

附件 5

化妆品中石棉的检验方法

Determination of Asbestos in Cosmetics

1 范围

本方法规定了用偏光显微镜、扫描电子显微镜-能谱仪和X射线衍射仪测定化妆品中石棉的方法。

本方法适用于粉剂类、块状类、膏霜乳类化妆品中石棉的测定。

2 方法提要

石棉具有耐高温性，并具有特定的形态特征、光学特性和元素组成。样品经高温处理和酸洗，使用偏光显微镜检测其中是否含有符合石棉形态特征及光学特性的纤维颗粒。使用扫描电子显微镜-能谱仪对纤维颗粒的形态特征和元素组成进行确认，判定样品中是否含有某种类型的石棉。

石棉X射线衍射峰的强度与其含量成正比。当观测到可明确归属为某一类石棉的X射线衍射峰时，可基于衍射峰的强度确定样品中石棉的含量。

3 术语和定义

石棉是指具有纤维状晶体生长习性的蛇纹石和角闪石类的硅酸盐矿物，包括纤维状蛇纹石（温石棉）和纤维状角闪石类（青石棉、铁石棉、直闪石石棉、透闪石石棉、阳起石石棉）。

4 试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 石棉标准物质/标准样品：温石棉、青石棉、铁石棉、直闪石石棉、透闪石石棉、阳起石石棉。

4.2 折射率浸油： $n_D^{25^\circ\text{C}}$ =1.550、1.620、1.690，精度为 ± 0.005 。

4.3 甲酸。

4.4 20%甲酸溶液：吸取甲酸（4.3）20 mL，加水至100 mL，摇匀。

4.5 刚玉（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）：纯度 $\geq 99.9\%$ ，粒径 ≤ 0.040 mm。

4.6 载玻片和盖玻片：无色透明玻璃，表面洁净，无可见的雾状物、水迹和指印等，无可见的凹坑、粒状物、结石、划痕、断裂等缺陷。

4.7 工具：坩埚、玛瑙研钵、标准筛（325目，孔径45 μm）、移液器、导电胶带、蒸发皿等。

5 仪器和设备

5.1 偏光显微镜(PLM)：应达到的技术要求见附录 B.1。

5.2 扫描电子显微镜-能谱仪（SEM-EDS）：应达到的技术要求见附录 C.1。

5.3 X射线衍射仪（XRD）：应达到的技术要求见附录 D.1。

5.4 分析天平：感量0.1 mg。

5.5 箱式高温炉：温度范围100~500 °C，控温精度±10 °C，具备程序升温功能。

5.6 恒温烘箱：温度范围50~120 °C，控温精度±2 °C。

5.7 超声波清洗器，功率500 W。

5.8 涡旋混合器。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 向洁净的坩埚（4.7）中称取约10 g化妆品样品，置于箱式高温炉中。主成分为滑石粉的爽身粉样品可直接升温至465 °C保持4 h。含有机成分较多的样品可参考表1进行程序升温，必要时增大称样量，确保灰化后残留物不少于200 mg。

表 1 程序升温表

步骤	起始温度（°C）	升温时间（min）	目标温度（°C）	保持时间（min）
1	室温	20	120	0
2	120	60	200	20
3	200	20	250	0
4	250	120	465	240

6.1.2 样品冷却后，在玛瑙研钵（4.7）中研磨，过45 μm标准筛（4.7），混匀，作为分析试样。研磨应采用边磨边过筛的方式，避免过度研磨造成石棉晶体形态或晶格受损，影响测试结果。

6.2 偏光显微镜检测

6.2.1 分析试样准备

取约20 mg分析试样（6.1.2）至15 mL离心管中，加入10 mL 20%甲酸溶液（4.4），加盖涡旋30 s，超声5 min，剧烈振摇后移取20 L至洁净的载玻片（4.6）上，于恒温烘箱中50 °C

烘干后盖上盖玻片（4.6），平行制备3份。向3份样品的盖玻片边缘分别滴加折射率为1.550、1.620、1.690的浸油（4.2），使粉体颗粒充分浸润和分散，作为待测样。

6.2.2 观测和判定

偏光显微镜使用10倍目镜，10~40倍物镜检测3份待测样，每份至少检测10个视野，不少于1000个颗粒。如3000个颗粒中累计发现4个或4个以上形态特征符合条件a或条件b的纤维颗粒，且存在光学特性符合附录表B.1的纤维，则转入扫描电子显微镜-能谱测定，否则判定为未检出石棉。

条件a：长径比大于20或长于5 μm 的细针状纤维；

条件b：以下特征符合2项或以上：

①成束状的平行纤维；

②纤维束末端呈发散性；

③薄针状纤维；

④由单个纤维状物缠结而成的团块或弯曲状纤维。

6.3 扫描电子显微镜-能谱检测

6.3.1 仪器参数

扫描电镜工作电压：5 kV，工作电流：10 μA ；

扫描电镜工作距离：8 mm；

能谱工作电压：15 kV；

能谱工作距离：15 mm。

6.3.2 分析试样准备

取6.2.1中剧烈振摇后的混悬液20 μL ，滴于贴有导电胶（4.7）的扫描电镜观测台上，50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后作为待测样。平行制备3份。

6.3.3 检测和判定

在200~10000倍放大倍数下检测3份待测样，每份至少观测20个视野，不少于1000个颗粒。若3000个颗粒中累计观测到4个或4个以上形态特征符合6.2.2中条件a或条件b的纤维颗粒，则使用能谱分析纤维颗粒的元素组成。若能谱检出的元素种类与标准物质/标准样品一致（见附录表A.1、C.2），则判定检出石棉并报告种类。否则判定为未检出石棉。

