

文章编号: 0254 - 5357(2011)05 - 0644 - 10

## 石棉控制法规及其检测方法

鲍俊, 王全林\*

(宁波市产品质量监督检验研究院, 浙江 宁波 315041)

**摘要:** 介绍了石棉的特性、危害, 以及在建筑、纺织、设备制造业和国防工业等方面的应用情况。讨论了能够导致石棉肺、恶性间皮瘤、肺癌、支气管癌等恶性疾病的石棉纤维形态及进入人体的途径。对世界卫生组织、国际劳工组织、联合国环境规划署、联合国粮食及农业组织和世界贸易组织, 以及美国、欧盟、日本、中国等 40 多个国家关于石棉控制法规的实施历程及现状进行了分析; 同时对空气、饮用水、建筑材料和制品等实际样品中石棉的检测方法及标准化研究动态进行了评述。引用标准及学术文献 91 篇。

**关键词:** 石棉; 控制法规; 检测方法

## Review of Control Laws and Detection Methods for Asbestos

BAO Jun, WANG Quan-lin\*

(Ningbo Academy of Product Quality Supervision & Inspection, Ningbo 315041, China)

**Abstract:** The characteristics of asbestos and its applications in the building, textile, equipment manufacturing and national defense industries are introduced in this paper. The shape and size of asbestos fiber which result in asbestosis, malignant mesothelioma, lung cancer and bronchial tube cancer, and the pathways into the human body are discussed. The control laws for asbestos around the world, such as the World Health Organization (WHO), the International Labor Organization (ILO), the United Nations Environment Programme (UNEP), the Food and Agriculture Organization (FAO), the World Trade Organization (WTO), and more than 40 countries, are also discussed. Developments of detection methods of asbestos in the air, drinking water and building materials are reviewed using 91 publications as reference material. This information is valuable for environmental protection from asbestos.

**Key words:** asbestos; control laws; detection methods

石棉是天然纤维状的硅质矿物的泛称, 按照其矿物成分和化学组成不同, 可分为两大类共计 6 种矿物(温石棉、青石棉、阳起石石棉、直闪石石棉、铁石棉、透闪石石棉), 其化学组成及理论分子式参见表 1。石棉以其良好的抗拉强度、隔热性、防腐蚀性, 以及阻燃性等特性得到了广泛应用。然而科学研究显示, 石棉纤维对人体健康有不良影响, 国际癌症研究组织(IARC)已经宣布石棉是 A 类致癌物质<sup>[1]</sup>。基于此,

全球许多国家颁布法令控制并逐渐禁止在制品中含有石棉。我国是石棉的生产大国之一, 也是石棉消费的第一大国。规避石棉的危害和贸易风险是我国政府监管机构、制造商、学术界十分关注的问题。本文对近年来国际组织及世界各国为控制各类工业制品中石棉所颁布的法规及石棉的检测方法进行评述, 并以此作为与石棉有关的产业界和学术界的参考。

收稿日期: 2010 - 09 - 29; 接受日期: 2011 - 01 - 11

基金项目: 浙江省质检科技计划项目(20080229)

作者简介: 鲍俊, 硕士, 高级工程师, 从事产品质量检测技术及标准化研究。E-mail: baojun702@yahoo.com.cn。

通讯作者: 王全林, 博士, 教授级高级工程师, 从事理化分析技术及标准化研究。E-mail: quanlinwang@163.com。

表 1 各种石棉的理论分子式

Table 1 Molecular formula of asbestos

石棉种类	理论分子式
温石棉(蛇纹石石棉)	$Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$
青石棉(蓝石棉)	$(Na_2Fe_3^{2+}Fe_3^{3+})Si_8O_{22}(OH)_2$
铁石棉	$(Fe^{2+}, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
直闪石石棉	$(Mg, Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$
透闪石石棉	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
阳起石石棉	$Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

## 1 石棉的使用

人类对石棉的使用已被证明上溯到古埃及(公元前 1090—945 年),当时石棉被用来制作法老们的裹尸布。中国周代(公元前 1046—256 年)已能用石棉纤维制作织物,因沾污后经火烧即洁白如新,故有火浣布或火浣布之称。经过几千年人类科学技术的发展,作为工业原料或材料的石棉,其应用就更加广泛和重要了。目前,石棉制品或含有石棉的制品有近 3000 种,被 20 多个工业部门所应用,其中较为重要的是汽车、拖拉机、化工、电器设备等制造部门。主要的石棉制品及其应用情况列于表 2。

## 2 石棉的危害

石棉本身并无毒害,它的最大危害来自于它的纤维(见表 3),这是一种非常细小、肉眼几乎看不见的纤维,当这些细小的纤维通过呼吸、饮食等进入人体后<sup>[2-3]</sup>。就会附着并沉积在肺部,经过 20~40 年的潜伏期,很容易诱发肺癌等肺部疾病。世界上估计 40 万重度石棉接触工人,其中至少 16 万(35%~40%)将预期死于与石棉有关的癌症<sup>[4]</sup>。在欧洲,据预测至 2020 年因石棉公害引发的肺癌而致死者将达到 50 万人。而在日本,预计到 2040 年将有 10 万人因此死亡。在生产或生活中接触石棉的人(例如居住在石棉厂附近的居民)都有可能患上 3 种致命的疾病<sup>[5-6]</sup>。

(1) 石棉肺。吸入的石棉纤维沉积在肺部,造成瘢痕组织硬化和肺变形,患者的呼吸越来越吃力;随着对肺的血液供应变弱,肺功能的效率降低,心脏处于紧张状态,肺泡、气囊增厚。潜伏期长达 10 年以上。石棉肺经常并发支气管炎、肺气肿和支气管扩张。

(2) 恶性间皮瘤。一种无法治愈的癌症,已从罕见病变成了常见病,多见于闪石类石棉作业者。没有患石棉肺的接触者也可能患上这种顽疾。早期很难发现,一经确诊,患者的生命一般不超过 2 年。我国石棉污染区的间皮瘤的百万人发病率高达 85 人,而一般人群仅为 1 人。

