

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 : 电子产品---- 六项限制物质的测试标准
(铅、汞、铬、六价铬、多溴联苯、多溴联苯醚)

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.

目录

前言	错误！未定义书签。
介绍	1
1 范围	3
2 参考文献	3
3 术语定义	4
3.1 术语及定义	4
3.2 缩略语	4
4 测试方法概要	6
4.1 测试方法：范围	6
4.2 样品	7
4.3 测试方法：流程	7
4.4 基体的调整	8
4.5 检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)	8
4.6 测试报告	8
4.7 备选的测试方法	9
5 样品制备	9
5.1 范围，应用和方法概要	9
5.2 仪器/设备和材料	9
5.3 程序	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 细磨/粉碎	10
5.3.5 聚合物和有机材料的细磨	11
6 X 射线荧光筛选	12
6.1 范围，应用和方法概要	12
6.1.1 原理	13
6.1.2 警告	13
6.2 仪器/设备和材料	13
6.2.1 XRF 光谱仪	13
6.2.2 材料	13
6.3 试剂	14
6.4 制样	14
6.4.1 非破坏性方法	14
6.4.2 破坏性方法	14
6.5 程序	14
6.5.1 概要	14
6.5.2 光谱仪的准备	14
6.5.3 测试部分	15

6.5.4	仪器有效性证明	15
6.5.5	测试	16
6.5.6	校准	16
6.6	计算	17
6.7	方法的评价	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	质量控制	22
6.8.1	校准精度	22
6.8.2	控制试样	22
6.9	特殊情况	22
6.9.1	测量试样的表述	22
6.9.2	样品的一致性	23
附录 D (信息)	X 射线荧光光谱仪的实际应用 (XRF)	25
D.1	基体和互相影响	错误! 未定义书签。
D.2	结果得说明	错误! 未定义书签。
文献		错误! 未定义书签。

电工产品——测定六种限制物质的测试标准 (铅、汞、铬、六价铬、多溴联苯、多溴联苯醚)

1. 范围

本国际标准规定了测定电子电气产品中无机、有机化合物中含有的铅 (Pb) 、汞 (Hg) 、镉 (Cd) 、六价铬 (Cr VI) 以及两种阻燃剂多溴联苯 (PBB) 和多溴联苯醚 (PBDE) (除了十溴联苯醚之外) 的浓度。

备注 1: 十溴联苯醚 (DecaBDE) 虽未作限制, 考虑到技术方面, 本标准在一些情况下有提到, 仅作为参考的目的。(译者注: 十溴联苯醚的豁免已于 2008. 6. 30 结束。)

本标准中提及到的样品是指被处理和测试的对象。样品是什么或如何获得样品由执行测试的组织而不是本标准来决定。

备注 2: 有关如何从电子电气产品的成品上获取有代表性的样品以得到被测试限用物质浓度的相关指导可从公开可获得的 IEC 标准 (PAS) 中找到, 其中有说明如何拆分样品。² (译者注: 此标准仍在制定之中。)

需要注意到样品的选择可能影响到测试结果的解释。

本文件未定义以下事项:

- “单元”和“均质材料”样品的定义
- 如何获得样品的拆分步骤
- 评估步骤

备注 3: 有关评估步骤的进一步指导将来可以从 IEC 技术规范 IEC / TS62476 中找到。^{[1], 3}

2. 参考文献

以下参考文献对于本文件的应用是密不可分的。对于注明日期的参考文献, 仅仅所引用的版本适用于本标准。对于未注明日期的参考文件, 所引用的参考文件的最新版本 (包括修正条款) 适用于本标准。

ISO/IEC 指南 98: 1995 《关于测量中不确定度表示的 ISO 指南》

ISO 3696 《分析实验室用水-规格和测试方法》

ISO 5961 《水质-原子吸收光谱法测试镉的含量》

ISO 17025 《检测和校准实验室能力的通用要求》

2 Under consideration, no number yet assigned.

3 Figures in square brackets refer to the bibliography.

3. 术语，定义和缩写

3.1 术语和定义

以下术语和定义适用于本文件。

3.1.1 分析物 (Analyte)

被测试的物质。

3.1.2 校正物质 (Calibrant)

固体或液态的标准物质，它具有已知的、稳定浓度的目标分析物，根据分析物的浓度来建立仪器的响应（校准曲线）。

3.1.3 校正空白 (Calibration blank)

校正空白的物质形态、基体组成和校正物质相同，但不含有分析物。

3.1.4 认证参考物质 (Certified reference material [CRM])

附有证书的参考物质，它的一项或多项属性通过认可程序的验证，所表述属性单位的准确程度可以追溯，而且每个验证值在所宣称的置信水平下都附有不确定度。[ISO 30 号指南]

3.1.5 消解溶液 (Digestate)

在消解过程完成之后获得的溶液。

3.1.6 电子组件 (Electronic assembly)

一组电子元器件，至少其中一个为电子装置，但在这组电子元器件中，在不损坏组件的情况下可以替换单个的零件。

举例：安装在印刷线路板上的电子元器件组。[IEC 60730-1:1999，定义 H.2.5.9]^[3]

3.1.7 电子元器件 (Electronic component)

电子或电气装置，在不破坏或损坏使用功能的情况下是不能够拆分的，它们有时候被称作是电子零件或零件。

举例：电阻，电容，二极管，集成电路，混合器，特殊应用的集成电路，被动元件和继电器。[IEC/TS 62239:2003]^[4]

3.1.8 电子装置 (Electronics)

电子组合件和/或电子元器件和/或区域可替换单元

3.1.9 区域可替换单元 (Field-replaceable unit [FRU])

使用普通工具可以很容易拆除的零件，元器件或次级组合件（机械拆分）。

备注：“容易拆除”是指利用普通工具执行这种动作，如拧或切断，而并非不可逆地破坏该单元。[IEC 114 号指南:2005，定义 3.7]^[5]

3.1.10 基体 (Matrix)

材料或物质和它的形态或状态，分析物得以嵌入其中或连结于其上。

3.1.11 以性能为基础的测量系统 (Performance-based measurement system [PBMS])

一整套的过程，其中数据需求、发布或工程或项目的限制已经说明，作为选择合适的方法以一种划算的方式满足这些要求的判据。

备注：此判据可以在法规中、技术指南文件、许可、工作计划或强制指令中出版发行。

3.1.12 参考材料 (Reference material)

这种材料或物质的一项或多项属性值是足够的均质且很好地被用来校正仪器、评估测试方法或得到材料的确定值。[ISO 30 号指南，修改版]

3.2 缩写

AAS 原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectrometry)

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

AFS 原子荧光光谱法 (Atomic Fluorescence Spectrometry)

ASTM 美国材料与测试协会 (American Society for Testing and Materials)

BP 沸点 (Boiling Point)

CCC 校正核查标准 (Calibration Check Standard)

CCFL 冷阴极荧光灯 (Cold Cathode Fluorescent Lamp)

CRM 认证参考物质 (Certified Reference Material)

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

CV-AFS 冷蒸汽原子荧光光谱法 (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry)

DecaBDE 十溴联苯醚 (Decabrominated Diphenyl Ether)

DI 去离子水 (De-ionised [water])

DIN 德国标准协会 (Deutsches Institut für Normung)

EDXRF 能量色射 X 射线荧光光谱 (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)

EEE 电子电气设备 (Electric and Electronic Equipment)

EI 电子电离 (Electron Ionisation)

EN 欧洲标准 (European Norm)

EPA 环境保护署 (Environmental Protection Agency)

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

FP 基本参数法 (Fundamental Parameters)

FRU 区域可替换单元 (Field Replaceable Unit)

GC-MS 气相色谱-质谱联用仪 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

GLP 优良实验室操作 (Good Laboratory Practice)

HDPE 高密度聚乙烯 (High Density Polyethylene)

HPLC-UV 高效液相色谱-紫外联用仪 (High-Performance Liquid Chromatography-Ultra Violet)

HIPS 耐冲击性聚苯乙烯 (High-Impact Polystyrene)

IC 集成电路 (Integrated Circuit)

ICP-OES 电感耦合等离子体原子发射光谱 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

ICP-MS 电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

IS 内标法 (Internal Standard)

IUPAC 国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry)

JIS 日本工业标准 (Japanese Industrial Standard)

LOD 检出限 (Limit of Detection)

LOQ 定量限 (Limit of Quantification)

MDL 方法检测限 (Method Detection Limit)

NMIJ 日本国家计量协会 (National Metrology Institute of Japan)

OctaBB 八溴联苯 (Octabromo Biphenyl)

OctaBDE 八溴联苯醚 (Octabromo Diphenyl Ether)

