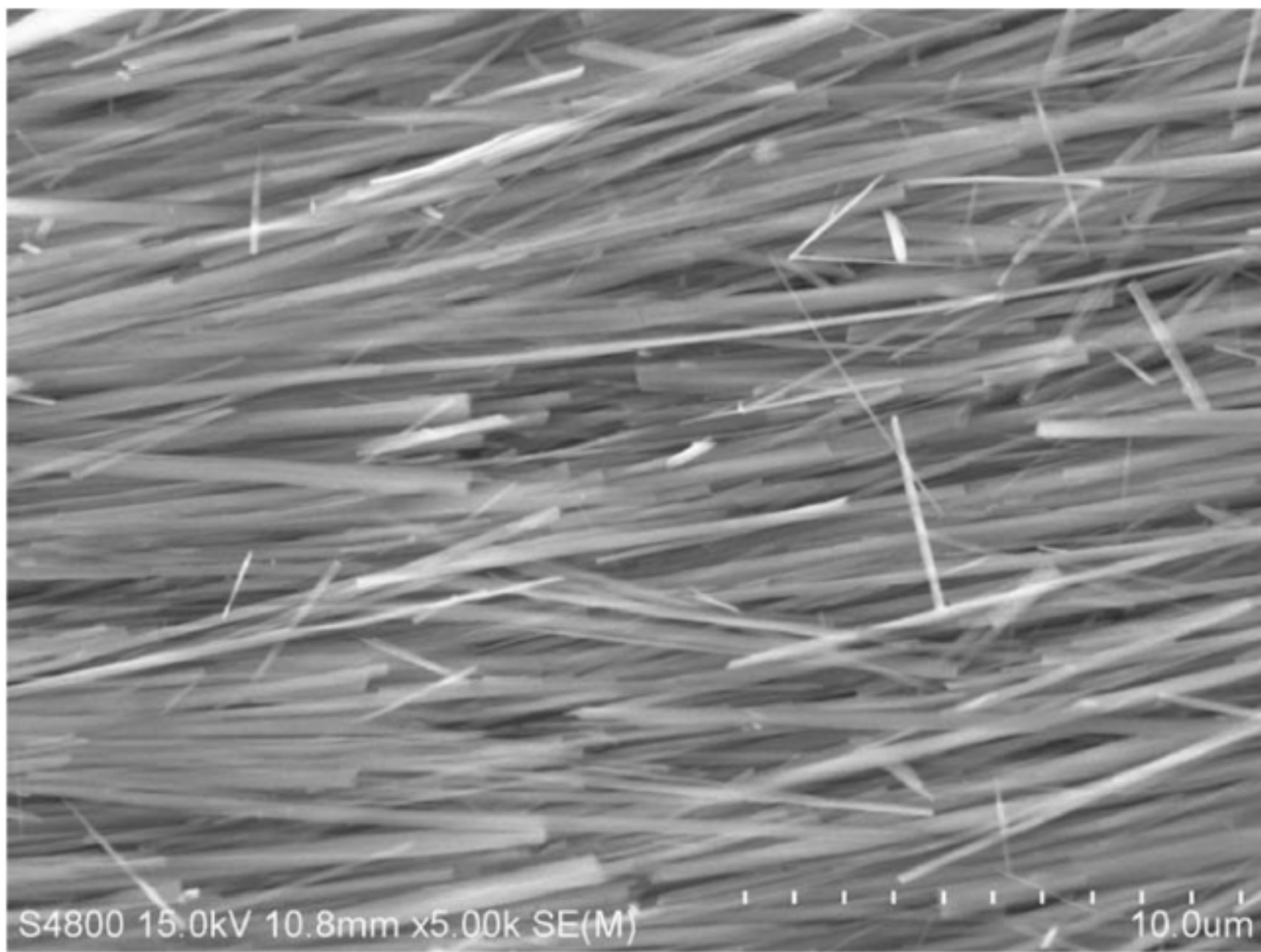


图 F.4 透闪石石棉标准品的扫描电子显微镜照片