表 2 石棉制品及应用情况

Table 2 Asbestos products and description of application

石棉制品种类	用途	
石棉水泥管	煤气管、下水管、烟道、油管、通风管、井管及地下电缆保护管等	
石棉水泥制品	石棉水泥瓦 石棉板 石棉砖	防火要求较高的厂房、仓库等建筑物的隔热、隔音墙板等 石棉水泥路面、屋面、飞机水泥跑道等
石棉纺织制品(石棉布、石棉绳等)	各种耐热、防腐、耐酸碱等材料;化工过滤材料及电解工业电解槽上的隔膜材料;锅炉、汽包、机件的隔热保温材料;防火帐幕;冶金厂、玻璃厂、渗碳厂、化工厂等所需的防火安全衣、手套、靴等用品	
石棉保温隔热制品(泡沫石棉毡、石棉海绵毡等)	锅炉外壁和导管的保温层;冷藏设备的隔热;车、船等交通工具的锅炉室隔热	
石棉橡胶制品(油浸石棉盘根、油浸石棉石墨盘根、其他石棉盘根、石棉橡胶板、耐油板等)	各种设备的密封、衬垫	
石棉制动(传动)制品	各种传动机械和现代交通工具的传动和制动	
石棉电工材料(由石棉纤维和酚醛树脂塑合而成)	高压器材的底板、高压开关把手、电话耳机柄及军用器材以及配电盘、配电板、仪表板等	
石棉沥青制品(石棉沥青板、石棉沥青布/石棉油毡、石棉沥青纸、石棉沥青砖、液态石棉漆和软性嵌填水泥路面及膨胀用的油灰等)	高级建筑路面的防水、保温、防潮、嵌填、绝缘、耐碱等材料	
石棉与酚醛、聚丙烯等塑料粘合成制品	制成火箭抗烧蚀材料、飞机机翼、油箱、火箭尾部喷咀管以及鱼雷高速发射器,大小船舶、汽车车身以及飞机、坦克、舰船中的隔音、隔热材料	
国防工业应用材料	石棉与各种橡胶混合压模制品	液体火箭发动机连接件的密封材料
	石棉与酚醛树脂层压板材	导弹头部的防热材料;蓝石棉制品可作防化学、防原子辐射的衬板、隔板等

表 3 石棉危害性比较

Table 3 Comparison of hazard from asbestos

石棉分布的环境	石棉类别	颗粒大小	危害途径
空气	石棉制品	3000 根以上的纤维集束	不会吸入人体
	石棉纤维	直径大于 5 μm	被鼻腔鼻毛阻留,随鼻涕排出
		直径小于 0.5 μm, 直径在 0.5~5 μm, 长径比大于 3	被吸入随即又会呼出 易进入肺泡,会危害健康
食品或饮用水	石棉制品	3000 根以上的纤维集束	肉眼可见,不会进入人体
	石棉纤维	10 nm~100 μm	会进入人体,造成健康危害

(3)与石棉有关的肺癌(支气管癌)。另一种恶性肿瘤。如果患者有吸烟习惯,得病风险比非吸烟者高5倍。世界卫生组织的职业健康专家说:“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%”。尤其值得注意的是,在同等条件下,女职工患癌症的死亡率高于男职工。据调查,我国石棉污染区居民肺癌发病率为一般居民的6.23倍。

最近,玄春山等<sup>[7]</sup>研究指出,长期接触石棉的工人患肝癌的危险性增加,从而说明石棉与肝癌也有一定的相关性。有学者对不同种类石棉的致癌性、石棉剂量反应与生物学效应的关系,石棉纤维大小、形态与致癌的关系等,进行了大量的研究工作。根据动物实验和人体肺内滞留纤维的分布,初步归纳了石棉接触的参数<sup>[8]</sup>,认为石棉肺与滞留纤维的表面积有关,纤维长度 $>2\ \mu\text{m}$ 和直径 $>0.15\ \mu\text{m}$ ;间皮瘤和肺癌与纤维数量有关,间皮瘤的石棉纤维长度 $>5\ \mu\text{m}$ 和直径 $<0.1\ \mu\text{m}$ ,肺癌的石棉纤维长度 $>10\ \mu\text{m}$ 和直径 $>0.5\ \mu\text{m}$ 。石棉吸附空气中苯并(a)芘,对肺癌的发生有相当作用。

### 3 制品中石棉控制法规

石棉的工业化开采始于1860年,主要是由于意大利和英格兰纺织工业的驱动,以及在南非、北美和原俄国发现了大型石棉矿藏。自此,石棉的工业化开采逐年发展,至1975年全世界约500万吨的石棉被开采出来,达到顶峰。当前,全球范围内每年的石棉生产量大约在250万吨,全球最大的石棉开采国依次是:俄罗斯(39%)、中国(16%)、哈萨克斯坦(15%)、巴西(9%)和加拿大(9%)。

石棉在给人类文明作出贡献的同时,也给人类健康、世界经济产生了极为不利的负面影响。至今为止,已有数以千计的工人因石棉造成的疾病死亡。各国为此而付出的专项赔偿金已高达数千亿美元,一些企业因为无力支付赔偿款而破产。基于此,出于保护环境和健康的考虑,绝大多数国家颁布石棉控制或禁止法规。

#### 3.1 国际组织

世界卫生组织(WHO)、国际劳工组织(ILO)多年来致力于石棉危害防治,早在1986年ILO就通过了《石棉公约(ILO第162号)》。2003年以后WHO、ILO进一步明确提出在全球全面消除石棉及其制品危害的建议。2003年ILO/WHO职业卫生联合委员会提出“付出专门努力在全球范围内消除石棉有关疾病”。2005年WHO第58次世界卫生大会通过第22号《肿瘤预防控制决议》,认为54%的职业肿瘤是由于接触

石棉作业导致的,成员国应当特别重视那些可以避免的导致肿瘤的危害暴露,其中石棉暴露首当其冲。2006年世界劳工大会通过了《关于石棉问题的决议》,认为“消除石棉及其制品的继续使用并对现有已经使用的石棉及其制品进行有效的管理是预防和消除石棉对劳动者和公众健康危害的最有效措施”。石棉的种类很多,按大类分为温石棉和青石棉。WHO特别强调,所有种类的石棉都具有同样的严重危害,而不仅仅是青石棉。因此,消除石棉危害必须消除所有种类的石棉及其制品的生产与使用。为了切实推进成员国消除石棉行动,2006年ILO/WHO又联合推出了《制定国家消除石棉有关疾病计划框架》,指导成员国制定和实施国家消除石棉计划。

