МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ IEC 62321-3-1— 2016

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Часть 3-1

Скрининг. Анализ свинца, ртути, кадмия, общего хрома и общего брома методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

(IEC 62321-3-1:2013, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2021

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 28 июня 2016 г. № 49)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 августа 2021 г. № 835-ст межгосударственный стандарт ГОСТ IEC 62321-3-1—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2022 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту IEC 62321-3-1:2013 «Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 3-1. Скрининг. Анализ свинца, ртути, кадмия, общего хрома и общего брома методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии» («Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 3-1: Screening — Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации IEC TC 111 «Стандартизация в области окружающей среды относительно электрических и электронных товаров и систем» Международной электротехнической комиссии (IEC).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© IEC, 2013
© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2021



В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 3
3 Термины, определения и сокращения 3
4 Принцип работы метода 3
5 Приборы, оборудование и материалы 4
6 Реактивы 5
7 Подготовка образца 5
8 Процедура проведения испытаний 6
9 Расчеты 9
10 Прецизионность 10
11 Контроль качества 15
12 Специальные случаи 16
13 Протокол испытаний 16
Приложение А (справочное) Практическое применение скрининга методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и представление результатов 17
Приложение В (справочное) Примеры практического применения метода РФА при скрининге 23
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 31
Библиография 32

Введение

Широкое использование изделий электротехнического назначения повысило внимание к их воздействию на окружающую среду. Во многих странах мира были приняты технические документы, предусматривающие определенный порядок работы с отходами, веществами и затраченной энергией при использовании электротехнических изделий.

Использование таких веществ, как свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), шестивалентный хром (Cr(VI)), содержащийся в неорганических и органических соединениях, а также два типа бромированных огнестойких ингибиторов, включая полибромбифенилы (PBB) и полибромированные дифениловые эфиры (PBDE), в электротехнических изделиях регламентируется национальным законодательством.

Целью стандартов серии IEC 62321 является установление методов контроля, которые позволят определить уровень регламентированных веществ в электротехнических изделиях.

МКС 43.040.10

Поправка к ГОСТ IEC 62321-3-1–2016 Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 3-1. Скрининг. Анализ свинца, ртути, кадмия, общего хрома и общего брома методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подраздел 7.2. Перечисление a), первый абзац	нефлуоресцентные	флуоресцентные
Подраздел 8.2. Перечисление b), второй абзац	в таблице 7	в таблице 6
таблица 6, примечание 1	в D.1	в A.2
Подраздел 8.6 (4 раза)	основных параметров	фундаментальных параметров
Подраздел 10.1. Первый абзац	от A.3 до A.7	A.3, A.4
Второй абзац, перечисление e)	основных параметрах	фундаментальных параметрах
Пункты 10.7.6—10.7.8, 10.7.10—10.7.13, 10.8.6—10.8.8, 10.8.10—10.8.13	содержание ртути	содержание свинца
Пункты 10.7.10, 10.8.10, наименование пунктов	**Припой, не содержащий ртуть**	**Бессвинцовый припой**
Пункт 10.8.2 (5 раз), 10.8.3 (5 раз), 10.8.4—10.8.10, 10.8.11 (2 раза), 10.8.12 (2 раза), 10.8.13	r, мг/кг	R, мг/кг
Приложение A. Подраздел A.2, перечисление a), пункт 2), четвертый абзац	и SB	и Sb
Подраздел A.3, перечисления a) — c)	показания Ri	показания Ci
Примечание 1	степени HBB/PBDE	степени PBB/PBDE
Перечисление d)	коэффициент безопасности (S)	коэффициент(ы) безопасности
Перечисление e). Таблица A.2. Графа «Металлы» для элемента «Br»		Не применимо
После таблицы A.2, второе перечисление	Более подробное описание данного подхода к расчету неопределенности (рассматри¬вается здесь как «коэффициент безопасности») приводится в 6.6, перечисление c).	Символ «X» отмечает область, где необходимо дальнейшее исследование.
третье перечисление	в 6.5.4)	в 8.4, перечисление d))
Подраздел B.2, четвертый абзац	3—10 м2	от 3 до 10 мм
Пункт B 3.2.5, пятый абзац	(см. рисунок 15)	

(ИУС № 12 2022 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Часть 3-1

Скрининг. Анализ свинца, ртути, кадмия, общего хрома и общего брома методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Determination of certain substances in electrotechnical products.
Part 3-1. Screening. Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2022—03—01

1 Область применения

В настоящем стандарте установлена процедура анализа методом скрининга пяти веществ, включая свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), общий хром (Cr) и бром (Br) в однородных материалах, применяемых в электротехнических изделиях, с применением рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) используется для контрольного анализа пяти веществ, включая свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), общий хром (Cr) и бром (Br) в однородных материалах, применяемых в электротехнических изделиях. Данный метод контроля может использоваться для проверки полимеров, металлов и керамических материалов. Он может применяться также к сырьевым материалам, отдельным материалам, взятым из изделий и «гомогенизированных» смесей из нескольких материалов. Для скрининга образца может использоваться РФ-спектрометр любого типа при условии, что его рабочие характеристики отвечают требованиям данного метода контроля. Не все типы РФ-спектрометров могут использоваться для образцов всех размеров и форм. Тип соответствующего спектрометра должен выбираться с учетом поставленной задачи.

Функционирование метода РФА прошло проверку на определение содержания следующих веществ в различных средах в пределах диапазонов концентрации согласно таблицам 1—5.

