

中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.301—2020/IEC 62321-3-1:2013

电子电气产品中某些物质的测定 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选 铅、汞、镉、总铬和总溴

**Determination of certain substances in electrical and electronic products—
Part 3-1: Screening lead, mercury, cadmium, total chromium and total
bromine by X-ray fluorescence spectrometry**

(IEC 62321-3-1:2013, Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 3-1: Screening—Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry, IDT)

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会



中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

电子电气产品中某些物质的测定
第 3-1 部分:X 射线荧光光谱法筛选
铅、汞、镉、总铬和总溴

GB/T 39560.301—2020/IEC 62321-3-1:2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2020 年 12 月第一版

*

书号: 155066 • 1-66481

版权专有 侵权必究

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	2
3 术语、定义与缩略语	3
4 原理	3
4.1 概述	3
4.2 检测原理	3
4.3 解释性说明	4
5 仪器、设备和材料	4
5.1 XRF 光谱仪	4
5.2 材料与工具	4
6 试剂	4
7 取样	4
7.1 概述	4
7.2 非破坏性方法	5
7.3 破坏性方法	5
8 检测程序	5
8.1 概述	5
8.2 光谱仪的准备	5
8.3 试样	6
8.4 光谱仪的性能验证	6
8.5 检测	7
8.6 校准	7
9 计算	8
10 精密度	8
10.1 概述	8
10.2 铅	9
10.3 汞	9
10.4 镉	9
10.5 铬	9
10.6 溴	9
10.7 五种检测物质按检测材料类型分类的重复性说明	10
10.8 五种检测物质按检测材料类型分类的再现性说明	12
11 质量控制	14
11.1 校准的准确度	14

11.2 控制样品	15
12 特殊情况	15
13 检测报告	15
附录 A (资料性附录) X 射线荧光光谱法(XRF)筛选应用和结果的说明	16
附录 B (资料性附录) 利用 XRF 进行筛选的实际示例	22
参考文献	30
图 B.1 交流电源线,取样区域的 X 射线荧光光谱图	23
图 B.2 RS232 电缆及其 X 射线荧光光谱图	24
图 B.3 部分拆卸的手机充电器	25
图 B.4 手机充电器的带接线的印刷电路板和电缆	25
图 B.5 PWB 上单个焊点的分析	26
图 B.6 用两种准直器得到的印刷电路板的谱图和结果	27
图 B.7 在印刷接线板上扫描物质的实例	28
图 B.8 无铅焊料中有 Pb(尺寸=30 μm)污染的 SEM-EDX 图像	29
表 1 已验证基体材料的铅含量范围	1
表 2 已验证基体材料的汞含量范围	1
表 3 已验证基体材料的镉含量范围	2
表 4 已验证基体材料的总铬含量范围	2
表 5 已验证基体材料的总溴含量范围	2
表 6 推荐的各种分析元素的 X 荧光光谱线	6
表 A.1 基体成分对某些限制元素检出限的影响	17
表 A.2 不同基体材料中以 mg/kg 表示的筛选元素限值	18
表 A.3 IIS2 的统计数据	19
表 A.4 IIS4 的统计数据	20
表 B.1 用于交流电源线分析的样品选择	23
表 B.2 外观检查后分析用样品(测试位置)的选择——手机充电器	25
表 B.3 点①和②的 XRF 分析结果	27

前 言

GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》目前分为以下几个部分：

- 第 1 部分：介绍和概述；
- 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样；
- 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴；
- 第 4 部分：CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中的汞；
- 第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬与金属中的镉和铅；
- 第 6 部分：气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚；
- 第 7-1 部分：六价铬 比色法测定金属上无色和有色防腐镀层中的六价铬[Cr(VI)]；
- 第 7-2 部分：六价铬 比色法测定聚合物和电子件中的中六价铬[Cr(VI)]；
- 第 8 部分：气相色谱-质谱仪(GC-MS)与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱仪(Py/TD-GC-MS)测定聚合物中的邻苯二甲酸酯。

本部分为 GB/T 39560 的第 3-1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 IEC 62321-3-1:2013《电工产品中某些物质的测定 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴》。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 39560.1—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 1 部分：介绍和概述 (IEC 62321-1:2013, IDT)
- GB/T 39560.2—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样 (IEC 62321-2:2013, IDT)

本部分还做了下列编辑性修改：

- 为了与我国现有标准系列一致，将标准名称改为《电子电气产品中某些物质的测定 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴》。

本部分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。

本部分起草单位：中国电子技术标准化研究院、深圳赛西信息技术有限公司、兰州三维大数据标准化研究院有限公司、中国家用电器研究院、华测检测认证集团股份有限公司、广东省电子电器研究所、深圳市华唯计量技术开发有限公司、浙江七星电子股份有限公司、广东升威电子制品有限公司、岛津企业管理(中国)有限公司、深圳力先达科技有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、广州海关技术中心、中国信息通信研究院、宁波检验检疫科学技术研究院、纳优科技(北京)有限公司、工业和信息化部电子第五研究所、威凯检测技术有限公司、京东方科技集团、江苏省电子信息产品质量监督检验研究院、搏力谋自控设备(上海)有限公司、TCL 华星光电技术有限公司、成都产品质量检验研究院有限责任公司。

本部分主要起草人：邢卫兵、高坚、程涛、杨裔、于晓林、曲宗峰、刘文秋、杜翠娟、殷海川、杨峰、洪金镛、吴静、陈正辉、余淑媛、宋武元、卢春阳、张建波、杨李锋、姜涛、夏庆云、方咪婵、印美娟、冯玉娟、夏振宇、吴宇。



电子电气产品中某些物质的测定
第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选
铅、汞、镉、总铬和总溴

警告——使用本部分的人员应熟悉实验室正规操作规程。本部分并未指出所有安全问题。本部分的使用人员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

GB/T 39560 的本部分规定了 X 射线荧光光谱法筛选分析电子电气产品均质材料中铅、汞、镉、总铬、总溴五种物质的程序。

本部分适用于聚合物、金属和陶瓷材料。本部分也适用于原材料、取自产品的单一材料，以及由一种材料以上组成的均质化混合材料。任何满足本部分所规定性能的 XRF 光谱仪都可以用于样品筛选，但并不是所有类型的 XRF 光谱仪都能适合筛选分析所有尺寸和形状样品，因此应谨慎选择用于具体筛选分析的 XRF 光谱仪。

本部分检测方法的性能已通过表 1～表 5 所列不同基体材料中所列含量范围的下列物质进行了验证。

表 1 已验证基体材料的铅含量范围

物质/元素	铅									
参数	单位	验证的基体/材料								
		ABS ^a	PE ^b	低合金钢	铝、硅 铝合金	无铅 焊料	研磨 PWB ^c	晶体 玻璃	PVC ^d	聚乙烯 链烯烃
含量 或含量范围	mg/kg	15.7～ 954	14～ 108	30 ^e	190～ 930	174	22 000～ 23 000	240 000	390～ 665	380～ 640
^a 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。 ^b 聚乙烯。 ^c 印刷线路板。 ^d 聚氯乙烯。 ^e 参与检测的仪器没有检测出这个等级的铅含量。										

表 2 已验证基体材料的汞含量范围

物质/元素	汞		
参数	单位	验证的基体/材料	
		ABS ^a	PE ^b
含量或含量范围	mg/kg	100～942	4～25
^a 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。 ^b 聚乙烯。			

表 3 已验证基体材料的镉含量范围

物质/元素	镉			
参数	测定单位	验证的基体/材料		
		无铅焊料	ABS ^a	PE ^b
含量 或含量范围	mg/kg	3 ^c	10~183	19.6~141
^a 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。 ^b 聚乙烯。 ^c 参与检测的仪器没有检测出这个等级的镉含量。				

表 4 已验证基体材料的总铬含量范围

物质/元素	总铬					
参数	测定单位	验证的基体/材料				
		ABS ^a	PE ^b	低合金钢	铝、硅铝合金	玻璃
含量或含量范围	mg/kg	16~944	16~115	240	130~1 100	94
^a 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。 ^b 聚乙烯。						

表 5 已验证基体材料的总溴含量范围

物质/元素	总溴			
参数	测定单位	验证的基体/材料		
		HIPS ^c , ABS ^a	PC/ABS ^d	PE ^b
含量或含量范围	mg/kg	25~118 400	800~2 400	96~808
^a 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。 ^b 聚乙烯。 ^c 高抗冲聚苯乙烯。 ^d 聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的混合物。				

存在于类似基体材料中的这些物质,如果其含量超出了上述给定的范围,也可以按照本部分检测方法进行分析。但本部分还未验证其性能。

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。

IEC 62321-1 电工产品中某些物质的测定 第 1 部分:介绍和概述(Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 1:Introduction and overview)

IEC 62321-2 电工产品中某些物质的测定 第 2 部分:拆解、拆分和机械制样(Determination of

certain substances in electrotechnical products—Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation)

IEC/ISO Guide 98-1 测量不确定度 第1部分:测量中不确定度的表示介绍(Uncertainty of measurement—Part 1:Introduction to the expression of uncertainty in measurement)

3 术语、定义和缩略语

IEC 62321-1 和 IEC 62321-2 界定的术语、定义和缩略语适用于本文件。

4 原理

4.1 概述

建立“筛选”的概念就是为了减少检测量。筛选作为其他检测分析之前的分析,其主要目的是快速判断下列情况:

- 当所筛选产品部件或产品部分的某种物质的含量明显高于所选定判定标准值,就可以判断不合格;
- 当所筛选产品部件或产品部分的某种物质的含量明显低于所选定判定标准值,就可以判断合格;
- 当所筛选产品部件或产品部分的某种物质的含量接近所选定判定标准值,在考虑了所有可能的测量误差与安全系数后还是不能就某种物质含量是否合格给出判定,需要后续采取包括使用验证检测程序做进一步分析判断在内的检测。

本检测方法主要适用于筛选电子电气产品均质材料中的铅、汞、镉、铬和溴(Pb、Hg、Cd、Cr、Br)。在通常情况下,通过 XRF 光谱仪只能获得样品中每种元素的总量信息,不能获得相应化合物的信息或元素价态信息。因此,当对铬和溴进行筛选时,应特别注意筛选结果反映的只是所含总铬和总溴的信息。六价铬或溴化阻燃剂(多溴联苯或多溴二苯醚)存在与否,应通过确证检测方法来确认。当把这种方法应用到所接收的电子件样品时,由于样品本身设计就是非均质的,所以对检测结果的解释应格外谨慎。同样,由于镀层衬底材料含有铬和(或)对通常很薄的镀层(几百纳米)中铬灵敏度不足,导致对镀层中铬的分析变得非常困难。

筛选分析可以使用下列两种方法的一种来进行:

- 非破坏性分析:对收到的样品直接分析;
- 破坏性分析:样品经过一次或多次制样后再进行分析。

对于后一种情况,使用人员应按 IEC 62321-2 所述样品制备程序进行制样。本检测方法将指导使用人员选择合适的样品提交方式。

4.2 检测原理

将被测样品放入 XRF 光谱仪的测量舱内或测量孔待测位置。或者,将手持式、便携式 XRF 光谱仪的测量窗口/测量孔与被测样品表面完全平齐接触。使用 XRF 光谱仪原级 X 射线束在预先选择的时间内照射样品表面,从而逐一激发被测样品产生所含元素的特征 X 射线,通过探测器检测所产生的特征 X 射线强度,并通过 XRF 光谱仪的校准转化为被测样品所含元素的质量分数或含量。

关于 XRF 光谱仪的基本原理以及 XRF 光谱仪对样品制备的实际要求,详见参考文献[1]、[2]、[3]。

4.3 解释性说明

为实现其目的,本检测方法对目标元素应提供快速和明确的识别。本检测方法的准确度水平应至少可达到所谓的半定量分析要求,也就是说,在置信度为 68% 时,测量结果相对不确定度的典型值为 30% 或者更好。一些使用人员可能会根据需求允许更高的相对不确定度,这样的分析性能可以帮助使用人员筛选出需要进行附加检测的材料。本检测方法的总体目标是获得风险管理所需要的信息。

本检测方法旨在让采用不同设计、不同复杂程度以及不同功能的 XRF 光谱仪都能进行筛选分析。但是,不同的 XRF 光谱仪的功能范围如此之广,以至于有些 XRF 光谱仪在元素选择性和灵敏度方面相对不足,而另一些 XRF 光谱仪又相对比较充分;某些光谱仪可以轻松测量各种形状和大小的样品,而其他 XRF 光谱仪,特别是研究级的 WD-XRF 光谱仪,在检测样品方面非常不方便。

考虑到上述要求的性能水平以及能够提供有用检测结果的各种 XRF 光谱仪,本检测方法所要求的性能指标大大低于不确定度很小的高性能定量分析方法所要求的性能指标。

本检测方法是基于性能测量系统的概念。本检测方法对仪器设备、样品制备和校准的规定相对比较笼统,因此使用人员应有责任将实验室应用本检测方法的所有操作程序文件化。使用人员应为本检测方法所涉及的各种情况编写一个书面的“作业指导书”。

本检测方法使用人员应证实所选用光谱仪和方法性能参数满足本部分要求。

警示 1——使用 XRF 检测方法的操作人员应经过光谱仪的操作培训,并且具有操作技术和取样的相关知识。

警示 2——X 射线对人体有害。应按照制造厂商提供的安全说明以及地方适用的职业健康安全规定谨慎操作设备。

5 仪器、设备和材料

5.1 XRF 光谱仪

XRF 光谱仪包括 X 射线激发源、可放置样品的测试台、X 射线探测器、数据处理器和控制系统^{[4]、[5]、[6]}：

- a) X 射线激发源——通常采用 X 射线管或同位素放射源；
- b) X 射线探测器(探测子系统)——一种可以将 X 射线光子的能量转化为与光子能量相对应的电脉冲的装置,其电脉冲幅度与光子能量成比例关系。

5.2 材料与工具

制备 XRF 筛选用样品的材料不应受到污染,特别是不能受到本检测方法所要分析元素的污染。这意味着所有的研磨材料、溶剂、助熔剂等均不得含有可检出量的 Pb、Hg、Cd、Cr 和/或 Br。

样品的处理应选择受所测元素污染最小的工具,任何清洁工具的操作程序都不得引入污染物。

6 试剂

所用试剂应为分析纯等级,且不得含有可检出量级的 Pb、Hg、Cd、Cr 和/或 Br。

7 取样

7.1 概述

本检测方法的使用人员负责按文件化的操作指导书来确定检测样品。使用人员可以使用多种方法

来确定检测样品,一种是非破坏性方法,以 XRF 光谱仪检测区域确定样品的待测部分;另外一种破坏性方法,从材料的大面积部分取出待测部分,待测部分可以作为样品直接进行测量,或者按规定的程序进行破坏性制样。

7.2 非破坏性方法

本检测方法的使用人员应:

- 确定 XRF 光谱仪的观测(光斑)区域,并且将被测样品置于观测(光斑)区域内;特别需要注意的是,要保证不会探测到来自待测样品以外的材料所发出的荧光 X 射线。通常情况下,光谱仪观测区域可以描述为仪器测量窗口的形状和边界线。
- 确保在 XRF 光谱仪和待测部分之间建立可实现可重复间距和可重复测量的几何结构。
- 记录从大件样品拆分获得待测样品的每个步骤。

7.3 破坏性方法

使用破坏性方法时,应考虑以下几点:

- 使用人员应针对破坏性方式获得检测样品的方法建立文件化作业指导书并加以遵守,这种制样信息对于检测结果的正确表述是至关重要的。
- 制成粉末的过程要求加工后材料的颗粒尺寸已知或可控;对于材料颗粒具有不同的化学组分、物相或矿物结构情况,重要的是通过充分减小材料颗粒尺寸来减少不同吸收效应的影响。
- 对于将样品材料溶解进液态基体的过程,要求对被溶解材料的量和物理特性进行控制并加以记录。要求所配制的样品溶液是完全均匀的。对于不能溶解的部分的处理应提供指导,以便对检测结果给出正确的表述。应为以可重复的方式将试样溶液置于光谱仪的方法提供指导,例如:放入规定结构和尺寸的液体容器。
- 对于将样品材料熔融或压制成固态基体的过程,要求对样品材料的量和物理特性进行控制并加以记录。要求制备的固体样品(熔融片或压片)是完全均匀的。对于未混合部分的处理应提供操作指南,以便对检测结果进行正确的表述。

8 检测程序

8.1 概述

本检测程序包括 XRF 光谱仪的准备、待测样品的制备与安装和仪器校准。由于 XRF 光谱仪的多样性、实验室及样品的广泛性,某些指导程序采用了比较通用的术语进行表述。然而,所有光谱仪和分析方法都应遵循的基本规则是校准和样品检测都应在相同的条件下进行并执行相同的制样程序。

鉴于 XRF 光谱仪的设计范围很广,并且伴随着多种检测能力,因此了解所选仪器的局限性很重要。某些设计的 XRF 光谱仪无法对面积很小或者很薄的样品进行检测或进行准确的测定。因此,实验室在应用本检测方法时,使用人员应认真建立并清楚验证检测方法的性能。这样做的目的之一是防止出现假阴性检测结果。

8.2 光谱仪的准备

应按以下步骤准备光谱仪:

- 按照仪器制造厂商的说明书要求接通仪器电源并准备运行。按照仪器制造厂商指南或实验室操作指导书要求使仪器达到稳定状态。
- 将仪器测量条件设置成仪器制造厂商或实验室之前建立的最佳测量条件。

市场上的许多仪器为某种特定的应用已经做了优化和预先设置,因此,这一步骤可能不是必要的。

否则,实验室需为每个校准确定最佳操作条件。需选择具有最佳灵敏度和最小光谱干扰的条件。激发条件可能因材料、分析物和 X 射线能量而异。表 6 列出了推荐的各种分析元素的 X 荧光谱线。探测系统的设定需在考虑灵敏度和能量分辨率之间平衡最优化。这通常可在仪器说明书和 X 荧光光谱文献 [1]、[2]、[3] 中找到指导。

表 6 推荐的各种分析元素的 X 荧光光谱线^a

分析元素	首选谱线	次选谱线
铅(Pb)	$L_2-M_4 (L\beta_1)$	$L_3-M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$
汞(Hg)	$L_3-M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$	
镉(Cd)	$K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})^b$	
铬(Cr)	$K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	
溴(Br)	$K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	$K-M_{2,3} (K\beta_{1,3})$

^a 选择其他线系的 X 荧光谱线也可能会得到充分的分析性能。然而,在决定选择替代分析谱线时应注意可能有来自样品中其他元素的光谱干扰(例如 Br 的 $K\alpha$ 线对 Pb 的 $L\alpha$ 线或 As 的 $K\alpha$ 线对 Pb 的 $L\alpha$ 线的干扰;更多典型示例见 A.2 b)。

^b $K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$ 意味着有两种到达 K 电子层的跃迁,也就是说,一种是从 L_2 电子层跃迁,产生 $K\alpha_2$ X 荧光射线;另一种是从 L_3 电子层跃迁,产生 $K\alpha_1$ X 荧光射线。然而,由于这两种荧光射线的能量非常接近,能量色散型光谱仪因不能将它们区分,所以将它们作为合并能量的 $K\alpha_{1,2}$ 谱线进行分析。

8.3 试样

试样的制备见第 7 章。

对于破坏性方法制备样品的情况,为确保取样的重复性,应按照校准方法和实验室制定的作业指导书要求测量试样的质量和尺寸。同时也应记录所取试样与取自电子电气产品原始部位之间的相互关系。

8.4 光谱仪的性能验证

- 光谱仪的性能应进行如下验证:
- a) 使用人员应提供实验室实施本方法性能的客观证据。让实验室及其客户了解本方法的局限性并且根据分析结果做出判断是非常必要的。有关方法性能的关键因素如下所列:
- 每种分析物的灵敏度;
 - 光谱分辨率;
 - 检出限;
 - 分析区域验证;
 - 样品制备与检测的可重复性;
 - 校准的准确度,按第 10 章核查。
- 考虑到光谱仪和相关软件操作系统的多样性,使用人员可以使用自己的程序或制造商提供的服务在自己的实验室中获得这些信息。在实施本方法时,获得光谱仪和方法的性能验证很重要。性能保持的证据可以通过控制图表的使用,或者通过重复的测量和计算来获得。
- b) 光谱仪灵敏度可以作为比较光谱仪性能及校准有效性的指标。
- c) 光谱分辨率对于确保在数据收集和校准中正确处理分析物和干扰光谱线很重要。就本部分而言,对谱线重叠的校正属于光谱仪校准的一部分。

- d) 对于应用本检测方法的每组工作条件,均应按公式(1)对检出限进行估算:

$$\text{LOD} = 3\sigma \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

LOD —— 检出限,用含量单位表述;

σ —— 空白物质多次测量结果的标准偏差。标准偏差通常用很少数量(但不少于 7 次)的测量进行估算,在这种情况下,用符号 s (标准偏差估算)代替符号 σ 。

检出限是一个关键参数,它有助于使用人员判断光谱仪是否正工作在其检出分析物量级远远低于限值含量水平下工作^{[7]、[8]、[9]}。检出限是一个与测量过程有关的函数,其中材料起很大影响作用。如果材料变化,测量过程发生变化,其检出限也可能发生变化。为获得最佳性能,检出限应小于或等于实验室根据最大可接受风险所设定控制限值的 30%。