联合国环境规划署、联合国粮食及农业组织的《关于在国际贸易中对某些化学品和农药实行事先知情同意程序的鹿特丹公约》于2003年11月的日内瓦会议上同意将除温石棉以外的各种石棉列入“采用暂行事先知情同意程序”。在随后的2006年第三届和2008年第四届《鹿特丹公约》缔约国会议上,温石棉都一直是会议的焦点之一,但因为加拿大等几个富产温石棉资源的国家(占缔约国总数5%)的反对,最后都未能列入“采用暂行事先知情同意程序”。

世界贸易组织(WTO)虽然没有专门针对石棉的禁令,但从该组织于2001年不支持加拿大诉欧盟限制进口石棉制品这一实例,可清晰地看出WTO是主张禁止使用石棉的。

#### 3.2 中国

中国是石棉第三大贮藏国,仅次于俄罗斯和加拿大,已探明的石棉资源保有储量达9000多万吨,全部是温石棉。中国的石棉消耗量位居世界第二,仅次于俄罗斯。中国政府历来重视石棉对人民身体健康和环境造成的影响,制定标准、法规来控制石棉危害。早在1956年5月25日颁布了《工厂安全卫生规程》,对防止粉尘污染、保护操作人员身体健康提出了规范要求。1960年制定了《石棉肺诊断标准》<sup>[9]</sup>。1981年国务院办公厅转发《关于手纺石棉尘危害情况和解决意见的报告的通知》;1987年12月3日颁布了《中华人民共和国尘肺病防治条例》;2001年10月27日颁布了《中华人民共和国职业病防治法》以及《石棉制品厂卫生防护距离标准》国家标准<sup>[10]</sup>,对石棉制品厂与居住区之间所需卫生防护距离作出了明确规定。说明中国政府对石棉危害控制方面的决心及对广大人民群众身体健康的关心。在《工业场所有害因素职业接触限

值》<sup>[11]</sup>中规定,石棉矿山和石棉制品生产企业其生产工作环境中粉尘含量每立方米内不得超出 2 mg。2002年6月17日,原国家经贸委公布并将从7月1日起正式实施的《第三批淘汰落后生产能力、工艺和产品目录》,该目录将角闪石石棉(即蓝石棉)列入了淘汰的产品之中。北京市发布了自2004年1月起,在全市所有建筑工程中禁止使用石棉及其制品的规定。2003年10月1日,强制实施的国家标准《汽车制动系统结构、性能和试验方法》<sup>[12]</sup>的规定,“制动器衬片应不含有石棉”。2006年8月1日实施的国家强制标准《家用和类似用途电器的安全 第一部分:通用要求》<sup>[13]</sup>中明确将石棉列为禁用的范畴,即家用电器和类似用途电器的部件中不得检出石棉成分。2008年2月1日实施的《石棉作业职业卫生管理规范》<sup>[14]</sup>,对石棉作业工作场所职业病防护措施和管理要求作了规定。

### 3.3 美国

1989年6月6日,美国环保署(EPA)宣布,美国将在今后7年内分阶段禁止使用几乎所有的石棉制品。该禁令将实施于新产品的生产、进口和加工业。EPA的禁令包括:禁止使用石棉水泥板和石棉薄板,禁止在车辆制动器、离合器及密封材料中使用石棉,禁止使用石棉水泥管和石棉水泥瓦;禁令未提到石棉编织制品。EPA的禁令公布后,立即在世界上引起了强烈反响。世界主要石棉生产国及出口国加拿大的矿业部门及政府官员对EPA禁令产生的影响表示关注。据悉,目前美国所有使用的石棉有94%来自加拿大,其中大多数来自魁北克,在魁北克有4万工人以石棉业为生。

### 3.4 德国

德国是最早认识石棉危害并加以控制的国家之一。1936年,石棉沉着症被确定为职业病的一种;1943年,石棉引起肺癌开始被认知;1979年,德国开始禁止石棉产品的生产;1993年,在德国完全禁止石棉产品的使用。

### 3.5 英国

1992年英国就颁布了《石棉(禁用)条例》<sup>[15]</sup>,1999年对该条例作了修订,增加了温石棉的禁用条款,形成了修订版《石棉(禁用)条例》<sup>[16]</sup>。该条例的范围包括:①石棉纤维的进口、供给及使用;②这项禁令对贸易行为、商业活动或其他活动(不管是为了利益与否)中的所有人都适用;③这项法规是对进口到英国或提供或使用石棉实施相应的禁令,但不适用于那些为了研究、开发和分析用而进口、提供或使用

石棉。

英国政府于2007年4月6日宣布,进一步加强《2006年英国石棉监控法规》的内容,规定任何在石棉工作场所及建筑物经过清洁后,出具证明保证该建筑物对人安全、适合人们可以再次居住的单位或个人必须经过资格认证。

2009年,英国职业安全健康执行局已经向欧盟委员会提出要求,再次通过欧盟立法草案制定委员会,制定一套《化学品注册、评估、授权和限制法规》(REACH)<sup>[17]</sup>项下石棉修正条款,以便欧盟各成员国可以在保证人体健康的某些情况下,继续允许销售已经使用的、包含石棉物质的物品。另外,法规还将允许英国职业安全健康执行局许可商家销售能够保证安全的商品,商品范围包括建筑材料,可循环使用、并能够提供乙炔的储罐,同时,许可人们对石棉物质加以处理和持续去除。

### 3.6 法国

法国政府于1996年12月发布了禁止石棉的《第96-1133号法令》,1997年1月1日生效。《法令》禁止各种石棉纤维和含石棉纤维产品依据任何目的生产、加工、销售、进口、投放于国内市场上和运输。与此同时,《法令》还规定临时性的例外,在严格限定的条件下,允许温石棉纤维和含温石棉纤维产品不适用有关禁令。

### 3.7 欧盟

欧盟1999/77/EC(76/769/EEC的修补指令)禁止使用6种,包括青石棉、铁石棉、直闪石棉、阳起石石棉、透闪石棉、温石棉,要求成员国从2005年起终止石棉制品的生产和使用。

### 3.8 日本

日本是较早限制石棉使用的亚洲国家之一。该国在1975年就首先禁止含石棉5%以上材料的喷涂作业;20年后(1995年),进一步加大禁用力度,严格禁止含量在1%以上的青石棉(蓝石棉)和褐石棉(铁石棉)的使用;10年后的2005年,日本又颁布“石棉危害预防法令”<sup>[18]</sup>,将制品中石棉的含量设定为更为严格的0.1%。石棉是自行车闸皮中重要的摩擦材料之一,正是因为这样严格的限制,导致了我国出口日本的自行车一度受挫。