PAS 公开可获得的规范 (Publicly Available Specification)

PBB 多溴联苯 (Polybrominated Biphenyl)

PBDE 多溴联苯醚 (Polybrominated Diphenyl Ether)

PBMS 以性能为基础的测量系统 (Performance-based Measurement System)

PC 聚碳酸酯 (Polycarbonate)

PCB 多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyl)

PCT 多氯三联苯 (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 可程序化升温 (Programmable Temperature Vaporization)
PVC 聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride)
PWB 印刷线路板 (Printed Wiring Board)
QA 质量保证 (Quality Assurance)
QC 质量控制 (Quality Control)
RSD 相对标准偏差 (Relative Standard Deviation)
SIM 选择离子/单离子监测 (Selected/Single Ion Monitoring)
US 美国 (United States)
WC 碳化钨 (Tungsten carbide)
WDXRF 波长色散 X 射线荧光光谱 (Wavelength dispersive X-ray fluorescence)
XRF X 射线荧光光谱 (X-ray fluorescence)

4. 测试方法：概要

4.1 应用范围

决定受限物质含量的检测方法内容分成两个重要的步骤：

- 分析测试方法
- 实验室执行

现在已经发展了多种分析测试方法，并且经过验证以确保这些方法适用于测试任务。

分析测试程序分为五个要点：

- 概要
- 仪器设备和材料
- 试剂
- 制样
- 测试方法，它包括：
 - 校准
 - 仪器性能
 - 样品分析
 - 计算分析结果
 - 测试报告
 - 质量控制

分析方法的分项描述见本提纲后述内容。

由于实验室可以按照其他来源的测试方法和标准来进行测试，因此本文件不包括实验室的执行部分。实验室的执行步骤包括适当的质量控制方法和有效验证规程，该规程用来记录使用实验室仪器的分析方法的性能。强烈鼓励质量认证体系如“优良实验室操作” (GLP) 或类似

于国际、国内体系（如 ISO 17025）的认证。

4.2 样品

本标准提到的“样品”是指经处理并根据测试方法进行测试以决定限用物质含量的物品，它可以是聚合物、金属或电子装置。

样品是什么或者怎样获得样品由执行测试方法的组织根据合适的标准文件来定义。

备注：此组织可以是委托测试的机构或者执行测试的机构。在实践中申请测试者和分析化验人员通常会对所取的样品达成一致。

组织可以自行决定制备“均质材料”的样品。适用于金属和聚合物的测试方法特别适合于这类样品。

组织可以决定制备的样品是“电子元件、电子组件、区域可替代单元（FRU）”。适用于电子装置的测试方法特别适合于这类样品。

如何制备样品不在本文范围之内。进一步的指导可以查阅“样品拆分通用规范（PAS）”。

4.3 测试方法：流程图

图一给出了测定电子产品中限制物质含量的测试方法流程图。

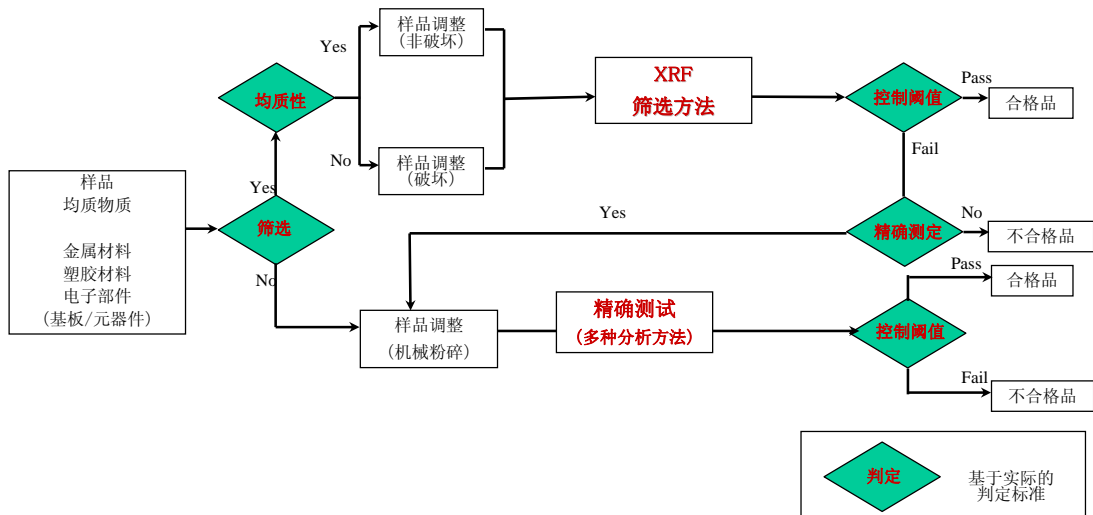


图 1—测试方法流程图

制得样品后，无论是聚合物，金属还是电子部件（如电子元件、电子组件、区域可替代单元 FRU），必须决定是否使用筛选测试程序或者使用多种测试方法的验证程序。

筛选检验过程既可以直接测量样品（无损制样）也可以通过破坏样品使它变均质（机械制样）后测量。而这要根据样品的均质性来做出决定。对于很多均质材料（比如塑料、合金、玻璃）的代表性样品的筛选检测可以是非破坏性的，然而对于其它更加复杂的样品（如区域可替代单元 FRU），机械制样可能是合适的解决方法。对于筛选检验和验证检验来说，机械制样过程都是相同的，其过程在第 5 章中描述。

对于样品的筛选检验，可以用任何具备第六章所描述相应性能的 XRF 光谱仪（也就是 EDXRF 能量散射 X 射线荧光光谱仪或 WDXRF 波长散射 X 射线荧光光谱仪）。必须要注意的是筛选检验过程必须在受控的条件下进行。虽然 XRF 分析速度和设备效率对于满足电子工业的要求具备特别的优势，但是 XRF 分析技术和其结果的适用范围是有其局限性的。

根据限用物质和样品材料选择使用多种分析程序进行机械制样，然后进行验证测试程序。其中样品材料可以是聚合物、金属或电子装置。表 1 给出了验证方法的综述，详细的描述见 7—10 章和附录 A、B 和 C。使用特定验证测试程序的目的是保证实验结果是尽可能准确的；但是这可能需要花费更多的财力物力。

表 1 — 验证测试程序内容综述

步骤	物质	聚合物	金属	电子部件 (印刷线路板/元器件)
机械制样 (第 5 章)		直接测量 粉碎	直接测量 粉碎	粉碎
化学制样		微波消解 酸消解 干法灰化 溶剂萃取	微波消解 酸消解	微波消解 酸消解 溶剂萃取
分析技术 定义 (包括典型误 差界限值)	PBB/PBDE	GC/MS (附录 A)	NA	GC/MS (附录 A)
	Cr (VI) 六价铬	碱消解/比色法 (附录 C)	(Annex B) 点测试/ 沸水萃取 (附录 B)	碱消解/比色法 (附录 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)

在验证测试程序执行之后，可以确定样品是否符合组织所制订的限用物质限值标准。

4.4 基体的调节

当限用物质含量相对较低，样品主要成分中其他化学元素或者化合物浓度较高时，测试通常会依赖于材料或其基体。因此测试方法应根据测试材料而加以调整：可以引入合适的空白和基体调节校正样品，[matrix-adjusted]，或是在预处理步骤中把分析物从附着材料或主要的基体中分离出来。电子设备中主要材料类型（或基体）是聚合物，金属材料和各种合金以及电子装置。大多数聚合物都包含多种添加剂，有时还会有涂层。

4.5 检出下限 (LOD) 和定量下限 (LOQ)

简单的说，检出下限 LOD 或者方法检出下限 MDL 通常被描述为在确定的测试体系中被检样品中可以检出的被分析物最低含量或浓度，该被检样品和零浓度样品 [zero] 能被可靠的区分。仪器检出限表征仪器区分低浓度的分析物和空白或标准溶剂中零浓度 [zero] 的能力，常被仪器制造商用来表征一个系统（如原子吸收光谱仪）的测试能力。尽管仪器检出限很有用，它们通常比代表着整个分析方法测量过程的检出限要低得多。

完全分析方法检出下限最适当的试验确定办法是进行重复的、独立的测试低含量的、或者强化的样品基体（如塑料），这些样品均经历了完整的测试程序，包括样品消解和提取。最低 6 次重复测试和分析物浓度为估计方法检出下限的 3—5 倍被认为是合适的。对一个完整的测试流程，通常由重复测试的标准偏差乘以适当的系数确定。对于最小六次的重复测试，国际理论和应用化学联合会 (IUPAC) 推荐的系数为 3。但是美国环保署 (US EPA) 使用单侧可信区间，其系数等于根据测试次数和可信水平而选择的经验值（即当重复测试次数为 6，可信概率为 99% 时 $t=3.36$ ）。