7 分析结果的表述

7.1 检出浓度

以阴性分析试样（6.1.2）为基质进行加标实验，结果显示：

按6.2和6.3的方法检测，偏光显微镜和扫描电镜-能谱对于6种石棉的检出浓度均为0.1%。

实验室在检测时应随行使用阳性质控，确认能够满足检出浓度的要求。

7.2. 分析结果

对于偏光显微镜或/和扫描电镜-能谱未检出石棉的样品，结果表述为“未检出石棉”。

对于偏光显微镜和扫描电镜-能谱检出石棉的样品，结果表述为“检出...石棉”。

8 检测路径

本方法的检测路径如图1所示。

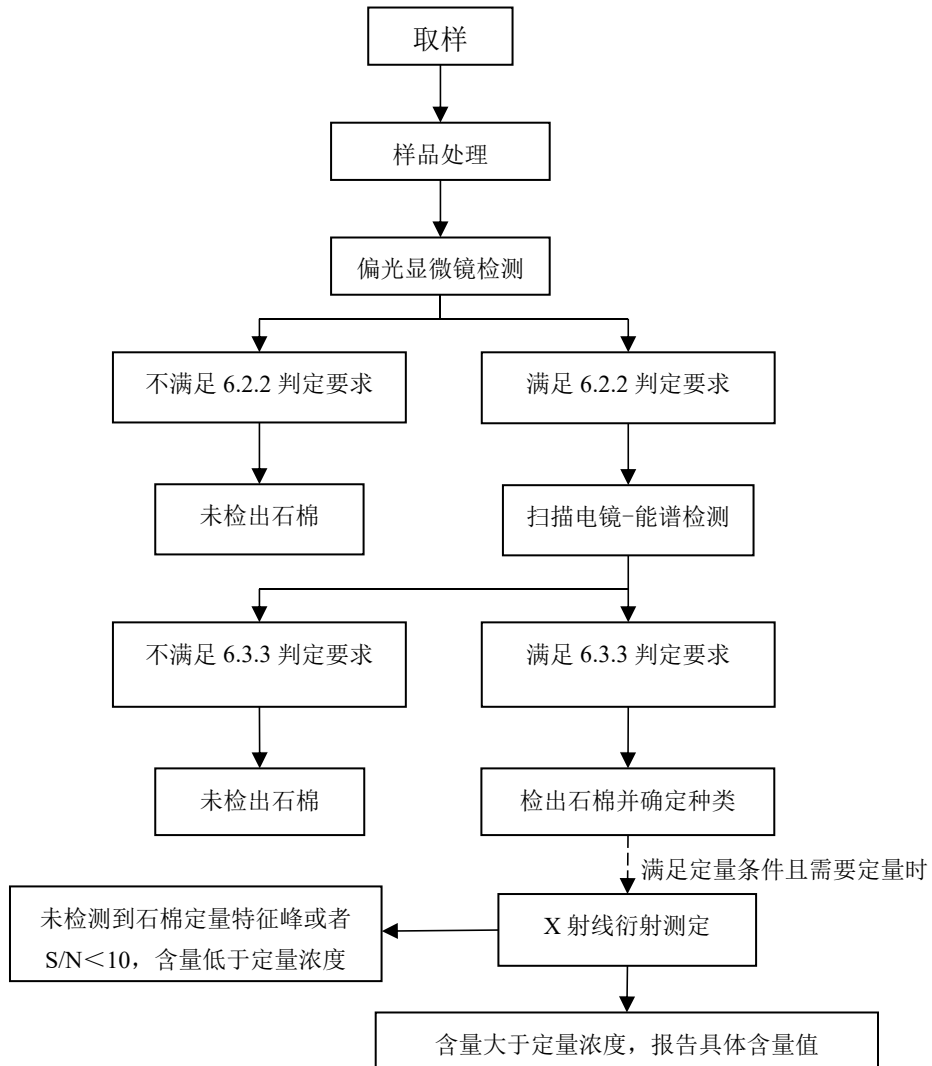


图1 化妆品中石棉检测的路径

附录 A

(规范性附录)

滑石粉和各类型石棉的基本信息

表 A.1 滑石粉和各类型石棉的基本信息

中文名称	英文名称	CAS 号	化学式
滑石粉	Talc	14807-96-6	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$
温石棉	Chrysotile	12001-29-5	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
青石棉	Crocidolite	12001-28-4	$Na_2(Mg\cdot Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ¹
铁石棉	Amosite	12172-73-5	$(Fe\cdot Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ ²
直闪石	Anthophyllite	77536-67-5	$(Mg\cdot Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ ³
阳起石	Actinolite	77536-68-6	$Ca_2(Mg\cdot Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ⁴
透闪石	Tremolite	77536-66-4	$Ca_2(Mg\cdot Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ⁴