Таблица 1 — Измеренные диапазоны концентрации свинца в материалах

Вещество/элемент	Свинец									
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материалы								
		ABS [a]	PE [b]	Низколегированная сталь	Al, сплав Al-Si	Сплав на основе олова	Измельченная PWB [c]	Стекло	PVC [d]	Полиофин
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 15,7 до 954	От 14 до 108	30	От 190 до 930	174	От 22 000 до 23 000	240 000	От 390 до 665	От 380 до 640

[a] Акрилонитрил бутадиен стирол.
[b] Полиэтилен.
[c] Печатная плата.
[d] Поливинилхлорид.

Издание официальное

Таблица 2 — Измеренные диапазоны концентрации ртути в материалах

Вещество/элемент	**Ртуть**		
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материалы	
		ABS [a]	PE [b]
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 100 до 942	От 4 до 25
[a] Акрилонитрил бутадиен стирол. [b] Полиэтилен.			

Таблица 3 — Измеренные диапазоны концентрации кадмия в материалах

Вещество/элемент	**Кадмий**			
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материалы		
		Сплав на основе олова	ABS [a]	PE [b]
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	3[c]	От 10 до 183	От 19,6 до 141
[a] Акрилонитрил бутадиен стирол. [b] Полиэтилен. [c] Концентрация кадмия не обнаружилась инструментами, применяемыми для испытаний.				

Таблица 4 — Измеренные диапазоны концентрации общего хрома в материалах

Вещество/элемент	**Хром**					
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материалы				
		ABS[a]	PE[b]	Низколегированная сталь	Al, сплав Al-Si	Стекло
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 16 до 944	От 16 до 115	240	От 130 до 1 100	94
[a] Акрилонитрил бутадиен стирол. [b] Полиэтилен.						

Таблица 5 — Измеренные диапазоны концентрации общего брома в материалах

Вещество/элемент	**Бром**			
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материалы		
		HIPS [c], ABS [a]	PC/ABS [d]	PE [b]
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 25 до 118 400	От 800 до 2 400	От 96 до 808
[a] Акрилонитрил бутадиен стирол. [b] Полиэтилен. [c] Ударопрочный полистирол. [d] Поликарбонат/акрилонитрил бутадиен стирол.				

Метод РФА может применяться для анализа веществ в аналогичной среде за пределами указанных диапазонов концентрации, однако рабочие характеристики для этих случаев в настоящем стандарте не установлены.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

IEC 62321-1, Determination of certain substances in electrotechnical products — Part 1: Introduction and overview (Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 1. Введение и обзор)

IEC 62321-2, Determination of levels of certain substances in electrotechnical products — Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation (Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 2. Разборка, отсоединение и механическая подготовка образца)

IEC/ISO Guide 98-1, Uncertainty of measurement — Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement (Неопределенность измерения. Часть 1. Руководство по выражению неопределенности измерения)

3 Термины, определения и сокращения

В настоящем стандарте применены термины по IEC 62321-1 и IEC 62321-2.

4 Принцип работы метода

4.1 Общая информация

Целью создания «скрининга» была необходимость уменьшения количества испытаний. Скрининг является предшественником любого другого аналитического испытания, и его главная цель — быстро определить, содержит ли исследуемая часть или деталь изделия:

- регламентированное вещество в концентрации значительно выше, чем его значение или значение, выбранное в качестве критерия, и, следовательно, может быть признано неприемлемым;
- регламентированное вещество в концентрации значительно ниже, чем его значение или значение, выбранное в качестве критерия, и, следовательно, может считаться приемлемым;
- регламентированное вещество в концентрации, близкой к значению или значениям, выбранным в качестве критерия, так чтобы учитывались все возможные ошибки измерений и критерии безопасности, но окончательное решение может быть принято исходя из приемлемого отсутствия или отсутствия регламентированного вещества, и, следовательно, могут потребоваться дальнейшие действия, в том числе дальнейший анализ с использованием процедуры проверки испытаний.

Данный метод контроля специально разработан для скрининга Pb, Hg, Cd, Cr, Br в однородных материалах, которые применяются в большинстве электротехнических изделий. В обычных условиях РФА предоставляет информацию об общем количестве каждого элемента в образце, но не идентифицирует соединения или валентное состояние элементов. Поэтому особое внимание уделяется контролю на предмет хрома и брома, где результат покажет только общее содержание присутствующего хрома и брома. Присутствие Cr(VI) или бромированных огнестойких ингибиторов PBB или PBDE должно проверяться с помощью другого метода контроля. Если данный метод контроля применяется к электронным устройствам в «полученном» состоянии, которые по характеру своей конструкции не являются однородными, особое внимание необходимо обратить на интерпретацию результатов. Аналогичным образом определенные затруднения может вызвать анализ Cr в химических покрытиях из-за присутствия Cr в материале подложки и/или потому, что очень тонкие слои (несколько сотен нм) химического покрытия имеют недостаточную чувствительность по отношению к Cr.

Скрининг может осуществляться с помощью одного из двух следующих способов:

- неразрушающим способом, т. е. прямым анализом образца в «полученном» состоянии;
- разрушающим способом, т. е. посредством применения одного или нескольких этапов механической или химической подготовки образца перед проведением анализа.

В последнем случае пользователь должен применить процедуру подготовки образца, описание которой приводится в IEC 62321-2. С помощью данного метода контроля пользователь сумеет выбрать наиболее подходящий способ получения образца.