### 3.9 韩国

韩国对石棉也是经过了限制使用到禁用的过程,但相对较晚,直至20世纪90年代,韩国规定温石棉的生产和使用必须经政府许可。进入21世纪,开始禁止

进口和使用除温石棉外的所有种类的石棉。自2009年起,所有种类的石棉在韩国全面禁止<sup>[18]</sup>。

### 3.10 世界其他国家

世界其他国家禁用石棉情况列于表4。

表4 世界其他国家禁用石棉法规情况

Table 4 The prohibitions regulations of asbestos in other countries

国家	时间	禁令内容
澳大利亚	2004年	禁止石棉的使用
冰岛	1983年	禁止所有类型的石棉(1996年修订)
挪威	1984年	禁止所有类型的石棉
丹麦	1986年	禁止部分温石棉产品
匈牙利	1988年	禁止角闪石棉
瑞士	1989年	禁止青石棉、铁石棉和部分温石棉产品
奥地利	1990年	禁止部分温石棉产品
荷兰	1991年	禁止除部分温石棉产品外的其他石棉产品
芬兰	1992年	1993年起实施禁止除部分温石棉产品外的其他石棉产品
科威特	1995年	禁止所有类型的石棉
斯洛文尼亚	1996年	禁止生产石棉水泥制品
波兰	1997年	禁止石棉
摩纳哥	1997年	禁止石棉在所有建筑材料中的使用
比利时	1998年	禁止除部分温石棉的产品外的其他石棉
沙特阿拉伯	1998年	禁止石棉
爱陶宛	1998年	颁布控制石棉的第一部法规,将于2004年禁止石棉
爱尔兰	2000年	禁止除部分温石棉产品以外的所有石棉产品
巴西	2000/2001年	分地区禁止石棉,圣保罗州立即禁止石棉
拉脱维亚	2001年	禁止石棉
智利	2001年	禁止石棉
阿根廷	2001年	禁止温石棉,角闪石石棉2000年已被禁止
西班牙	2002年	禁止温石棉,其他石棉已于早些时候在欧盟被禁止
卢森堡	2002年	禁止温石棉,其他石棉已于早些时候在欧盟被禁止
斯洛伐克	2002年	建议欧盟禁止一切石棉
新西兰	2002年	禁止原石棉进口,但对不包括含石棉原料及产品
乌拉圭	2002年	禁止制造和进口所有石棉
马来西亚	2002年	几乎禁止了所有温石棉产品
洪都拉斯	2004年	禁止除部分温石棉产品以外的所有石棉
保加利亚	2005年	禁止生产、进口所有石棉及含石棉的产品
埃及	2005年	禁止进口和制造与石棉有关的产品
约旦	2006年	禁止所有类型的石棉及石棉制品
克罗地亚	2006年	禁止石棉及其制品
新喀里多尼亚	2007年	禁止生产、进口和销售石棉
新加坡	2008年	禁止石棉原料的进口,禁止除温石棉外的石棉制品的进口和使用;对温石棉的使用要经政府许可 <sup>[18]</sup>
泰国	2009年	禁用了除温石棉以外的其他类石棉;同时,泰国政府规定温石棉的生产、使用或者进出口必须经政府许可
菲律宾	2000年	禁止对建筑物喷涂各类石棉,禁止除温石棉以外的其他石棉的进口和使用
马来西亚	2015年	将全面禁止各类石棉的进口、使用
越南	1998年	禁止除温石棉以外的其他类石棉的进口和使用
印度尼西亚	-	禁止使用青石棉;温石棉的使用仅颁布了安全使用规范
缅甸	-	禁用角闪石类石棉

## 4 石棉的检测方法

### 4.1 石棉限量值

石棉对环境、人体健康存在危害,各国禁止使用的法规越来越完善。同时也逐渐出台了评价体系及

检测方法。表5列出了一些国家和组织对空气、水、制品中石棉的限量值。

表5 各种存在状态下石棉的残留限量

Table 5 The residue limit of asbestos in the different exist state

存在状态	限量值 <sup>①</sup>	标准
	TWA <sup>a</sup> :0.1 F/cm <sup>3</sup> STEL <sup>b</sup> : 1 F/cm <sup>3</sup> (30 min)	OSHA 2001b 29CFR1926.1101
空气	TWA: 0.1 F/cm <sup>3</sup> STEL:0.6 F/cm <sup>3</sup> (10 min)	HSE Asbestos Regulations —SI 2006/2739
	TWA: 0.8 F/cm <sup>3</sup> STEL:1.5 F/cm <sup>3</sup> (10 min)	GBZ 2-2002“工作场所 有害因素职业接触限值”
饮用水	7 × 10 <sup>6</sup> F/L	EPA 2001a European Community: Directive 76/769/EEC, 1999/77/EC
制品	1000 mg/kg(0.1%)	JIG 101“联合工业指南——电子产品材料 成分声明”US: Toxic Substances Control Act

① a—时间加权平均容许浓度;b—短时间接触允许浓度。

### 4.2 石棉的检测方法

石棉的检测方法较多,主要有相差显微镜法、偏光显微镜法、扫描电镜分析法、透射电镜分析法、X射线衍射法、红外光谱法、差热分析法等。

#### 4.2.1 相差显微镜法

相差显微镜(PCM)由P. Zernike于1932年发明,并因此获1953年诺贝尔物理奖。相差显微镜的基本原理是,把透过标本的可见光的光程差变成振幅差,从而提高了各种结构间的对比度,使各种结构变得清晰可见。PCM是检测环境、制品中石棉纤维最常用的方法之一<sup>[19-21]</sup>,其主要是将样品处理后以计数的方法对样品中的石棉纤维或石棉束进行计数测定。PCM是许多标准法规指定的石棉纤维检测方法,如美国职业安全与卫生管理局颁布的工作场所空气质量安全相关的法规中就要求用PCM法测定空气中的石棉纤维<sup>[22-23]</sup>,该法就是著名的NISH 7400<sup>[24]</sup>。其他法规如美国ASTM D 6620<sup>[25]</sup>、ASTM D7200—2006<sup>[26]</sup>、ASTM D7201—2006<sup>[27]</sup>、日本JIS K 3850-1—2000<sup>[28]</sup>、JIS A 1481—2008<sup>[29]</sup>等均用到了相差显微镜对石棉纤维进行检测。在我国的标准体系中,PCM也是检测石棉纤维最主要的检测手段之一,如GB 16241—1999<sup>[30]</sup>、HJ/T 41—1999<sup>[31]</sup>等采用了相差显微镜。然而,PCM法不能准确辨别纤维种类,在浓度较大时,检测精度会受到影响<sup>[24]</sup>。有报道称,使用PCM检测石棉时,对石

