

IEC 62321 Ed.1: Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)

IEC62321 Ed.1 : 電子產品---- 六項限制物質的測試標準
(鉛、汞、鎘、六價鎘、多溴聯苯、多溴聯苯醚)

Copyright © 2008 International Electrotechnical Commission, IEC. All rights reserved. It is permitted to download this electronic file, to make a copy and to print out the content for the sole purpose of preparing National Committee positions. You may not copy or "mirror" the file or printed version of the document, or any part of it, for any other purpose without permission in writing from IEC.

目錄

前言	错误！未定义书签。
介紹	1
1 範圍	3
2 參考文獻	3
3 術語定義	4
3.1 術語及定義	4
3.2 簡略詞	4
4 測試方法概要	6
4.1 測試方法：範圍	6
4.2 樣品	7
4.3 測試方法：流程	7
4.4 基體的調整	8
4.5 檢測下限 (LOD) 和定量限定 (LOQ)	8
4.6 測試報告	8
4.7 備選的測試方法	9
5 樣品製備	9
5.1 範圍、應用與方法概要	9
5.2 儀器/設備與材料	9
5.3 程式	10
5.3.1 手工切割	10
5.3.2 粗磨/破碎	10
5.3.3 均一化	10
5.3.4 細磨/粉碎	10
5.3.5 聚合物與有機材料的細磨	11
6 X 射線螢光的篩選	12
6.1 範圍，應用和方法概要	12
6.1.1 原理	13
6.1.2 警告	13
6.2 儀器/設備和材料	13
6.2.1 XRF 光譜儀	13
6.2.2 材料	13
6.3 試劑	14
6.4 製樣	14
6.4.1 非破壞性方法	14
6.4.2 破壞性方法	14
6.5 程式	14
6.5.1 概要	14
6.5.2 光譜儀的準備	14

6.5.3	測試部分	15
6.5.4	儀器有效性證明	15
6.5.5	測試	16
6.5.6	校準	16
6.6	計算	17
6.7	方法的評價	17
6.7.1	Pb	18
6.7.2	Hg	18
6.7.3	Cd	18
6.7.4	Cr	18
6.7.5	Br	18
6.8	品質控制	22
6.8.1	校準精度	22
6.8.2	控制試樣	22
6.9	特殊情況	22
6.9.1	測量試樣的表述	22
6.9.2	樣品的一致性	23
附錄 D(資訊) X 射線螢光光譜儀的實際應用(XRF)		25
D.1	基體和互相影響	错误！未定义书签。
D.2	結果說明	错误！未定义书签。
文獻		错误！未定义书签。

電子產品——測定六種限制物質的測試標準

(鉛、汞、鎘、六價鉻、多溴聯苯、多溴聯苯醚)

1· 範圍

IEC62321 為國際標準，其規定測定電子電氣產品中無機、有機化合物所含有的鉛 (Pb) 、汞 (Hg) 、鎘 (Cd) 、六價鉻 (Cr⁶⁺) 以及兩種阻燃劑多溴聯苯 (PBB) 和多溴聯苯醚 (PBDE) (除了十溴聯苯醚之外) 之濃度。

備註 1：十溴聯苯醚 (DecaBDE) 雖未作限制，考慮到技術方面，本標準在一些情況下有提到，僅作為參考的目的。(譯者注：十溴聯苯醚的豁免已於 2008.6.30 結束。)

本標準中提及到的樣品是指被處理和測試的物件。樣品是什麼或如何獲得樣品由執行測試的組織而不是本標準來決定。

備註 2：有關如何從電子電氣產品的成品上獲取有代表性的樣品以得到被測試限用物質濃度的相關指導可從公開可獲得的 IEC 標準 (PAS) 中找到，其中有說明如何拆分樣品。² (譯者注：此標準仍在制定之中。)

需要注意到樣品的選擇可能影響到測試結果的解釋。

本標準未定義以下事項：

- “單元”和“均質材料”樣品的定義
- 如何獲得樣品的拆分步驟
- 評估步驟

備註 3：有關評估步驟的進一步指導將來可以從 IEC 技術規範 IEC/TS62476 中找到。^{(1),3}

2· 參考文獻

以下參考文獻對於本檔的應用是密不可分的。對於註明日期的參考文獻，僅僅所引用的版本適用於本標準。對於未註明日期的參考檔，所引用的參考檔的最新版本 (包括修正條款) 適用於本標準。

ISO/IEC 指南 98：1995 《關於測量中不確定度表示的 ISO 指南，GUM》

ISO 3696 《分析實驗室用水-規格和測試方法》

ISO 5961 《水質-原子吸收光譜法測試鎘的含量》

ISO 17025 《檢測和校準實驗室能力的通用要求》

2 Under consideration, no number yet assigned.

3 Figures in square brackets refer to the bibliography.

3 · 術語，定義與縮寫

3.1 術語和定義

以下術語和定義適用於本檔。

3.1.1 分析物 (Analyte)

被測試的物質。

3.1.2 校正物質 (Calibrant)

固體或液態的標準物質，它具有已知的、穩定濃度的目標分析物，根據分析物的濃度來建立儀器的回應（校準曲線）。

3.1.3 校正空白 (Calibration blank)

校正空白的物質形態、基體組成和校正物質相同，但不含有分析物。

3.1.4 認證參考物質 (Certified reference material [CRM])

附有證書的參考物質，它的一項或多項屬性通過認可程式的驗證，所表述屬性單位的準確程度可以追溯，而且每個驗證值在所宣稱的可靠度下都附有不確定性。[ISO 30 號指南]

3.1.5 消解溶液 (Digestate)

在消解過程完成之後獲得的溶液。

3.1.6 電子組件 (Electronic assembly)

數個電子零件的組合，其中至少一個為電子裝置。在不損壞其他零件的情況下可以替換其中的單一零件。

例如：鑲嵌在印刷電路板上的電子零件組。 [IEC 60730-1:1999, 定義 H.2.5.9] ^[3]

3.1.7 電子元器件 (Electronic component)

電子或電氣裝置，在不破壞或損壞使用功能的情況下是不能夠拆分的，它們有時候被稱作是電子零件或零件。

例如：電阻，電容，二極體，積體電路，混合器，特殊應用的積體電路，被動元件和繼電器。 [IEC/TS 62239:2003] ^[4]

3.1.8 電子裝置 (Electronics)

電子組合件和/或電子元器件和/或區域可替換單元

3.1.9 區域可替換單元 (Field-replaceable unit [FRU])

使用普通工具可以很容易拆除的零件，元器件或次級組合件（機械拆分）。

備註：“容易拆除”是指利用普通工具執行這種動作，如轉動或切斷，而並非不可逆地破壞該單元。 [IEC 114 號指南:2005, 定義 3.7] ^[5]

3.1.10 基體 (Matrix)

材料或物質和它的形態或狀態，分析物得以嵌入其中或連結於其上。

3.1.11 以性能為基礎的測量系統 (Performance-based measurement system [PBMS])

一整套的過程，其中資料需求、發佈或工程或專案的限制已經說明，作為選擇合適的方法以一種划算的方式滿足這些要求的判據。

備註：此判據可以在法規中、技術指南檔、許可、工作計畫或強制指令中出版發行。

3.1.12 參考材料 (Reference material)

這種材料或物質的一項或多項屬性值是足夠的均質且很好地被用來校正儀器、評估測試方法或得到材料的確定值。 [ISO 30 號指南, 修改版]

3.2 縮寫

AAS 原子吸收光譜法 (Atomic Absorption Spectrometry)

ABS 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (Acrylonitrile Butadiene Styrene)

AFS 原子螢光光譜法 (Atomic Fluorescence Spectrometry)

ASTM 美國材料與測試協會 (American Society for Testing and Materials)

BP 沸點 (Boiling Point)

CCC 校正核查標準 (Continuing Calibration Check Standard)

CCFL 冷陰極螢光燈 (Cold Cathode Fluorescent Lamp)

CRM 認證參考物質 (Certified Reference Material)

CV-AAS 冷蒸汽原子吸收光譜法 (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)

CV-AFS 冷蒸汽原子螢光光譜法 (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry)

DecaBDE 十溴聯苯醚 (Decabrominated Diphenyl Ether)

DI 去離子水 (De-ionised [water])

DIN 德國標準協會 (Deutsches Institut für Normung)

EDXRF 能量色射 X 射線螢光光譜 (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)

EEE 電子電氣設備 (Electric and Electronic Equipment)

EI 電子電離 (Electron Ionisation)

EN 歐洲標準 (European Norm)

EPA 環境保護署 (Environmental Protection Agency)

FEP 氟化乙烯-丙烯共聚物 (Fluorinated Ethylene-Propylene Copolymer)

FP 基本參數法 (Fundamental Parameters)

FRU 區域可替換單元 (Field Replaceable Unit)

GC-MS 氣相色譜-質譜聯用儀 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

GLP 優良實驗室操作 (Good Laboratory Practice)

HDPE 高密度聚乙烯 (High Density Polyethylene)

HPLC-UV 高效液相色譜-紫外聯用儀 (High-Performance Liquid Chromatography-Ultra Violet)

HIPS 耐衝擊性聚苯乙烯 (High-Impact Polystyrene)

IC 積體電路 (Integrated Circuit)

ICP-OES 電感耦合等離子體原子發射光譜 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

ICP-MS 電感耦合等離子體質譜 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

IS 內標法 (Internal Standard)