4.2 Принцип работы метода

Представительный образец испытуемого объекта помещают в измерительную камеру или в измерительную апертуру рентгеновского флуоресцентного спектрометра. В качестве альтернативы измерительное окно/апертуру переносного ручного РФ-анализатора помещают вплотную к поверхности испытуемого объекта. Анализатор подсвечивает образец в течение заранее заданного времени измерения пучком рентгеновских лучей, которые, в свою очередь возбуждают характерные рентгеновские лучи элементов в образце.

Интенсивности этих характерных рентгеновских лучей измеряют и преобразуют в массовые доли концентраций элементов в исследуемом образце с использованием калибровки в анализаторе.

Основы РФА, а также практические аспекты отбора проб для РФА подробно описаны в [1, 2 и 3].

4.3 Меры предосторожности

Для достижения своей цели данный метод контроля должен обеспечить быструю и однозначную идентификацию искомых элементов. Данный метод контроля должен обеспечивать такой уровень точности, который называется ориентировочным либо приблизительным, при котором относительная погрешность может составлять 30 % и более при заданном доверительном уровне 68 %. В зависимости от поставленных целей некоторых пользователей устраивает и более высокая относительная погрешность. Такой уровень качества позволяет пользователю отсортировать материалы для дополнительных испытаний. Конечная цель заключается в том, чтобы получить информацию, необходимую для управления рисками.

Данный метод испытаний должен позволить РФ-спектрометрам всех конструкций способствовать проведению скрининг-анализа. Однако РФ-спектрометры охватывают настолько широкий диапазон, что некоторые из них могут оказаться относительно неточными в своей селективности и чувствительности, в то время как другие спектрометры могут демонстрировать нормальную работу. Некоторые спектрометры обеспечивают простое измерение широкого диапазона форм и размеров образцов, в то время как другие спектрометры, особенно ВДРФ-спектрометры исследовательского класса, могут продемонстрировать очень высокую точность при анализе проб.

Учитывая указанный уровень требуемого качества и широкое разнообразие РФ-спектрометров, способствующих проведению необходимых измерений, требования к спецификации процедур оказываются значительно ниже, чем для высокоэффективного метода испытаний для вывода количественных показателей с низкими расчетными значениями погрешности.

Данный метод испытаний базируется на концепции функциональных методов.

Приборы, подготовка образцов и калибровка определяются в данном стандарте с использованием относительно общих терминов. Пользователь должен задокументировать все процедуры, разработанные в лаборатории, которые предполагают использование данного метода контроля. Пользователь должен разработать письменную процедуру для всех случаев, обозначенных в описании данного метода термином «рабочие инструкции».

Данный метод оговаривает рабочие параметры спектрометра и метода, которые должны быть задокументированы пользователем.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ 1 — Лица, использующие метод контроля с использованием РФА, должны изучить правила эксплуатации РФ-спектрометров и знать правила и способы отбора образцов.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ 2 — Рентгеновские лучи являются вредными для человека. Эксплуатация данного оборудования должна осуществляться с соблюдением мер предосторожности, указанных изготовителем, и соответствующих местных норм и правил техники безопасности и охраны труда.

5 Приборы, оборудование и материалы

5.1 РФ-спектрометр

РФ-спектрометр состоит из рентгеновского источника возбуждения, средств воспроизводимой презентации образцов, рентгеновского детектора, процессора данных и системы управления [4, 5 и 6].

a) Источник рентгеновского возбуждения: обычно используется рентгеновская трубка или радиоизотопные источники.

b) Рентгеновский детектор (детекторная подсистема): устройство, которое используется для преобразования энергии рентгеновского фотона в соответствующий электрический импульс с амплитудой, пропорциональной энергии фотона.

5.2 Материалы и инструменты

Материалы, используемые для подготовки образцов для РФ-измерений, должны быть свободными от загрязнений, особенно аналитами данного метода контроля. Это означает, что все материалы измельчения, растворители, флюсы и т. д. не должны содержать значимых количеств Pb, Hg, Cd, Cr и/или Br.

Инструмент, используемый для обработки образцов, должен минимизировать их загрязнение аналитами данного метода контроля, а также другими элементами. Все процедуры очистки инструмента не должны вносить никаких загрязнителей со своей стороны.

6 Реактивы

Реактивы не должны содержать обнаружимого количества Pb, Hg, Cd, Cr и/или Br.

7 Подготовка образца

7.1 Общая информация

Пользователь данного метода контроля должен определить испытательный образец в соответствии с задокументированными рабочими инструкциями. Пользователь может выбрать испытательный образец несколькими способами, включая неразрушающий подход, когда образец для испытаний определяется по зоне просмотра спектрометра, или разрушающий подход, когда образец для испытаний отделяется от основного тела материала и измеряется в таком состоянии или разрушается и обрабатывается согласно разработанной процедуре.

7.2 Неразрушающий подход

Пользователь данного метода контроля должен выполнить следующее:

a) Установить зону, просматриваемую спектрометром, и поместить туда испытательный образец так, чтобы нефлуоресцентные рентгеновские лучи могли быть обнаружены только из материалов, находящихся в указанной измеряемой части. Обычно зона, просматриваемая спектрометром, очерчивается формой и границами измерительного окна прибора.