- e) 对于其安装附件配置了可确定 X 射线光斑大小、形状和位置的光谱仪,验证确保观测区域就是分析区域很重要。在很多情况下,X 射线光斑的尺寸、形状和位置确定了试样部位。实验室或制造厂商应提供一种在试样上可以确定光斑大小、形状以及位置的方法。
- f) 样品制备和测量的重复性,是一项证明检测方法有统计控制要求的重要参数。如果在样品测量前进行了破坏性制样,则应进行重复性测量。重复性测量应包括样品制备过程,否则重复性应在同一个样品上进行。重复性可以表述为在最佳的仪器工作条件下,对一个样品重复测量至少 7 次而得到的标准偏差。测试样品中每种被测量元素的重复性都应进行测试;测试的样品中各元素的含量应高于 d) 所评估的检出限 5 倍以上。
- g) 质控标准是用来验证检测方法是否处于受控状态。如果质控标准值的重复性变化大于该含量值的重复性预期值(从第 10 章获得的可接受值),那就认为该检测方法是失控的,仪器应在做其他分析前重新进行校准。

注:现在并非所有的基体材料都有合适标准样品作为质控样品。对于这种情况,通常的做法是使用实验室内部表征良好的校准样品。

8.5 检测

将检测样品放置到 XRF 光谱仪的正确测量位置。如果需要,在光谱仪的测量室中建立所需的气体环境并使其达到稳定状态。

检测通常是在空气环境下进行。然而,如果需要测量如 S、Al 等轻元素时,真空环境或氦气环境将有助于测量。

试样的检测需要收集足够数目的 X 荧光光子,其数目应足以使得计数统计的不确定度小于重复性检测(见 8.4)的相对标准偏差。样品检测时 XRF 光谱仪的参数设置应与校准测量时的设置保持一致。

附录 A 给出了 XRF 筛选应用和结果的说明,附录 B 给出了利用 XRF 进行筛选的实际示例。

8.6 校准

检测分析方法应进行校准,在检测分析方法校准时应考虑基体效应和其他影响 X 荧光强度测量的效应。这些效应的详细说明参见 A.2。

XRF 光谱仪主要有两种校准方法:

- 基本参数法,使用纯元素物质、纯化合物、化合物的混合物或基体成分明确的标准物质进行校准。就 XRF 校准而言,所用校准物质与被测样品基体越接近,其准确度越高。
- 经验系数法(经典方法),基于影响系数建立的模型进行校准,影响系数可以通过使用一组接近未知样品的校准物质的试验数据来获得,也可以通过基本参数法建立。

在 XRF 光谱仪操作系统软件中选择校准方法选项时,按照制造厂商手册中的指导进行操作。

根据不同的仪器,使用人员可能需要,也可能不需要建立校准曲线。市场上可购得的一些仪器可能已就具体应用进行了优化、校准和预先设定,这些仪器就不需要使用人员建立校准曲线。

校准样品的选择在某种程度上取决于校准方法的选择。对于经验系数法校准,校准样品的基体组成应与被测样品中的基体组成相似。在这种情况下,用于经验系数法的校准样品最小数量是 $2(n+2)$, 这里 n 是指分析物种类的数量。校准样品中的元素含量范围应涵盖被测样品的含量范围,并且各元素含量的变化彼此之间没有相关性。如果校准覆盖多种元素和宽范围的元素含量,则可能需要较多的校准样品。

基本参数法能够显著地降低校准样品的数目。基本参数法软件要求使用人员使用纯元素和化合物来校准每一种测量元素的灵敏度;作为一种替代使用纯元素和化合物作为校准样品的方法,软件通常会要求使用一小部分更接近于实测样品的标准物质。改善本方法性能的手段包括使用散射线对基体影响或样品形状影响进行校正。

9 计算

使用本检测方法时,应进行下列所需的计算:

- 现代仪器的计算通常是由光谱仪的操作系统软件自动进行。如果需要手工进行计算,所用计算算法和所有的参数都应在根据本方法所编写的作业指导书中予以说明。使用根据样品类型所建立的校准模型,计算出每个样品中每一种元素含量,用质量分数显示。
- 如果受试样品使用稀释法制备,则应依据原样品使用适当的稀释因子计算结果。使用下列方法中的一种对检测结果的不确定度进行评估,并将结果同材料中分析元素的最大允许含量进行比较。
- 首选的方法是对实施本方法中每一种实施的校准模型都要进行不确定度评估。不确定度的评估应按照 ISO/IEC Guide 98-1 进行。以置信度为 95% 时的扩展不确定度值表示。
将不确定度指定为重复测量的重复性标准偏差的若干倍数过于简单;在某些情况下,XRF 测量可能非常精确,从而导致评估的不确定度太小而无法覆盖所有的误差来源。这种方法忽略了来自标准样品、用于拟合校准曲线的数学模型和样品制备过程中可能引入的偏差等重要影响因素。此外,不确定度评估的精确度超出了本部分的范围。
- 如果不可行或无法进行适当的不确定度评估,则可以为每个分析物 i 赋予一个估算的扩展不确定度 U_i , 它将包括一个安全系数,可表示为分析物最大允许限值的分数,实际上这相当于针对分析物最大允许限值定义了一个置信区间,该置信区间可用于做出有关是否需要其他测试的决定。安全系数的概念及其选择指导在 A.3 中详细讨论。

10 精密度

10.1 概述

表 A.3 和表 A.4 详细汇总了第二次国际实验室间方法研究和第四次国际实验室间方法研究(IIS2 和 IIS4)过程中使用 XRF 验证各种物质和材料得到的分析结果。这些分析结果是对本方法性能做出任何结论的基础。

依据表中所列 IIS2 和 IIS4 的分析结果以及相关数据分析,我们可得出下列通用性结论:

- 由于缺乏有证标准物质(CRM)来完全覆盖所需要的材料类型和含量范围,所以对结果和方法的性能评价只能是不完整的。
- 由于可获得的有证标准物质(CRM)的数量有限,不是所有的实验室都检测了所有的样品,因

此,这些结果并不具有可比性。此外,相同材料的一些样品有的呈颗粒状,有的呈片状,而另外一些样品则呈固体状,例如板条状。

- c) 样品直接按“接收状态”进行分析,也就是没有涉及样品制备。
- d) 各个实验室针对单项结果报告的精密度远小于5%的相对标准偏差(RSD)。
- e) 参与研究的实验室使用了各种不同的校准方法,比如:经验系数法、康普顿散射归一化法和基本参数法。
- f) 本方法的性能还需要通过实验室间方法研究做进一步的研究与验证。

10.2 铅

对于聚合物中铅的测定,当铅含量高于100 mg/kg时,其测量的平均相对不准确度好于±13%,平均相对不精密度好于±19%。当铅含量在10 mg/kg时,相对不准确度和相对不精密度分别为±30%和±70%。对于铝合金,相对不准确度和相对不精密度分别好于±10%和±25%。对于Pb含量为174 mg/kg的锡基合金(以无铅焊料为例),所测定铅结果范围为60 mg/kg~380 mg/kg。合金钢中30 mg/kg的Pb未检出。

对于磨碎的印刷电路板,所测定结果的不准确度和不精密度显示了极大的数值,这可能来源于材料的不均匀性。

10.3 汞

对于聚合物中汞的测定,当汞含量在1 000 mg/kg以下时,所测定汞结果的平均相对不准确度好于±10%,同时相对不精密度优于±25%;对合金材料未进行汞测定。

10.4 镉

对于聚合物中镉的测定,当镉含量在100 mg/kg或以上时,所测定镉结果的平均相对不准确度好于±10%,所测定镉结果平均相对不精密度优于±15%。当镉含量在20 mg/kg时,所测定镉结果相对不准确度变化范围为±10%~±50%,所测定镉结果相对不精密度的变化范围为20%~100%。对于锡基合金中3.3 mg/kg含量的镉,所有仪器都未检出。

10.5 铬

对于聚合物中总铬的测定,当总铬含量低于或等于115 mg/kg时,所测定总铬结果的平均相对不准确度优于17%,相对不精密度为±30%。对于玻璃中有类似含量的总铬,相对不准确度和相对不精密度分别好于±20%和35%。对于铝合金中1 100 mg/kg含量的铬,相对不准确度和相对不精密度分别为±10%和±41%。

10.6 溴

对于聚合物中总溴的测定,基于有证标准物质,当总溴含量在1 000 mg/kg或以下时,所测定总溴结果的平均相对不准确度为±10%,并且相对标准偏差好于±13%。当总溴含量高达10%时,相对不准确度好于±25%,相对不精密度大约为±30%。后者结果反映出,对于高溴含量样品,经验系数法存在的局限性。这也证实,按分析物低含量范围(如从0 mg/kg~1 500 mg/kg)优化校准的仪器,在测定高于其校准范围1个或2个数量级的含量时可能不准确。但是,所有仪器都将溴含量大于1 000 mg/kg的情况标为不合格。

总体来讲,在含量水平超过100 mg/kg的聚合物和铝合金中,所有五种元素分析的相对不准确度和相对不精密度均小于±20%。

10.7 五种检测物质按检测材料类型分类的重复性说明

10.7.1 概述

在同一家实验室,由同一个实验员使用相同的设备,使用同样的方法,且在很短的时间间隔内检测同一个样品而得到的两个独立的单一检测结果,如果其数值位于下面所引用平均值的范围以内,则两次检测结果之间的绝对差值在大于 5% 的情况下不会超过下列数据通过线性插值计算得到的重复性限值 r 。

10.7.2 材料:ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯),颗粒状和块状

参数	材料			
	1	2	3	4
溴含量/(mg/kg)	25	938	116 800	118 400
r /(mg/kg)	2.5	44.54	9 093	11 876
镉含量/(mg/kg)	10	94	100	183
r /(mg/kg)	5	19	7.3	14.25
铬含量/(mg/kg)	16	47	100	944
r /(mg/kg)	4.92	6.95	68	127
汞含量/(mg/kg)	33	63	100	942
r /(mg/kg)	3.56	3.47	17	72
铅含量/(mg/kg)	15.7	100	954.3	945
r /(mg/kg)	1.96	18	35.66	192

10.7.3 材料:PE(低密度聚乙烯),颗粒状

参数	材料			
	1	2	3	4
溴含量/(mg/kg)	96	98	770	808
r /(mg/kg)	5.46	12	11.32	42
镉含量/(mg/kg)	19.6	22	137	141
r /(mg/kg)	3.42	8	5.6	33
铬含量/(mg/kg)	18	20	100	115
r /(mg/kg)	7	9.53	2.8	25
汞含量/(mg/kg)	5	5	24	25
r /(mg/kg)	0.81	2	0	11
铅含量/(mg/kg)	14	14	98	108
r /(mg/kg)	1.02	4	3.23	16