注：1. $Fe/Mg \approx 4.5/0.5$ (mol/mol)。

2. $Fe/Mg \approx 4.5/2.5$ (mol/mol)。

3. $Fe/Mg < 1/6$ (mol/mol)。

4. 透闪石与阳起石的 Mg/Fe 浮动较大，且各类检测手段均不能很好区分二者。如有检出，种类可归为“透闪石/阳起石”。

附录 B
(资料性附录)
偏光显微镜

B.1 偏光显微镜的技术要求

B.1.1 带有蓝色滤光片的光源，光源侧配备偏振镜或起偏器，偏振方向可调整至与检偏镜正交。

B.1.2 带有可360°旋转的载物台，旋转角度可以测量。

B.1.3 10~100倍物镜。

B.1.4 带有十字线的聚焦目镜，倍数为10~15倍。

B.1.5 配有照相装置，并可与电脑连接。

B.1.6 石膏试板。

B.1.7 λ 补偿板或补偿器。

B.2 偏光显微镜的观测指标

表 B.1 偏光显微镜下 6 种石棉纤维光学特性

石棉种类	单偏光下观测		正交偏光下观测	
	颜色 ¹	多色性	消光 ²	延性符号 ³
温石棉	无色	无	平行	正延性+
铁石棉	无色至棕色	弱中	通常是平行	正延性+
青石棉	蓝色至棕灰色	强	通常是平行	负延性-
直闪石	无色至亮棕色	无	平行	正延性+
透闪石、 阳起石	无色至浅绿色、黄绿色	无或弱	近平行(约 16°), 混合纤维显示平行消光	正延性+

注：1.颜色和多色性：在单偏光模式下转动载物台，纤维颗粒从平行于偏光方向至垂直于偏光方向过程中呈现的颜色。

2.消光：插入检偏镜，在正交偏光模式下将载物台转动 360°，纤维颗粒呈现四次明亮、四次黑暗特征。在完全黑暗时纤维颗粒的延长方向与目镜十字线的纵轴或者横轴之间的锐角夹角为纤维的消光角。

3.延性符号：在正交偏光镜模式下插入石膏试板，转动载物台至纤维颗粒的延长方向与目镜十字线呈 45° (NE-SW)，此时，纤维颗粒如呈现蓝绿色，则为正延性 (+)，如呈现橙色或者黄色，则为负延性 (-)。

B.3 偏光显微镜下典型图像

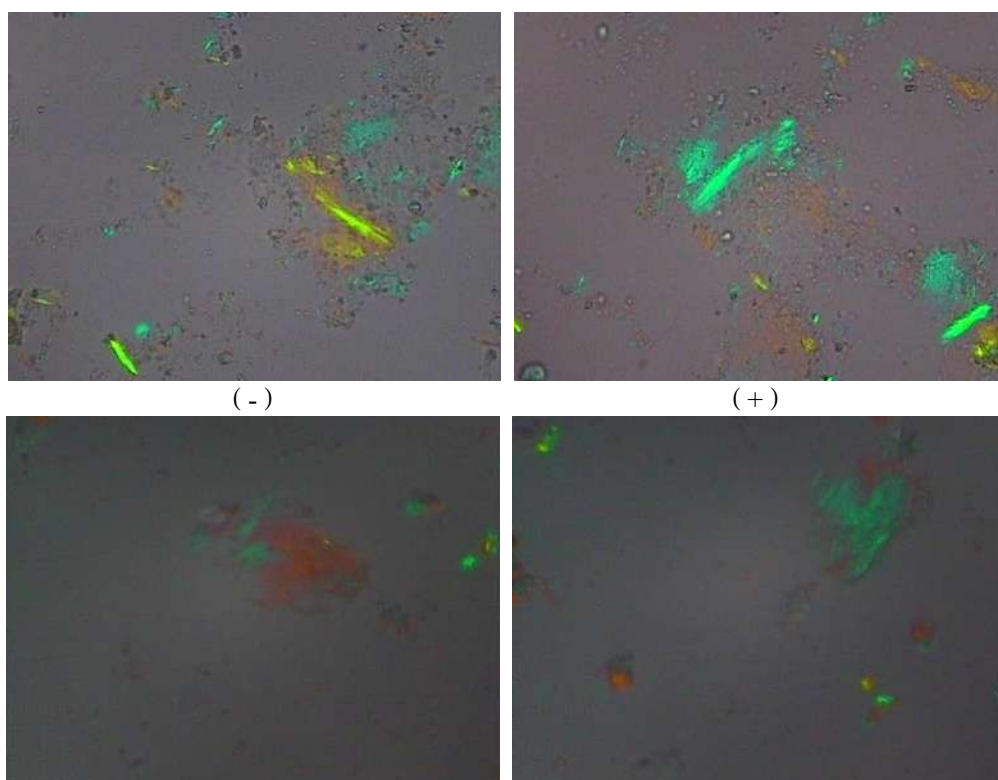


图 B.1 温石棉的延性图片 (放大倍数 10×20)