Зона, просматриваемая спектрометром, должна быть плоской. Любые отклонения от требований к плоской поверхности должны быть задокументированы.

b) Принять все необходимые меры для установления повторяемых измерений с повторяемым расстоянием между спектрометром и измеряемой частью.

c) Задокументировать все этапы разборки крупного объекта для получения отдельной части, предназначенной для испытания.

7.3 Разрушающий подход

Выбирая разрушающий подход, необходимо обратить внимание на следующее:

a) Пользователь должен разработать и соблюдать задокументированные рабочие инструкции в отношении средств разрушения и получения измеряемого образца, так как данная информация имеет важнейшее значение для правильной интерпретации результатов измерения.

b) Процедура, в результате которой образец превращается в порошок, должна обеспечивать выход материала с известными или регулируемыми размерами частиц. В случаях, когда частицы имеют разный химический, фазовый или минералогический состав, очень важно уменьшить их размер так, чтобы минимизировать их дифференциальный эффект поглощения.

c) Если используемая процедура предусматривает выход материала в растворенном состоянии в жидкой матрице, количество и физические характеристики материала для растворения должны быть проверены и задокументированы. Получаемый раствор должен быть полностью однородным. Необходимо также разработать правила обращения с нерастворенной частью образца так, чтобы обеспечить правильную интерпретацию результатов измерения. Должны быть подготовлены инструкции по представлению измеряемой части раствора для рентгеновского спектрометра в повторяющемся порядке, т. е. в жидкостной ячейке заданной конструкции и указанных размеров.

d) Если используемая процедура предусматривает выход материала в расплавленном или прессованном состоянии в твердой матрице, количество и физические характеристики материала образца

должны быть проверены и задокументированы. Получаемый твердый образец (в виде расплавленных или прессованных гранул) должен быть полностью однородным. Необходимо также разработать правила обращения с несмешанной частью образца так, чтобы обеспечить правильную интерпретацию результатов измерения.

8 Процедура проведения испытаний

8.1 Общая информация

Процедура испытаний включает в себя подготовку спектрометра, подготовку и размещение рабочей части образца и калибровку. Настоящие инструкции носят общий характер в связи с наличием широкого ряда рентгенофлуоресцентного оборудования и еще большего разнообразия лабораторных и испытуемых образцов, к которым применяется данный метод испытаний. Тем не менее основные требования, которые предъявляются ко всем спектрометрам и аналитическим методам без исключения должны быть выполнены; такие, как калибровка и измерения образца, должны проводиться в одинаковых условиях с использованием идентичной процедуры подготовки образца.

В связи с большим количеством различных конструкций спектрометров и, как следствие, различных способностей обнаружения очень важно понимать ограничения выбранного прибора.

Некоторые устройства неспособны обнаруживать или точно определять состав очень тонких образцов очень маленьких площадей. Как следствие, очень важно, чтобы пользователь тщательно обосновывал и документировал характеристики метода испытаний, применяемого в его лаборатории. Основная цель — недопущение ложных результатов испытаний.

8.2 Подготовка спектрометра

Подготовка спектрометра производится следующим образом:

a) Включить прибор и подготовить его к работе в соответствии с инструкциями изготовителя. Дать возможность прибору стабилизироваться согласно инструкциям изготовителя или рабочим лабораторным инструкциям.

b) Обеспечить оптимальные условия измерения, предусмотренные изготовителем или лабораторией.

Так как многие серийные приборы продаются уже оптимизированными и настроенными на определенную область применения, то необходимость в стадии подготовки может отсутствовать. В противном случае лаборатория должна разработать и обеспечить оптимальные рабочие условия для каждой калибровки. Необходимо принять соответствующие меры для оптимизации чувствительности и минимизации спектральных интерференций. Условия возбуждения могут изменяться в зависимости от используемого материала, аналита и энергии линий рентгеновского спектра. Список рекомендуемых аналитических линий рентгеновского спектра приведен в таблице 7. Настройки детекторной системы должны оптимизировать компромисс между чувствительностью и разрешающей способностью. Необходимые указания и рекомендации можно найти в инструкциях к прибору и в литературе по рентгеновской спектрометрии [1, 2 и 3].

Таблица 6 — Рекомендуемые линии рентгеновского спектра для отдельных аналитов

Аналит	Предпочтительная линия	Вторичная линия
Свинец (Pb)	L_2-M_4 ($L\beta_1$)	L_3-$M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)
Ртуть (Hg)	L_3-$M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	
Кадмий (Cd)	K-$L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$)	
Хром (Cr)	K-$L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$)	
Бром (Br)	K-$L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$)	K-$M_{2,3}$ ($K\beta_{1,3}$)
Примечание 1 — Выбор других линий рентгеновского спектра также может обеспечить соответствующее качество. Однако, выбирая альтернативные аналитические линии, пользователь должен знать о возможной спектральной интерференции со стороны других элементов, присутствующих в образце (например, BrKα на PbLα или AsKα на PbLα; другие типичные примеры приведены в D.1, перечисление b).		

Окончание таблицы 6

Примечание 2 — K-$L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$) означает, что в действительности существуют два перехода к оболочке K, т. е. один из оболочки L_2, которая генерирует рентгеновские лучи $K\alpha_2$, а другой из оболочки L_3, которая генерирует рентгеновские лучи $K\alpha_1$. Так как оба значения энергии являются очень близкими, спектрометры на основе метода энергетической дисперсии не могут различать их, и поэтому они анализируются как одна общая величина энергии $K\alpha_{1,2}$.

8.3 Рабочая часть образца

Описание процедуры подготовки рабочей части образца приводится в разделе 7.