棉纤维的粗细有限制,最适合检测直径在  $0.2 \sim 0.25 \mu\text{m}$ <sup>[24,32-33]</sup> 或  $0.3 \mu\text{m}$ <sup>[34]</sup> 的石棉。然而,实际应用过程中往往会遇到直径小于  $0.02 \mu\text{m}$ <sup>[22,34]</sup> 的石棉纤维,如 Egilman 等<sup>[35]</sup> 采用长度大于  $5 \mu\text{m}$  的石棉为研究对象,发现大约有 50% 的石棉纤维的直径远远小于  $0.04 \mu\text{m}$ ,从而提出用 PCM 检测石棉可能会使许多石棉纤维不能够检测到,即长度小于  $5 \mu\text{m}$ 、直径小于  $0.2 \mu\text{m}$  的石棉纤维不能够被 PCM 所检测。基于此,Millente 等<sup>[36]</sup> 的研究指出,PCM 适用于那些纤维长度大于  $5 \mu\text{m}$ ,长径比大于 3 的石棉纤维检测。

#### 4.2.2 偏光显微镜法

偏光显微镜 (PLM) 将普通光变为偏振光进行镜检,以鉴别物质的晶体光学性质,被广泛应用于矿物学、岩石学、生物学、化学、药理学、冶金等领域的物质鉴定与分析,特别是在石棉种类的鉴定中具有简单、价廉的优势。以 PLM 鉴别石棉种类主要依据其呈现的颜色、形状、干涉色,以及折光率等物理特性。如在 PLM 下,温石棉呈细长浅黄绿色纤维,干涉色通常为 I 级灰白至黄色,其折光率为  $1.540 \sim 1.550$ 。闪石类直闪石最主要特征是其折射率为  $1.605 \sim 1.710$ ,并且产生平行或近于平行消光。透闪石石棉为短纤维,呈无色。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,并且消光角往往为  $10^\circ \sim 20^\circ$ <sup>[37]</sup>。基于此,采用偏光显微镜作为鉴定石棉纤维的辅助技术是各国普遍采用的标准方法之一<sup>[29,38-41]</sup>;我国近年来新颁布的标准 GB/T 23263—2009“制品中石棉含量测定方法”<sup>[42]</sup>,以及中国食品药品监督管理局于 2009 年“关于提供粉状化妆品及其原料中石棉测定方法(暂定)的通知”(食药监办函[2009]136 号)中均将 PLM 引入方法中作为 X 射线衍射法 (XRD) 的辅助定性手段。PLM 方法因其放大倍数的因素而导致其检出限不高,美国 NIOSH 9002 标准<sup>[39]</sup> 中表明 PLM 石棉检测下限为 1%,但标准又称其真正测量的石棉含量还与其他因素有关,其中包括人员的培训与经验。所以,PLM 法不适合分析含有大量石棉纤维的样品。另外,假阴性也是 PLM 存在的普遍缺陷之一,特别是石棉纤维特别细小或包裹在基质中时<sup>[43]</sup>。

#### 4.2.3 扫描电子显微镜法

扫描电子显微镜 (SEM),自 1935 年由德国科学家诺尔研制成功后,经过长期的发展,已成为人们观察和检测非均匀相有机材料、无机材料及其在微米、亚微米局部范围内表面特征的强有力工具。Heinz 等<sup>[44]</sup> 研究

比较了 PCM 和 SEM 在空气中石棉纤维检测中的优劣势,数据见表 6。可以看出,SEM 比 PCM 有更高的放大倍数和更低的检测限。SEM 的另一优点是其样品的前处理较为简单,并且还可以利用其装备的能谱分析仪 (EDXA) 对石棉纤维中元素组成进行分析<sup>[45-46]</sup>。然而 SEM 也有其不足,主要表现在固体样品前处理上。因为在通过样品制备将含石棉样品基质除去的过程中会出现两种使石棉纤维损失的情况:一是对石棉纤维折断,使其长度超出检测限范围而漏检;二是高温灰化 ( $480^\circ\text{C}$ ) 导致温石棉的分解损失。或许正是由于上述原因,SEM 作为标准方法的比较少<sup>[47-48]</sup>。

表 6 相差显微镜和扫描电子显微镜测定石棉纤维方法特性比较<sup>①</sup>

Table 6 Comparison of methodology between PCM and PEM

方法	PCM <sup>①</sup>	SEM
采用标准	NIOSH 7400 <sup>[24]</sup>	ONM 9405 <sup>[47]</sup>
检测范围	所有纤维	石棉和矿物纤维
可检测的纤维	$L > 5 \mu\text{m}$	$5 \leq L \leq 100 \mu\text{m}$
	$W < 3 \mu\text{m}$	$W < 3 \mu\text{m}$
放大倍数	$L: W \geq 3: 1$	$L: W \geq 3: 1$
	400 ~ 600	2000 ~ 2500
检出限	$0.25 \mu\text{m} \leq W \leq 1.0 \mu\text{m}$	$0.1 \mu\text{m} \leq W \leq 0.2 \mu\text{m}$
	10000 F/m <sup>3</sup> (0.01 F/cc)	290 F/m <sup>3</sup> (0.00029 F/cc)

① L—纤维长度;W—纤维直径。

#### 4.2.4 透射电子显微镜法

透射电子显微镜 (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。通常,透射电子显微镜的分辨率为  $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$ ,放大倍数为几万至百万倍,用于观察超微结构,即小于  $0.2 \mu\text{m}$ 、光学显微镜下无法看清的结构,又称“亚显微结构”。由于 TEM 在分辨率和放大倍数方面的优势,国际上许多标准采用 TEM 法对空气<sup>[49-58]</sup>、水<sup>[59-60]</sup>、土壤及制品<sup>[61-66]</sup> 中的石棉纤维进行测定。