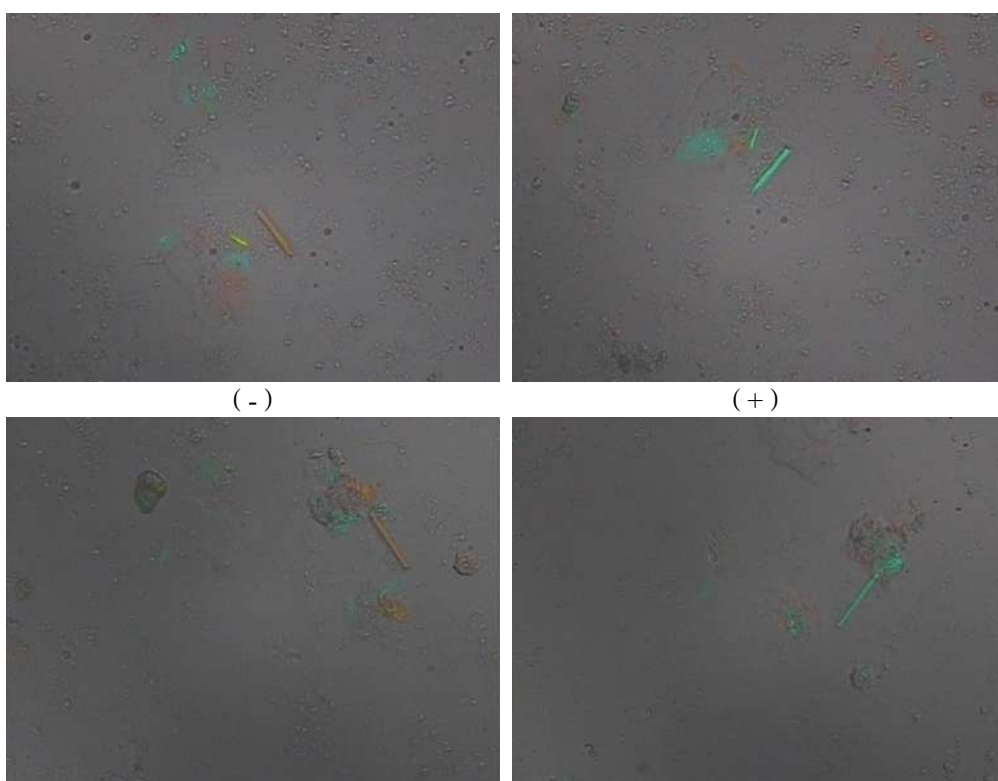


图 B.2 铁石棉的延性图片 (放大倍数 10×20)

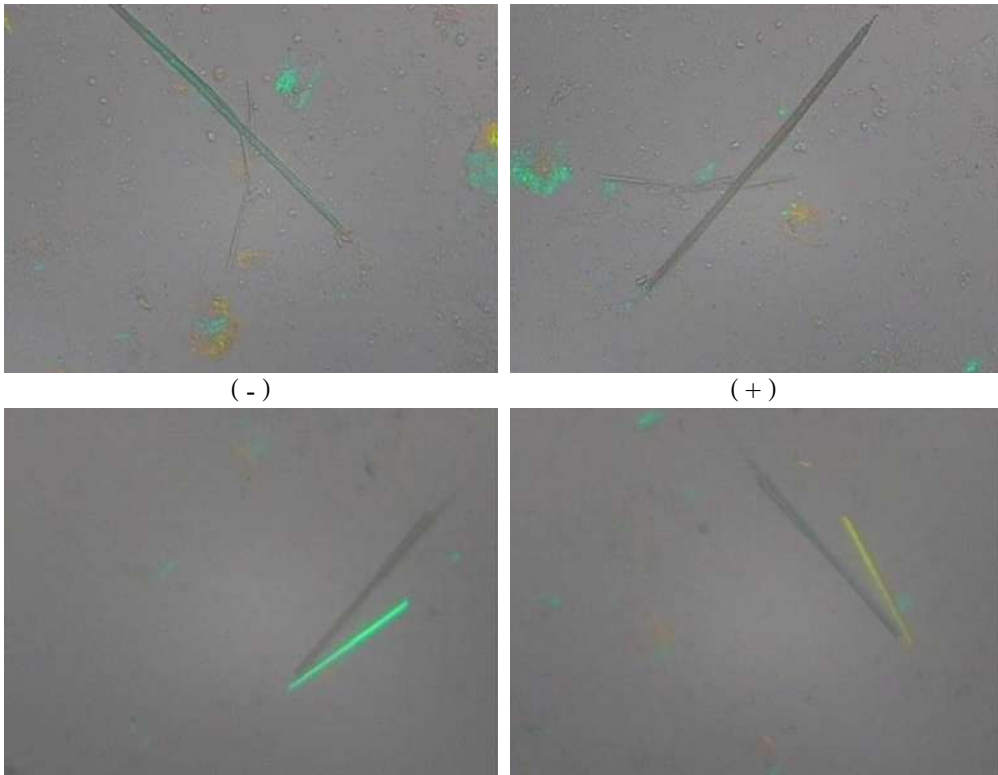


图 B.3 青石棉的延性图片 (放大倍数 10×20)