对于给定的测量系统，定量下限 (LOQ) 或者评估定量下限通常被描述为在日常实验室环境中在特定或者可接受的精度范围中能可靠检出的最低浓度。可接受的精度限通常定义为相对标准偏差的 10% 或者简单表示为方法检出下限 (MDL) 的固定倍数 (2—10)。

4.6 测试报告

测试实验室所完成的工作应该用一份报告准确、清楚且毫不含糊地表达测试结果和其它相关信息。每份测试报告至少包含以下信息：

- 1) 参与分析的实验室的名称、地址、地理位置和操作者的姓名；
- 2) 收样日期和测试执行日期；
- 3) 唯一识别报告的方式（如序列号）及每一页码和报告的总体页数；
- 4) 样品的识别和描述，包括对测试样品是由何种产品拆解得到的描述
- 5) 参考资料包含本文档，使用的测试方法或者等价的方法（包括消解方法和测试仪器）；
- 6) 检出下限（LOD）和定量下限（LOQ）；
- 7) 测试结果用 mg/kg 表示；
- 8) 任何本文档中没有列出的可选细节，任何其他的能影响测量结果的因素。和此处描述的测试程序的任何偏离，无论该偏离是有约定的还是无约定的。

如有需要，质量控制（QC）试验结果（如空白试验、基体加标等的结果）和使用的参考物质列表以及其来源均应该提供。

报告发出后需要修改报告或增加附件，应在其中加以适当地注明“序列号为××的测试报告的修正本/附件（或以其它方式识别）”，并且要满足 4.2 到 4.6 中描述的相关要求。

4.7 可选的测试方法

当性能有效性在根据 PBMS 标准验证以后，其他可选的测试方法、消解方法或分析技术也可以使用。PBMS（量测系统标准）在本程序的品质控制章节中有提到。若有偏离应该作评估，并记录在测试报告中。

5. 机械制样

5.1 概述

5.1 应用范围

本节用概括性的语言说明了在分析限用物质之前电子产品（以及它们的组件或其中一部分）的机械制样程序。一些测试方法对某些特殊情况下的样品处理和制备有特别的要求。本章给出了如何处理某个产品的特定部分的通用指导。使用者可以使用本章中描述的一个或者多个方法来制备需要分析的样品。具体选择合适的技术取决于测试方法对样品颗粒大小的要求。只要能够保证样品颗粒的尺寸符合要求且没有污染或者影响到所需分析的元素，也可以选择其它的机械制样方法。

由于存在污染、挥发性组分的蒸发（如受热挥发）和粉尘排放引发的材料损耗会导致分析结果偏析的风险。因此，选择合适的设备和清洗程序是非常重要的。

污染可能是由于接触样品的研磨仪器或者附件本身造成的。对于机械制样中使用的设备，必须要知道有哪些元素可能会被释放并污染分析的样品，如，碳化钨（WC）设备可能放出 Co 和 W，而不锈钢设备可能会放出 Cr、Ni、Mo、V。

实验室必须能够通过实验证明机械制样过程并没有直接导致污染或者限用物质的损失达到可检测的程度。实验室还必须通过实验证明清洗机械制样设备的过程不会导致（后续）含有限用物质的样品受到前面样品制备（过程）的污染。

这可以通过如下方式证明：在分析完有一定限用物质含量的样品之前或者之后，（采用相同的方法）处理和分析认证参考物质和空白样品。认证参考物质并非是强制性的。使用的材料必须含有已知浓度的限用物质，用以确定机械研磨 / 粉碎 / 剪切过程不会造成污染也不会造成限用物质的损失。机械制样程序的有效性能被品质管理持续的监控，包括基质添加分析和

(使用) 控制样品。

5.2 仪器设备和材料

需要的仪器、设备和材料列如下：

- a) 粗磨机或切割式粉碎机，附有 4mm 及 1mm 或近似范围的不锈钢网筛。
- b) 离心粉碎机，有 25 μm 厚的碳化钨 (WC) 镀层的钢筛，6-齿有碳化钨镀层的转子 (对均匀塑料材料 1mm 的钢筛比较合适)。为了避免粉碎过程中引入杂质，应使用一个 1mm 的钛筛和一个钢/钛筛网转子。
- c) 冷冻式无刃低温冲击研磨/粉碎机，带独立液氮罐、绝缘箱、控速器、程序化控时器、安全内锁。
- d) 将材料均质化的搅拌器 (如搅拌机)
- e) 分析天平：能精确到 0.0001g
- f) 不同规格的毛刷
- g) 纸
- h) 剪刀，强力厚板剪
- i) 玻璃烧杯
- j) 液氮(LN₂)

注：液氮易挥发，容易在使用的地方造成缺氧，特别是在封闭的环境中。实验室应确保按照正确的安全程序操作，在进行低温研磨时须使用相关的防护设备。

- k) 粉末漏斗
- l) 手套
- m) 护目镜
- n) 聚乙烯容器 (供液氮使用)

5.3 程序

5.3.1 手工切割

手工切割适用于粗切割，为进一步减小尺寸做准备。

下面列出了最大样品尺寸的推荐值，但是尺寸的大小必须要考虑后续的制样过程所使用的机器的要求。

电子装置：样品用强力厚板剪预剪成 40 mm×40 mm 大小。

金属：样品用强力厚板剪预剪成 40 mm×40 mm 大小。

聚合物：样品用强力厚板剪或剪刀预剪成 5×5 mm 大小。对于薄的聚合膜用剪刀剪成小碎片。

5.3.2 粗磨/粉碎

粗粉碎适合将样品粉碎成约 1 mm 直径大小。需要将样品用液氮冷却。对于有机样品，建议进行冷冻粉碎。冷冻制样的例子就是将放进聚乙烯容器内并用液氮冷却，液氮耗尽之后另外再等待 10 分钟。粉碎的样品使用 4mm 的不锈钢网筛过筛。在粉碎过程中，维持样品的温度低于 -20 °C。小心地将颗粒扫出并收集好。将粉碎后预先称重的样品用 1.0 mm 的不锈钢网筛过筛，并对大于 4 mm 的颗粒重新粉碎。小心将样品清扫出来并收集好。每两个粉碎周期之间需冷却 5 分钟。

注：对于金属材料也许只能被粉碎到 4mm 的尺寸(如果有可能，尽量将样品粉碎到 1mm 左右)。

5.3.3 均质化

在将样品加入离心粉碎机中进一步粉碎之前，适合将粗磨的样品放入搅拌器中进行均质化。容器容量至少是准备混合的粉末体积的两倍。将驱动皮带调节至驱动轮的中心，将搅拌器调到中速。将粉末混合直至均匀。

5.3.4 细磨/粉碎

细磨和细粉碎适合将样品粉碎到直径小于 1 mm 大小。如果有需要，将均质化的样品粉末在液氮中冷却。

对于无金属成份的有机样品，推荐使用低温研磨。注意到不要让液氮与样品直接接触，防止样品飞溅造成损失，例如，可以使用聚乙烯容器。将样品用离心粉碎机进一步粉碎。小心将粉末从离心粉碎机中清扫出来并收集所有粉末。为获得足够的粒度一致的样品颗粒，可以使用筛子筛分收集到的粉末。

5.3.5 聚合物及有机材料的精磨

这个过程适用于将样品粒径降低到 500 μm 以下（不适用于金属、玻璃、或类似的硬型（hard-sharp）材料）。取约 3-10g 需研磨的粗剪（3-5mm 大小）材料放入样品管到 2/3~3/4 满。加入研磨棒并将瓶口封好。在存贮器充填液氮将无刃低温冲压研磨器从室温开始降温 15 分钟，将装有样品的研磨小瓶放入研磨机中，将盖锁好。可以再加上使用一道或者更多道的筛子来确保获得足够均一尺寸的样品颗粒。

6 X 射线荧光光谱（XRF）筛选分析

6.1 范围，应用和方法总结

本测试方法描述了使用 X 射线荧光（XRF）光谱分析技术对组成电子电气产品的均质材料中的铅（Pb）、汞（Hg）、镉（Cd）、总铬（Cr）和溴（Br）五项物质进行筛选分析的过程。适用于聚合物、金属和陶瓷材料。本测试方法可被用于原材料、从产品上拆分的单一材料和经过“均质化”的由一种以上材料组成的混合物的分析。只要具备本方法中明确提到的特性，任何一款 XRF 光谱仪都能用于对样品的筛选。但并非所有的 XRF 光谱仪都能适用于所有尺寸和形状样品。在选购仪器时需要特别注意。