IUPAC 國際純粹與應用化學聯合會 (International Union of Pure and Applied Chemistry)

JIS 日本工業標準 (Japanese Industrial Standard)

LOD 檢出限 (Limit of Detection)

LOQ 定量限 (Limit of Quantification)

MDL 方法檢測限 (Method Detection Limit)

NMIJ 日本國家計量協會 (National Metrology Institute of Japan)

OctaBB 八溴聯苯 (Octabromo Biphenyl)

OctaBDE 八溴聯苯醚 (Octabromo Diphenyl Ether)

PAS 公開可獲得的規範 (Publicly Available Specification)

PBB 多溴聯苯 (Polybrominated Biphenyl)

PBDE 多溴聯苯醚 (Polybrominated Diphenyl Ether)

PBMS 以性能為基礎的測量系統 (Performance-based Measurement System)

PC 聚碳酸酯 (Polycarbonate)

PCB 多氯聯苯 (Polychlorinated Biphenyl)

PCT 多氯三聯苯 (Polychlorinated Terphenyl)

PCN 多氯化萘 (Polychlorinated Naphthalene)
PE 聚乙烯 (Polyethylene)
PFA 全氟烷氧基聚合物 (Perfluoroalkoxy)
PFK 全氟煤油 (Perfluorokerosene)
PFTBA 全氟三丁基胺 (Perfluorotributylamine)
PTFE 聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene)
PTV 可程式化升溫 (Programmable Temperature Vaporization)
PVC 聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride)
PWB 印刷線路板 (Printed Wiring Board)
QA 品質保證 (Quality Assurance)
QC 品質控制 (Quality Control)
RSD 相對標準差 (Relative Standard Deviation)
SIM 選擇離子/單離子監測 (Selected/Single Ion Monitoring)
US 美國 (United States)
WC 碳化鎢 (Tungsten carbide)
WDXRF 波長色散 X 射線螢光光譜 (Wavelength dispersive X-ray fluorescence)
XRF X 射線螢光光譜 (X-ray fluorescence)

4 · 測試方法：概要

4.1 應用範圍

決定受限物質含量的檢測方法內容分成兩個重要的步驟：

- 分析測試方法
- 實驗室執行

分析測試方法已經發展並驗證以適用於測試工作。

其區分為五個部分：

- 概要
- 儀器設備和材料
- 試劑
- 樣品製作
- 測試方法，其包括：
 - 校準
 - 儀器性能
 - 樣品分析
 - 計算分析結果
 - 測試報告
 - 品質控制

分析方法的分項描述見後述內容。

由於實驗室可以按照其他來源的測試方法和標準來進行測試，因此本標準不包括實驗室的執行部分。實驗室的執行步驟包括適當的品質控制方法和有效驗證規程，該規程用來記錄使用實驗室儀器的分析方法的性能。強烈鼓勵品質認證體系如“優良實驗室操作”(GLP)或類似於國際、國內體系(如 ISO 17025)的認證。

4.2 樣品

本標準提到的“樣品”是指經處理並根據測試方法進行測試以決定限用物質含量的物品，它可以是聚合物、金屬或電子裝置。

樣品是什麼或者怎樣獲得樣品由執行測試方法的組織根據合適的標準檔來定義。

備註：此組織可以是委託測試的機構或者執行測試的機構。在實踐中申請測試者和分析化驗人員通常會對所取的樣品達成一致。

組織可以自行決定製備“均質材料”的樣品。適用於金屬和聚合物的測試方法特別適合於這類樣品。

組織可以決定製備的樣品是“電子元件、電子元件、區域可替代單元（FRU）”。適用於電子裝置的測試方法特別適合於這類樣品。

如何製備樣品不在本文範圍之內。進一步的指導可以查閱“樣品拆分通用規範（PAS）”。

4.3 測試方法：流程圖

圖 1 為測定電子產品中限制物質含量的測試方法流程圖。

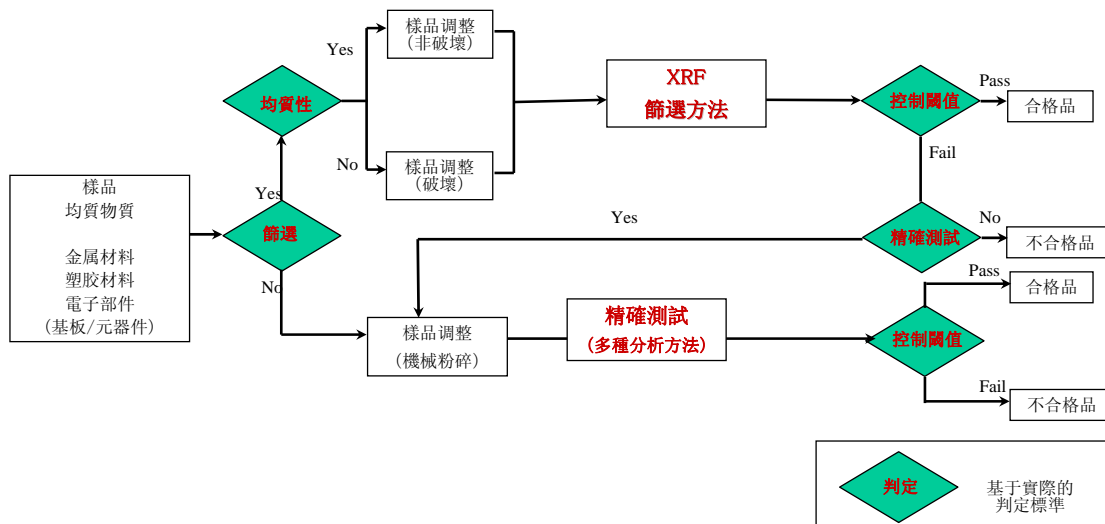


圖 1—測試方法流程圖

製得樣品後，無論是聚合物，金屬還是電子部件（如電子元件、電子元件、區域可替代單元 FRU），必須決定是否使用篩選測試程式或者使用多種測試方法的驗證程式。

篩選檢驗過程既可以直接測量樣品（無損制樣）也可以通過破壞樣品使它變均質（機械制樣）後測量。而這要根據樣品的均質性來做出決定。對於很多均質材料（比如塑膠、合金、玻璃）的代表性樣品的篩選檢測可以是非破壞性的，然而對於其它更加複雜的樣品（如區域可替代單元 FRU），機械制樣可能是合適的解決方法。對於篩選核對總和驗證檢驗來說，機械制樣過程都是相同的，其過程在第 5 章中描述。

對於樣品的篩選檢驗，可以用任何具備第六章所描述相應性能的 XRF 光譜儀（也就是 EDXRF 能量散射 X 射線螢光光譜儀或 WDXRF 波長散射 X 射線螢光光譜儀）。必須要注意的是篩選檢驗過程必須在受控的條件下進行。雖然 XRF 分析速度和設備效率對於滿足電子工業的要求具備特別的優勢，但是 XRF 分析技術和其結果的適用範圍是有其局限性的。

根據限用物質和樣品材料選擇使用多種分析程式進行機械制樣，然後進行驗證測試程式。其中樣品材料可以是聚合物、金屬或電子裝置。表 1 給出了驗證方法的綜述，詳細的描述見 7—10 章和附錄 A、B 和 C。使用特定驗證測試程式的目的是保證實驗結果是盡可能準確的；

但是這可能需要花費更多的財力物力。

表 1 — 驗證測試程式內容綜述

步驟	物質	聚合物	金屬	電子部件 (印刷電路板/元件)
機械樣品製作 (第 5 章)		直接測量 粉碎	直接測量 粉碎	粉碎
化學樣品製作		微波消解 酸消解 灰化 溶劑萃取	微波消解 酸消解	微波消解 酸消解 溶劑萃取
分析技術 定義 (包括典型誤 差界限值)	PBB/PBDE	GC/MS (附錄 A)	NA	GC/MS (附錄 A)
	Cr (VI) 六價鉻	鹼消解/比色法 (附錄 C)	(Annex B) 點測試/ 沸水萃取(附錄 B)	鹼消解/比色法(附錄 C)
	Hg	CV-AAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS (7)		
	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS (8)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (9)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (10)

在驗證測試步驟執行之後，可以確定樣品是否符合組織所制訂的限用物質限值標準。

4.4 基體的調節

當限用物質含量相對較低，樣品主要成分中其他化學元素或者化合物濃度較高時，測試通常會依賴於材料或其基體。因此測試方法應根據測試材料而加以調整：可以引入合適的空白和基體調節校正樣品，[matrix-adjusted]，或是在預處理步驟中把分析物從附著材料或主要的基體中分離出來。電子設備中主要材料類型（或基體）是聚合物，金屬材料和各種合金以及電子裝置。大多數聚合物都包含多種添加劑，有時還會有塗層。

4.5 檢出下限 (LOD) 和定量下限 (LOQ)

簡單的說，檢出下限 LOD 或者方法檢出下限 MDL 通常被描述為在確定的測試體系中被檢樣品中可以檢出的被分析物最低含量或濃度，該被檢樣品和零濃度樣品 [zero] 能被可靠的區分。儀器檢出限表徵儀器區分低濃度的分析物和空白或標準溶劑中零濃度 [zero] 的能力，常被儀器製造商用來表徵一個系統（如原子吸收光譜儀）的測試能力。儘管儀器檢出限很有用，它們通常比代表著整個分析方法測量過程的檢出限要低得多。