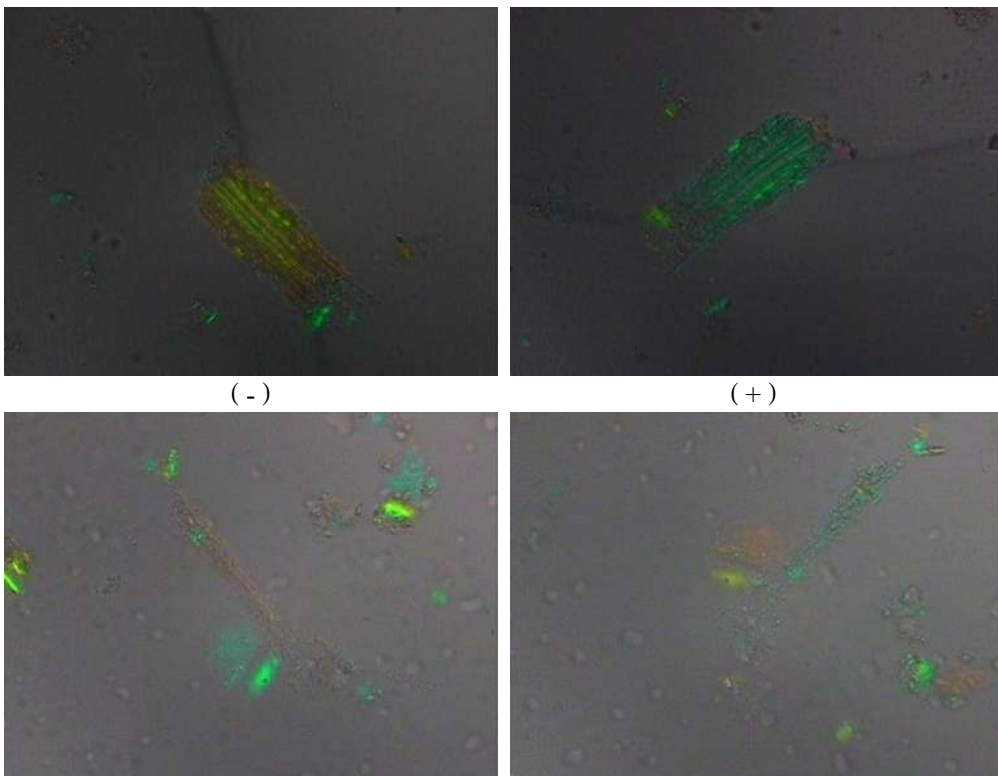


图 B.4 阳起石的延性图片 (放大倍数 10×20)

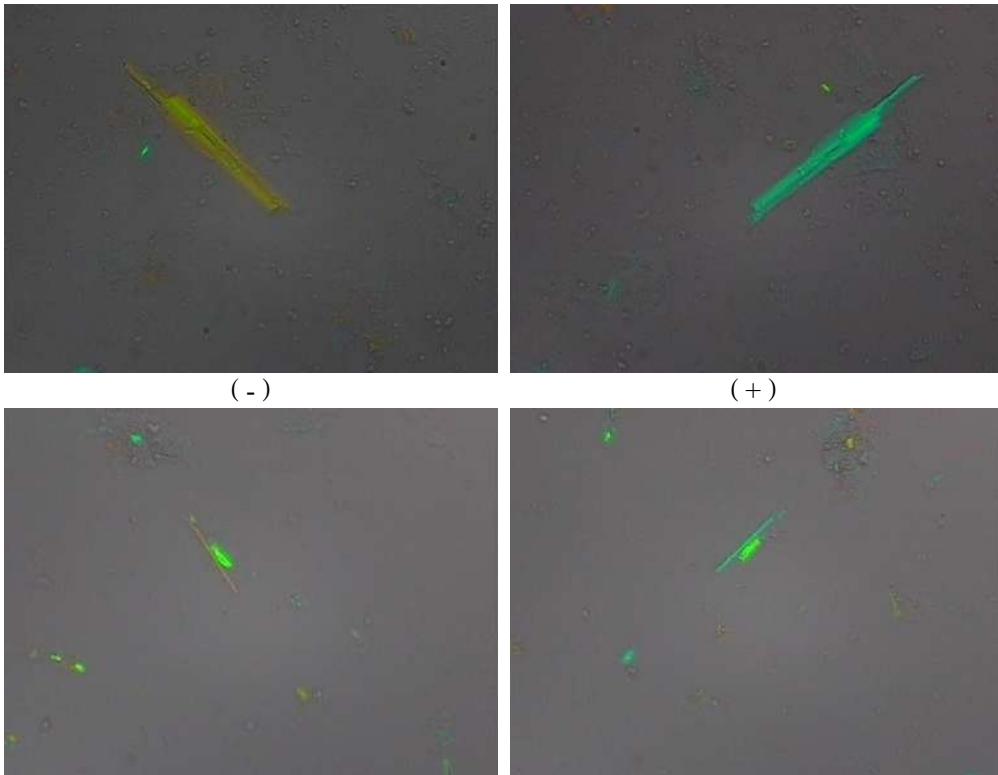


图 B.5 透闪石的延性图片 (放大倍数 10×20)

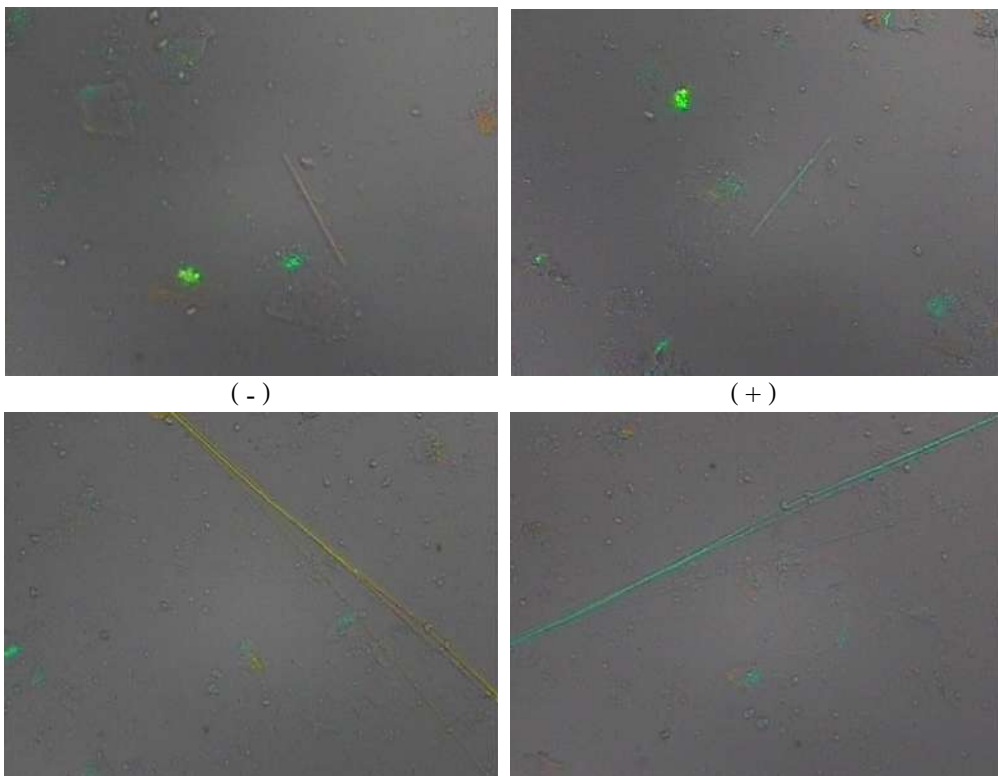


图 B.6 直闪石的延性图片 (放大倍数 10×20)