10.7.4 材料:PC/ABS(聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的混合物),颗粒状

参数	材料	
	1	2
溴含量/(mg/kg)	800	2 400
r /(mg/kg)	30	100

10.7.5 材料:HIPS(高抗冲聚苯乙烯)

参数	材料	
	1	2
溴含量/(mg/kg)	99 138	100 050
r /(mg/kg)	20 766	12 629

10.7.6 材料:PVC(聚氯乙烯),颗粒状

铅含量/(mg/kg)	390~665
r /(mg/kg)	67

10.7.7 材料:聚烯烃,颗粒状

铅含量/(mg/kg)	380~640
r /(mg/kg)	16

10.7.8 材料:晶体玻璃

铅含量/(mg/kg)	240 000
r /(mg/kg)	12 070

10.7.9 材料:玻璃

铬含量/(mg/kg)	94
r /(mg/kg)	11

10.7.10 材料:无铅焊料,碎屑

铅含量/(mg/kg)	174
r /(mg/kg)	39

10.7.11 材料:硅/铝合金,碎屑

铅含量/(mg/kg)	930
$r/(mg/kg)$	204

铬含量/(mg/kg)	1 100
$r/(mg/kg)$	242

10.7.12 材料:铸铝合金,碎屑

铅含量/(mg/kg)	190
$r/(mg/kg)$	60

铬含量/(mg/kg)	130
$r/(mg/kg)$	40

10.7.13 材料:被研磨至 250 μm 以下的印刷电路板

铅含量/(mg/kg)	23 000
$r/(mg/kg)$	2 562

10.8 五种检测物质按检测材料类型分类的再现性说明

10.8.1 概述

在不同实验室,由不同实验员操作,使用不同的设备,使用同样的方法检测相同的样品,得到的两个独立的单一的检测结果,如果其数值位于下面引用的平均值的范围内,两个检测结果之间的绝对差值在超过 5%的情况下不会超过通过下列数据线性插值计算得到的再现性限值 R 。

10.8.2 材料:ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯),颗粒状和块状

参数	材料			
	1	2	3	4
溴含量/(mg/kg)	25	938	116 800	118 400
$R/(mg/kg)$	20.53	203.74	83 409	94 258
镉含量/(mg/kg)	10	94	100	183
$R/(mg/kg)$	6	83	53.32	41.57
铬含量/(mg/kg)	16	47	100	944
$R/(mg/kg)$	10.06	25.69	120	405
汞含量/(mg/kg)	33	63	100	942
$R/(mg/kg)$	15.06	27.23	44	314
铅含量/(mg/kg)	15.7	100	954.3	945
$R/(mg/kg)$	6.25	56	284.76	475

10.8.3 材料:PE(低密度聚乙烯),颗粒状

参数	材料			
	1	2	3	4
溴含量/(mg/kg)	96	98	770	808
$R/(mg/kg)$	5.62	40	—	340
镉含量/(mg/kg)	19.6	22	137	141
$R/(mg/kg)$	9.34	13	—	57
铬含量/(mg/kg)	18	20	100	115
$R/(mg/kg)$	15	10.64	—	80
汞含量/(mg/kg)	5	5	24	25
$R/(mg/kg)$	0.69	4	—	14
铅含量/(mg/kg)	14	14	98	108
$R/(mg/kg)$	5.08	28	—	59

10.8.4 材料:PC/ABS(聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的混合物),颗粒状

参数	材料	
	1	2
溴含量/(mg/kg)	800	2 400
$R/(mg/kg)$	253	1 309

10.8.5 材料:HIPS(高抗冲聚苯乙烯)

参数	材料	
	1	2
溴含量/(mg/kg)	99 138	100 050
$R/(mg/kg)$	106 216	102 804

10.8.6 材料:PVC(聚氯乙烯),颗粒状

铅含量/(mg/kg)	390~665
$R/(mg/kg)$	443

10.8.7 材料:聚烯烃,颗粒状

铅含量/(mg/kg)	380~640
$R/(mg/kg)$	209

10.8.8 材料:晶体玻璃

铅含量/(mg/kg)	240 000
$R/(mg/kg)$	182 314

10.8.9 材料:玻璃

铬含量/(mg/kg)	94
$R/(mg/kg)$	83

10.8.10 材料:无铅焊料,碎屑

铅含量/(mg/kg)	174
$R/(mg/kg)$	155

10.8.11 材料:硅/铝合金,碎屑

铅含量/(mg/kg)	930
$R/(mg/kg)$	790

铬含量/(mg/kg)	1 100
$R/(mg/kg)$	1 963

10.8.12 材料:铸铝合金,碎屑

铅含量/(mg/kg)	190
$R/(mg/kg)$	153

溴含量/(mg/kg)	130
$R/(mg/kg)$	107

10.8.13 材料:研磨至 250 μm 以下的印刷电路板

铅含量/(mg/kg)	23 000
$R/(mg/kg)$	14 173

11 质量控制

11.1 校准的准确度

应采取以下措施验证校准的准确性:

- a) 本检测方法所实施每一种校准的准确度都需要通过分析一个或多个代表每一种材料的标准物质来验证。标准物质中的分析元素的含量与材料中被分析元素最大允许值应在同一个数量级。理想情况下,标准物质应包括最大允许值。
- b) 基于标准物质的验证结果,包括不确定度评估,应按第9章要求进行计算和表示。
- c) 对验证结果和标准物质所赋予的认证值或标准值要进行偏差检测。偏差检测应考虑赋予值的不确定度。关于偏差检测的指南,参见参考文献[10]或类似文件。
- d) 如果检测到有偏差,则应对校准曲线进行校正,并重复确认。

11.2 控制样品

控制样品应按如下要求制备和使用:

- a) 指定一种稳定的材料作为每次校准用的控制样品。优先选择固体圆片(颗粒)。
- b) 每种校准曲线经验证后,应使用控制样品至少进行四次检测,计算检测结果平均值和标准偏差,并使用这些值建立每种校准曲线中每个分析元素的控制图。控制样品可以由分析人员制作。一些仪器制造厂商会提供与其设备配套的控制样品。
- c) 在适当的时间间隔,准备一个控制样品,对使用的检测方法的每个校准曲线进行验证。将结果与控制图的限值进行比对。如果结果超出了可以接受的控制范围,检查检测方法,纠正问题并使用新的控制样品进行验证。

12 特殊情况

下列情况下无法实现本检测方法的准确度:

- a) 分析的样品不平整和无法覆盖光谱仪的测量区域;
- b) 极薄样品或多层样品;
- c) 不均质的样品。

13 检测报告

分析材料的所有检测结果应记录在检测报告中,检测报告应包括下列内容:

- 明确识别检测样品所需要的信息;
- 检测日期、时间和位置;
- 本部分标准编号;
- 使用的检测程序;
- 每种分析元素的检测结果和不确定度;
- 与规定程序的偏差;
- 在检测期间观察到的任何异常情况。

附录 A

(资料性附录)

X 射线荧光光谱法(XRF)筛选应用和结果的说明

A.1 引言

本附录提供了旨在促进上述本检测方法实践应用的通用信息。有些制造厂商可能随仪器提供了标准操作规程(SOP)。遵循 SOP 所述建议,可以确保操作人员得到最好质量的分析结果。

A.2 基体效应和干扰影响

作为通用指南,告诫本检测方法的使用人员,由于对不同材料光谱干扰和基体差异的修正限制,可能会明显影响每种分析物的灵敏度、检出限或测定的准确度。下面列出了最常见的问题:

- a) 样品所含元素的特征谱线强度会受来自激发辐射散射带来的光谱背景影响。除此之外,还有两个主要影响:

- 1) 分析物和样品中其他元素(基体)对激发辐射和荧光辐射的吸收作用。
- 2) 样品中其他元素对分析元素的二次激发(增强)。

——聚合物:聚合物基体对分析物的特征 X 射线强度的影响来自:

- 源辐射的散射(主要是非相干散射)形成绝大部分的光谱背景。
- 荧光辐射的吸收主要源于 PVC 中 Cl,添加剂中的元素,如 Ca、Ti、Zn、Sn 和阻燃剂中的元素,如 Br、Sb。
- 诸如 Sb、Sn 和 Br 元素引起的二次激发。
- 对于聚合物样品,如果长时间暴露在某些大功率的 WDXRF(>500W)光谱仪的 X 光管下,其表面可能会发生改变。对于这种情况,应始终使用新制备的样品。

——金属:在金属样品中,虽然存在源辐射的散射,但不起主要作用。金属的基体效应主要源于吸收效应和二次激发效应。对于每一种金属基体来讲,其基体效应是不同的。下面列出了在不同基体中存在的一些典型元素:

- 铁合金:Fe、Cr、Ni、Nb、Mo、W;
- 铝合金:Al、Mg、Si、Cu、Zn;
- 铜合金:Cu、Zn、Sn、Pb、Mn、Ni、Co;
- 锡基合金:Pb、Cu、Zn、Sn、Sb、Bi、Ag;
- 锌合金:Zn、Al;
- 贵金属合金:Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Cu、Zn;
- 其他金属:如 Ti、Mg。

——电子件:原理上说,具有对聚合物和金属所描述的所有效应。

- b) 另外,样品中元素的特征谱线强度可能会受到来自样品中其他元素的干扰谱线的影响。对于目标元素,典型的干扰如下:

——Cd:干扰可能来自 Br、Pb、Sn、Ag 和 Sb;

——Pb:干扰可能来自 Br、As、Bi;

——Hg:干扰可能来自 Br、Pb、Bi、Au,如果样品中含有高含量 Ca 和 Fe,干扰可能还来自 Ca 和 Fe;

——Cr:干扰可能来自 Cl;

——Br:干扰可能来自 Fe、Pb 和 Hg。在特别情况下,如果选择 BrL_a 谱线来分析 Br,则干扰可能来自 Al。

c) 基体效应对检出限(LOD)的影响。

表 A.1 基体成分对某些限制元素检出限的影响

元素/化合物	纯聚合物	聚合物中 Sb 含量 $\geq 2\%$,不含 Br	聚合物中 Br 含量 $\geq 2\%$,不含 Sb
镉	A	约 $A \rightarrow 2A$	$\geq 2A$
铅	B	约 $2B$	$\geq 3B$