本方法专为筛选均质材料中的铅、汞、镉、铬和溴（Pb、Hg、Cd、Cr、Br）设计，大多数电子电气产品中往往存在这些元素。常规的 XRF 光谱只提供样品含有某一元素的总量，不能分辨化合物和元素的价态。所以在筛选铬和溴时需要特别注意，分析结果反映的是总铬和总溴的含量。六价铬和两种溴类阻燃剂 PBB、PBDE 的存在需要用表格.1 中的其它分析方法进行确认。

当本方法也被用于对电子产品进行分析时，由于电子产品的设计特性决定其不可能是均质材料，所以在解释分析结果时要特别注意。同样地，对涂层材料中铬的分析也非常困难，因为基材中可能含有 Cr，而现有仪器的灵敏度很难满足对非常薄的涂层（几百 nm）中 Cr 的分析，也是原因之一。

XRF 经过校正后可以满足质量分数在检出限到 100%范围内的分析。它是一种相对分析技术，校正的效果决定分析性能，取决于校正样品的质量和仪器对响应信号采用的计算模式。XRF 分析还容易受到基体效应（吸收和增强）和谱图干扰的影响。

选择含有以下物质的各种介质对本方法进行了评价，分析对象的浓度范围如表 2-6。

表 2 — (测试材料中 Pb 的浓度)

(物质/元素)	(Pb)							
(参数)	(单位)	(测试的材料)						
		ABS	PE	低合金钢	Al-Si 合金	锡合金	玻璃	Ground PWB
(测试的浓度或浓度范围)	mg/kg	109 to 184	14 to 108	30	190 to 930	174	240 000	22 000 to 23 000

表 3 — (测试材料中 Hg 的浓度)

物质/元素	Hg		
参数	测量单位	介质/测试材料	
		ABS	PE
测试的浓度或浓度范围	%	100 to 940	4 to 25

表 4 — (测试材料中 Cd 的浓度)

物质/元素	Cd			
参数	测量单位	介质/测试材料		
		Sn 基合金	ABS	PE
测试的浓度或浓度范围	mg/kg	3	11 to 107	22 to 141

表 5 — (测试材料中总铬的浓度)

物质/元素	Cr					
参数	测量单位	介质/测试材料				
		ABS	PE	低合金钢	Al-Si 合金	玻璃
测试的浓度或浓度范围	%	28 to 270	18 to 115	240	130 to 1 100	94

表 6 — (测试材料中 Br 的浓度)

物质/元素	Br			
参数	测量单位	介质/测试材料		
		HIPS, ABS	PC/ABS	PE
测试的浓度或浓度范围	mg/kg	99 138 to 118 400	800 to 2 400	98 to 808

在相似介质中，当这些物质的含量在表中所列浓度以外时，也可参考本方法进行分析，但本文档中没有收录相关的分析情况。

XRF 分析中有两种主要的分析方法：

- 基本参数法（简称 FP 法）是一种广泛使用的方法。用单质、化合物或者几块主成分经准确定量的参照物，即标准物质对 FP 法进行校正后就可以使用。在所有 XRF 分析方法中，样品材质与标准物质越相似，分析方法的准确度越好。
- 工作曲线法可以用校正样品来建立，结合归一算法能够校正基体和谱图的干扰。原则上工作曲线法只能用于测试它所针对的材料，对多种不同材料的分析需要一一建立相应的工作曲线。但若以筛选为目的，可以用一种工作曲线分析（与校正样品）相似的材料。校正样品要求含有待分析材料中的所有元素。如果某些可能产生干扰的元素在校正样品中不含有，在实际测试中干扰元素的存在将使结果产生明显的偏差。由于校正样品难以得到，如标准物质，因此，在一种分析方法中，同时保证方法的准确度，并考虑所有基质和谱图干扰，是非常复杂的，而且往往不可能做到。

对于带涂层的材料和复合层结构的样品，如果不了解层结构的信息，不采用适合这类样品的分析模式，就无法得到准确的分析结果。当测试单层膜和薄层时，还需要确认采用的 XRF 仪器具有足够的灵敏度以检测单层中的低含量成分。

筛选分析可以以如下两种方式中的任意一种执行：

非破坏性：以送检形式直接测试

破坏性：在检测前使用一种或多种机械或化学的方式进行样品预处理

在破坏性方式中，操作者应该采用第五章中描述的样品预处理步骤。该部分的内容可以为操作者选择合适的样品预处理方法提供参考。

6.1.1 原则

为达到筛选的目的，本方法需要快速、准确地鉴别出关心的元素。测试方法的准确度应该至少达到半定量的水平。即，测试结果的不确定度一般为 30%或置信度大于 68%。根据实际需要有的使用者也可以接受更高的不确定度，用于帮助使用者筛选出需要进一步测试的材料。总的目标是获得风险管理的信息。

本方法建立的目的在于使结构设计、复杂程度和性能各异的各种 XRF 光谱仪都能用于筛选分析。然而，各种 XRF 仪器的性能差别非常大，部分仪器选择性和灵敏度相对而言不足以完成筛选任务，而有的仪器性能非常好，完全能够胜任。部分仪器对各种形状和尺寸的样品都能提供简单方便的测试，而有的仪器，尤其是科研级别的波长色散型荧光光谱仪对样品的形状要求较严格。

结合上文中提到的对分析性能的要求，以及能够提供有效的测试结果的 XRF 仪器种类繁多这一现状，我们更需要高效的测试方法提供不确定度较低的定量判定，明确说明步骤的需求则相对较低。

本测试方法建立的基础是“基于分析性能的方法”这一概念，同时，装置、样品预处理和校准都是用相对笼统的词汇描述的。所以，在使用本方法的实验室中，使用者应该把形成的所有流程以书面的形式记录下来，还要建立书面的“工作指导”，说明本方法中包括的所有情况下的操作流程。

本方法慎重地规定了仪器和方法的性能参数，使用者应该对这些参数建立书面记录。

6.1.2 警告

警告——XRF 仪器的操作者需要经过仪器使用培训，并具有技术和样品处理的要求方面的实用知识。

警告——X-射线辐射对人体有害。在使用该类仪器时一定要遵守仪器制造商提供的安全性说明和可用的当地有效实施的健康和职业安全规则。

6.2 装置、设备和材料

6.2.1 XRF 光谱仪

一台 XRF 仪器包括 X 射线激发源，可重复的样品在线方法，X-射线荧光检测器，数据处理器和控制系统。

A) X-射线激发源——X-射线管或放射源都是普遍使用的

B) X-射线荧光检测器（检测子系统）——将 X-射线荧光光子的能量转换为相应的电脉冲信号，其脉冲幅度与光子能量成正比。

6.2.2 材料

XRF 测试中用到的样品预处理材料应该显示无污染，尤其不能被该测试方法针对的测试对象污染。即，所有的研磨材料，溶剂，融剂（fluxes），等等，都不能检出含有 Pb, Hg, Cd, Cr 和/或 Br。

6.3 试剂

试剂中不能检出含 Pb, Hg, Cd, Cr 和/或 Br。

处理样品时用的工具也要经过挑选，最大程度地避免被该测试方法针对的分析对象和任何其它元素污染。

6.4 取样

本方法的使用者有责任用经过认证的工作说明来判定测试的样品。使用者可以选择非破坏性方法，测试的部位由从 XRF 光谱仪中观察到的区域决定；也可以选择破坏性方法，供测试的部分从样品的主体上拆分下来后可以直接测试或经规定的步骤破坏、制备后再进行测试。

6.4.1 非破坏性方法

本方法的使用者需要做到：

- A) 确定光谱仪探测的区域并将样品放在该区域内，注意要确认待测试部位以外的部分不会被检测到。
- B) 确保每次测试时样品的测试部位与仪器的距离都相同。
- C) 尽可能使测试单元形状规则，形状规则包括整个面积的平整度，表面粗糙度和已知物理结构等方面。
- D) 对大物件拆分为测试单元的步骤建立书面档案。

6.4.2 破坏性方法

在使用破坏性测试方法时要注意以下几点：

- a) 使用者应该建立并遵循以书面形式建立的工作说明，对待测试部分进行破坏，因为这些信息在正确地解释测试结果时是非常关键的。
- b) 将样品处理为粉末时，要保证得到的颗粒粒径分布已知或控制在一定范围内。如果颗粒的化学性质、相结构或矿物学成分不同，一定要将颗粒粉碎到足够细使吸收差异效应最小化。
- c) 如果采取的步骤需要将样品溶解到液体介质中，样品的量和物理性质需要控制并做到有据可查。得到的溶液一定要是单一均质。当样品不能完全溶解时，对未溶解的部分一定要提供说明，保证对分析结果有合理的解释。处理得到的待测溶液在进行 XRF 检测时需要说明采用统一的方式，例如，使用固定大小和结构的容器。
- d) 当将样品分散到固体介质中时，对样品的量和物理性质要进行控制并建档。处理得到的固体（熔融物或压片）一定要是单一均质。对不能完全分散的部分要进行说明以对分析结果做出合理的解释。