完全分析方法檢出下限最適當的試驗確定辦法是進行重複的、獨立的測試低含量的、或者強化的樣品基體（如塑膠），這些樣品均經歷了完整的測試程式，包括樣品消解和提取。最低 6 次重複測試和分析物濃度為估計方法檢出下限的 3—5 倍被認為是合適的。對一個完整的測試流程，通常由重複測試的標準差乘以適當的係數確定。對於最小六次的重複測試，國際理論和應用化學聯合會（IUPAC）推薦的係數為 3。但是美國環保署（US EPA）使用單側可信區間，其係數等於根據測試次數和可信水準而選擇的經驗值（即當重複測試次數為 6，可信概率為 99% 時 $t=3.36$ ）。

對於給定的測量系統，定量下限 (LOQ) 或者評估定量下限通常被描述為在日常實驗室環境中在特定或者可接受的精度範圍中能可靠檢出的最低濃度。可接受的精度限通常定義為相對標準差的 10% 或者簡單表示為方法檢出下限 (MDL) 的固定倍數 (2—10)。

4.6 測試報告

測試實驗室所完成的工作應該用一份報告準確，清楚且毫不含糊地表達測試結果和其它相關

資訊。每份測試報告至少包含以下資訊：

- 1) 參與分析的實驗室的名稱、地址、地理位置和操作者的姓名；
- 2) 收樣日期和測試執行日期；
- 3) 唯一識別報告的方式（如序號）及每一頁碼和報告的總體頁數；
- 4) 樣品的識別和描述，包括對測試樣品是由何種產品拆解得到的描述
- 5) 參考資料包含本文檔，使用的測試方法或者等價的方法（包括消解方法和測試儀器）；
- 6) 檢出下限（LOD）和定量下限（LOQ）；
- 7) 測試結果用 mg/kg 表示；
- 8) 任何本文檔中沒有列出的可選細節，任何其他的能影響測量結果的因素。和此處描述的測試程式的任何偏離，無論該偏離是有約定的還是無約定的。

如有需要，品質控制（QC）試驗結果（如空白試驗、基體加標等的結果）和使用的參考物質列表以及其來源均應該提供。

報告發出後需要修改報告或增加附件，應在其中加以適當地注明“序號為××的測試報告的修正本/附件（或以其它方式識別）”，並且要滿足 4.2 到 4.6 中描述的相關要求。

4.7 可選的測試方法

當性能有效性在根據 PBMS 標準驗證以後，其他可選的測試方法、消解方法或分析技術也可以使用。PBMS（量測系統標準）在本程式的品質控制章節中有提到。若有偏離應該作評估，並記錄在測試報告中。

5 · 機械樣品製作

5.1 概述

5.1 應用範圍

本節用概括性的語言說明瞭在分析限用物質之前電子產品（以及它們的元件或其中一部分）的機械樣品製作步驟。一些測試方法對某些特殊情況下的樣品處理和製備有特別的要求。本章給出了如何處理某個產品的特定部分的通用指導。使用者可以使用本章中描述的一個或者多個方法來製備需要分析的樣品。具體選擇合適的技術取決於測試方法對樣品顆粒大小的要求。只要能夠保證樣品顆粒的尺寸符合要求且沒有污染或者影響到所需分析的元素，也可以選擇其它的機械樣品製作方法。

由於存在污染、揮發性組分的蒸發（如受熱揮發）和粉塵排放引發的材料損耗會導致分析結果偏析的風險。因此，選擇合適的設備和清洗步驟是非常重要的。

污染可能是由於接觸樣品的研磨儀器或者附件本身造成的。對於機械樣品製作中使用的設備，必須要知道有哪些元素可能會被釋放並污染分析的樣品，如，碳化鎢（WC）設備可能放出 Co 和 W，而不銹鋼設備可能會放出 Cr、Ni、Mo、V。

實驗室必須能夠通過實驗證明機械樣品製作過程並沒有直接導致污染或者限用物質的損失達到可檢測的程度。實驗室還必須通過實驗證明清洗機械樣品製作設備的過程不會導致（後續）含有限用物質的樣品受到前面樣品製備（過程）的污染。

這可以通過如下方式證明：在分析完有一定限用物質含量的樣品之前或者之後，（採用相同的方法）處理和分析認證參考物質和空白樣品。認證參考物質並非是強制性的。使用的材料必須含有已知濃度的限用物質，用以確定機械研磨／粉碎／剪切過程不會造成污染也不會造成限用物質的損失。機械樣品製作程式的有效性能被品質管理持續的監控，包括基質添加分析和（使用）控制樣品。

5.2 儀器設備和材料

需要的儀器、設備和材料列如下：

- a) 粗磨機或切割式粉碎機，附有 4mm 及 1mm 或近似範圍的不銹鋼網篩。
- b) 離心粉碎機，有 25 μm 厚的碳化鎢 (WC) 鍍層的鋼篩，6-齒有碳化鎢鍍層的轉子（對均勻塑膠材料 1mm 的鋼篩比較合適）。為了避免粉碎過程中引入雜質，應使用一個 1mm 的鈦篩和一個鋼/鈦篩網轉子。
- c) 冷凍式無刃低溫衝擊研磨/粉碎機，帶獨立液氮罐、絕緣箱、控速器、程式化控時器、安全內鎖。
- d) 將材料均質化的攪拌器（如攪拌機）
- e) 分析天平：能精確到 0.0001g
- f) 不同規格的毛刷
- g) 紙
- h) 剪刀，強力厚板剪
- i) 玻璃燒杯
- j) 液氮(LN₂)
注：液氮易揮發，容易在使用的地方造成缺氧，特別是在封閉的環境中。實驗室應確保按照正確的安全程式操作，在進行低溫研磨時須使用相關的防護設備。
- k) 粉末漏斗
- l) 手套
- m) 護目鏡
- n) 聚乙烯容器（供液氮使用）

5.3 程式

5.3.1 手工切割

手工切割適用於粗切割，為進一步減小尺寸做準備。

下面列出了最大樣品尺寸的推薦值，但是尺寸的大小必須要考慮後續的樣品製作過程所使用的機器的要求。

電子裝置：樣品用強力厚板剪預剪成 40 mm×40 mm 大小。

金屬：樣品用強力厚板剪預剪成 40 mm×40 mm 大小。

聚合物：樣品用強力厚板剪或剪刀預剪成 5×5 mm 大小。對於薄的聚合膜用剪刀剪成小碎片。

5.3.2 粗磨/粉碎

粗粉碎適合將樣品粉碎成約 1 mm 直徑大小。需要時將樣品用液氮冷卻。對於有機樣品，建議進行冷凍粉碎。冷凍樣品製作的例子就是將放進聚乙烯容器內並用液氮冷卻，液氮耗盡之後另外再等待 10 分鐘。粉碎的樣品使用 4mm 的不銹鋼網篩過篩。在粉碎過程中，維持樣品的溫度低於 -20 °C。小心地將顆粒掃出並收集好。將粉碎後預先稱重的樣品用 1.0 mm 的不銹鋼網篩過篩，並對大於 4 mm 的顆粒重新粉碎。小心將樣品清掃出來並收集好。每兩個粉碎週期之間需冷卻 5 分鐘。

注：對於金屬材料也許只能被粉碎到 4mm 的尺寸（如果有可能，儘量將樣品粉碎到 1mm 左右）。

5.3.3 均質化

在將樣品加入離心粉碎機中進一步粉碎之前，適合將粗磨的樣品放入攪拌器中進行均質化。容器容量至少是準備混合的粉末體積的兩倍。將驅動皮帶調節至驅動輪的中心，將攪拌器調到中速。將粉末混合直至均勻。

5.3.4 細磨/粉碎

細磨和細粉碎適合將樣品粉碎到直徑小於 1 mm 大小。如果有需要，將均質化的樣品粉末在

液氮中冷卻。

對於無金屬成份的有機樣品，推薦使用低溫研磨。注意到不要讓液氮與樣品直接接觸，防止樣品飛濺造成損失，例如，可以使用聚乙烯容器。將樣品用離心粉碎機進一步粉碎。小心將粉末從離心粉碎機中清掃出來並收集所有粉末。為獲得足夠的細微性一致的樣品顆粒，可以使用篩子篩分收集到的粉末。

5.3.5 聚合物及有機材料的精磨

這個過程適用於將樣品粒徑降低到 500 μm 以下（不適用於金屬、玻璃、或類似的硬型（hard-sharp）材料）。取約 3-10g 需研磨的粗剪（3-5mm 大小）材料放入樣品管到 2/3~3/4 滿。加入研磨棒並將瓶口封好。在存貯器充填液氮將無刃低溫衝壓研磨器從室溫開始降溫 15 分鐘，將裝有樣品的研磨小瓶放入研磨機中，將蓋鎖好。可以再加上使用一道或者更多道的篩子來確保獲得足夠均一尺寸的樣品顆粒。

6 X 射線螢光光譜（XRF）篩選分析

6.1 範圍，應用和方法總結

本測試方法描述了使用 X 射線螢光（XRF）光譜分析技術對組成電子電氣產品的均質材料中的鉛（Pb）、汞（Hg）、鎘（Cd）、總鉻（Cr）和溴（Br）五項物質進行篩選分析的過程。適用於聚合物、金屬和陶瓷材料。本測試方法可被用於原材料、從產品上拆分的單一材料和經過“均質化”的由一種以上材料組成的混合物的分析。只要具備本方法中明確提到的特性，任何一款 XRF 光譜儀都能用於對樣品的篩選。但並非所有的 XRF 光譜儀都能適用於所有尺寸和形狀的樣品。在選購儀器時需要特別注意。