注 1: 如果 A 和 B 分别是纯聚合物中 Cd 和 Pb 的检出限(LOD),那么对于更复杂基体材料的检出限预期表述为 A 和 B 的倍数,如表 A.1。

注 2: 表 A.1 所示的信息仅供参考;对目标分析元素的实际检出限(LOD)是使用的每种仪器和分析条件/参数决定的。

A.3 结果表述

对于每一个分析物,分析人员应在选定的置信水平上使用扩展不确定度 U ,对其测量不确定度进行评估。分析人员应使用对分析物评估的扩展不确定度 U 值和分析物最大允许限值 L 对每一个样品进行如下分类:

a) “低于限值”——如果所有分析物的定量分析结果 C_i 均小于根据式(A.1)计算得出的合格数值 P_i ,则样品的筛选结果为“低于限值”。

$$P_i = L_i - U_i \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

“ i ”——每种分析物。

b) “超出限值”——如果任意个别分析物的定量分析结果 C_i 大于根据式(A.2)计算得出的不合格数值 F_i ,则样品的筛选结果为“超出限值”。

$$F_i = L_i + U_i \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

c) “不确定”——如果样品所含任意一个分析物的定量分析结果 C_i 处于 P_i 和 F_i 之间,则该样品的筛选结果为“不确定”。

注: 现行法规限制的最大允许值是对 PBB/PBDE 和 Cr(VI)而不是对 Br 和 Cr,而 XRF 测定的是 Br 和 Cr。

如果元素 Br 和/或 Cr 的定量结果均高于限值(Br 计算基于在常见物质中 PBB/PBDE 的组成的理论计算),样品筛选结果是“不确定的”,即使所有其他分析元素的定量结果均是“低于限值”。

—— L 值的定义是用来判断产品所含材料的可接受性限值。如果管控的物质是以元素的形式列出, L 应直接使用限值。如果管控的物质是以化合物形式列出, L 值应通过 XRF 筛选的目标化合物中元素的重量因子计算得出。

——上述的 U 值表示与每个分析样品的 XRF 光谱仪测定相关的扩展不确定度的评估值。也就是说,每一个分析样品的组成、样品制备程序、校准和光谱仪所对应的 U 值都是不同的。不确定度的评估指南见 ISO/IEC Guide 98-1。

d) 如果无法或不可能进行合适的不确定度评估,那么我们可以把扩展不确定度 U_i 的值估算为分析仪的重复性和相对不确定度的总和,相对不确定度可以用数值等于分析物最大允许含量值的 30%(复合材料是 50%)的安全系数来表示。基于本检测方法的目的是,本领域专家之间就安全系数值设为 30%(复合材料的 50%)已形成共识并推荐使用。然而,使用本检测方法的使用

人员也可以基于对所测材料的知识和经验来选择不同的安全系数。

e) 表 A.2 给出了基于样品限值和给定安全系数的筛选方案。

表 A.2 不同基体材料中以 mg/kg 表示的筛选元素限值

元素	聚合物	金属	复合材料
Cd	$BL < (70 - 3\sigma) < X$ $< (130 + 3\sigma) \leq OL$	$BL < (70 - 3\sigma) < X$ $< (130 + 3\sigma) \leq OL$	$LOD < X < (150 + 3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$ $< (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$ $< (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500 - 3\sigma) < X$ $< (1\ 500 + 3\sigma) \leq OL$
Hg	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$ $< (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$ $< (1\ 300 + 3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500 - 3\sigma) < X <$ $(1\ 500 + 3\sigma) \leq OL$
Br	$BL \leq (300 - 3\sigma) < X$	不适用	$BL \leq (250 - 3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$	$BL \leq (700 - 3\sigma) < X$	$BL \leq (500 - 3\sigma) < X$

——表 A.2 给出了一个限制物质的通用限值。这个限值对于 Cd 是 100 mg/kg, 对于 Pb、Hg 和 Cr 是 1 000 mg/kg, 对于 Br 是采用基于常见物质中 PBB/PBDE 的组成的 1 000 mg/kg 的限值的理论计算值。本方法以筛选分析为目的, 将安全系数定为 30% (复合材料为 50%) 设置为“处置界限”。

——“低于限值”(BL)或“超出限值”(OL)分别以大于或小于 30% (复合材料为 50%) 这个限值所设定。符号“X”标记的区域需要进一步研究。

——术语“ 3σ ”表示在处置界限附近分析的重复性, σ 是接近管控限值的一个典型样品测试结果的标准偏差[详见光谱仪性能验证试验 8.4 d)]。重复性是按“ 3σ ”为 99.7% 的置信水平表示, 而不是按常见的“ 2σ ”95% 的置信水平表示。采用 99.7% 的置信水平, 将使本方法产生较少的“假阴性误差”。因此, 在式(A.3)中的扩展不确定度 U_i 可以写成如下三种形式:

$$U_i = 0.3 \times L_i + 3\sigma \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

或式(A.4)

$$U_i = 0.5 \times L_i + 3\sigma \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

其中 0.3 和 0.5 分别为 30% 的安全系数和 50% 的安全系数。因此, 如果将物质的最大允许含量 L 设定为 100 mg/kg, 则式(A.1)变为式(A.5):

$$P_i = L_i - U_i = 100 - 0.3 \times 100 - 3\sigma = 70 - 3\sigma \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式(A.2)变为式(A.6):

$$F_i = L_i + U_i = 100 + 0.3 \times 100 + 3\sigma = 130 + 3\sigma \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

这是表 A.2 所列的聚合物和金属中镉的允许范围的精确表达方式。其他元素允许范围以类似的方式获得。

仪器的检出限应小于“处置界限”, 并应按照 8.4 d) 进行应用。

使用安全系数的进行简化处理的部分原因是, 在大多数情况下, 相对不确定度是含量的函数。通常情况下, 随着分析元素含量的降低, 相对不确定度大幅增加。提醒分析人员不要将 30% 的安全系数解释为检测结果的相对不确定度。也同时提醒分析人员如果检出限大于最大允许限值的 20%, 或者如果最大允许限值降低, 则应重新评估安全系数。

A.4 针对 XRF 方法的 IIS2 和 IIS4 统计数据

参与 IIS2 和 IIS4 国际实验室间研究的实验室都是以志愿者的方式来参加本试验方法的性能验证。在研究中依据本试验方法分析所使用的样品来自捐赠的有证标准物质(CRMs)、已知含量的研究样品和实际样品。这些研究试验中所使用的设备有实验室用的台式 ED-XRF 或 WD-XRF、便携式 XRF 和手持式 XRF。样品按照“原样”进行了分析。所有的样品均假定为均质的,虽然这个假定只针对有证标准物质(CRMs)样品进行了验证,最值得疑问的是经过研磨的印刷接线板(F20 和 F21)的均匀性。

根据 ISO 5725-2^[7]对结果进行了数据统计,由于可接受的结果数量比较少,有些再现性数据没有提供。

表 A.3 IIS2 的统计数据

样品	参数	m^a mg/kg	v^b mg/kg	N^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg
IIS2-A01	Br	109 137	99 138	21	7 416	20 766	37 934	106 216
IIS2-A02	Br	118 099	100 050	21	4 510	12 629	36 716	102 804
IIS2-A03	Br	115 038	116 800	13	3 247	9 093	29 789	83 409
IIS2-A04	Br	124 408	118 400	13	4 242	11 876	33 663	94 258
IIS2-A05	Br	995	800	9	11	30	90	253
IIS2-A06	Br	3 034	2 400	9	36	100	468	1 309
IIS2-C10	Br	771	808	22	15	42	122	340
IIS2-C11	Br	90	98	19	4	12	14	40
IIS2-B08	Pb	492	390~665	16	24	67	158	443
IIS2-B09	Pb	552	380~640	5	6	16	74	209
IIS2-C10	Pb	115	108	26	6	16	21	59
IIS2-C11	Pb	18	14	19	1	4	10	28
IIS2-C12	Pb	97	100	35	6	18	20	56
IIS2-C13	Pb	950	945	34	69	192	169	475
IIS2-D15	Pb	187	190	10	21	60	55	153
IIS2-D16	Pb	1 021	930	21	73	204	282	790
IIS2-E19	Pb	191	174	8	14	39	55	155
IIS2-F20	Pb	17 252	23 000	10	915	2 562	5 062	14 173
IIS2-F22	Pb	232 192	240 000	10	4 311	12 070	65 112	182 314
IIS2-C10	Cd	131	141	23	12	33	21	57
IIS2-C11	Cd	20	22	25	3	8	5	13
IIS2-C12	Cd	10	10	10	2	5	2	6
IIS2-C13	Cd	96	94	31	7	19	30	83
IIS2-C10	Hg	29	25	19	4	11	5	14

表 A.3 (续)

样品	参数	m^a mg/kg	v^b mg/kg	N^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg
IIS2-C11	Hg	5	5	10	1	2	2	4
IIS2-C12	Hg	92	100	32	6	17	16	44
IIS2-C13	Hg	893	942	32	26	72	112	314
IIS2-B07	Cr	77	94	6	4	11	42	116
IIS2-C10	Cr	124	115	23	9	25	29	80
IIS2-C11	Cr	19	18	16	3	7	5	15
IIS2-C12	Cr	125	100	29	24	68	43	120
IIS2-C13	Cr	1 037	944	25	45	127	145	405
IIS2-D15	Cr	114	130	6	14	40	38	107
IIS2-D16	Cr	1 365	1 100	15	86	242	701	1 963
^a m 表示检测结果的算术平均值。 ^b v 表示期望值。 ^c N 表示接受的结果数量。 ^d $s(r)$ 表示重复性标准偏差。 ^e r 表示重复性极限。 ^f $s(R)$ 表示再现性标准偏差。 ^g R 表示再现性极限。								

表 A.4 IIS4 的统计数据

样品	参数	m^a mg/kg	v^b mg/kg	N^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg
IIS4A-04	Cd	176.1	183	21	5.09	14.25	14.85	41.57
IIS4A-05	Cd	104.4	100	15	2.61	7.30	19.04	53.32
IIS4A-07	Cd	21.8	19.6	6	1.22	3.42	3.33	9.34
IIS4A-08	Cd	105.0	137	3	2.00	5.60	—	—
IIS4A-04	Pb	15.3	15.7	18	0.70	1.96	2.23	6.25
IIS4A-05	Pb	1033.5	954.3	15	12.74	35.66	101.70	284.76
IIS4A-07	Pb	15.0	14	6	0.36	1.02	1.82	5.08
IIS4A-08	Pb	77.3	98	3	1.15	3.23	—	—
IIS4A-04	Hg	31.3	33	21	1.27	3.56	5.38	15.06
IIS4A-05	Hg	63.5	63	15	1.24	3.47	9.72	27.23
IIS4A-07	Hg	4.8	5	6	0.29	0.81	0.25	0.69
IIS4A-08	Hg	10.0	24	3	0.00	0.00	—	—

表 A.4 (续)