然而,TEM 也有价格昂贵、制样繁琐等缺陷,导致中国等许多国家不推荐将该设备引入检测方法标准。

#### 4.2.5 X 射线衍射法

X 射线衍射法 (XRD) 是利用 XRD 衍射角的位置、强度来鉴别未知样品的物相组成;其定量是依据布拉格方程<sup>[67]</sup>。

XRD 检测石棉用样量小,重现性好,快速有效,特

别适合于土壤、制品等固体样品中石棉纤维的定性、定量检测<sup>[68-69]</sup>,目前已经有许多国家或组织的标准采用XRD法<sup>[38,70-73]</sup>。在这些标准中,XRD法给出的定量限一般为1%<sup>[38,72]</sup>,但美国NIOSH 9000标准<sup>[72]</sup>则针对不同的样品也给出了估值检测限,如检测滑石和方解石中石棉时,其估值检测限为0.2%;当样品中含有Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等X射线强吸收物质时,其估值检测限为0.4%。

然而,XRD设备造价较高,灵敏度较低,对石棉含量低于1%时不能检出<sup>[74]</sup>。

#### 4.2.6 红外光谱法

红外光谱法(IR)在无机矿物的分析中有较多的应用<sup>[75]</sup>,因为不同的矿物有其特征红外吸收光谱,基于此可以对矿物进行分析和鉴定。Rodica等<sup>[76]</sup>对各种石棉的标准样品进行红外测试,获得了各种石棉结构中各基团详尽的特征吸收光谱(详见表7)。利用各种石棉的红外特征吸收光谱可以鉴定、定量分析石棉。但由于石棉的红外光谱特征吸收峰位容易被样品中其他杂质干扰,所以对含量较高的石棉矿的分析较为适用;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。基于此,除韩国滑石标准中涉及红外检测石棉的方法外,尚未有专门的标准。

表7 石棉标准样品的红外吸收带<sup>①</sup>

Table 7 The infrared absorb band of asbestos

振动类型	吸收带 $\sigma/\text{cm}^{-1}$				
	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)
Si—O—Si 链振动			777 (vs)	774 (vs)	781 (m)
			727 (w)	702 (vs)	754 (w)
			692 (m)	637 (vs)	669 (vs)
			655 (m)		
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)	606 (s), (br)	605.5 (s), (br)	542 (m)	447 (m)	
	439 (s)	484 (s), (br)	503 (m)	480 (w)	500 (w)
	410 (m)	434 (s)	444 (s)	425 (m)	455 (m)
	305 (m)	404 (m)	405 (w)	330 (w)	
		320 (m)			

① vs—很强, s—强, m—中等, br—宽, w—弱。

#### 4.2.7 中子活化分析法

中子活化分析法(NAA)是以元素特有的核物理性质(核素丰度、半衰期及衰变类型)为基础,活化样品不经化学处理直接在仪器上进行定性定量分析的一种方法<sup>[77]</sup>。其原理为反应堆中子活化分析是利用反应堆中子轰击待分析的样品,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<sup>[78]</sup>。NAA法具有高精度,高灵敏的特点,通常作为仲裁和痕量分析手段。NAA作为石棉检测手段当前还处于基础研究的阶段<sup>[79-84]</sup>,在国内外尚未形成标准而颁布实施。

#### 4.2.8 热分析法

热分析(TA)是一种依据石棉的热性能对石棉进行分析的方法,当前已报道的石棉热分析主要集中在差热分析(DTA)和热重分析(TGA)<sup>[85-88]</sup>。DTA是指在程序控温下,测量物质和参比物的温度差与温度或者时间之间关系的一种测试技术。文献[87]给出了温石棉和青石棉的热分析(DTA和TGA)图谱,从温石棉的DTA特征曲线可以看出,温石棉在650℃有一个放热峰,而在810℃则有一个较为尖锐的吸热峰;对青石棉,其DTA特征则有所不同,具有两个吸热峰(分别在610℃和800℃),一个放热峰则位于820℃。基于各种石棉的DTA热性能特征,就可以对石棉进行鉴定分析。另外,石棉又是一类含水的硅酸盐,其热脱水反应也是石棉热性能特征之一。石棉的热重(TG)曲线显示,温石棉在750℃就可以脱去13%的结构水;而青石棉因含水较少,在约750℃温度下仅脱去2%的水分。因此,依据石棉的热脱水特性亦可对石棉进行鉴定。

由于矿物形成中的成分变化,引起的TDA、TGA曲线特征变化较IR或XRD大得多,因此TDA及TGA只能作为一种石棉矿物鉴定的辅助手段。目前,采用热分析法检测石棉方法的基础研究较多<sup>[85-90]</sup>,还尚未形成某个国家或地区的标准。

### 5 结语

石棉在人类文明进程中曾发挥了不可替代的作用,但石棉有害健康也己是不争的事实。因此,石棉的全球化禁用的浪潮已经来临,我国作为石棉的生产和消费大国,如何安全消费和开发、避害取利,是科技工作者一项具有挑战性的工作。政府应时时把握世界各国的法律、法规的颁布、实施的时刻表,给涉石棉企业

以贸易预警,规避贸易损失;同时要不失时机地调整我国的产业政策,引导石棉产业进行转型、转产,保护从业人员的利益。

环境、制品中石棉的检测方法标准是石棉禁用法规得以实施的技术保障,分析当前世界各国所颁布的石棉检测方法标准情况,明显地表现出如下几个特点:一是标准检测方法滞后于控制法规的颁布,使法规的实施缺乏技术支撑;二是制品中石棉的检测方法标准比水、空气等环境样品中的检测方法标准要滞后;三是要实现准确性、定量检测,就需要大型的设备投入,检测的费用较高、手续繁杂。因此,开发快速、简便、价廉的石棉检测方法也是科技工作者进一步研究的领域。