本方法專為篩選均質材料中的鉛、汞、鎘、鉻和溴（Pb、Hg、Cd、Cr、Br）設計，大多數電子電氣產品中往往存在這些元素。常規的 XRF 光譜只提供樣品含有某一元素的總量，不能分辨化合物和元素的價態。所以在篩選鉻和溴時需要特別注意，分析結果反映的是總鉻和總溴的含量。六價鉻和兩種溴類阻燃劑 PBB、PBDE 的存在需要用表格.1 中的其它分析方法進行確認。

當本方法也被用於對電子產品進行分析時，由於電子產品的設計特性決定其不可能是均質材料，所以在解釋分析結果時要特別注意。同樣地，對塗層材料中鉻的分析也非常困難，因為基材中可能含有 Cr，而現有儀器的靈敏度很難滿足對非常薄的塗層（幾百 nm）中 Cr 的分析，也是原因之一。

XRF 經過校正後可以滿足品質分數在檢出限到 100%範圍內的分析。它是一種相對分析技術，校正的效果決定分析性能，取決於校正樣品的品質和儀器對回應信號採用的計算模式。XRF 分析還容易受到基體效應（吸收和增強）和譜圖干擾的影響。

選擇含有以下物質的各種介質對本方法進行了評價，分析物件的濃度範圍如表 2-6.

表 2 — (測試材料中 Pb 的濃度)

(物質/元素)	(Pb)							
(參數)	(單位)	(測試的材料)						
		ABS	PE	低合金鋼	Al-Si 合金	錫合金	玻璃	Ground PWB
(測試的濃度或濃度範圍)	mg/kg	109 to 184	14 to 108	30	190 to 930	174	240 000	22 000 to 23 000

表 3 — (測試材料中 Hg 的濃度)

物質/元素	Hg		
參數	測量單位	介質/測試材料	
		ABS	PE
測試的濃度或濃度範圍	%	100 to 940	4 to 25

表 4 — (測試材料中 Cd 的濃度)

物質/元素	Cd			
參數	測量單位	介質/測試材料		
		Sn 基合金	ABS	PE
測試的濃度或濃度範圍	mg/kg	3	11 to 107	22 to 141

表 5 — (測試材料中總鉻的濃度)

物質/元素	Cr					
參數	測量單位	介質/測試材料				
		ABS	PE	低合金鋼	Al-Si 合金	玻璃
測試的濃度或濃度範圍	%	28 to 270	18 to 115	240	130 to 1 100	94

表 6 — (測試材料中 Br 的濃度)

物質/元素	Br			
參數	測量單位	介質/測試材料		
		HIPS, ABS	PC/ABS	PE
測試的濃度或濃度範圍	mg/kg	99 138 to 118 400	800 to 2 400	98 to 808

在相似介質中，當這些物質的含量在表中所列濃度以外時，也可參考本方法進行分析，但本文檔中沒有收錄相關的分析情況。

XRF 分析中有兩種主要的分析方法：

- 基本參數法（簡稱 FP 法）是一種廣泛使用的方法。用單質、化合物或者幾塊主成分經準確定量的參照物，即標準物質對 FP 法進行校正後就可以使用。在所有 XRF 分析方法中，樣品材質與標準物質越相似，分析方法的準確度越好。
- 檢量線法可以用校正樣品來建立，結合歸一演算法能夠校正基體和譜圖的干擾。原則上檢量線法只能用於測試它所針對的材料，對多種不同材料的分析需要一一建立相應的檢量線。但若以篩選為目的，可以用一種檢量線分析（與校正樣品）相似的材料。校正樣品要求含有待分析材料中的所有元素。如果某些可能產生干擾的元素在校正樣品中不含有，在實際測試中干擾元素的存在將使結果產生明顯的偏差。由於校正樣品難以得到，如標準物質，因此，在一種分析方法中，同時保證方法的準確度，並考慮所有基質和譜圖干擾，是非常複雜的，而且往往不可能做到。

對於帶塗層的材料和複合層結構的樣品，如果不瞭解層結構的資訊，不採用適合這類樣品的分析模式，就無法得到準確的分析結果。當測試單層膜和薄層時，還需要確認採用的 XRF 儀器具有足夠的靈敏度以檢測單層中的低含量成分。

篩選分析可以以如下兩種方式中的任意一種執行：

非破壞性：以送檢形式直接測試

破壞性：在檢測前使用一種或多種機械或化學的方式進行樣品預處理

在破壞性方式中，操作者應該採用第五章中描述的樣品預處理步驟。該部分的內容可以為操作者選擇合適的樣品預處理方法提供參考。

6.1.1 原則

為達到篩選的目的，本方法需要快速、準確地鑒別出關心的元素。測試方法的準確度應該至少達到半定量的水準。即，測試結果的不確定度一般為 30%或置信度大於 68%。根據實際需要有的使用者也可以接受更高的不確定度，用於說明使用者篩選出需要進一步測試的材料。總的目標是獲得風險管理的資訊。

本方法建立的目的是在於使結構設計、複雜程度和性能各異的各種 XRF 光譜儀都能用於篩選分析。然而，各種 XRF 儀器的性能差別非常大，部分儀器選擇性和靈敏度相對而言不足以完成篩選任務，而有的儀器性能非常好，完全能夠勝任。部分儀器對各種形狀和尺寸的樣品都能提供簡單方便的測試，而有的儀器，尤其是科研級別的波長色散型螢光光譜儀對樣品的形狀要求較嚴格。

結合上文中提到的對分析性能的要求，以及能夠提供有效的測試結果的 XRF 儀器種類繁多這一現狀，我們更需要高效的測試方法提供不確定度較低的定量判定，明確說明步驟的需求則相對較低。

本測試方法建立的基礎是“基於分析性能的方法”這一概念，同時，裝置、樣品預處理和校準都是用相對籠統的詞彙描述的。所以，在使用本方法的實驗室中，使用者應該把形成的所有流程以書面的形式記錄下來，還要建立書面的“工作指導”，說明本方法中包括的所有情況下的操作流程。

本方法慎重地規定了儀器和方法的性能參數，使用者應該對這些參數建立書面記錄。

6.1.2 警告

警告——XRF 儀器的操作者需要經過儀器使用培訓，並具有技術和樣品處理的要求方面的實用知識。

警告——X-射線輻射對人體有害。在使用該類儀器時一定要遵守儀器製造商提供的安全性說明和可用的當地有效實施的健康和職業安全規則。

6.2 裝置、設備和材料

6.2.1 XRF 光譜儀

一台 XRF 儀器包括 X 射線激發源，可重複的樣品線上方法，X 射線螢光檢測器，資料處理器和控制系統。

A) X 射線激發源——X 射線管或放射源都是普遍使用的

B) X 射線螢光檢測器（檢測子系統）——將 X 射線螢光光子的能量轉換位元相應的電脈衝信號，其脈衝幅度與光子能量成正比。

6.2.2 材料

XRF 測試中用到的樣品預處理材料應該顯示無污染，尤其不能被該測試方法針對的測試物件污染。即，所有的研磨材料，溶劑，融劑（fluxes），等等，都不能檢出含有 Pb，Hg，Cd，Cr 和/或 Br。

6.3 試劑

試劑中不能檢出含 Pb，Hg，Cd，Cr 和/或 Br。

處理樣品時用的工具也要經過挑選，最大程度地避免被該測試方法針對的分析物件和任何其它元素污染。

6.4 取樣

本方法的使用者有責任用經過認證的工作說明來判定測試的樣品。使用者可以選擇非破壞性方法，測試的部位由從 XRF 光譜儀中觀察到的區域決定；也可以選擇破壞性方法，供測試的部分從樣品的主體上拆下來後可以直接測試或經規定的步驟破壞、製備後再進行測試。

6.4.1 非破壞性方法

本方法的使用者需要做到：

- A) 確定光譜儀探測的區域並將樣品放在該區域內，注意要確認待測試部位以外的部分不會被檢測到。
- B) 確保每次測試時樣品的測試部位與儀器的距離都相同。
- C) 盡可能使測試單元形狀規則，形狀規則包括整個面積的平整度，表面粗糙度和已知物理結構等方面。
- D) 對大物件拆分為測試單元的步驟建立書面檔案。

6.4.2 破壞性方法

在使用破壞性測試方法時要注意以下幾點：

- a) 使用者應該建立並遵循以書面形式建立的工作說明，對待測試部分進行破壞，因為這些資訊在正確地解釋測試結果時是非常關鍵的。
- b) 將樣品處理為粉末時，要保證得到的顆粒粒徑分佈已知或控制在一定範圍內。如果顆粒的化學性質、相結構或礦物學成分不同，一定要將顆粒粉碎到足夠細使吸收差異效應最小化。
- c) 如果採取的步驟需要將樣品溶解到液體介質中，樣品的量和物理性質需要控制並做到有據可查。得到的溶液一定要是單一均質。當樣品不能完全溶解時，對未溶解的部分一定要提供說明，保證對分析結果有合理的解釋。處理得到的待測溶液在進行 XRF 檢測時需要說明採用統一的方式，例如，使用固定大小和結構的容器。
- d) 當將樣品分散到固體介質中時，對樣品的量和物理性質要進行控制並建檔。處理得到的固體（熔融物或壓片）一定要是單一均質。對不能完全分散的部分要進行說明以對分析結果做出合理的解釋。