样品	参数	m^a mg/kg	v^b mg/kg	N^c	$s(r)^d$ mg/kg	r^e mg/kg	$s(R)^f$ mg/kg	R^g mg/kg
IIS4A-04	Cr	42.0	47	18	2.48	6.95	9.18	25.69
IIS4A-05	Cr	16.3	16	12	1.76	4.92	3.59	10.06
IIS4A-07	Cr	18.5	20	6	3.40	9.53	3.80	10.64
IIS4A-08	Cr	102.0	100	3	1.00	2.80	—	—
IIS4A-04	Br	996.2	938	21	15.91	44.54	72.76	203.74
IIS4A-05	Br	24.1	25	15	0.89	2.50	7.33	20.53
IIS4A-07	Br	97.1	96	9	1.95	5.46	2.01	5.62
IIS4A-08	Br	670.7	770	3	4.04	11.32	—	—
^a m 表示检测结果的算术平均值。 ^b v 表示期望值。 ^c N 表示接受的结果数量。 ^d $s(r)$ 表示重复性标准偏差。 ^e r 表示重复性极限。 ^f $s(R)$ 表示再现性标准偏差。 ^g R 表示再现性限值。								

附录 B

(资料性附录)

利用 XRF 进行筛选的实际示例

B.1 介绍

本方法概述了 XRF(X 射线荧光)光谱仪筛选方法可以作为确定电子电气产品是否含有限用物质的方法。XRF 光谱法是一个非常有效的用来研究电子电气产品的化学成分以及确定哪些部分应进一步拆分或不需要进一步拆解检测的技术方法。

B.2 XRF 仪器

XRF 仪器具有多种不同的配置可供选择,从具备可以在一个确定的测量位置对大批量样品的分析,到具备能对复杂样品中小物件进行隔离分析的能力,如印刷电路板上的表面贴装元件。

实验室 XRF 仪器(能量色散 ED-XRF 和波长色散 WD-XRF)通常可以提供最大的激发功率,但没有测定复杂样品中的小物件的能力。一般而言,将样品研磨成均质粉末并将其放入特殊的样品杯后进行测试。这种类型的仪器对原材料的筛选和定量分析是非常有用的,如成型前的聚合物。

另一种 XRF 仪器的特点是将原级 X 射线束准直,即所谓的小光斑 XRF 分析仪或微区 XRF 分析仪,与典型实验室的 XRF 仪器相比,它可以筛选更小的样品。样品上分析的面积的大小可能会有所不同,从 0.1 mm^2 ~ 约 10 mm^2 。这类仪器中的某些仪器,具备能测量已知结构的多层样品组成和厚度的能力。

最后,手持便携式 XRF 仪器可以为取样提供最大的灵活性,因此可用于不同情况下的现场筛选和分析。这些仪器可以测量任何形状和大小的样品,因为分析仪是直接放置在样品上,而不是从检测对象中提取样品后再放置在仪器上。手持便携式 XRF 仪器的典型光斑直径范围从 3 mm ~ 10 mm ,在某些情况下,这样直径的光斑用于分析小物体可能显得太大。

这里所述三种配置的 XRF 分析仪均可以提供筛选可接受的检出限。

B.3 影响 XRF 结果的因素

B.3.1 概述

在使用 XRF 分析方法时,有多种因素可能影响分析结果质量,其中一些因素如下所示:

- 为确保定量分析结果是可靠的,应保证待测样品是均质的。
- 需要确保只有样品上的相关区域位于分析仪的测定区域(窗口)之内。
- 应了解:
 - a) 激发 X 射线的穿透深度;和
 - b) 为了正确地解释所得到的结果,应研究 X 射线荧光在分析材料中的穿透深度。
- 在分析多层样品时,应使用可以适当考虑每层厚度与成分的专用软件。

B.3.2 利用 XRF 进行筛选的示例

下面的示例说明了使用 XRF 筛选可用于确定不同样品符合性状态以及筛选结果对进一步取样决

策可能产生的影响。

B.3.2.1 交流电源线

图 B.1 所示为交流电源线的一端。从交流电源线图中可看到使用箭头标记的三个独立部分。这三个独立部分也被选为使用 XRF 筛选分析的样品(待测试的部位)。表 B.1 是对产品筛选情况的汇总。

表 B.1 用于交流电源线分析的样品选择

识别的部分	材料	监测的元素	存在概率	分析选择
电线的绝缘套	聚合物	Pb、Br、Sb ^a	高	是
插头的塑料体	聚合物	Pb、Br、Sb ^a	高	是
金属插脚	金属合金	Cu、Zn、Pb	中	是

^a 溴(Br)和锑(Sb)的存在表明可能使用了溴化阻燃剂。

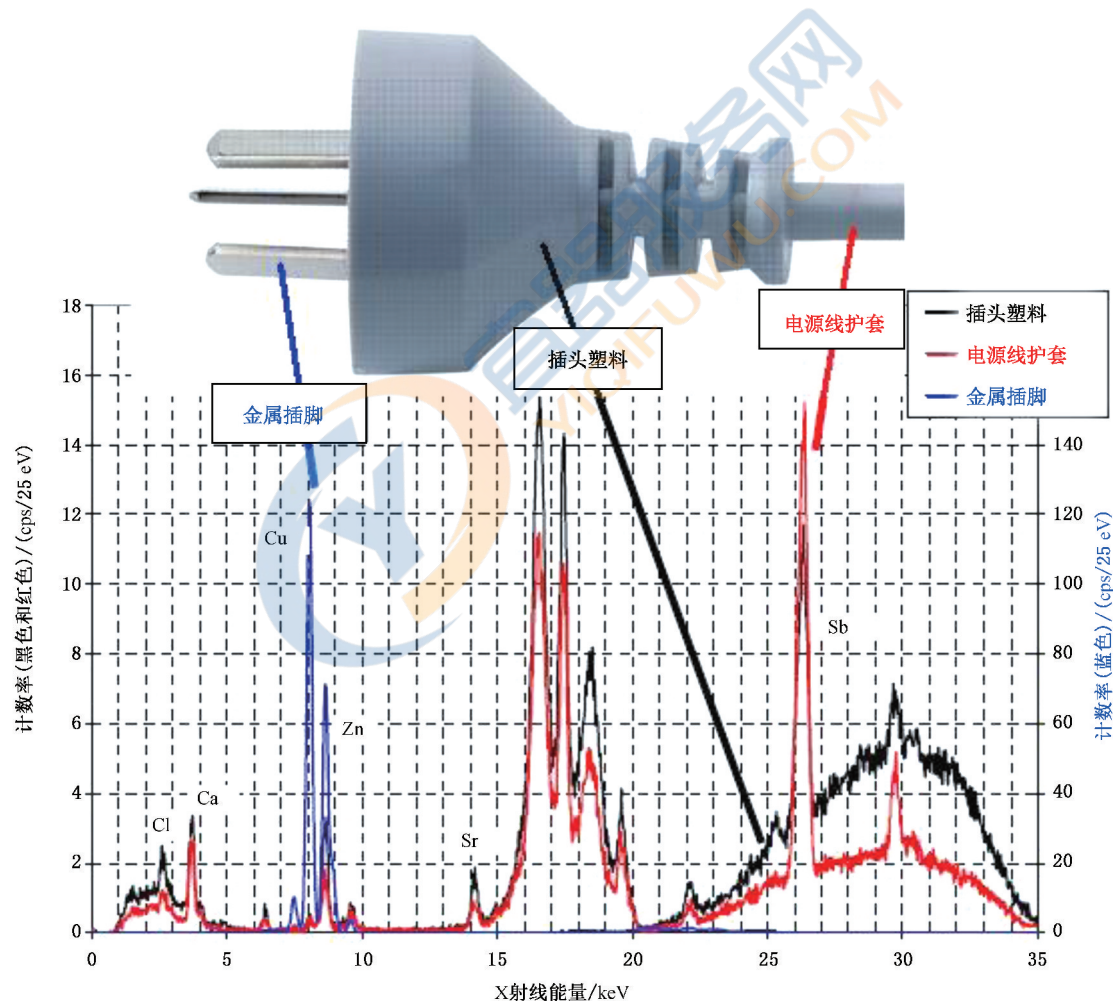


图 B.1 交流电源线,取样区域的 X 射线荧光谱图

选择上面这三个测试区域是在了解产品结构知识的基础上根据限制物质存在概率的可能性选择的。例如,用于插头的聚合物有可能含有高含量(百分量级)的铅。图 B.1 显示了每个“样品”激发得到的 X 射线荧光谱图。在测试的过程中,无论是电缆的绝缘套还是插头的塑料体,都没有发现任何关注

的物质。在电缆的绝缘套和插头的塑料体中都发现有钙(Ca)、锶(Sr)、锌(Zn)、锑(Sb)的存在,该插头的塑料体中还显示有氯(Cl)的存在,这可能是使用 PVC 作为基体材料。然而,在电缆的绝缘套和插头的塑料体这两个部分都没有检测到铅或溴的存在。金属插脚用镀镍黄铜制造。在电缆取样和筛选进行到这个时候,可认为电缆的筛选结果是“低于限值”。因此,需要拆分电缆(在这种情况下,是破坏性的)对其中的零部件进行测试,因为电线连接金属插脚的内部焊点有可能存在铅。电缆中的每个单独的电线的绝缘套也应测试。

B.3.2.2 串行 RS232 电缆

如图 B.2 所示,该示例显示了一种打印机电缆,其包含的限制物质超过了限量标准。在这个例子中,电缆绝缘套含有 2 500 mg/kg 的 Pb,而插头中含有 7 600 mg/kg 的 Pb。这些是在没有对产品进行任何拆分的情况下获得的结果,由于 Pb 的含量过高,直接给予不符合要求的结果,从而有效地排除了进一步分析的需求。然而基于符合法规的理由,例如为了确定制造过程中造成污染的根本原因,对电缆进行进一步取样和分析可能是有利的。