6.5 流程

6.5.1 大纲

测试流程包括 X-射线荧光光谱仪的准备，测试部分的准备和安装以及标定（校准？）。鉴于 XRF 仪器种类繁多，实验机构也非常多，本测试方法针对的样品种类尤其广，如下的大纲中列出了部分说明。

由于各种 XRF 类仪器构造差异很大，决定了不同仪器的检出限水平参差不齐，因此，对所选择设备局限性的掌握非常重要。某些仪器的设计可能无法满足小面积或薄样品的检测或精确的成分分析。所以，对实验室采用的测试方法的分析性能，使用者必须仔细地考察并明确以书面形式记录。所有这些工作的目的在于避免对不合格材料的误判。

6.5.2 仪器的准备

按照如下步骤准备仪器：

- A) 打开仪器，按照仪器制造商提供的操作手册进行仪器准备。按照其提供的步骤或实验室制定的说明预热仪器，使仪器稳定。
- B) 按照由仪器制造商或实验室预先提供的最优条件进行分析条件的设置。

备注：目前市售的许多仪器已经针对特殊应用进行了经过优化的预置，因此这一步可以省去。否则，实验室应该对每种方法都进行操作条件的优化。要点在于灵敏度优化和最大程度降低谱图干扰。激发条件也因测试材料，分析物和 X-射线荧光谱线的不同而改变。推荐的 X-射线荧光分析线如表.7 中所列。检测单元的设置要兼顾灵敏度和分辨率。条件设置的原则一般在仪器说明书或有关 X-射线荧光的文献中有涉及。

表 7 — 对个别分析物质推荐的 X-射线荧光分析谱线（其它设置也可能满足分析要求）

分析物	优先谱线（一级谱线）	二级谱线
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)	$K-L_{2,3}$ ($K \alpha$)	
铬 (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 测试部位

测试部分的完成详见本章 6.4

在破坏性的样品预处理中，按照标定方法和实验室工作说明的要求测试样品的质量和尺寸，保证样品预处理的重现性。

6.5.4 荧光光谱分析性能的评价

荧光光谱分析性能的评价按如下进行：

- A) 使用者应该为其实验室使用的分析方法的性能提供客观的证据。这对使用者本身和客户了解该方法的局限性，根据分析结果做出判定都是非常重要的。评价方法的关键要素有：
 - 荧光光谱仪器的性能包括：
 - 对每一种分析物的灵敏度
 - 光谱的分辨率
 - 检出下限
 - 对测试面积的显示
 - 样品预处理方法与分析方法的重现性
 - 标定方法的准确度，判定标准详见 6.8

由于荧光光谱仪器的多样性和配套操作软件的多种多样，使用者可以在实验室中使用的程序得到这些信息，也可以让仪器厂商以服务的方式提供这些信息。重要的是在方法

实施前，仪器和方法的性能要经过认证。分析方法的稳定性可以通过对控制样品的测试记录反映，也可以通过重复分析得到。

- B) 仪器的灵敏度是评价各种 XRF 仪器性能的特性之一，也是决定标定方法是否有意义的要素。
- C) 为了保证在收集数据和标定时，适当的处理分析物和干扰元素谱线的影响，光谱的分辨率至关重要。出于讨论的目的，谱线重叠的修正被认为是仪器校正的一部分。
- D) 对每一种操作条件下的检出限，LOD，都应该用等式. 1 进行评估。

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

这里，LOD 是以浓度形式表示的检出限

σ 是对空白样品多次重复测试得到的标准偏差。标准偏差一般通过用几次测试（不少于七次）的结果来评估，得到的 s （标准偏差的客观评价， σ ）代替 σ 。

备注：检出限是非常关键的技术参数。它告诉使用者仪器是否能满足对较大程度上低于限值的分析物的含量进行检测，而这正是对样品进行判定的有效信息。检出限是测试方法的一项性能指标，需要针对相应的材料进行考察。当样品材质不同时，测试方法会有变化，因此检出限也不一样。为了得到最优化的性能，检出限应该不大于实验室设置的控制标准的 30%。控制标准是最大可能接受偏差的反映。

- E) 显示测试的部位也是非常重要的，它可以确保无论激发的 X 射线光束直径，形状和位置如何变，都能对准观察到的部位，而多数情况下，光束的直径，形状和位置都决定测试部位。实验室或仪器制造商应该提供方法来确认光束直径，形状和位置，并确保光束照在测试部位。
- F) 样品预处理和分析方法的重现性是阐述方法统计控制的重要参数。如果测试前采用了破坏性的样品预处理方式，那么重复性测试还应包括样品预处理的部分，否则对重复性的考察就只是针对同一个样品。重复性通过使用最优条件对选定的样品进行七次重复测试后计算得到的标准偏差来体现。对一个测试单元中的每种分析物的重现性都应该进行考察，考察时应选择含量高于五倍检出限的样品，详见 6.5.4 d。

6.5.5 测试

将测试样品置于校正过的位置进行 XRF 分析。需要的时候，可以改变样品仓中的气压并使之稳定。

备注 测试一般都在大气氛围下进行，但对轻元素的测试能力也可能需要具备，例如硫，铝等元素，对这些元素在真空或者 He 气氛下测试较好。

对测试的样品进行足够的计数，使得到的计数间的不确定度小于在方法的重现性中得到的相对标准偏差。（详见 6.5.4 f）

6.5.6 标定

建立分析方法时，应考虑基体效应和其它决定荧光激发强度的因素。关于这些因素的列表详见附录 D。

在 XRF 光谱分析中有两种主要的分析方法：

基本参数法，使用一部分标定物：

- 纯的单质或纯的化合物，或
- 由纯物质合成的混合物，或
- 针对各种待分析材料的相应参照物

工作曲线法，基于实际测试得到的相关系数建立的分析方法：

- 使用与未知样品相似的一套标准样品得到经验系数，用于分析计算，或
- 使用基本参数法

按照仪器制造商提供的操作手册中的说明，在操作系统提供的分析方法中进行选择。

操作者是否需要制作分析方法取决于使用的仪器。市场上提供的仪器中有的已经对条件进行了优化，也建立了特定分析需要的分析方法。对这样的仪器就不需要由操作者再建立方法。如何选择标定物，一部分决定于选择的分析方法。在工作曲线法中，标定物的组成应与待测材料相似。对成套的标定物，元素的浓度范围应覆盖样品中分析物可能含有的浓度，而且一套中每一块的浓度都应该不一样。如果标定物含有多种元素，而且含量范围很宽，需要的标定物数量应该更多。工作曲线法需要的标定物至少是两个，当标定物中含有 n 种分析物时，不能少于 $(n+2)$ 个。

基本参数法的建立需要的标定物数量远远少于工作曲线法。基本参数法的软件允许操作者用纯的单质或纯的化合物校正灵敏度系数。除了纯物质外，软件一般也允许使用少数与样品相似的参考物质。对这种分析方法的完善包括使用散射校正基体效应或样品形貌的不规则。

6.6 计算

当用到这种测试方法时，如果有必要，须计算下面这些项目：

- a) 在现代仪器中，计算通常是由分光计的软件操作系统自动完成的，对于要手动完成的计算，在相应的测试方法的工作指令手册中必须说明有关算法和参数。在每一项测试中，用样品特定的计算模型分别计算每一个分析元素的质量百分比。
- b) 如果测试部分是经稀释制备的，则应该在原有测试样品的基础上，用相应的稀释液因子计算出结果。
- c) 用下述其中一种方法来估计结果的误差，然后将之与这种材料中的被容许的最大分析元浓度进行比较。

——最好的方法是为测试方法中应用到的每种刻度建立一个不确定值容许范围。而这个容许范围必须与国际标准化组织发布的“测量中误差值表达方式指南”中的有关规定一致。在有 95% 把握的前提下，表达出拓展后的误差预估。

备注 1：一般认为，把误差设定为一些重复判定的“可重复性标准方差”的成绩是一种过于简单的做法。在某些特定情况下，XRF 的测试结果可以十分精确，而这就容易导致“估计的误差”在分析所有的误差来源时被设置的过小。这种方法忽略了不同校准人的差异带来的重要影响，以及来自不同的数学模型的影响，（这些数学模型主要被用来拟合“标定曲线”与样品制备过程中可能引入的偏差），而更重要的一点是，本文并不讨论如何进行误差容限的定义。