6.5 流程

6.5.1 大綱

測試流程包括 X-射線螢光光譜儀的準備，測試部分的準備和安裝以及標定（校準？）。鑒於 XRF 儀器種類繁多，實驗機構也非常多，本測試方法針對的樣品種類尤其廣，如下的大綱中列出了部分說明。

由於各種 XRF 類儀器構造差異很大，決定了不同儀器的檢出限水準參差不齊，因此，對所選擇設備局限性的掌握非常重要。某些儀器的設計可能無法滿足小面積或薄樣品的檢測或精確的成分分析。所以，對實驗室採用的測試方法的分析性能，使用者必須仔細地考察並明確以書面形式記錄。所有這些工作的目的在於避免對不合格材料的誤判。

6.5.2 儀器的準備

按照如下步驟準備儀器：

- A) 打開儀器，按照儀器製造商提供的操作手冊進行儀器準備。按照其提供的步驟或實驗室制定的說明預熱儀器，使儀器穩定。
- B) 按照由儀器製造商或實驗室預先提供的最優條件進行分析條件的設置。

備註：目前市售的許多儀器已經針對特殊應用進行了經過優化的預置，因此這一步可以省去。否則，實驗室應該對每種方法都進行操作條件的優化。要點在於靈敏度優化和最大程度降低譜圖干擾。激發條件也因測試材料，分析物和 X-射線螢光光譜線的不同而改變。推薦的 X-射線螢光分析線如表.7 中所列。檢測單元的設置要兼顧靈敏度和解析度。條件設置的原則一般在儀器說明書或有關 X-射線螢光的文獻中有涉及。

表 7 — 對個別分析物質推薦的 X-射線螢光分析譜線（其它設置也可能滿足分析要求）

分析物	優先譜線（一級譜線）	二級譜線
鉛 (Pb)	L_2-M_4 ($L \beta_1$)	$L_3-M_{4,5}$ ($L \alpha_{1,2}$)
汞 (Hg)	$L_3-M_{4,5}$ ($L \alpha_{1,2}$)	
鎘 (Cd)	$K-L_{2,3}$ ($K \alpha$)	
鉻 (Cr)	$K-L_{2,3}$ ($K \alpha$)	
溴 (Br)	$K-L_{2,3}$ ($K \alpha$)	$K-M_{2,3}$ ($K \beta_{1,3}$)

6.5.3 測試部位

測試部分的完成詳見本章 6.4

在破壞性的樣品預處理中，按照標定方法和實驗室工作說明的要求測試樣品的品質和尺寸，保證樣品預處理的重現性。

6.5.4 螢光光譜分析性能的評價

螢光光譜分析性能的評價按如下進行：

- A) 使用者應該為其實驗室使用的分析方法的性能提供客觀的證據。這對使用者本身和客戶瞭解該方法的局限性，根據分析結果做出判定都是非常重要的。評價方法的關鍵要素有：
 - 螢光光譜儀器的性能包括：
 - 對每一種分析物的靈敏度
 - 光譜的解析度
 - 檢出下限
 - 對測試面積的顯示
 - 樣品預處理方法與分析方法的重現性
 - 標定方法的準確度，判定標準詳見 6.8

由於螢光光譜儀器的多樣性和配套操作軟體的多種多樣，使用者可以在實驗室中用使用

的程式得到這些資訊，也可以讓儀器廠商以服務的方式提供這些資訊。重要的是在方法實施前，儀器和方法的性能要經過認證。分析方法的穩定性可以通過對控制樣品的測試記錄反映，也可以通過重複分析得到。

- B) 儀器的靈敏度是評價各種 XRF 儀器性能的特性之一，也是決定標定方法是否有意義的要素。
- C) 爲了保證在收集資料和標定時，適當的處理分析物和干擾元素譜線的影響，光譜的解析度至關重要。出於討論的目的，譜線重疊的修正被認爲是儀器校正的一部分。
- D) 對每一種操作條件下的檢出限，LOD，都應該用等式 1 進行評估。

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

這裡，LOD 是以濃度形式表示的檢出限

- σ 是對空白樣品多次重複測試得到的標準差。標準差一般通過用幾次測試（不少於七次）的結果來評估，得到的 s （標準差的客觀評價， σ ）代替 σ 。

備註：檢出限是非常關鍵的技術參數。它告訴使用者儀器是否能滿足對較大程度上低於限值的分析物的含量進行檢測，而這正是對樣品進行判定的有效資訊。檢出限是測試方法的一項性能指標，需要針對相應的材料進行考察。當樣品材質不同時，測試方法會有變化，因此檢出限也不一樣。爲了得到最優化的性能，檢出限應該不大於實驗室設置的控制標準的 30%。控制標準是最大可能接受偏差的反映。

- E) 顯示測試的部位也是非常重要的，它可以確保無論激發的 X 射線光束直徑，形狀和位置如何變，都能對準觀察到的部位，而多數情況下，光束的直徑，形狀和位置都決定測試部位。實驗室或儀器製造商應該提供方法來確認光束直徑，形狀和位置，並確保光束照在測試部位。
- F) 樣品預處理和分析方法的重現性是闡述方法統計控制的重要參數。如果測試前採用了破壞性的樣品預處理方式，那麼重複性測試還應包括樣品預處理的部分，否則對重複性的考察就只是針對同一個樣品。重複性通過使用最優條件對選定的樣品進行七次重複測試後計算得到的標準差來體現。對一個測試單元中的每種分析物的重現性都應該進行考察，考察時應選擇含量高於五倍檢出限的樣品，詳見 6.5.4 d。

6.5.5 測試

將測試樣品置於校正過的位置進行 XRF 分析。需要的時候，可以改變樣品倉中的氣壓並使之穩定。

備註 測試一般都在大氣氛圍下進行，但對輕元素的測試能力也可能需要具備，例如硫，鋁等元素，對這些元素在真空或者 He 氣氛下測試較好。

對測試的樣品進行足夠的計數，使得到的計數間的不確定度小於在方法的重現性中得到的相對標準差。（詳見 6.5.4 f）

6.5.6 標定

建立分析方法時，應考慮基體效應和其它決定螢光激發強度的因素。關於這些因素的列表詳見附錄 D。

在 XRF 光譜分析中有兩種主要的分析方法：

基本參數法，使用一部分標定物：

- 純的單質或純的化合物，或
- 由純物質合成的混合物，或
- 針對各種待分析材料的相應參照物

檢量線法，基於實際測試得到的相關係數建立的分析方法：

- 使用與未知樣品相似的一套標準樣品得到經驗係數，用於分析計算，或
- 使用基本參數法

按照儀器製造商提供的操作手冊中的說明，在作業系統提供的分析方法中進行選擇。操作者是否需要製作分析方法取決於使用的儀器。市場上提供的儀器中有的已經對條件進行了優化，也建立了特定分析需要的分析方法。對這樣的儀器就不需要由操作者再建立方法。如何選擇標定物，一部分決定於選擇的分析方法。在檢量線法中，標定物的組成應與待測材料相似。對成套的標定物，元素的濃度範圍應覆蓋樣品中分析物可能含有的濃度，而且一套中每一塊的濃度都應該不一樣。如果標定物含有多種元素，而且含量範圍很寬，需要的標定物數量應該更多。檢量線法需要的標定物至少是兩個，當標定物中含有 n 種分析物時，不能少於 $(n+2)$ 個。

基本參數法的建立需要的標定物數量遠遠少於檢量線法。基本參數法的軟體允許操作者用純的單質或純的化合物校正靈敏度係數。除了純物質外，軟體一般也允許使用少數與樣品相似的參考物質。對這種分析方法的完善包括使用散射校正基體效應或樣品形貌的不規則。

6.6 計算

當用到這種測試方法時，如果有必要，須計算下面這些項目：

- a) 在現代儀器中，計算通常是由分光計的軟體作業系統自動完成的，對於要手動完成的計算，在相應的測試方法的工作指令手冊中必須說明有關演算法和參數。在每一項測試中，用樣品特定的計算模型分別計算每一個分析元素的品質百分比。
- b) 如果測試部分是經稀釋製備的，則應該在原有測試樣品的基礎上，用相應的稀釋液因數計算出結果。
- c) 用下述其中一種方法來估計結果的誤差，然後將之與這種材料中的被容許的最大分析元濃度進行比較。

——最好的方法是為測試方法中應用到的每種刻度建立一個不確定值容許範圍。而這個容許範圍必須與國際標準組織發佈的“測量中誤差值表達方式指南”中的有關規定一致。在有 95% 把握的前提下，表達出拓展後的誤差預估。

備註 1：一般認為，把誤差設定為一些重複判定的“可重複性標準方差”的成績是一種過於簡單的做法。在某些特定情況下，XRF 的測試結果可以十分精確，而這就容易導致“估計的誤差”在分析所有的誤差來源時被設置的過小。這種方法忽略了不同校準人的差異帶來的重要影響，以及來自不同的數學模型的影響，（這些數學模型主要被用來擬合“標定曲線”與樣品製備過程中可能引入的偏差），而更重要的一點是，本文並不討論如何進行誤差容限的定義。