Если для подготовки образца используется разрушающий подход, необходимо измерить массу и размеры рабочей части образца в соответствии с требованиями калибровочного метода и рабочих лабораторных инструкций для обеспечения стабильной процедуры отбора образцов. Расположение рабочей части образца также должно быть задокументировано относительно ее изначального расположения в электротехническом изделии.

8.4 Проверка рабочих характеристик спектрометра

Проверка работы спектрометра проводится следующим образом:

a) Пользователи должны обеспечить объективные показатели эффективности работы метода контроля, внедренного в их лаборатории. Это необходимо для того, чтобы пользователи и их заказчики смогли понять ограничения данного метода и принять соответствующие решения при использовании результатов анализа. Ниже приведены критические аспекты характеристик данного метода контроля:

- чувствительность для каждого аналита;
- спектральная разрешающая способность;
- предел обнаружения;
- демонстрация измеряемой площади;
- повторяемость процедуры подготовки и измерения образцов;
- точность калибровки, которая будет проверяться согласно разделу 10.

Так как существует большое разнообразие спектрометров и соответствующих программируемых операционных систем, пользователи могут получать данную информацию в своих собственных лабораториях с использованием собственных технологий или сервисных услуг изготовителя. При этом важно добиться подтверждения рабочих возможностей спектрометра и используемого метода после его практического внедрения. Для этого могут использоваться контрольные таблицы или повторные измерения и расчеты, выполненные после практического применения метода.

b) Чувствительность спектрометра используется как показатель качества при сравнивании спектрометров. Чувствительность прибора показывает также возможность проведения значимой калибровки.

c) Спектральное разрешение имеет большое значение для обеспечения правильного обращения с аналитом и спектральными линиями помех при сборе данных и калибровке. В рамках данного стандарта коррекция перекрывающихся линий рассматривается как часть процедуры калибровки спектрометра.

d) Предел обнаружения (ПО) должен рассчитываться для соответствующих рабочих условий, внедренных в метод контроля, с использованием формулы (1)

$$LOD = 3\sigma, \quad (1)$$

где LOD — предел обнаружения (LOD), выраженный в единицах измерения концентрации;

σ — стандартное отклонение результатов нескольких определений с использованием контрольного материала. Стандартное отклонение обычно рассчитывается с помощью небольшого (но не менее семи) количества расчетов, в которых символ *s* (несмещенная оценка стандартного отклонения, σ) заменяется на σ.

Предел обнаружения — это критический параметр, который сообщает пользователю, позволяют ли рабочие условия спектрометра обнаружить аналит на уровнях, которые находятся ниже разрешенных пределов вещества, чтобы использовать их значения для принятия соответствующего решения. Предел обнаружения — это функция измерительного процесса, значимой частью которого является

материал. Если с изменением материала изменяется и измерительный процесс, изменение могут претерпеть и пределы обнаружения. Для обеспечения оптимальной эффективности метода испытаний предел обнаружения должен быть равен или меньше 30 % собственных лабораторных предельных значений, установленных для обеспечения максимально допустимого риска несоответствия.

e) Демонстрация измеряемой площади имеет большое значение, чтобы убедиться, что контролируемая площадь известна для спектрометра, оснащенного приспособлениями, которые определяют размер, форму и местоположение рентгеновского луча. Во многих случаях размер, форма и местоположение рентгеновского луча определяют рабочую часть образца. Лаборатория или изготовитель должны обеспечить средства определения размера и формы луча и идентифицировать его местонахождение на рабочей части образца.

f) Повторяемость подготовки и измерения образца является важным параметром подтверждения того, что метод испытаний имеет статистический контроль. Если измерению предшествует разрушающая подготовка образца, повторяемость должна пройти испытание, включая подготовку образца; в противном случае испытание повторяемости должно проводиться на одном и том же образце. Повторяемость выражается как стандартное отклонение по крайней мере семи измерений образца, подготовленного с использованием оптимальных рабочих условий спектрометра. Повторяемость должна измеряться для каждого аналита в рабочей части образца, в которой концентрация аналита более чем в пять раз превышает предел обнаружения, рассчитанный в 8.4, перечисление d.

g) Стандарт контроля качества используется для проверки, удовлетворяет ли метод установленным требованиям. Если значение повторяемости выбранного стандарта контроля качества отличается больше чем на значение повторяемости, установленное для заданной концентрации (критерий приемлемости в соответствии с разделом 10), то процедура признается не соответствующей требованиям и прибор должен быть откалиброван перед проведением дальнейших испытаний.

Примечание — В настоящий момент не все матрицы имеют соответствующий эталонный образец, подходящий для использования в качестве образца для контроля качества. В таких случаях существует общая практика применения внутрилабораторных образцов, имеющих подходящие характеристики.

8.5 Испытания

Для измерения с помощью РФ-спектрометра необходимо поместить рабочую часть образца в правильное положение. При необходимости установить необходимую атмосферу в камере спектрометра и дать ему возможность стабилизироваться.

Измерения проводятся, как правило, в воздушной атмосфере. Однако если возникнет необходимость измерения легких элементов, таких как S, Al и т. д., такие измерения лучше всего проводить в вакуумной или гелиевой среде.

Для измерения рабочей части образца необходимо собрать достаточное количество рентгеновского отсчета для достижения статистической погрешности отсчета ниже заданной величины относительного стандартного отклонения для измерения повторяемости (см. 8.4). Настройки РФ-спектрометра для анализа образца должны быть идентичными настройкам калибровки.