——本方法认同一点：设定一个合理的误差容限可能是不切实际或者是根本不可能的事。因此，做为对 6.6 的一个补充（或者说替代），最好是在最大容许浓度附近，为每一个分析元选择一个大于或者等于“扩展误差期望值”的安全因数。业界已经普遍接受的一点是，为了实现这种测试方法的目的，可以在含有最大容许浓度的被测物质元素的样品测试结果中假设一个值为 30% 的相对误差。而在实际操作中，这个假设的相对误差值可以用于定义“最大容许浓度值”下的置信区间，而这个“置信区间”能在需要作出“是否需要做额外测试”的决定时发挥作用。

备注 2：我们说“安全因数的采用是一种过于简单化的做法”的部分原因是：实际上在大多数情况下，相对误差是浓度的函数，它会随浓度的变化而变化。在典型的情况下，相对误差会随着分析元的浓度降低而迅速增加。所以分析者不应将 30% 的安全因数解读为结果绝对值的相对误差。同时，如果探测极限比最大容许浓度还大 20% 以上，或者当有关权威机构降低了最大容许浓度时，分析者还应当注意不要重新评估安全因数。

6.7 方法的评估

ICE TC111 WG3 选择的一些志愿者实验室一起参与了一个国际的，跨实验室的合作研究项目（IIS2）来测试这种测试方法的性能。捐赠出来的 CRMs（经认证的参考物质）主要包括了一些已知化合物的研究范例。而真正的样品是遵循这一节里描述的步骤来分析的。这些测试中用到的设备包括了从 ED-XRF 或者 WD-XRF 到台式，便携式和手持式 XRF 分析仪。样品的分析用到了所有这些仪器。尽管只有 CRM 样品完全符合，但所有样品都被假定是单一均质的，这其中最有可能不符合的材料是粉碎的印刷电路板材料（F20 和 F21）。

每种物质和材料的详细测试结果已经列在了表格 8 到 12 中，只有这些测试结果才能作为得出关于这种测试方法的结论的依据。

从上述表格中总结的结果和 IIS2 中的数据分析中，我们可以得出如下结论，这种测试方法在每种测试过的物质和材料上的测试性能总结已经在下面的段落中给出。

- a) 由于缺乏足够的 CRM 来覆盖所有要求的浓度范围和材料类型，所以对测试结果和方法性能的评估只是零碎的不完整的。
- b) 由于可用的 CRM 数量有限，所以不是所有参与的实验室都测试所有的样品，因此，测试结果并不总是具有直接可比性。
- c) 所有的样品都是直接做现成的分析，也就是说没有涉及任何的样品制备的工作。
- d) 在一般情况下，各个实验室报告出来的各个实验结果的精度是远远少于 5%RSD 的。
- e) 参与的实验室用到了各种各样的标定方法，如经验法，开普敦正规化法和一些基于基本参数的方法。
- f) 显然，这个方法的性能还需要在相互比较的研究中做进一步研究和测试。

6.7.1 铅

在浓度高于 100mg/kg 时，聚合物中铅的测试，平均相对误差一般小于 $\pm 13\%$ ，而精密度（相对标准偏差）一般好于 $\pm 15\%$ 。在铅浓度为 10mg/kg 时，相对误差和相对标准偏差分别是 $\pm 30\%$ 和 $\pm 70\%$ 。而在铝合金中，相对误差和相对标准偏差分别小于 $\pm 10\%$ 和 $\pm 25\%$ 。而在锡基合金中，174mg/kg 的铅浓度会生成一个范围从 60mg/kg 到 380mg/kg 的非结论性结果。而在合金钢中，无法探测到 30mg/kg 的铅浓度。

而对粉碎的印刷电路板材料的测试结果显示，材料非单一均质可能是使测试结果的精确度和准确度不理想的来源。

6.7.2 汞

在浓度等于或者低于 1000mg/kg 时，聚合物中的水银浓度的平均相对误差好于 $\pm 10\%$ ，而精密度要好于 $\pm 25\%$ 。合金材料中没有对水银浓度进行测试。

6.7.3 镉

在浓度等于或者高于 100mg/kg 时，聚合物中镉含量的平均相对误差一般好于 $\pm 13\%$ ，而精密度一般好于 $\pm 15\%$ 。在浓度水平为 20mg/kg 时，镉的测试相对误差从 $\pm 10\%$ 到 $\pm 50\%$ 不等，而精密度从 $\pm 20\%$ 到 $\pm 100\%$ 不等。而锡基合金中，浓度为 3.3mg/kg 的镉无法被任何仪器探测到。

6.7.4 铬

浓度低于 115mg/kg 时，铬浓度的平均相对误差好于 17%，而精密度一般在 $\pm 30\%$ 左右，在玻璃中类似浓度下，相对误差和精密度要分别好于 $\pm 20\%$ 和 $\pm 35\%$ 。在铝合金中浓度为 1100mg/kg 时，铬浓度的相对误差和精密度分别为 $\pm 10\%$ 和好于 $\pm 40\%$ 。而在铝合金

中，100mg/kg 左右的铬浓度是无法探测到的。

一般在聚合物和铝合金中，当浓度高于 100mg/kg 时，对于上述 5 种物质的相对误差和精密度要好于 $\pm 20\%$ 。

6.7.5 溴

基于 CRMs 中的数据，当溴在聚合物中的浓度处于或者低于 1000mg/kg 时，测试结果的相对误差要好于 $\pm 10\%$ ，并且相对标准偏差要好于 $\pm 13\%$ 。而当溴的浓度提高 10% 时，相对误差要好于 $\pm 25\%$ 和 $\pm 30\%$ ，后面这些结果反映出了在溴的浓度很高的情况下采用工作曲线法测试是不合适的。

6.8 质量控制

6.8.1 校准精度

一般常用下面的步骤来验证校准的准确度：

- a) 每一个校准的准确性应该通过分析一个或多个参考材料来验证，这些参考材料应该是有代表性的，能代表每一种在应用这种测试方法过程中，在每一个校准范围内用到的材料的。参考材料中的分析元浓度水平应该与材料中分析元的最大容许浓度值处在同一数量级里。最理想的情况是，能找到覆盖最大容许浓度值的参考材料。
- b) 参考材料的测量结果的计算和表达应该符合 6.6 中的规定，包括一个误差估计。
- c) 对测试结果，和合格的或者设定给参考材料的参考值进行一个偏差测试，并且在做偏差测试时，应当将设定值的误差考虑进去。

备注：关于偏差测试的指南，可以参考国家标准技术局的特别刊物 829 或者类似的文件。

- d) 如果探测到了偏差，则应该校正刻度并重复测试。

6.8.2 控制样品

应该按照如下步骤和规定制备和实验控制样品：

- a) 为每一个刻度指定一定数量的稳定材料作为控制样品，最好是圆盘形或片状固体材料。
- b) 为控制样品准备一个测试单元，然后在刻度被验证以后马上将控制样品用于测试，并且要将这一步重复至少四次。然后校准平均值和标准方差，然后在用这些校准值为每一个刻度上的每一个分析元建立一个控制图。控制样品可以由分析员来制备，有些设备制造商就在他们售出设备附送控制样品。
- c) 在一个合适的时间间隔内，准备一个控制样品的测试单元，并用这个测试方法中用到的每一个刻度来测试控制样品。然后将结果与控制图中的极限值比较，如果结果违反了可接受的控制法则，就必须找到这个测试方法的问题所在并解决他，然后用一个新的控制样品再做一次测试。

6.9 特殊案例/特殊情况

6.9.1 一个测量范例

如下所示：

- a) 如果测量是在一个有分析室的仪器上进行的，那么待测样品的一部分就必须放在这个 x 射线荧光分光计的分析室中，整个样品必须被正确的放置，使标靶样品正好位于测量位置上，如果样品无法与分析室很好的吻合，那么就必须把它裁减到适合测量的大小。
- b) 如果是用手持式 XRF 分析仪对样品进行测量，则应当小心地使分析仪的测量孔径正

好覆盖要测量的部分

- c) 在分析不平整或者体积大到足以覆盖分光计的整个测量孔径的样品时，可能可以通过某些“基本参数法”来实现，这些基本参数法通常被设计用于补偿奇形怪状的样品的测量结果。在这种情况下，分析员在遵循厂家的建议进行测量之前应当小心地将一个或者多个样品放在合适的托盘上。然后用这种测试方法中提供的软件来得到有关成分的数据。
- d) 分析薄片样品时情况更加复杂，主要是由于测量次数主要由样品中的分析元浓度和样品的厚度决定，而分析员要对样品的结构和成分有清楚认识。