——本方法認同一點：設定一個合理的誤差容限可能是不切實際或者是根本不可能的事。因此，做為對 6.6 的一個補充（或者說替代），最好是在最大容許濃度附近，為每一個分析元選擇一個大於或者等於“擴展誤差期望值”的安全因數。業界已經普遍接受的一點是，為了實現這種測試方法的目的，可以在含有最大容許濃度的被測物質元素的樣品測試結果中假設一個值為 30% 的相對誤差。而在實際操作中，這個假設的相對誤差值可以用於定義“最大容許濃度值”下的置信區間，而這個“置信區間”能在需要作出“是否需要做額外測試”的決定時發揮作用。

備註 2：我們說“安全因數的採用是一種過於簡單化的做法”的部分原因是：實際上在大多數情況下，相對誤差是濃度的函數，它會隨濃度的變化而變化。在典型的情況下，相對誤差會隨著分析元的濃度降低而迅速增加。所以分析者不應將 30% 的安全因數解讀為結果絕對值的相對誤差。同時，如果探測極限比最大容許濃度還大 20% 以上，或者當有關權威機構降低了最大容許濃度時，分析者還應當注意不要重新評估安全因數。

6.7 方法的評估

ICE TC111 WG3 選擇的一些志願者實驗室一起參與了一個國際的，跨實驗室的合作研究項目 (IIS2) 來測試這種測試方法的性能。捐贈出來的 CRMs (經認證的參考物質) 主要包括了一些已知化合物的研究範例。而真正的樣品是遵循這一節裡描述的步驟來分析的。這些測試中用到的設備包括了從 ED-XRF 或者 WD-XRF 到臺式，可攜式和掌上型 XRF 分析儀。樣品的分析用到了所有這些儀器。儘管只有 CRM 樣品完全符合，但所有樣品都被假定是單一均質的，這其中最有可能不符合的材料是粉碎的印刷電路板材料 (F20 和 F21)。

每種物質和材料的詳細測試結果已經列在了表格 8 到 12 中，只有這些測試結果才能作為得出關於這種測試方法的結論的依據。

從上述表格中總結的結果和 IIS2 中的資料分析中，我們可以得出如下結論，這種測試方法在每種測試過的物質和材料上的測試性能總結已經在下麵的段落中給出。

- a) 由於缺乏足夠的 CRM 來覆蓋所有要求的濃度範圍和材料類型，所以對測試結果和方法性能的評估只是零碎的不完整的。
- b) 由於可用的 CRM 數量有限，所以不是所有參與的實驗室都測試所有的樣品，因此，測試結果並不總是具有直接可比性。
- c) 所有的樣品都是直接做現成的分析，也就是說沒有涉及任何的樣品製備的工作。
- d) 在一般情況下，各個實驗室報告出來的各個實驗結果的精度是遠遠少於 5%RSD 的。
- e) 參與的實驗室用到了各種各樣的標定方法，如經驗法，開普敦正規化法和一些基於基本參數的方法。
- f) 顯然，這個方法的性能還需要在相互比較的研究中做進一步研究和測試。

6.7.1 鉛

在濃度高於 100mg/kg 時，聚合物中鉛的測試，平均相對誤差一般小於 ±13%，而精密度 (相對標準差) 一般好於 ±15%。在鉛濃度為 10mg/kg 時，相對誤差和相對標準差分別是 ±30% 和 ±70%。而在鋁合金中，相對誤差和相對標準差分別小於 ±10% 和 ±25%。而在錫基合金中，174mg/kg 的鉛濃度會生成一個範圍從 60mg/kg 到 380mg/kg 的非結論性結果。而在合金鋼中，無法探測到 30mg/kg 的鉛濃度。

而對粉碎的印刷電路板材料的測試結果顯示，材料非單一均質可能是使測試結果的精確度和準確度不理想的來源。

6.7.2 汞

在濃度等於或者低於 1000mg/kg 時，聚合物中的水銀濃度的平均相對誤差好於 ±10%，而精密度要好於 ±25%。合金材料中沒有對水銀濃度進行測試。

6.7.3 鎘

在濃度等於或者高於 100mg/kg 時，聚合物中鎘含量的平均相對誤差一般好於 ±13%，而精密度一般好於 ±15%。在濃度水準為 20mg/kg 時，鎘的測試相對誤差從 ±10% 到 ±50% 不等，而精密度從 ±20% 到 ±100% 不等。而錫基合金中，濃度為 3.3mg/kg 的鎘無法被任何儀器探測到。

6.7.4 鉻

濃度低於 115mg/kg 時，鉻濃度的平均相對誤差好於 17%，而精密度一般在 ±30% 左右，在玻璃中類似濃度下，相對誤差和精密度要分別好於 ±20% 和 ±35%。在鋁合金中濃度為 1100mg/kg 時，鉻濃度的相對誤差和精密度分別為 ±10% 和好於 ±40%。而在鋁合金

中，100mg/kg 左右的鉻濃度是無法探測到的。

一般在聚合物和鋁合金中，當濃度高於 100mg/kg 時，對於上述 5 種物質的相對誤差和精密度要好於 ± 20%。

6.7.5 溴

基於 CRMs 中的資料，當溴在聚合物中的濃度處於或者低於 1000mg/kg 時，測試結果的相對誤差要好於 ±10%，並且相對標準差要好於 ±13%。而當溴的濃度提高 10% 時，相對誤差要好於 ±25% 和 ±30%，後面這些結果反映出了在溴的濃度很高的情況下採用檢量線法測試是不合適的。

6.8 品質控制

6.8.1 校準精度

一般常用下面的步驟來驗證校準的準確度：

- 每一個校準的準確性應該通過分析一個或多個參考材料來驗證，這些參考材料應該是有代表性的，能代表每一種在應用這種測試方法過程中，在每一個校準範圍內用到的材料的。參考材料中的分析元濃度水準應該與材料中分析元的最大容許濃度值處在同一數量級裡。最理想的情況是，能找到覆蓋最大容許濃度值的參考材料。
- 參考材料的測量結果的計算和表達應該符合 6.6 中的規定，包括一個誤差估計。
- 對測試結果，和合格的或者設定給參考材料的參考值進行一個偏差測試，並且在做偏差測試時，應當將設定值的誤差考慮進去。

備註：關於偏差測試的指南，可以參考國家標準技術局的特別刊物 829 或者類似的檔。

- 如果探測到了偏差，則應該校正刻度並重複測試。

6.8.2 控制樣品

應該按照如下步驟和規定製備和實驗控制樣品：

- 為每一個刻度指定一定數量的穩定材料作為控制樣品，最好是圓盤形或片狀固體材料。
- 為控制樣品準備一個測試單元，然後在刻度被驗證以後馬上將控制樣品用於測試，並且要將這一步重複至少四次。然後校準平均值和標準方差，然後在用這些校準值為每一個刻度上的每一個分析元建立一個控制圖。控制樣品可以由分析員來製備，有些設備製造商就在他們售出設備附送控制樣品。
- 在一個合適的時間間隔內，準備一個控制樣品的測試單元，並用這個測試方法中用到的每一個刻度來測試控制樣品。然後將結果與控制圖中的極限值比較，如果結果違反了可接受的控制法則，就必須找到這個測試方法的問題所在並解決他，然後用一個新的控制樣品再做一次測試。

6.9 特殊案例/特殊情況

6.9.1 一個測量範例

如下所示：

- 如果測量是在一個有分析室的儀器上進行的，那麼待測樣品的一部分就必須放在這個 x 射線螢光分光計的分析室中，整個樣品必須被正確的放置，使標靶樣品正好位於測量位置上，如果樣品無法與分析室很好的吻合，那麼就必須把它裁減到適合測量的大小。
- 如果是用掌上型 XRF 分析儀對樣品進行測量，則應當小心地使分析儀的測量孔徑正好覆蓋要測量的部分

- c) 在分析不平整或者體積大到足以覆蓋分光計的整個測量孔徑的樣品時，可能可以通過某些“基本參數法”來實現，這些基本參數法通常被設計用於補償奇形怪狀的樣品的測量結果。在這種情況下，分析員在遵循廠家的建議進行測量之前應當小心地將一個或者多個樣品放在合適的託盤上。然後用這種測試方法中提供的軟體來得到有關成分的資料。
- d) 分析薄片樣品時情況更加複雜，主要是由於測量次數主要由樣品中的分析元濃度和樣品的厚度決定，而分析員要對樣品的結構和成分有清楚認識。

6.9.2 樣品的均勻性

從 XRF 分析的角度來講，均勻性主要由測試過程中被測試儀器激發發光的物質的成分均勻性決定。當測量樣品的均勻性時，

可能會用到下列三個種類中的一個或者多個類型的樣品：

- a) 大表面積樣品（適用於所有樣品）：

爲了進行 XRF 分析，對被測樣品的均勻性進行的估計通常是通過目檢和其他額外資訊的輔助實現的。比如說，任何顏色，形狀，外觀都很均勻一致的物體，通常都是均勻一致的，並且通常不需要在分析前進行機械損壞。這種情況的典型例子包括，比如象塑膠外科，厚磁帶，金屬合金等較大的拉伸過的塑膠物體。任何關於被測物體的其他資訊都應當用於估計他的均勻性。比如，許多所料外殼，甚至一些金屬外殼都是在表面圖過油漆的，塑膠外殼可能就會金屬化，並且通常是內面，在這種情況下，我們就必須在沒有圖過油漆的或者沒有被金屬化的部分進行測試，而這樣可能要求樣品有一定的可拆卸性，即使不是完全損壞物體。金屬部件可能還會被度上另外一層金屬，比如在鋼上鍍鋅，鋼上面度鍍鎳或者在鋼和鋁上面鍍鉻等。這些通常會在讀到相對很高的金屬鍍層的讀數時表現出來。但鎳可能是個例外，因爲鎳鍍層通常都非常薄。在需要分析基底金屬層，通常要先清除掉所有表面的金屬鍍層。