8.6 Калибровка

Калибровка аналитического метода должна производиться с учетом матричных эффектов и других факторов, влияющих на определение интенсивности флуоресцентного излучения. Список таких эффектов приведен в А.2, приложение А.

В РФА имеются две основные опции калибровки:

- метод калибровки основных параметров, при котором в качестве калибрантов используются чистые элементы и чистые соединения, или эталонные материалы с точно определенным составом матрицы, представляющие каждый измеряемый материал;

- эмпирическая (традиционная) калибровка с использованием модели, основанной на коэффициентах влияния, выведенных с помощью эмпирических данных из набора калибрантов, аналогичных неизвестным величинам, или с помощью метода основных параметров.

При выборе доступных опций калибровки в программном обеспечении операционной системы необходимо следовать руководству производителя.

Проведение или непроведение калибровки пользователем зависит от прибора. Многие серийные приборы продаются уже в оптимизированном и калиброванном состоянии с предварительной наст-

ройкой на соответствующую область применения. Такие приборы не требуют калибровки со стороны персонала лаборатории.

Выбор калибрантов зависит от выбора калибровочной модели. Для эмпирических опций калибранты должны быть похожими на состав матрицы анализируемых материалов.

Минимальное количество калибрантов для эмпирического метода равняется 2 (n + 2), где n = количество аналитов. Если используется набор калибрантов, концентрация элементов должна охватывать диапазон значений концентрации, ожидаемой в образце. При этом данные концентрации должны изменяться независимо друг от друга. Если калибровка распространяется на несколько элементов в широком диапазоне концентраций, может потребоваться большое количество калибровочных образцов.

Метод калибровки основных параметров может существенно уменьшить число калибровочных образцов. С помощью программы основных параметров пользователь может произвести калибровку чувствительности каждого элемента с использованием чистых элементов и соединений. В качестве альтернативы чистым калибрантам программное обеспечение позволяет пользователю использовать небольшое количество эталонных материалов, больше похожих на образцы. Для расширения возможностей метода можно использовать рассеянное излучение для компенсации определенного матричного влияния или морфологических эффектов образца.

9 Расчеты

В рамках данного метода контроля по мере необходимости проводятся следующие расчеты:

a) Современные приборы обеспечивают, как правило, автоматические расчеты с помощью программного обеспечения операционной системы спектрометра. Если расчеты должны производиться в ручном режиме, в рабочих инструкциях к методу испытаний необходимо указать соответствующие алгоритмы и все необходимые параметры. Результаты должны рассчитываться для каждого аналита в массовых процентах в каждом образце с использованием калибровочной модели, разработанной для типа образцов.

b) Если рабочая часть образца подготовлена методом разбавления, расчет результата должен производиться на основе исходного испытательного образца с помощью соответствующего коэффициента разбавления.

При этом расчет погрешности результатов производится с использованием одного из следующих методов с последующим сравнением полученного результата с максимально разрешенной концентрацией аналита в материале.

c) Предпочтительный метод заключается в создании баланса неопределенности для каждой калибровки, внедренной в метод испытаний. Баланс неопределенности должен соответствовать ISO/IEC Guide 98-1. Расширенная оценка неопределенности выражается на уровне доверительности, равной 95 %.

В общем случае погрешность представляет собой некую кратную величину стандартного отклонения повторяемости для нескольких оценок. В определенных условиях РФ-измерения могут быть чрезвычайно точными, обеспечивая расчетную неопределенность, которая может оказаться слишком малой для охвата всех источников погрешности. Такой подход игнорирует воздействия калибрантов, математическую модель, используемую для построения калибровочной кривой, а также потенциальные возможности введения ошибки на стадии подготовки образца. Более того, определение баланса неопределенности выходит за рамки настоящего стандарта.

d) Данный метод признает, что выполнение правильного баланса неопределенности для каждого аналита i, оценки расширенной неопределенности U_i, включающего коэффициент безопасности, который должен быть большим или равным предполагаемой величине расширенной неопределенности для каждого аналита i на уровне максимально допустимой концентрации, может оказаться непрактичным или невозможным. На практике такое предположение может найти применение для определения доверительного интервала в области величины максимально разрешенной концентрации, которая может использоваться для принятия решения относительно необходимости проведения дополнительных испытаний. Требования к коэффициенту безопасности и руководство по его выбору подробно установлены в А.3 приложения А.

10 Прецизионность

10.1 Общая информация

Подробные итоговые результаты международных межлабораторных сравнительных испытаний 2 и 4 (IIS2 и IIS4) для каждого вещества и материала, измеренных с помощью РФА, приведены в таблицах от А.3 до А.7 (см. приложение А). Только данные результаты могут использоваться как основа для вывода любых заключений по поводу эффективности используемого метода контроля.

На основании результатов, приведенных в таблицах, и анализа данных межлабораторных сравнительных испытаний можно вывести следующие общие заключения.

a) Оценка результатов и качества метода испытаний может быть только частичной ввиду дефицита сертифицированных стандартных образцов (CRM) и невозможности охвата всех необходимых диапазонов концентраций и типов материалов.

b) Так как количество доступных CRM ограничено, не все лаборатории проводят испытания всех образцов; соответственно результаты не всегда могут подвергаться прямому сравнению.

c) Анализ образцов проводился в состоянии получения, т.е. подготовка образцов не проводилась.

d) Значения точности, сообщенные индивидуальными лабораториями для отдельных результатов, были, как правило, намного меньше 5%-ного относительного стандартного отклонения (RSD).

e) Участвующие лаборатории использовали разные методы калибровки, включая эмпирические, комптоновские нормированные, а также методы, основанные на основных параметрах.

f) Требуется дальнейшее изучение и испытание качества используемого метода в рамках межлабораторных исследований.