附录 C
(资料性附录)
扫描电子显微镜

C.1 扫描电子显微镜的技术要求

C.1.1 加速电压：0.5~20 kV，放大倍数25~50000。

C.1.2 二次电子分辨率：1.0 nm (15 kV)，2.0 nm (1 kV)。

C.1.3 能谱：能量分辨率<130 eV。

注：达到上述性能指标的电子探针显微分析仪也可代替扫描电子显微镜，用于本标准的分析。

C.2 能谱的观测指标

对纤维颗粒部位进行能谱分析，结果应含有石棉化学式中所有元素峰（不计氢），且无成峰型的铝、钾峰。扫描电子显微镜下各类石棉的典型图像和能谱分析结果见图 C.1~图 C.6。

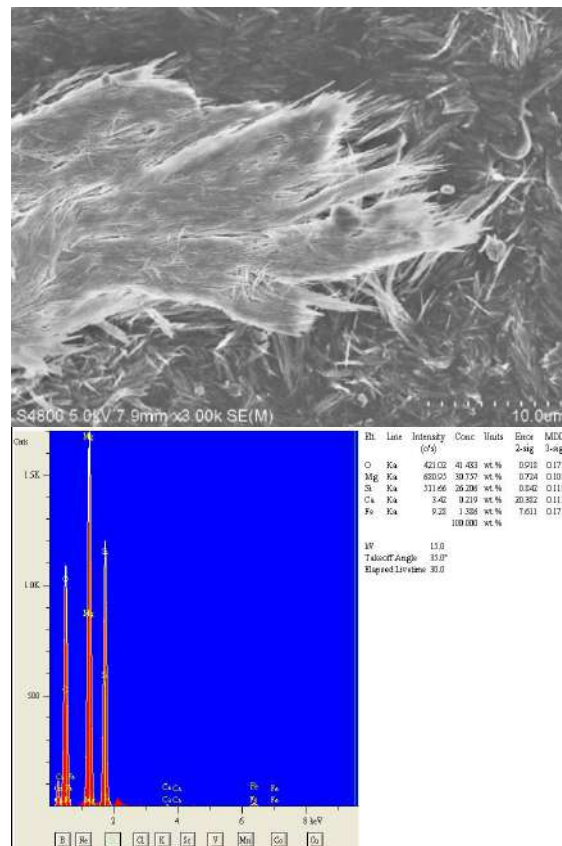


图 C.1 温石棉扫描电镜图和纤维颗粒能谱分析结果