## 6 参考文献

- [1] WHO. Asbestos and other natural mineral fibres, environmental health criteria 53[S]. Geneva, 1986.
- [2] 潘明琨. 石棉的危害及其环境管理[J]. 甘肃环境研究与监测, 1995, 8(4): 39-41.
- [3] 潘先佐. 角闪石石棉的性能和用途[J]. 氯碱工业, 1998(4): 48-49.
- [4] 全长健, 丁孝辉, 方兴林. 石棉制品场所空气石棉尘污染调查[J]. 浙江预防医学, 2006, 18(6): 31.
- [5] 王津涛, 罗素琼. 石棉污染与胸膜斑[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2001, 19(1): 73-75.
- [6] 张春华, 张勇华, 王涤新. 石棉肺合并恶性胸膜间皮瘤 1 例[J]. 中国工业医学杂志, 2006, 19(2): 93-94.
- [7] 玄春山, 赵玉洁, 贾风云, 王维先, 杨亚男. 石棉接触与肝癌发病关系的研究[J]. 中国职业医学, 2007, 34(1): 70-71.
- [8] 刘学泽, 罗素琼. 我国石棉肺和石棉粉尘危害的现状与展望[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1991, 9(2): 105-106.
- [9] GBZ 70, 石棉肺诊断标准[S]. 2002.
- [10] GB 18077, 石棉制品厂卫生防护距离标准[S]. 2000.
- [11] GBZ 2, 工业场所有害因素职业接触限值[S]. 2002.
- [12] GB 12676, 汽车制动系统结构、性能和试验方法[S]. 1999.
- [13] GB 4706. 1, 家用和类似用途电器的安全; 通用要求[S]. 2005.
- [14] GBZ/T 193, 石棉作业职业卫生管理规范[S]. 2007.
- [15] The asbestos (prohibitions) regulations [S]. 1992.
- [16] The asbestos (prohibitions) (amendment) regulations[S]. 1999.
- [17] 552/2009/EC, Registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals (REACH) as regards annex XVII [S]. Official Journal of the European Union, 2009, L164: 7-31.
- [18] 张忠彬, 周永平. 日本、韩国、东盟与我国石棉危害预防控制现状[J]. 中国安全生产科学技术, 2010, 6(1): 121-124.
- [19] 甘玉华, 林锦, 刘建琦. 大气中石棉粉尘计数浓度测定法探讨[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 89.
- [20] 杨文秀, 王灿, 王任群. 空气中石棉浓度的测定与矿工微核率关系的探讨[J]. 解放军预防医学杂志, 1990, 8(1): 9-12.
- [21] Rooker S J, Vaughn N P, Le Guen J M. On the visibility of fibers by phase contrast microscopy[J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1982, 43: 505-515.
- [22] OSHA method ID-160, Asbestos in air[S]. 1997.
- [23] ASTM D 6281, Standard test method for airborne asbestos concentration in ambient and indoor atmospheres as determined by transmission electron microscopy direct transfer(TEM) [S]. 2004.
- [24] NIOSH 7400, Asbestos and other fibers by phase contrast microscopy [S]. 1994.
- [25] ASTM D6620, Standard practice for asbestos detection limit based on counts[S]. 2006.
- [26] ASTM D7200, Standard practice for sampling and counting airborne fibers, including asbestos fibers, in mines and quarries, by phase contrast microscopy and transmission electron microscopy[S]. 2006.
- [27] ASTM D7201, 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]. 2006.
- [28] JIS K 3850-1, 空气中的纤维状粒子的测定方法[S]. 2000.
- [29] JIS A 1481, 建材产品中的石棉的含量的测定方法[S]. 2008.
- [30] GB 16241, 车间空气中石棉纤维卫生标准[S]. 1999.
- [31] HJ/T 41, 固定污染源排气中石棉尘的测定; 镜检法[S]. 1999.
- [32] Harper M, Bartolucci A. Preparation and examination of proposed consensus reference standards for fiber-counting [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 2003, 64: 283-287.
- [33] Mark A K, Robert S A, Ann C, Charles Z. Assessment of assay methods for evaluating asbestos abatement technology at the corvallis environmental research laboratory [EB/OL]. EPA 600-S2-86-070. 1987. <http://trove.nla.gov.au/work/12949889>.
- [34] Verma D K, Clark N E. Relationships between phase