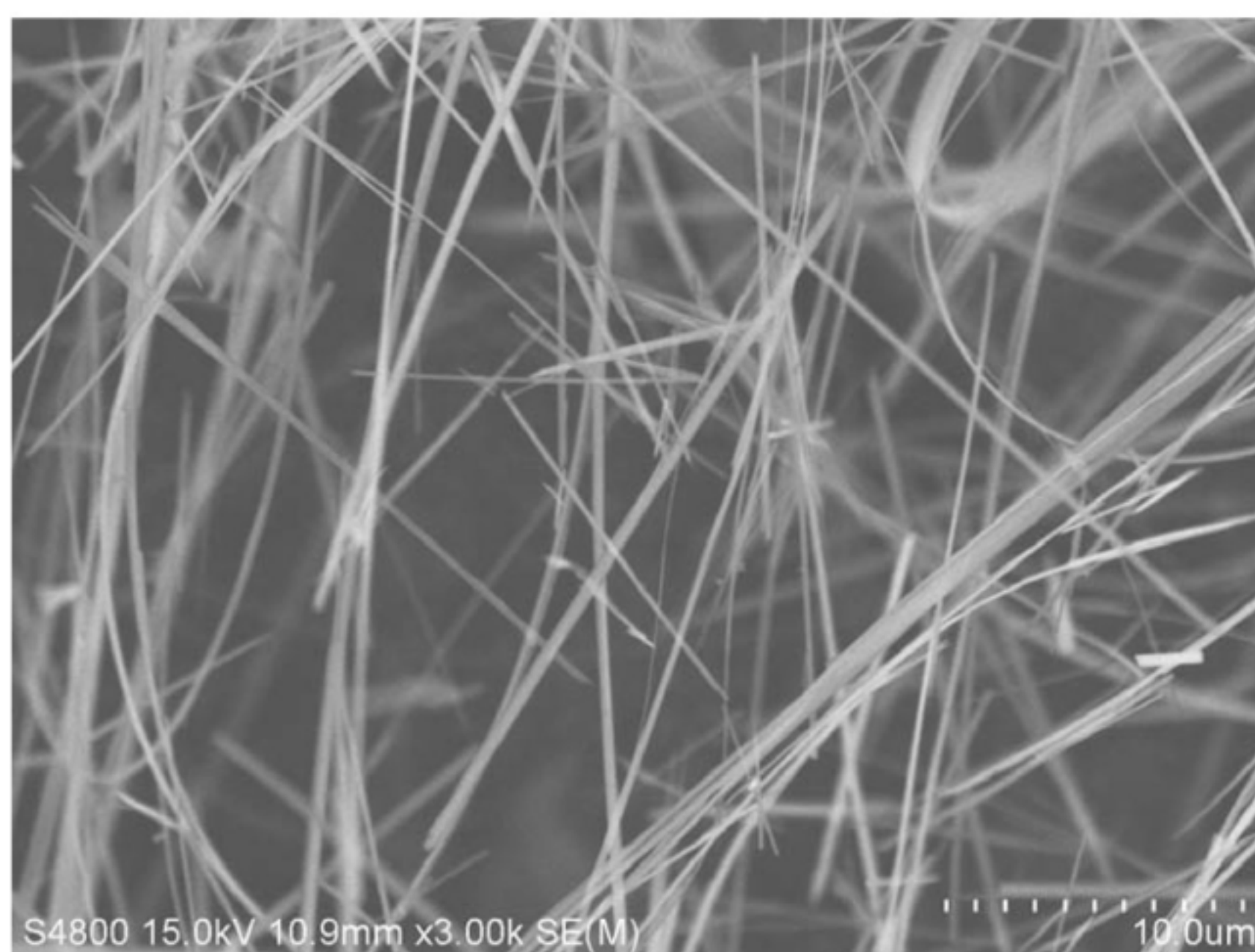


图 F.5 阳起石石棉标准品的扫描电子显微镜照片