10.2 Свинец

Средняя суммарная погрешность измерений Pb в полимерах с концентрацией выше 100 мг/кг была менее ± 13 % в относительном исчислении, а случайная погрешность была менее ± 19 % в относительном исчислении. При концентрации Pb 10 мг/кг суммарная и случайная погрешности составили ± 30 % и ± 70 % в относительном исчислении соответственно. В алюминиевых сплавах суммарная и случайная погрешности составили менее ± 10 % и ± 25 % в относительном исчислении соответственно. Концентрация Pb в размере 174 мг/кг в сплавах на основании олова дала результаты от 60 до 380 мг/кг. При этом не была обнаружена концентрация свинца 30 мг/кг в легированной стали.

Результаты для измельченных печатных плат (ПП) указывают на возможную неоднородность материала как источника большой суммарной и случайной погрешности результатов.

10.3 Ртуть

Средняя суммарная погрешность измерений Hg в полимерах с концентрацией 1000 мг/кг или ниже была менее ± 10 % в относительном исчислении, а случайная погрешность была менее ± 25 % в относительном исчислении. Испытания сплавов на присутствие ртути не проводились.

10.4 Кадмий

Средняя суммарная погрешность измерений Cd в полимерах с концентрацией 100 мг/кг или выше составила ± 10 %, а случайная погрешность была менее ± 15 % в относительном исчислении. При концентрации 20 мг/кг Cd суммарная погрешность изменялась в диапазоне от ± 10 % до ± 50 %, а случайная погрешность изменялась в диапазоне от ± 20 % до ±100 % в относительном исчислении. В сплавах на основе олова ни одним прибором не было обнаружено кадмия с концентрацией 3,3 мг/кг.

10.5 Хром

Средняя суммарная погрешность измерений Cr в полимерах с концентрацией 115 мг/кг или ниже была менее 17 %, а случайная погрешность равнялась примерно ± 30 % в относительном исчислении. Для аналогичной концентрации Cr в стекле суммарная и случайная погрешности определения содержания общего хрома были менее ± 20 % и 35 % в относительном исчислении соответственно. В алюминиевых сплавах с концентрацией Cr 1100 мг/кг Cr суммарная и случайная погрешности составили ± 10 % и менее ± 41 % в относительном исчислении соответственно.

10.6 Бром

Исходя из CRM средняя суммарная погрешность измерений брома (Br) в полимерах с концентрацией 1000 мг/кг или ниже была менее ± 10 % в относительном исчислении, а случайная погрешность была менее ± 13 % в относительном исчислении. При повышении концентрации брома на 10 % суммарная погрешность была менее ± 25 %, а случайная погрешность составила примерно ± 30 % в относительном исчислении. Данные (последние результаты) отражают несоответствие эмпирических калибровок для высоких концентраций брома. Они также подтверждают факт того, что оптимальная калибровка инструмента для низких концентраций аналитов (от 0 мг/кг до 1500 мг/кг) не обеспечивает достаточной точности для концентраций, увеличенных на один или два порядка величин. Тем не менее все инструменты, предназначенные для анализа Br с концентрацией более 1000 мг/кг, считаются несоответствующими.

В общем суммарная и случайная погрешности анализа для всех пяти элементов составили менее ± 20 % в относительном исчислении для концентраций выше 100 мг/кг в полимерах и алюминиевых сплавах.

10.7 Повторяемость, установленная для пяти испытуемых веществ в зависимости от испытуемого материала

10.7.1 Общая информация

Когда значения двух независимых результатов одного испытания, полученные с использованием одного метода на идентичном испытуемом материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием того же оборудования в течение короткого промежутка времени, лежат в пределах средних значений, приведенных ниже, абсолютная разница между двумя полученными результатами испытаний не будет превышать предел повторяемости *r*, полученный путем линейной интерполяции, более чем в 5 % случаев.

10.7.2 Материал: ABS (акрилонитрил бутадиен стирол) в виде гранул или тонких листов

Параметр	Материал			
Содержание брома, мг/кг	25	938	116800	118400
r, мг/кг	2,5	44,54	9093	11876
Содержание кадмия, мг/кг	10	94	100	183
r, мг/кг	5	19	7,3	14,25
Содержание хрома, мг/кг	16	47	100	944
r, мг/кг	4,92	6,95	68	127
Содержание ртути, мг/кг	33	63	100	942
r, мг/кг	3,56	3,47	17	72
Содержание свинца, мг/кг	15,7	100	954,3	945
r, мг/кг	1,96	18	35,66	192

10.7.3 Материал: PE (низкоплотный полиэтилен) в виде гранул

Параметр	Материал			
Содержание брома, мг/кг	96	98	770	808
r, мг/кг	5,46	12	11,32	42
Содержание кадмия, мг/кг	19,6	22	137	141
r, мг/кг	3,42	8	5,6	33
Содержание хрома, мг/кг	18	20	100	115