- contrast microscopy and transmission electron microscopy results of samples from occupational exposure to airborne chrysotile asbestos [J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1995, 56: 866 - 873.
- [35] Egilman D, Fehnel C, Bohme S R. Exposing the "myth" of abc, "anything but chrysotile": A critique of the Canadian asbestos mining industry and McGill University chrysotile studies [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, 44: 540 - 557.
- [36] Millente B. Asbestos identification using available standard methods [J]. *Microscope*, 2005, 53 (4): 179 - 185.
- [37] 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 (3): 41 - 46.
- [38] EPA - 600/R/116, Method for the determination of asbestos in bulk building materials [S]. 1993.
- [39] NIOSH - 9002, Asbestos (bulk) by polarized light microscopy [S]. 2002.
- [40] ELAP ITEM198. 1, Polarized-light microscope methods for identifying and quantifying [S]. 2004.
- [41] HJ/T 206, 环境标志产品技术要求; 无石棉建筑材料 [S]. 2005.
- [42] GB/T 23263, 制品中石棉含量测定方法 [S]. 2009.
- [43] Global environment and technology foundation (GETF), Asbestos strategies: lessons learned about management and use of asbestos [R]. Report of findings and recommendations on the use and management of asbestos, 2003. [http://www.getf.org/asbestosstrategies/includes/Asbestos\\_Strategies\\_Report.pdf](http://www.getf.org/asbestosstrategies/includes/Asbestos_Strategies_Report.pdf) [EB/OL].
- [44] Heinz K. Asbestos air monitoring: Correlation between results of PCM and SEM measurements [C]. *Poland; Krakow*, 2006.
- [45] ÖNORM M 9405, Determination of asbestos concentration in air [S]. 2006.
- [46] Anthony P. A discussion of asbestos detection techniques for air and soil, U. S. Environmental Protection Agency office of solid waste and emergency response office of superfund remediation and technology innovation technology innovation program. Washington, DC [EB/OL]. [http://www.clu-in.org/download/studentpapers/Asbestos\\_Paper\\_Perry.pdf](http://www.clu-in.org/download/studentpapers/Asbestos_Paper_Perry.pdf).
- [47] SRC-Libby-02, Quantification of asbestos in soil by SEM/EDS [S]. 2003.
- [48] ISO 14966, Ambient air—Determination of numerical concentration of inorganic fibrous particles—Scanning electron microscopy method [S]. 2002.
- [49] ASTM D5755, Standard test method for microvacuum sampling and indirect [S]. 2003.
- [50] ASTM D5756, Standard test method for microvacuum sampling and indirect analysis of dust by transmission electron microscopy for asbestos mass concentration [S]. 2002.
- [51] ASTM D6281, Standard test method for airborne asbestos concentration in ambient and indoor atmospheres as determined by transmission electron microscopy direct transfer (TEM) [S]. 2009.
- [52] VASTM D7201, 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]. 2006.
- [53] EPA/600/J - 93/167, Methods for the analysis of carpet samples for asbestos [S]. 1993.
- [54] ISO 13794, Ambient air—determination of asbestos fibers—indirect—transfer transmission electron microscopy method [S]. 1999.
- [55] ISO10312, Ambient air—determination of asbestos fibres—direct transfer transmission electron microscopy method [S]. 1995.
- [56] EPA 540/2-90-005a, Environmental asbestos assessment manual: Superfund method for the determination of asbestos in ambient air. Part 1: Method [S]. 1990.
- [57] ASTM D7200, Standard practice for sampling and counting airborne fibers, including asbestos fibers, in mines and quarries, by phase contrast microscopy and transmission electron microscopy [S]. 2006.
- [58] NIOSH 7402, Asbestos by TEM [S]. 1994.
- [59] EPA/600/4-83-043 (Method 100. 1), analytical method for determination of asbestos fibers in water [S]. 1983.
- [60] EPA/600/R-94/134 (Method 100. 2), determination of asbestos structures over 10 micrometer in length in drinking water [S]. 1994.
- [61] EPA 540-R-97-028, Superfund method for the determination of releasable asbestos in soils and bulk materials [S]. 1997.
- [62] ASTM D6480, Standard test method for wipe sampling of surfaces, indirect preparation, and analysis for asbestos structure number concentration by transmission electron microscopy [S]. 1999.
- [63] EPA 600/R-93-116, Method for the determination of asbestos in bulk building materials [S]. 1993.
- [64] Brattin W, Orr J. Analysis of asbestos in soil by transmission electron microscopy following water sedimentation fractionation [R]. *Libby Superfund Site Standard Operating Procedure (SOP) No. EPA-Libby-07 (Rev. 3)*, 2004.
- [65] Brattin W. Analysis of asbestos in soil by TEM [R]. *Libby Superfund Site Standard Operating Procedure (SOP) No. EPA-Libby-03 (Rev. 1)*, 2004.
- [66] Burdett G J, Revell G P. ASTM method for the determination of asbestos in air by TEM and information on interfering fibers

- [M] // Advances in environmental measurement methods for asbestos. Beard M E, Rooks H L, eds. *American Society for Testing and Materials*, 2000: 129 – 146.
- [67] 刘东,权养科,陶克明. X射线衍射法(XRD)检验无机炸药初探[J]. 刑事技术, 2007(1): 9 – 11.
- [68] Taylor A. Methods for the quantitative determination of asbestos and quartz in bulk sample using X-ray diffraction[J]. *The Analyst*, 1978, 103(1231): 1009 – 1020.
- [69] Thomas S, Laurie S T. Development of a method for the determination of low contents of asbestos fibre in bulk material[J]. *The Analyst*, 1998, 123: 1393 – 1400.
- [70] JIS A 1481, Method for the determination of asbestos in building materials[S]. 2008.
- [71] EPA-600/R-93/116, Method for the determination of asbestos in bulk building materials[S]. 1993.
- [72] NIOSH 9000, Analysis was performed by XRD[S]. 1994.
- [73] GB/T 15344, 滑石物理检验方法[S]. 1994.
- [74] 康彩艳,李廷盛,李芳,温桂清. 滑石粉中石棉的红外光谱测定[J]. 广西师范大学学报:自然科学版, 2003, 21(2): 327 – 328.
- [75] 曹建劲,蒋宗涛,熊志华,杨燕娜,陈师乐. 硫化物矿床断层微粒的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(4): 956 – 959.
- [76] Rodica S D. Ftir asbestos presence in the occupational environment[J]. *Analele Universității din București-Chimie*, Anul XVII (serie nouă), 2008(II): 79 – 83.
- [77] 客绍英,马作东,陈玉芹,柴凤瑞,刘冬莲,周蓉生. 中子活化分析在大气降尘监测中的应用[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(3): 56 – 59.
- [78] 田伟之,倪邦发. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(3): 129 – 140.
- [79] Espi E, Zikovsky L. Neutron activation analysis of asbestos from Canada[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 189(1): 101 – 105.
- [80] Teherani D K. Application of neutron activation analysis for determination of mercury, iron, europium, lanthanum and potassium in asbestos[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1986, 104(6): 231 – 240.
- [81] Pravin P P, Richard J J, James S W, Thomas M S. Quantitation of asbestos in synthetic mixtures using instrumental neutron activation analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(3): 320 – 325.
- [82] Morgan A, Timbrell V. The use of neutron activation analysis to determine the composition of blended samples of asbestos[J]. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1971, 22(12): 745 – 751.
- [83] Bush H D, Rowson D M, Warren S E. The application of neutron activation analysis to the measurement of the wear of a friction material[J]. *Wear*, 1972, 20(2): 211 – 225.
- [84] Morgan A, Timbrell V. The use of neutron activation analysis to determine the composition of blended samples of asbestos[J]. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1971, 22(12): 745 – 751.
- [85] Luckewicz W. Differential thermal analysis of chrysotile asbestos pure talc containing other minerals[J]. *The Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1975, 26: 431 – 437.
- [86] Pask J A, Warner M F. Fundamental studies of talc. I. Constitution of talcs[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954, 37(3): 118 – 128.
- [87] Robert L V. Asbestos: Geology, mineralogy, mining, and uses[R]. U. S. Geological Survey Open-File Report, 2002. <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-149/of02-149.pdf>.
- [88] Jolicoeur C, Duchesne D. Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: Evidence for matrix effects[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1981, 59: 1521 – 1526.
- [89] Onal Y, Yakinci E, Seçkin T, İçduygu M G. Synthesis and characterization of asbestos-silane hybrid materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 255(1 – 3, 21): 27 – 32.
- [90] Schlez J P. The detection of chrysotile asbestos at low levels in talc by differential thermal analysis[J]. *Thermochemical Acta*, 1974, 8: 197 – 203.