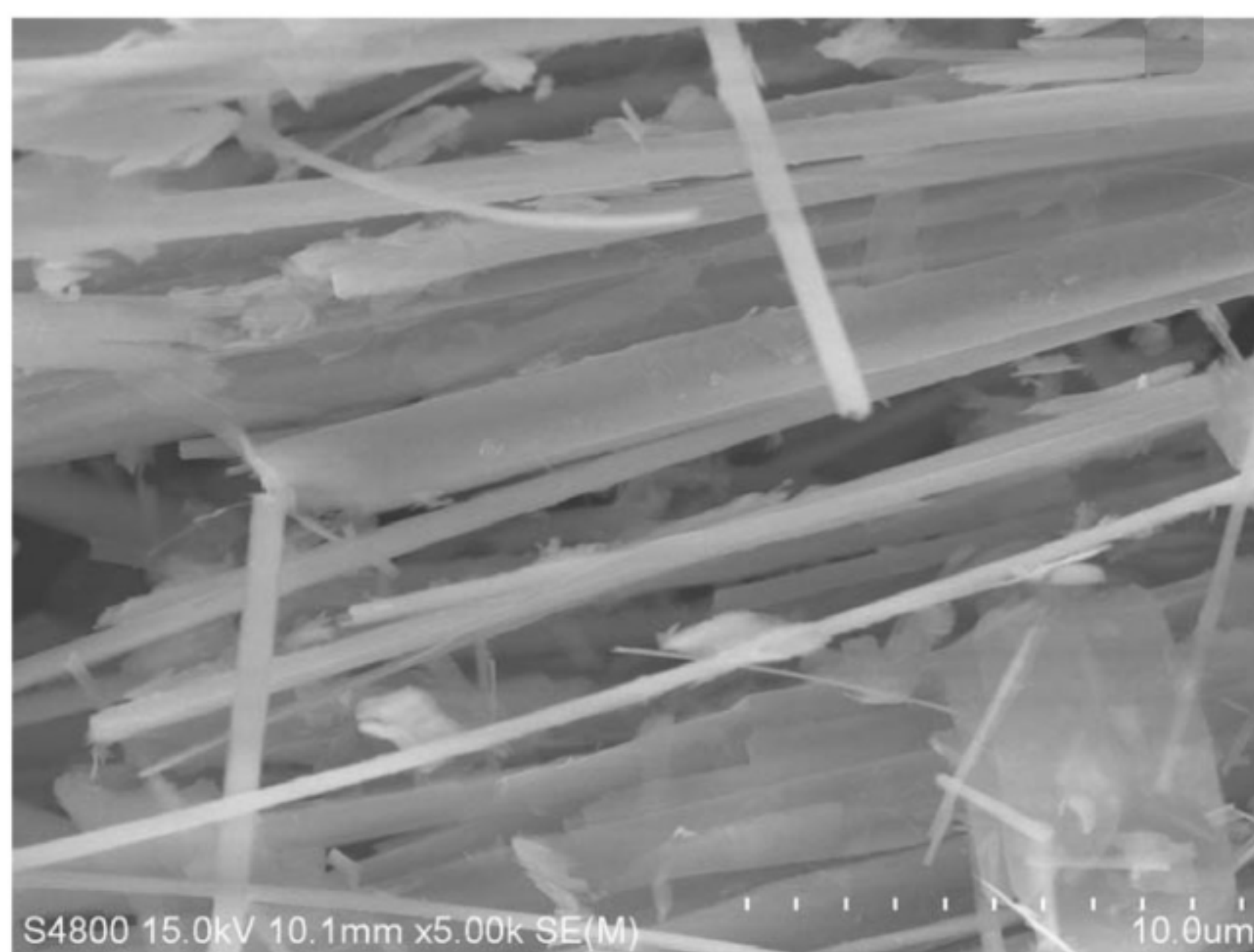


图 F.6 直闪石石棉标准品的扫描电子显微镜照片