- b) 小面積樣品：

只要所使用的儀器有足夠的橫介面分辨率和縱向分辨率來探測只希望被探測的材料而不會溢出到相鄰的不相關區域，小的電子元件或者部件就可能不需要進行分離拆卸，而直接被用作樣品進行分析，樣品至少應該外表均勻，如塑膠包裝，單個焊鉛球或者聚合物/環氧樹脂上的隔離區域。在分析基底材料的時候，應當儘量小心地排除由於金屬鍍層，聚合物薄膜鍍層或者塗層帶來的干擾，以免問題更加複雜化。而所有的鍍膜都必須被徹底的清除掉。

- c) 表面薄膜和薄樣品：

如果樣品太薄或者太小，則可能輕易就違背了測試條件中“最小樣品厚度或者品質”的規定，使測試結果無效。在這種情況下，就必須把許多小的同種類型的樣品放在一個樣品杯裡面（如許多小螺絲），然後再開始分析，類似地，應該將許多的薄樣品一個個堆積起來形成一個滿足最小臨界厚度標準的樣品，然後再開始進行相應的分析。總之，作爲一個統一準則，所有的樣品都必須完全地覆蓋分光計的測試視窗和區域。如果是聚合物薄膜或者輕合金如鋁，鎂或者鈦，樣品必須最小有 5 毫米厚；如果是液體，樣品必須有 15 毫米厚，如果是其他合金則必須至少有 1 毫米厚。而如果儀器自帶軟體可以根據樣品的各種厚度，形狀和尺寸自動對測試結果進行修正，則上面的這些規定就可能不適用了。

電線上的絕緣層和帶狀電纜可能不能作爲均勻的樣品來對待，而應當首先通過提取金屬導體來進行測量。而另一方面，在隔離分析中，幾乎所有直徑大於 5 毫米，並且內含銅線的電纜都可以當作均勻的樣品來分析，在分離後，金屬可能也會被分析

到。如果使用者知道材料的結構，某些金屬薄膜也可能可以進行分析，並且分光計校準後可以用於分析非常複雜的分層系統。例如，已知鍍層是 SnAgCu — — copper — — epoxy，錫合金就可進行分析，只要儀器為這個特定的樣品進行過校準。業界普遍認為 XRF 儀不可能在足夠的靈敏度下探測得到鎳在轉變塗層的含量，除非他們至少有幾百納米厚。對與所要求的樣品數量，由儀器與儀器之間的差異總是存在的，所以為了滿足最小尺寸，品質，厚度的方面的樣品要求，建議分光計的操作員經常查詢儀器手冊和直接諮詢設備生產商。

- d) 表格 D. 2 中的數字篩選極限可能不適用於驗證所有可能樣品的匹配性。尤其是如果樣品是由不同的物質複合而成的話。這種情況尤其適用於”如果樣品是一個已經融和為均質態的樣品，或者是少量的同性材料如薄膜。為了實現準確的 XRF 分析，這個方法常涉及到均勻性，並不是要對採樣的要求進行一個合法的判定。
- e) 總結：
被測物體可被考慮成均勻的，並進行非破壞性的分析，如果：
沒有鍍層，或者看上去是一樣的顏色，而且通體均勻。
並不一定非得被看成是結構和設計是非均勻的。
通過一個已知的方法，薄膜的最頂層可以從基底材料上進行單獨的分析，並且儀器是針對這個已知的方法進行過校準的。
- f) 當採用任何 XRF 設備時，如果物體的設計允許，最好對物體進行多次多區域的測試，任何測量結果之間的”統計學上的明顯差異“都可能暗示著可能的非均勻性。在任何對被測材料的均勻性產生疑問的時候，最好進行一下破壞性分析。

附錄 D

(供參考資訊)

X-射線螢光光譜篩選的實際應用

D·1 引言

本附錄提供概述以輔助於上述方法的實際應用。部分儀器的製造商可能隨儀器同時提供了標準操作流程 (SOP)。遵循 SOP 中推薦的方式操作可以確保操作者得到最佳的分析結果。

D·2 基體和干擾效應

作為指引概要，有必要提醒本方法的使用者，光譜干擾校正的局限性和不同材料間基體的差異可能對每一項分析物的靈敏度，檢出限和準確度產生非常重要的影響。以下列出了最為常見的問題：

a) X-射線螢光光譜圖中的背景由樣品對激發輻射的散射作用形成，散射越強，樣品中分析元素的特徵輻射強度越小。除此之外，還有兩種作用主要影響特徵輻射的強度：

- 1) 樣品中分析元素和共存元素 (基體) 對激發輻射和螢光輻射的吸收。
- 2) 樣品中的共存元素對分析元素的二次激發 (增強效應)。

——聚合物：在聚合物樣品中，基體對分析元素特徵 X-射線螢光強度的影響源於：

- 對一次 X-射線的散射 (主要為非相干輻射)，是譜圖背景的主要構成。
- 聚氯乙烯 (PVC) 材料中主要由 Cl 元素，添加元素 Ca, Ti, Zn, Sn 以及阻燃劑引入的 Br 和 Sb 等元素對螢光輻射的吸收。
- 由 Sb, Sn 和 Br 等元素產生的二次激發。
- 在使用一些大功率 (>500W) 的波長色散 X 射線螢光分析儀器 (WDXRF) 時，如果聚合物樣品在 X-射線下照射時間過長，樣品表面會發生變化。碰到這種情況都要使用新制的樣品。

——金屬：在金屬樣品中，對一次 X 射線的散射儘管仍然存在，但其作用已經較弱。基體效應主要由吸收和二次激發形成，而且因金屬基體的種類而異。如下列出了不同基體中含有的典型元素：

- 鐵合金：Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W
- 鋁合金：Al, Mg, Si, Cu, Zn,
- 銅合金：Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co
- 錫合金：Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag,
- 鋅合金：Zn, Al,
- 貴金屬合金：Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn,
- 其它金屬：Ti, Mg

——電子元件：原則上聚合物和金屬材料中的各種效應都會存在。

b) 此外，樣品中分析元素的特徵輻射強度會受到共存元素干擾線的影響。對目標元素，干擾情況一般如下所列：

——Cd：可能受到 Br, Pb, Sn, Ag 和 Sb 的干擾；

——Pb：可能受到 Br, As, Bi 的干擾；

——Hg：可能受到 Br, Pb, Bi, Au 的干擾，當樣品中 Fe 和 Ca 含量高時，也會受到干擾；

——Cr：可能受到 Cl 的干擾

——Br：可能受到 Fe, Pb, Hg 的干擾。極少數情況下當選擇 BrL α 為分析線時可能受到 Al 的干擾。

c) 基體效應對檢出限 (LOD) 的影響。

表 D.1 — 基體成分對部分限制元素檢出限的影響

元素/分析物	純聚合物	聚合物中不含 Br, Sb 含量 ≥ 2 %時	聚合物中不含 Sb, Br 含量 ≥ 2 %時
鎘	A	~ A → 2A	≥ 2A
鉛	B	~ 2B	≥ 3B

備註 1 分別以 A 和 B 代表純聚合物中 Cd 和 Pb 的檢出限，那麼在更複雜的基體中它們的期望檢出限則以 A 和 B 的倍數來表示。

備註 2 表 D.1 中的資訊僅供參考；目標分析物的實際檢出限因採用的儀器和分析條件/參數的不同而異。

D·3 對結果的判讀

對每一種分析物，分析人員都應該在選擇的置信度水準下用估計擴展不確定度 U 設置一個容許誤差。利用 U 的數值和分析物的最大容許濃度 L ，分析人員應對樣品按以下方式進行分類：

a) “低於限值”—如果樣品中所有分析物的定量結果 R_i 都低於 P_i (通過等式 19 計算得到)，那麼對該樣品的判定為“低於限值”。

$$P_i = L_i - U_i$$

[D1]

這裡，“i”表示任一分析物

b) “超出限值”—如果樣品中任一分析物的定量結果 R_i 大於 F_i (通過等式 20 計算得到)，那麼對該樣品的判定為“超出限值”。

$$F_i = L_i + U_i$$

[D2]

備註 1 實際上，法規限制的對象為 PBB/PBDE 和六價 Cr，而不是 Br 和 Cr 元素，所以，以上判定方法對採用 XRF 判定 Br 和 Cr 不完全適用。如果元素 Br 和 Cr 的定量結果高於限值 (Br 的限值是根據 PBB/PBDE 中最常見的同系物中 Br 所占的品質比例計算出來的)，那麼即使其它分析物的判定為“低於限值”，這個樣品也應該判定為“不確定”。

c) “不確定”—如果樣品中任一分析物的定量結果 R_i 介於 P_i 和 F_i 之間，那麼對該樣品的判定為“不確定”。

—L 定義為用來判定產品中各種材料的符合性的限制值。如果限制物件為元素，那麼 L 值等於限制值。如果限制物件為化合物形式，則 L 值應以 XRF 測試的元素在目標化合物中的品質百分數計算得到。