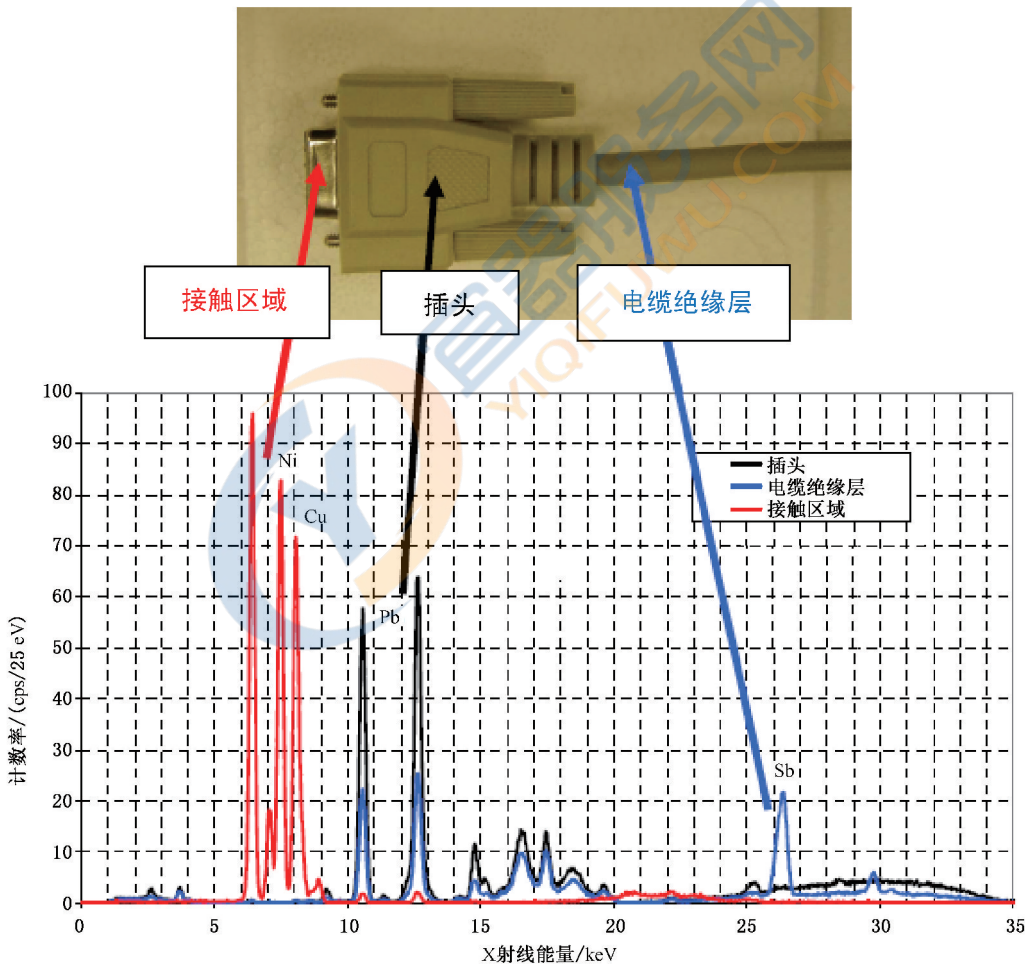


图 B.2 RS232 电缆及其 X 射线荧光光谱图

B.3.2.3 手机充电器

图 B.3 和图 B.4 给出了手机 AC 充电器的部分拆分。如表 B.2 所示,至少有十个不同的区域(部分)可用于直接取样。

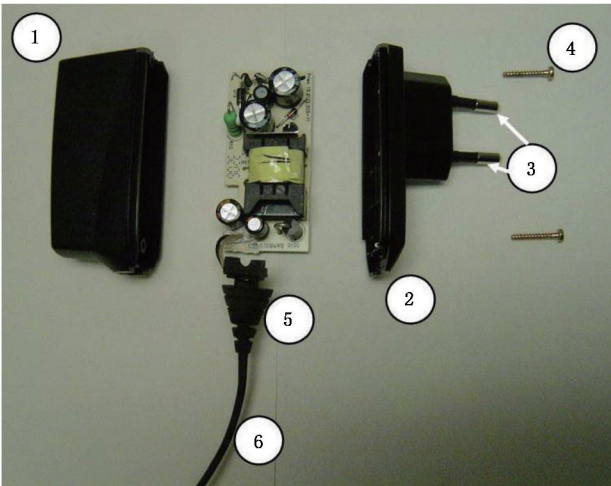


图 B.3 部分拆卸的手机充电器

表 B.2 外观检查后分析用样品(测试位置)的选择——手机充电器

样品数量	识别的部分	材料	监测元素	存在概率	选择测试?
1	黑色塑料盖	聚合物	Pb、Br、Sb ^a	中	是
2	插头塑料座	聚合物	Pb、Br、Sb ^a	中	是
3	插头	金属	Br、Cu、Zn(Pb)	低	是
4	螺钉	金属	Cr ^b 、Cd	高	是
5	索环	聚氨酯橡胶(?)	Pb、Br、Sb ^a	中	是
6	电缆绝缘套	聚氨酯橡胶(?)	Pb、Br、Sb ^a	中	是
7	印刷电路板	复合材料	Br	高	是
8	充电插头	金属	Pb、Cr ^b	低	是
9	插头绝缘套	聚氨酯橡胶(?)	Pb、Br、Sb ^a	中	是
10	粘扣带	合成纤维	Cr ^b 、Sb ^a	?	是

^a 溴(Br)和锑(Sb)的存在表明可能使用了溴化阻燃剂。
^b 铬(Cr)的存在表明可能使用了六价铬离子(Cr⁶⁺)。

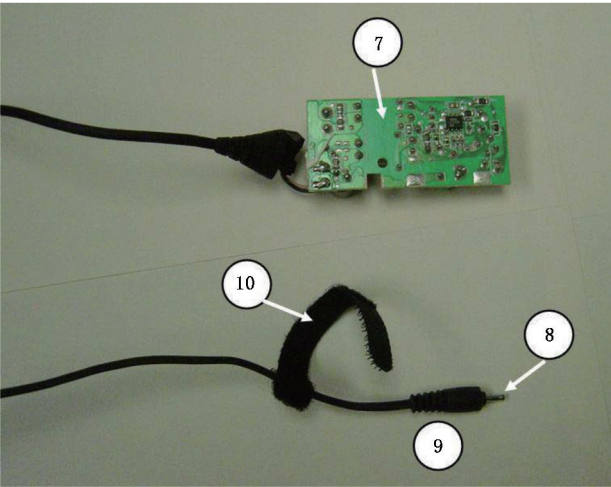


图 B.4 手机充电器的带接线的印刷电路板和电缆

手机充电器的案例很有教育意义。首先,无需拆卸就可以对充电器可以取样分析。在拆分前对其外壳(图 B.3 中样品①的分析显示,不同分析部位的 Br 含量在 2 600 mg/kg~7 000 mg/kg 之间。如果在这停止分析,则可以得出需要对充电器外壳进行阻燃剂的确证分析的结论。然而,只需要拆下两个螺丝就可打开这个充电器,因此拆分的第一步很容易。拆分后测量样品①时,没有发现含有溴。随后对图 B.4 中的样品⑦上 PWB 板中没有插件的部分直接使用 XRF 进行分析时显示其中含有 5.5% 的溴,这个部位需要进一步分析阻燃剂。同样,在图 B.4 中位于印刷电路板的另一面的变压器部位,显示含有 8.9% 的溴。这个例子说明通过简单的拆分可以确定含有的溴化物不是来自充电器的塑料外壳,而是来自 PWB 板和变压器。请注意,即使在不拆分的情况下进行分析,也可以确定这个产品有很高的溴含量。

B.3.2.4 测试印刷线路板

测试印刷线路板带来了挑战,意味着对 PWB 上密集安装的各种表面安装的小元器件进行逐一分析。

通常情况下,激发 X 射线是在仪器内准直的,并且该准直定义了系统测量的样品区域。图 B.5 a) 和图 B.5 b) 显示了当尝试分析 PWB 上的单个焊点时,由两个不同的准直器得到的测量区域。对于使用大直径准直器[图 B.5 a)]的情况,由于测量面积大于样品本身,这个测试结果中包含了一些诸如焊料、印刷电路板、板上的金属材料以及元件的信息。对于使用小直径准直器[图 B.5 b)]的情况,由于测量面积足够小,仅对焊点进行测量。

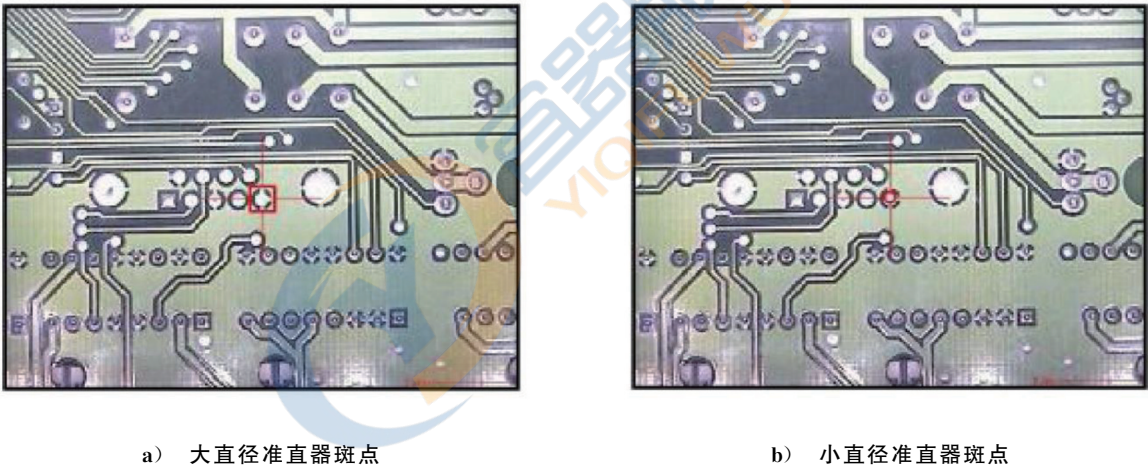
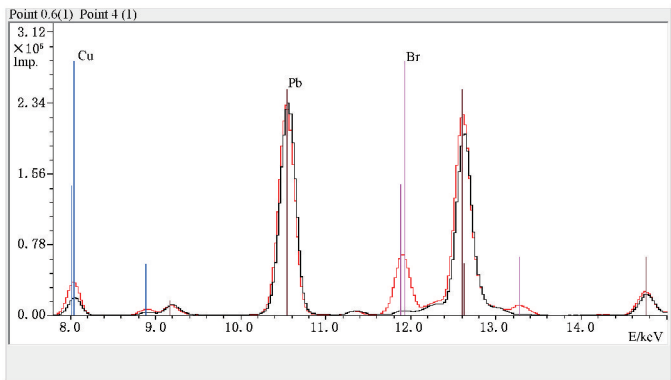


图 B.5 PWB 上单个焊点的分析

这个案例说明了仪器测量区域的尺寸与被分析对象(样品)的大小相匹配的重要性。

需要注意的是,对于使用大直径准直器[图 B.5 a)]的情况,对 PWB 部分进行仪器分析的测量结果突出了样品厚度的影响问题。由于 PWB 材料对 Pb 的荧光 X 射线的吸收比焊料吸收的少,因此 PWB 板的厚度会影响 Pb 的测量结果。通常,至少需要 5 mm 厚的 PWB 板材料,其厚度才不会影响铅的测定。另一方面,当使用小直径准直器时,整个测量区域仅限于焊点。由于焊料中的 Pb 和 Sn 通常认为是所谓的“无限厚”,因此 Pb 的测量结果是准确的。这在图 B.6 中通过两次测量的光谱及其各自的元素结果做了进一步说明。