6.9.2 样品的均匀性

从 XRF 分析的角度来讲，均匀性主要由测试过程中被测试仪器激发发光的物质的成分均匀性决定。当测量样品的均匀性时，

可能会用到下列三个种类中的一个或者多个类型的样品：

- a) 大表面积样品（适用于所有样品）：

为了进行 XRF 分析，对被测样品的均匀性进行的估计通常是通过目检和其他额外信息的辅助实现的。比如说，任何颜色，形状，外观都很均匀一致的物体，通常都是均匀一致的，并且通常不需要在分析前进行机械损坏。这种情况的典型例子包括，比如象塑料外科，厚磁带，金属合金等较大的拉伸过的塑料物体。任何关于被测物体的其他信息都应当用于估计他的均匀性。比如，许多塑料外壳，甚至一些金属外壳都是在表面图过油漆的，塑料外壳可能就会金属化，并且通常是内面，在这种情况下，我们就必须在没有图过油漆的或者没有被金属化的部分进行测试，而这样可能要求样品有一定的可拆卸性，即使不是完全损坏物体。金属部件可能还会被度上另外一层金属，比如在钢上度锌，钢上面度镉或者在钢和铝上面镀铬等。这些通常会在读到相对很高的镀金属层的读数时表现出来。但镉可能是个例外，因为镉层通常都非常薄。在需要分析基底金属层，通常要先清除掉所有表面的镀金层。

- b) 小面积样品：

只要所使用的仪器有足够的横界面分辨率和纵向分辨率来探测只希望被探测的材料而不会溢出到相邻的不相关区域，小的电子元件或者部件就可能不需要进行分离拆卸，而直接被用作样品进行分析，样品至少应该外表均匀，如塑料包装，单个焊铅球或者聚合物/环氧树脂上的隔离区域。在分析基底材料的时候，应当尽量小心地排除由于金属镀层，聚合物薄膜镀层或者涂层带来的干扰，以免问题更加复杂化。而所有的镀膜都必须被彻底的清除掉。

- c) 表面薄膜和薄样品：

如果样品太薄或者太小，则可能轻易就违背了测试条件中“最小样品厚度或者质量”的规定，使测试结果无效。在这种情况下，就必须把许多小的同种类型的样品放在一个样品杯里面（如许多小螺丝），然后再开始分析，类似地，应该将许多的薄样品一个个堆积起来形成一个满足最小临界厚度标准的样品，然后再开始进行相应的分析。总之，作为一个统一准则，所有的样品都必须完全地覆盖分光计的测试窗口和区域。如果是聚合物薄膜或者轻合金如铝，镁或者钛，样品必须最小有 5 毫米厚；如果是液体，样品必须有 15 毫米厚，如果是其他合金则必须至少有 1 毫米厚。

而如果仪器自带软件可以根据样品的各种厚度，形状和尺寸自动对测试结果进行修正，则上面的这些规定就可能不适用了。

电线上的绝缘层和带状电缆可能不能作为均匀的样品来对待，而应当首先通过提取金属导体来进行测量。而另一方面，在隔离分析中，几乎所有直径大于 5 毫米，并

且内含铜线的电缆都可以当作均匀的样品来分析，在分离后，金属可能也会被分析到。如果用户知道材料的结构，某些金属薄膜也可能可以进行分析，并且分光计校准后可以用于分析非常复杂的分层系统。例如，已知镀层是 SnAgCu — copper — epoxy，锡合金就可进行分析，只要仪器为这个特定的样品进行过校准。业界普遍认为 XRF 仪不可能在足够的灵敏度下探测得到镉在转变涂层的含量，除非他们至少有几百纳米厚。对与所要求的样品数量，由仪器与仪器之间的差异总是存在的，所以为了满足最小尺寸，质量，厚度的方面的样品要求，建议分光计的操作员经常查询仪器手册和直接咨询设备生产商。

- d) 表格 D. 2 中的数字筛选极限可能不适用于验证所有可能样品的匹配性。尤其是如果样品是由不同的物质复合而成的话。这种情况尤其适用于”如果样品是一个已经融和为均质态的样品，或者是少量的同性材料如薄膜。为了实现准确的 XRF 分析，这个方法常涉及到均匀性，并不是要对采样的要求进行一个合法的判定。
- e) 总结：
被测物体可被考虑成均匀的，并进行非破坏性的分析，如果：
没有镀层，或者看上去是一样的颜色，而且通体均匀。
并不一定非得被看成是结构和设计是非均匀的。
通过一个已知的方法，薄膜的最顶层可以从基底材料上进行单独的分析，并且仪器是针对这个已知的方法进行过校准的。
- f) 当采用任何 XRF 设备时，如果物体的设计允许，最好对物体进行多次多区域的测试，任何测量结果之间的”统计学上的明显差异“都可能暗示着可能的非均匀性。在任何对被测材料的均匀性产生疑问的时候，最好进行一下破坏性分析。

附录 D

(供参考信息)

X-射线荧光光谱筛选的实际应用

D. 1 引言

本附录提供概述以辅助于上述方法的实际应用。部分仪器的制造商可能随仪器同时提供了标准操作流程 (SOP)。遵循 SOP 中推荐的方式操作可以确保操作者得到最佳的分析结果。

D. 2 基体和干扰效应

作为指引概要,有必要提醒本方法的使用者,光谱干扰校正的局限性和不同材料间基体的差异可能对每一项分析物的灵敏度,检出限和准确度产生非常重要的影响。以下列出了最为常见的问题:

a) X-射线荧光光谱图中的背景由样品对激发辐射的散射作用形成,散射越强,样品中分析元素的特征辐射强度越小。除此之外,还有两种作用主要影响特征辐射的强度:

- 1) 样品中分析元素和共存元素(基体)对激发辐射和荧光辐射的吸收。
- 2) 样品中的共存元素对分析元素的二次激发(增强效应)。

——聚合物:在聚合物样品中,基体对分析元素特征 X-射线荧光强度的影响源于:

- 对一次 X-射线的散射(主要为非相干辐射),是谱图背景的主要构成。
- 聚氯乙烯(PVC)材料中主要由 Cl 元素,添加元素 Ca, Ti, Zn, Sn 以及阻燃剂引入的 Br 和 Sb 等元素对荧光辐射的吸收。
- 由 Sb, Sn 和 Br 等元素产生的二次激发。
- 在使用一些大功率(>500W)的波长色散 X 射线荧光分析仪器(WDXRF)时,如果聚合物样品在 X-射线下照射时间过长,样品表面会发生变化。碰到这种情况都要使用新制的样品。

——金属:在金属样品中,对一次 X 射线的散射尽管仍然存在,但其作用已经较弱。基体效应主要由吸收和二次激发形成,而且因金属基体的种类而异。如下列出了不同基体中含有的典型元素:

- 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,
- 其它金属: Ti, Mg

——电子元件:原则上聚合物和金属材料中的各种效应都会存在。

b) 此外,样品中分析元素的特征辐射强度会受到共存元素干扰线的影响。对目标元素,干扰情况一般如下所列:

——Cd: 可能受到 Br, Pb, Sn, Ag 和 Sb 的干扰;

——Pb: 可能受到 Br, As, Bi 的干扰;

——Hg: 可能受到 Br, Pb, Bi, Au 的干扰,当样品中 Fe 和 Ca 含量高时,也会受到干扰;

——Cr: 可能受到 Cl 的干扰

——Br: 可能受到 Fe, Pb, Hg 的干扰。极少数情况下当选择 BrL α 为分析线时可能受到 Al 的干扰。

c) 基体效应对检出限 (LOD) 的影响。

表 D.1 — 基体成分对部分限制元素检出限的影响

元素/分析物	纯聚合物	聚合物中不含 Br, Sb 含量 ≥ 2 % 时	聚合物中不含 Sb, Br 含量 ≥ 2 % 时
镉	A	~ A → 2A	≥ 2A
铅	B	~ 2B	≥ 3B

备注 1 分别以 A 和 B 代表纯聚合物中 Cd 和 Pb 的检出限, 那么在更复杂的基体中它们的期望检出限则以 A 和 B 的倍数来表示。

备注 2 表 D.1 中的信息仅供参考; 目标分析物的实际检出限因采用的仪器和分析条件/参数的不同而异。

D. 3 对结果的判读

对每一种分析物, 分析人员都应该在选择置信度水平下用估计扩展不确定度 U 设置一个容许误差。利用 U 的数值和分析物的最大容许浓度 L , 分析人员应对样品按以下方式进行分类:

a) “低于限值”—如果样品中所有分析物的定量结果 R_i 都低于 P_i (通过等式 19 计算得到), 那么对该样品的判定为“低于限值”。

$$P_i = L_i - U_i$$

[D1]