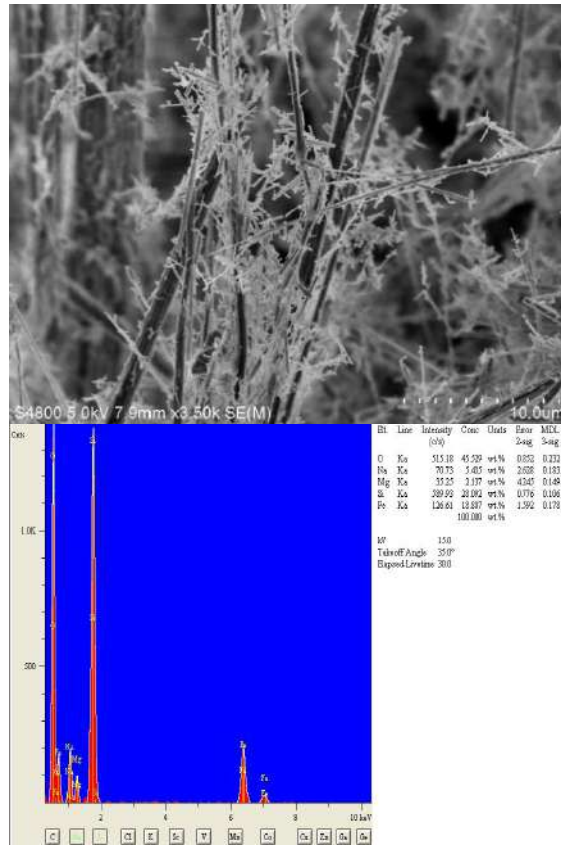


图 C.2 青石棉扫描电镜图和纤维颗粒能谱分析结果

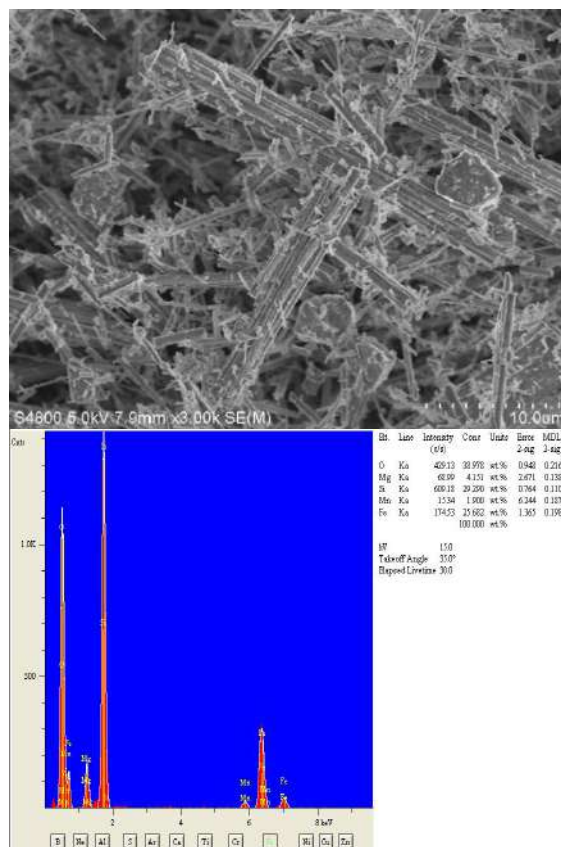


图 C.3 铁石棉扫描电镜图和纤维颗粒能谱分析结果

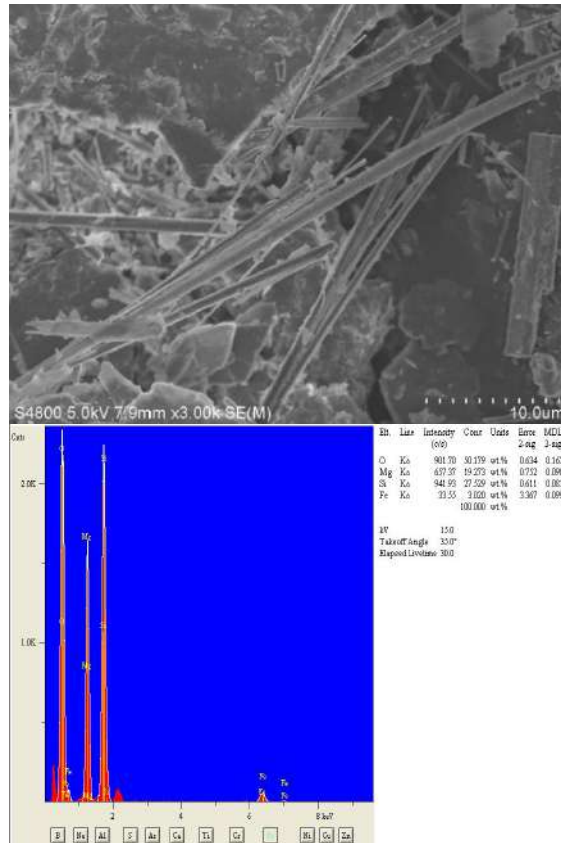


图 C.4 直闪石扫描电镜图和纤维颗粒能谱分析结果

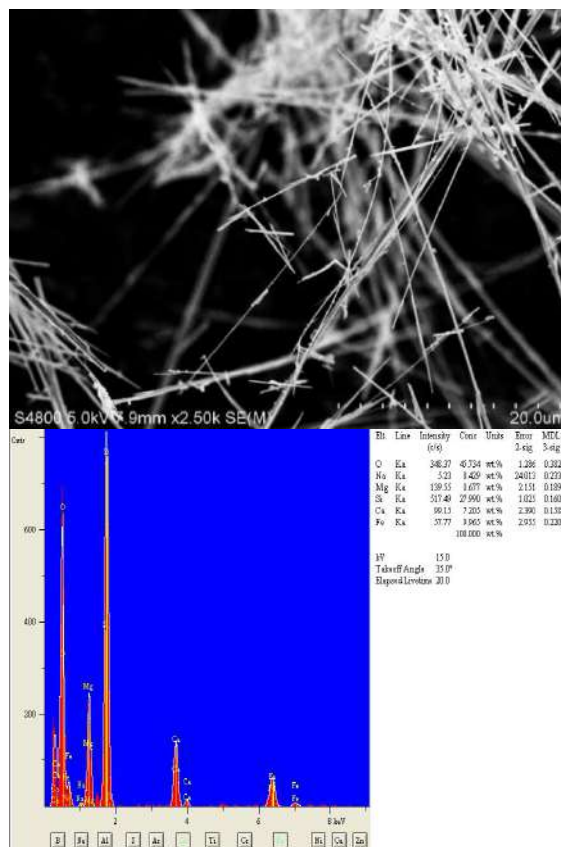


图 C.5 阳起石扫描电镜图和纤维颗粒能谱分析结果

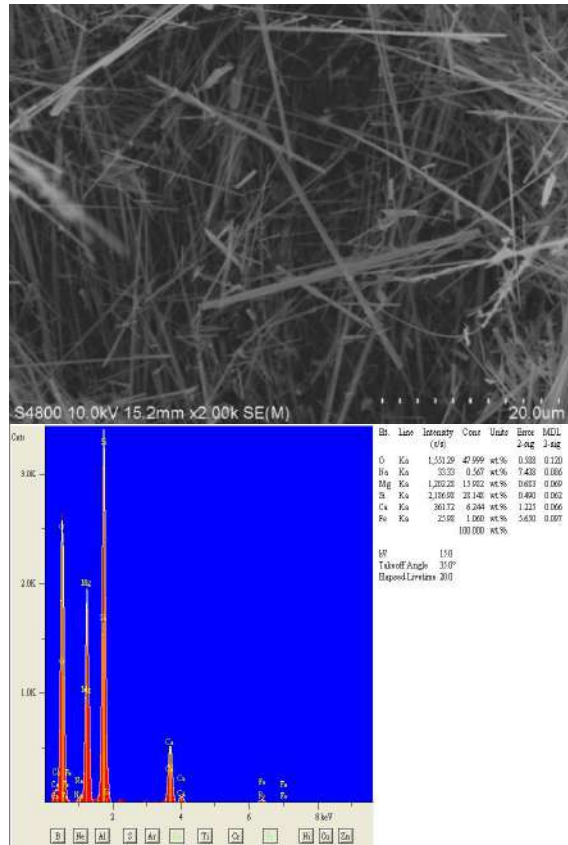


图 C.6 透闪石扫描电镜图和纤维颗粒能谱分析结果

附录 D
(资料性附录)