化验	小光斑	大光斑
Cu(%)	1.5	2.5
Br(%)		3.4
Sn(%)	65.2	43.5
Pb(%)	31.9	22.6

小光斑点:黑色谱线
大光斑点:红色谱线

图 B.6 用两种准直器得到的印刷电路板的谱图和结果

B.3.2.5 元素的 XRF 图谱扫描

某些 XRF 光谱仪配备收集元素分布图选项。这些仪器可以捕获并记录样品(例如 PWB)的照片图像,然后创建 X 射线强度图,以显示样品上每个扫描点上被测物质(元素)的存在和含量。通过将样品的原始扫描图像与一个或多个强度图合并,就可以了解样品中特定物质(元素)的分布。这些信息与样品的结构相结合,对于判断限用物质是否存在或者是否为豁免应用是非常有用的。

对于印刷电路板的情况,限用物质存在概率最大的部分是焊点。图 B.7 所示为对限用物质的图谱扫描结果。主要关注的是,基板上存在的 Pb 是限用物质应用还是豁免物质应用。图 B.7 下面的图像显示的是 Pb 和 Sn 的合成图像。标记绿色的是 Pb,而标记红色的是 Sn。

表 B.3 报告了对图 B.7 PWB 上点①和②的定量分析结果。点①显示 Pb 与 Sn[Pb/(Sn+Pb)=85%]一起存在,这表明 Pb 存在于高温焊料中,这类铅属于豁免物质。点②显示 Sn 中没有 Pb,但有其他元素,如硅(Si)和钛(Ti),结合扫描图像,可以认为 Pb 来自玻璃或陶瓷。应当指出的是,当在扫描图谱中识别到限用物质,它有可能是一个元器件的限用物质应用、也可能是豁免物质应用,甚至可能是限用物质应用和豁免物质应用同时存在。如果这种情况与 Pb 同时存在,这就需要进一步的评估以确定实际状况。

XRF 图谱扫描虽然很有用,但它不是一个快速的过程。这个例子中给出的是 XRF 光谱仪使用直径为 100 μm 的 50 kV X 射线束扫描获取的扫描图谱。单面扫描面积为 100 mm×50 mm 的版面用时 1 500 s。

仅在可以确保最佳测量几何形状的情况下,使用此方法才能获得有意义的结果。如果无法将样品放到分析仪器的“聚焦点”,则需要对样品进行拆分后才能进行有意义的测量。

表 B.3 点①和②的 XRF 分析结果

点	Si%	Cu%	Zn%	Sn%	Pb%	Ti%	Fe%
①	5.2	18.6	43	6.25	35.98	—	—
②	6.5	1.7	3.9	—	—	3.9	1.2

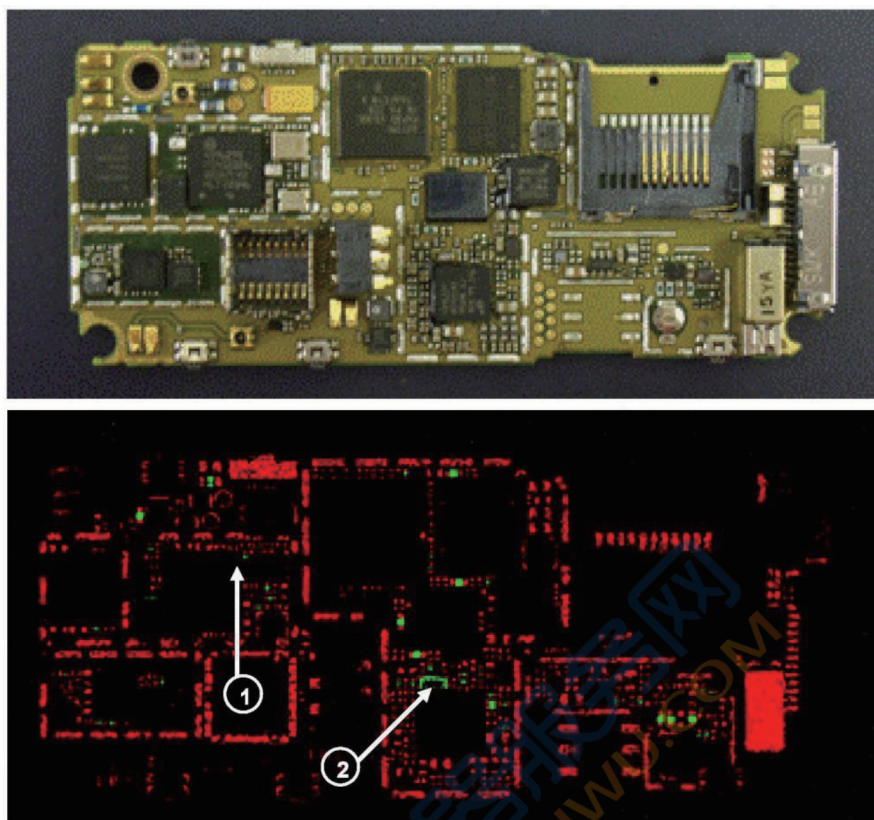


图 B.7 在印刷接线板上扫描物质的实例

关于扫描电镜(SEM-EDX)方法的注意事项:

此处仅基于完整性目的提及此方法,并提请注意有这种工具存在。扫描电子显微镜-能量色散XRF光谱仪(SEM-EDX)利用电子显微镜中电子束产生的特征X射线。由于电子束对固体物质的穿透深度很浅,SEM-EDX通常最多是定性工具。这种技术仅在样品的表面上分析材料。SEM-EDX的主要优点是,它可以用于筛选非常小(微米级)的样品,并能确定体积非常小的物质是否存在。图B.8显示了有Pb污染的SAC合金(锡银铜焊料、Sn-Ag-Cu)焊球横截面。Pb聚集在Sn合金中很小的金属间区域中。SEM-EDX是一种非常复杂的方法,只有受过良好培训和经验丰富的人员(通常是XRF科学家)才能使用。

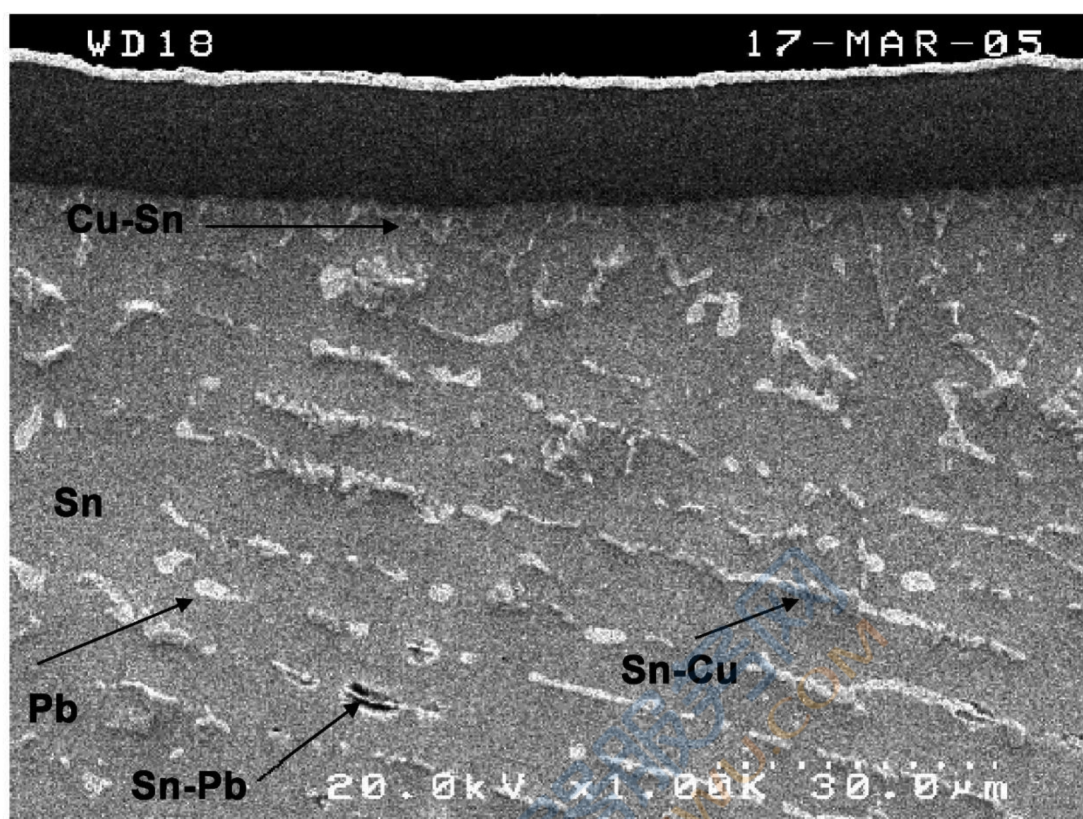


图 B.8 无铅焊料中有 Pb(尺寸=30 μm)污染的 SEM-EDX 图像

参 考 文 献

- [1] BERTIN, E.P., Principles and practices of X-ray spectrometric analysis, 2nd Edition Plenum Press, N.Y.
- [2] BUHRKE, V.E., JENKINS, R., SMITH, DK., A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis, Wiley-VCHR
- [3] VAN GRIEKEN, R. and MARKOWICZ, A. Handbook of X ray spectrometry, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc.
- [4] ASTM C 982-03 Guide for selecting components for energy-dispersive X-ray fluorescence systems(withdrawn in 2008)
- [5] ASTM C 1118-07 Guide for selecting components for wavelength-dispersive X-ray fluorescence systems(withdrawn in 2011)
- [6] ASTM E 1172-87 Standard practice for describing and specifying a wavelength-dispersive X-ray spectrometer
- [7] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry, Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 2002, vol. 74, no. 5, p. 835 - 855
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature in Evaluation of analytical methods including detection and quantification limits, Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, no. 10, p. 1699-1723
- [10] BECKER, D. et al., Use of NIST standard reference materials for decisions on performance of analytical chemical methods and laboratories, National Institute of Standards and Technology (NIST) Special Publication 829, 1992
- [11] ASTM E 1361-02 Guide for correction of inter-element effects in X-ray spectrometric analysis
- [12] ASTM E 1621-05 Standard guide for X-ray emission spectrometric analysis
- [13] ASTM E 1622-94 Standard practice for correction of spectral line overlap in wavelength-dispersive X-ray spectrometry(withdrawn in 2006)
- [14] ASTM F 2617-08 Standard test method for identification and quantification of chromium, bromine, cadmium, mercury and lead in polymeric material using energy dispersive X-ray spectrometry