—上文中 U 的數值代表對以 XRF 測試每一個分析物的不確定度的估計。即，對每一分析物，樣品與處理方式，校準方法和儀器， U 都不一樣。可以參考 ISO/IEC Guide 98 來估計不確定度。

備註 2 使用者可以以期望的安全容限為基礎，設置 U 的數值。但是最好能對 U 值進行評估以保證其不超出所設定的安全容限。

d) 對極限濃度處結果的判定舉例列在表 D.2 中。

表 D.2 — 各種基體中規制元素的篩選限值，以 mg/kg 為單位表示

元素	聚合物	金屬	複合材料
Cd	$BL \leq (70-3\sigma) < X < (130+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (70-3\sigma) < X < (130+3\sigma) \leq OL$	$LOD < X < (150+3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700-3\sigma) < X < (1300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500-3\sigma) < X < (1500+3\sigma) \leq OL$
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	$BL \leq (300-3\sigma) < X$		$BL \leq (250-3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$

—在這份列表中，採用了普遍使用的對各目標物質的限值。即，對 Cd 的限值为 100mg/kg，Pb、Hg 和 Cr 為 1000mg/kg。Br 的限值以 Br 元素在 PBB/PBDE 中最常見的同系物中所占的品質分數計算得到，PBB/PBDE 本身的限制濃度為 1000mg/kg。為達到篩選分析的目的，本方法在設置管控限時考慮了 30%的安全容限（對複合材料為 50%）。

—當低於或高於限值的 30%（複合材料為 50%）時，分別判定為“低於限值”或“超出限值”。安全容限是根據許多專家和企業參與者的經驗而設定的。有關用該方法估計不確定度（在此轉化為“安全容限”）的進一步解釋可以參考 6.6c。

—“X”表示需要進行進一步測試的結果區域。

—“3σ”反映儀器在管控限處的重複性，σ 由限制物質含量為限值附近的樣品測試的標準差得到（參考 6.5.4 儀器性能驗證測試）。重複性以置信度 99.7%的“3σ”來表示，而不是 95%時的“2σ”。

備註 3 儀器的檢出限應低於管控限，並按照 6.5.4d 中的記錄應用。

D.4 以 XRF 方法測試 IIS2 的結果總結

ICE TC111 WG3 選擇了一些志願者實驗室進行了一項國際的，跨實驗室間的合作研究，對本測試方法進行評估。捐贈的認證參考物質（CRM）是研究用的已知成分的樣品，實際樣品的分析遵循本節裡描述的步驟。這些測試中用到的設備包括了從實驗室用的 ED-XRF 或者 WD-XRF，包括臺式，可攜式和掌上型 XRF 分析儀。所有的樣品都直接進行分析。所有樣品都被假定是單一均質的，儘管該假設只對 CRM 樣品是有效的。而最有可能不符合該假設的材料是粉碎的印刷電路板材料（F20 和 F21）。

表 D.3—D.7 中詳細總結了為評價該 XRF 篩選方法展開的測試結果。這些結果可以支援 6.7 中得出的關於 XRF 測試方法的結論。

表 D.3 — IIS2 中得到的 Pb 的測試結果和回收率平均值

樣號	樣品描述	認證值 Pb mg/kg	測量值 Pb mg/kg	標準差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 範圍 %	數據 總數 b	有用 資料 總數
IIS2-C10	EC 680 (PE)	107,9	115	20	107	91 - 152	10	10
IIS2-C11	EC 681 (PE)	13,8	18	10	132	92 - 278	10	8
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (ABS)	108,9	95	15	87	66 - 110	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (ABS)	1 084	952	156	88	67 - 106	13	12
IIS2-F22	BCR 126 (Pb 水晶 玻璃)	240 000	232 192	58 270	97	62 - 129	5	4
IIS2-D14	SRM 2166 (低合金 鋼)	30	ND				5	0
IIS2-D15	SRM 855a (鑄鋁合 金)	190	187	50	98	64 - 122	6	3
IIS2-D16	SRM 87a (矽鋁合 金)	930	1 021	269	110	73 - 150	11	7
IIS2-D18	CRM “MBH” 錫基合金	174	ND (範圍 從 60 到 377)				9	4
IIS2-F20	實際樣品 (ground PWB)	23 000	18 735	5 897	81	54 - 87	6	4
IIS2-F21	實際樣品 (ground PWB)	2 000	991	1931	36	23 - 44	5	4

a · 回收率定義為實際檢測到的樣品濃度與期望濃度的比值，以百分比的形式表示。它可以說明結果的不準確度。

b · 每項測試結果都經三次重複分析給出。

c · ND 表示“未檢出”。

表 D.4 —IIS2 中得到的 Hg 的測試結果和回收率平均值

樣號	樣品描述	認證值 Hg (mg/kg)	測量值 Hg (mg/kg)	標準差 (mg/kg)	回收率 a (%)	回收率 範圍 (%)	數據 總數 b	有用 資料 總數
IIS2-C10	EC 680 (PE)	25, 3	25	11	100	0 - 146	10	8
IIS2-C11	EC 681 (PE)	4, 5	4	3	89	0 - 133	10	5
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (ABS)	100	92	15	92	67 - 117	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (ABS)	941, 5	893	109	95	80 - 20	13	12

a · 回收率定義為實際檢測到的樣品濃度與期望濃度的比值，以百分比的形式表示。也就是說，它可以說明結果的不準確度。

b · 每項測試結果都經三次重複分析給出。

表 D.5 —IIS2 中得到的 Cd 的測試結果和回收率平均值

樣號	樣品描述	認證值 Cd (mg/kg)	測量值 Cd (mg/kg)	標準差 (mg/kg)	回收 率 a (%)	回收率範圍 (%)	數據總 數 b	有用 資料 數
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	140, 8	133	19	94	78 - 116	10	9
IIS2-C11	EC 681 (聚乙烯)	21, 7	20	5	91	65 - 124	10	9
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (ABS)	10, 77	16	13	155	90 - 500	13	10
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (ABS)	106, 9	92	13	86	72 - 111	13	9
IIS2-D18	CRM “MBH” (錫基合金)	3, 3	ND ^c				8	0

a · 回收率定義為實際檢測到的樣品濃度與期望濃度的比值，以百分比的形式表示。也就是說，它可以說明結果的不準確度。

b · 每項測試結果都經三次重複分析給出。

c · ND 表示“未檢出”。

表 D.6—IIS2 中得到的 Cr 的測試結果和回收率平均值

樣號	樣品描述	認證值 Cr (mg/kg)	測量值 Cr (mg/kg)	標準 誤差 (mg/kg)	回收率 ^a (%)	回收率範圍 (%)	數據 總數 ^b	有用 資料 數
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	114, 6	134	38	117	61 - 182	10	10
IIS2-C11	EC 681 (聚乙烯)	17, 7	20	6	112	68 - 185	10	7
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (ABS)	27, 87	<u>125</u> ^c	<u>42</u>	<u>448</u>		13	13
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (ABS)	269, 5	<u>1 016</u> ^c	<u>303</u>	<u>377</u>		13	13
IIS2-F22	BAM S004 (玻璃)	94	77	32	82	50 - 110	3	2
IIS2-D14	SRM 2166 (低合金鋼)	240	ND ^d (ranged from ND to 827)				5	0
IIS2-D15	SRM 855a (鑄鋁合金)	130	ND ^d (ranged from 89 to 890)				5	0
IIS2-D16	SRM 87a (矽鋁合金)	1100	1107	450	110	55 - 152	11	4

a · 回收率定義為實際檢測到的樣品濃度與期望濃度的比值，以百分比的形式表示。也就是說，它可以說明結果的不準確度。

b · 每項測試結果都經三次重複分析給出。

c · C12 和 C13 中劃線的結果僅供參考，樣品提供方給出的這兩個樣品中 Cr 的含量比認證結果高出四倍，原因不明。

d · ND 表示“未檢出”。

表 D · 7 —IIS2 中得到的 Br 測試結果和回收率平均值

樣號	樣品描述	認證值 Br (mg/kg)	測量值 Br (mg/kg)	標準差 (mg/kg)	回收 率 a (%)	回收率 範圍 (%)	數據 總數 b	有用資 料總數
IIS2-C10	EC 680 (聚乙烯)	808	826	90	102	70 - 125	10	8
IIS2-C11	EC 681 (聚乙烯)	98	90	13	92	65 - 102	10	8
IIS2-A01	HIPS (高聚苯 乙烯), 獲贈 的研究試樣	99 138	104 976	15 353	105	84 - 124	12	5
IIS2-A02	HIPS (高聚苯 乙烯), 獲贈 的研究試樣	100 050	116 007	10 053	116	100 - 125	12	5
IIS2-A03	ABS (工程塑 料), 獲贈的 研究試樣	116 800	118 817	29 351	102	69 - 123	6	5
IIS2-A04	ABS (工程塑 料), 獲贈的 研究試樣	118 400	127 856	32 346	108	90 - 131	6	5
IIS2-A05	PC/ABS (聚碳 酸酯和工程塑 料), 獲贈的 研究試樣	800	995	90	124	114 - 136	4	3
IIS2-A06	PC/ABS (聚碳 酸酯 和工程 塑料), 獲贈 的研究試樣	2400	3034	467	126	111 - 148	4	3
<p>a · 回收率定義為實際檢測到的樣品濃度與期望濃度的比值，以百分比的形式表示。也就是說，它可以說明結果的不準確度。</p> <p>b · 每項測試結果都經三次重複分析給出。</p>								