石棉参考定量方法——X 射线衍射仪测定法

5种角闪石石棉的主要特征衍射峰接近但吸收强度不同，当定性检出石棉且角闪石石棉种类不超过1种时，具备使用X射线衍射仪定量的条件。需要时，可进行定量测定。

D.1 X 射线衍射仪的技术要求

D.1.1 多晶X射线衍射仪。

D.1.2 测角仪测角准确度优于 0.02° (2θ)。

D.1.3 仪器分辨率优于60%。

D.1.4 综合稳定率优于 $\pm 1\%$ 。

D.2 仪器参数

靶类型：Cu-K α ；

工作电压：40 kV；

工作电流：40 mA；

发散狭缝：1 mm；

散射狭缝：1 mm；

接受狭缝：0.3 mm；

扫描速度： $1/16^\circ$ (2θ) /min或20 s/步；

采样步宽： 0.02° (2θ) /步；

测定扫描范围 (2θ)： $10^\circ\sim 13^\circ$ ； $34.5^\circ\sim 36^\circ$ 。

D.3 参比强度 (K值) 的测定

D.3.1 材料

6种石棉的K值各不相同，应根据定性检测中确定的石棉种类，选择相应的石棉标准物质/标准样品。选用的标准物质/标准样品应结晶良好，研磨至粒径小于0.040 mm。选用刚玉作为内标。石棉标准物质/标准样品和刚玉 (4.5) 置于 105°C 恒温烘箱内2 h，冷却至室温后使用。

D.3.2 制样

按1:1质量比，称取某种石棉标准物质/标准样品和刚玉 (4.5) 适量，放入玛瑙研钵 (4.7) 中研磨，形成均匀的混合试样。采用背压法制片，将样品框置于平板玻璃上，装入混合试样，用光滑的玻璃表面垂直压制成型，要求压力适中，表面平整，不存在波纹或凹痕。

D.3.3 衍射峰强度测量

将石棉标准物质/标准样品和刚玉混合试样压片置于X射线衍射峰上检测。每份混合试样重复制片测量5次。

D.3.4 计算K值

石棉的K值按式 (1) 计算：

$$K_i = I_i / I_{cor} \quad (1)$$

式中：

K_i ——i类石棉的参比强度；

I_i ——i类石棉的定量用衍射峰 (见附录 表D.1) 的积分强度；

I_{cor} ——刚玉衍射峰的积分强度。

以5次测量的平均 K_i 值作为参比强度。

D.4 分析试样准备

称取约200 mg分析试样（6.1.2）至15 mL离心管中，加入10 mL 20%甲酸（4.4），加盖涡旋30 s，超声5 min，剧烈振摇后倾入洁净的蒸发皿（4.7）中，50 °C烘干。

按1:1的质量比，精密称取上述分析试样和刚玉（4.5），在玛瑙研钵（4.7）中充分混合均匀，制作2份混合样品。采用背压法制片，将样品框置于平板玻璃上，装入混合样品，用光滑的玻璃表面垂直压制成型，要求压力适中，表面平整，不存在波纹或凹痕。

D.5 样品测定

于X射线衍射仪上检测压制的样品片，如采集的衍射图谱中含有石棉定量用特征峰（见表D.1），则按式(2)计算样品中对应石棉矿物的含量。

$$c = I_x * m_s / (I_s * m_x * K_i) * 100\% / f \quad (2)$$

式中： c ——样品中石棉含量，%；

I_x ——待测石棉衍射峰积分强度；

I_s ——刚玉衍射峰积分强度，如存在本底衍射峰，应扣去本底值；

m_s ——刚玉的称样量，g；

m_x ——分析试样的称样量，g；

K_i ——待测类型石棉的 K 值；

f ——样品灰化后的质量与灰化前质量的比值。

以2份平行样品结果的平均值作为最终测定结果。

表 D.1 各类型石棉定量用衍射峰

石棉种类	$2\theta / (^\circ)$	$d/10^{-10}\text{m}$
温石棉	12.01	7.36
铁石棉	10.60	8.34
青石棉	10.64	8.31
直闪石	10.61	8.33
阳起石	10.49	8.42
透闪石	10.55	8.38

注：阳起石和直闪石的最强衍射峰受滑石粉峰的干扰，因此定量用衍射峰均未选择其最强衍射峰。

D.6 定量分析结果的表述。

D.6.1 定量浓度

按 D.2 的仪器参数检测，X 射线衍射法对于 6 种石棉的定量浓度均为 1%。

D.6.2 分析结果

对于偏光显微镜、扫描电镜-能谱检出石棉，且含量达到X射线衍射定量浓度的样品，结果表述为“检出……石棉，含量为……”。

对于偏光显微镜和扫描电镜-能谱检出石棉，但X射线衍射未检测到石棉定量特征峰或者峰 $S/N < 10$ 的样品，结果表述为“检出……石棉，含量低于定量浓度”。