这里, “i” 表示任一分析物

b) “超出限值”—如果样品中任一分析物的定量结果 R_i 大于 F_i (通过等式 20 计算得到), 那么对该样品的判定为“超出限值”。

$$F_i = L_i + U_i$$

[D2]

备注 1 实际上, 法规限制的对象为 PBB/PBDE 和六价 Cr, 而不是 Br 和 Cr 元素, 所以, 以上判定方法对采用 XRF 判定 Br 和 Cr 不完全适用。如果元素 Br 和 Cr 的定量结果高于限值 (Br 的限值是根据 PBB/PBDE 中最常见的同系物中 Br 所占的质量比例计算出来的), 那么即使其它分析物的判定为“低于限值”, 这个样品也应该判定为“不确定”。

c) “不确定”—如果样品中任一分析物的定量结果 R_i 介于 P_i 和 F_i 之间, 那么对该样品的判定为“不确定”。

— L 定义为用来判定产品中各种材料的符合性的限制值。如果限制对象为元素, 那么 L 值等于限制值。如果限制对象为化合物形式, 则 L 值应以 XRF 测试的元素在目标化合物中的质量百分数计算得到。

—上文中 U 的数值代表对以 XRF 测试每一个分析物的不确定度的估计。即, 对每一分析物, 样品与处理方式, 校准方法和仪器, U 都不一样。可以参考 ISO/IEC Guide 98 来估计不确定度。

备注 2 使用者可以以期望的安全容限为基础, 设置 U 的数值。但是最好能对 U 值进行评估以保证其不超出所设定的安全容限。

d) 对极限浓度处结果的判定举例列在表 D.2 中。

表 D.2 — 各种基体中規制元素的筛选限值，以 mg/kg 为单位表示

元素	聚合物	金属	复合材料
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	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$

—在这份列表中，采用了普遍使用的对各目标物质的限值。即，对 Cd 的限值为 100mg/kg，Pb、Hg 和 Cr 为 1000mg/kg。Br 的限值以 Br 元素在 PBB/PBDE 中最常见的同系物中所占的质量分数计算得到，PBB/PBDE 本身的限制浓度为 1000mg/kg。为达到筛选分析的目的，本方法在设置管控限时考虑了 30%的安全容限（对复合材料为 50%）。

—当低于或高于限值的 30%（复合材料为 50%）时，分别判定为“低于限值”或“超出限值”。安全容限是根据许多专家和企业参与者的经验而设定的。有关用该方法估计不确定度（在此转化为“安全容限”）的进一步解释可以参考 6.6c。

—“X”表示需要进行进一步测试的结果区域。

—“3σ”反映仪器在管控限处的重复性，σ 由限制物质含量为限值附近的样品测试的标准偏差得到（参考 6.5.4 仪器性能验证测试）。重复性以置信度 99.7%的“3σ”来表示，而不是 95%时的“2σ”。

备注 3 仪器的检出限应低于管控限，并按照 6.5.4d 中的记录应用。

D.4 以 XRF 方法测试 IIS2 的结果总结

ICE TC111 WG3 选择了一些志愿者实验室进行了一项国际的，跨实验室间的合作研究，对本测试方法进行评估。捐赠的认证参考物质（CRM）是研究用的已知成分样品，实际样品的分析遵循本节里描述的步骤。这些测试中用到的设备包括了从实验室用的 ED-XRF 或者 WD-XRF，包括台式，便携式和手持式 XRF 分析仪。所有的样品都直接进行分析。所有样品都被假定是单一均质的，尽管该假设只对 CRM 样品是有效的。而最有可能不符合该假设的材料是粉碎的印刷电路板材料（F20 和 F21）。

表 D.3—D.7 中详细总结了为评价该 XRF 筛选方法展开的测试结果。这些结果可以支持 6.7 中得出的关于 XRF 测试方法的结论。

表 D.3 —IIS2 中得到的 Pb 的测试结果和回收率平均值

样号	样品描述	认证值 Pb mg/kg	测量值 Pb mg/kg	标准偏差 mg/kg	回收率 ^a %	回收率 范围 %	数据 总数 b	有用 数据 总数
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 钢)	30	ND				5	0
IIS2-D15	SRM 855a (铸铝合金)	190	187	50	98	64 - 122	6	3
IIS2-D16	SRM 87a (硅铝合金)	930	1 021	269	110	73 - 150	11	7
IIS2-D18	CRM “MBH” 锡基合金	174	ND (范围 从 60 到 377)				9	4
IIS2-F20	实际样品 (ground PWB)	23 000	18 735	5 897	81	54 - 87	6	4
IIS2-F21	实际样品 (ground PWB)	2 000	991	1931	36	23 - 44	5	4

a. 回收率定义为实际检测到的样品浓度与期望浓度的比值，以百分比的形式表示。它可以说明结果的不准确度。

b. 每项测试结果都经三次重复分析给出。

c. ND 表示“未检出”。

表 D.4 —IIS2 中得到的 Hg 的测试结果和回收率平均值

样号	样品描述	认证值 Hg (mg/kg)	测量值 Hg (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	回收率 a (%)	回收率范围 (%)	数据总数 b	有用数据总数
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. 回收率定义为实际检测到的样品浓度与期望浓度的比值，以百分比的形式表示。也就是说，它可以说明结果的不准确度。

b. 每项测试结果都经三次重复分析给出。

表 D.5 —IIS2 中得到的 Cd 的测试结果和回收率平均值

样号	样品描述	认证值 Cd (mg/kg)	测量值 Cd (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	回收率 a (%)	回收率范围 (%)	数据总数 b	有用数据数
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” (锡基合金)	3, 3	ND ^c				8	0

a. 回收率定义为实际检测到的样品浓度与期望浓度的比值，以百分比的形式表示。也就是说，它可以说明结果的不准确度。

b. 每项测试结果都经三次重复分析给出。

c. ND 表示“未检出”。

表 D.6—IIS2 中得到的 Cr 的测试结果和回收率平均值

样号	样品描述	认证值 Cr (mg/kg)	测量值 Cr (mg/kg)	标准 误差 (mg/kg)	回收率 ^a (%)	回收率范 围 (%)	数据 总数 ^b	有用 数据 数
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>125c</u>	<u>42</u>	<u>448</u>		13	13
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (ABS)	269, 5	<u>1 016c</u>	<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 (低合金钢)	240	ND ^d (ranged from ND to 827)				5	0
IIS2-D15	SRM 855a (铸铝合金)	130	ND ^d (ranged from 89 to 890)				5	0
IIS2-D16	SRM 87a (硅铝合金)	1100	1107	450	110	55 - 152	11	4

a. 回收率定义为实际检测到的样品浓度与期望浓度的比值，以百分比的形式表示。也就是说，它可以说明结果的不准确度。

b. 每项测试结果都经三次重复分析给出。

c. C12 和 C13 中划线的结果仅供参考，样品提供方给出的这两个样品中 Cr 的含量比认证结果高出四倍，原因不明。

d. ND 表示“未检出”。

表 D. 7 —IIS2 中得到的 Br 测试结果和回收率平均值

样号	样品描述	认证值 Br (mg/kg)	测量值 Br (mg/kg)	标准偏 差 (mg/kg)	回收 率 a (%)	回收率 范围 (%)	数据 总数 b	有用数 据总数
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), 获赠 的研究试样	99 138	104 976	15 353	105	84 - 124	12	5
IIS2-A02	HIPS (高聚苯 乙烯), 获赠 的研究试样	100 050	116 007	10 053	116	100 - 125	12	5
IIS2-A03	ABS (工程塑 料), 获赠的 研究试样	116 800	118 817	29 351	102	69 - 123	6	5
IIS2-A04	ABS (工程塑 料), 获赠的 研究试样	118 400	127 856	32 346	108	90 - 131	6	5
IIS2-A05	PC/ABS (聚碳 酸酯和工程塑 料), 获赠的 研究试样	800	995	90	124	114 - 136	4	3
IIS2-A06	PC/ABS (聚碳 酸酯 和工程 塑料), 获赠 的研究试样	2400	3034	467	126	111 - 148	4	3

a. 回收率定义为实际检测到的样品浓度与期望浓度的比值, 以百分比的形式表示。也就是说, 它可以说明结果的不准确度。

b. 每项测试结果都经三次重复分析给出。