Окончание таблицы

Параметр	Материал			
r, мг/кг	7	9,53	2,8	25
Содержание ртути, мг/кг	5	5	24	25
r, мг/кг	0,81	2	0	11
Содержание свинца, мг/кг	14	14	98	108
r, мг/кг	1,02	4	3,23	16

10.7.4 Материал: PC/ABS (Поликарбонат/акрилонитрил бутадиен стирол) в виде гранул

Параметр	Материал	
Содержание брома, мг/кг	800	2400
r, мг/кг	30	100

10.7.5 Материал: HIPS (Ударопрочный полистирол)

Параметр	Материал	
Содержание брома, мг/кг	99138	100050
r, мг/кг	20766	12629

10.7.6 Материал: PVC (Поливинилхлорид) в виде гранул

Содержание ртути, мг/кг	390—665
r, мг/кг	67

10.7.7 Материал: Полиолефин в виде гранул

Содержание ртути, мг/кг	380—640
r, мг/кг	16

10.7.8 Материал: Хрустальное стекло

Содержание ртути, мг/кг	240000
r, мг/кг	12070

10.7.9 Материал: Стекло

Содержание хрома, мг/кг	94
r, мг/кг	11

10.7.10 Материал: Припой, не содержащий ртуть, стружка

Содержание ртути, мг/кг	174
r, мг/кг	39

10.7.11 Материал: Сплав Al-Si, стружка

Содержание ртути, мг/кг	930
r, мг/кг	204
Содержание хрома, мг/кг	1100
r, мг/кг	242

10.7.12 Материал: Алюминиевый литейный сплав, стружка

Содержание ртути, мг/кг	190
r, мг/кг	60
Содержание хрома, мг/кг	130
r, мг/кг	40

10.7.13 Материал: PCB — Печатная плата, измельченная до частиц менее 250 мкм

Содержание ртути, мг/кг	23000
r, мг/кг	2562

10.8 Воспроизводимость, установленная для пяти испытуемых веществ в зависимости от испытуемого материала

10.8.1 Общая информация

Когда значения двух отдельных результатов испытаний, полученные с использованием одного метода на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях разными операторами с использованием различного оборудования, лежат в пределах значений, приведенных ниже, абсолютная разница между двумя результатами не будет превышать предел воспроизводимости *R*, полученный путем линейной интерполяции, более чем в 5 % случаев.

10.8.2 Материал: ABS (акрилонитрил бутадиен стирол) в виде гранул или тонких листов

Параметр	Материал			
Содержание брома, мг/кг	25	938	116800	118400
r, мг/кг	20,53	203,74	83409	94258
Содержание кадмия, мг/кг	10	94	100	183
r, мг/кг	6	83	53,32	41,57
Содержание хрома, мг/кг	16	47	100	944
r, мг/кг	10,06	25,69	120	405
Содержание ртути, мг/кг	33	63	100	942
r, мг/кг	15,06	27,23	44	314
Содержание свинца, мг/кг	15,7	100	954,3	945
r, мг/кг	6,25	56	284,76	475

10.8.3 Материал: PE (низкоплотный полиэтилен) в виде гранул

Параметр	Материал			
Содержание брома, мг/кг	96	98	770	808
r, мг/кг	5,62	40	—	340
Содержание кадмия, мг/кг	19,6	22	137	141
r, мг/кг	9,34	13	—	57
Содержание хрома, мг/кг	18	20	100	115
r, мг/кг	15	10,64	—	80
Содержание ртути, мг/кг	5	5	24	25
r, мг/кг	0,69	4	—	14
Содержание свинца, мг/кг	14	14	98	108
r, мг/кг	5,08	28	—	59

10.8.4 Материал: PC/ABS (Поликарбонат/акрилонитрил бутадиен стирол) в виде гранул

Параметр	Материал	
Содержание брома, мг/кг	800	2400
r, мг/кг	253	1309

10.8.5 Материал: HIPS (Ударопрочный полистирол)

Параметр	Материал	
Содержание брома, мг/кг	99138	100050
r, мг/кг	106216	102804

10.8.6 Материал: PVC (Поливинилхлорид) в виде гранул

Содержание ртути, мг/кг	390—665
r, мг/кг	443

10.8.7 Материал: Полиолефин в виде гранул

Содержание ртути, мг/кг	380—640
r, мг/кг	209

10.8.8 Материал: Хрустальное стекло

Содержание ртути, мг/кг	240000
r, мг/кг	182314

10.8.9 Материал: Стекло

Содержание хрома, мг/кг	94
r, мг/кг	83

10.8.10 Материал: Припой, не содержащий ртуть, в виде стружки

Содержание ртути, мг/кг	174
r, мг/кг	155

10.8.11 Материал: Сплав Al-Si в виде стружки

Содержание ртути, мг/кг	930
r, мг/кг	790
Содержание хрома, мг/кг	1100
r, мг/кг	1963

10.8.12 Материал: Алюминиевый литейный сплав в виде стружки

Содержание ртути, мг/кг	190
r, мг/кг	153
Содержание хрома, мг/кг	130
r, мг/кг	107

10.8.13 Материал: PCB — Печатная плата, измельченная до частиц менее 250 мкм

Содержание ртути, мг/кг	23000
r, мг/кг	14173

11 Контроль качества

11.1 Точность калибровки

Для подтверждения точности калибровки необходимо выполнить следующие операции:

a) Чтобы подтвердить точность каждой калибровки, необходимо проанализировать один или несколько эталонных материалов, представляющих каждый материал, используемый в ходе реализации данного метода испытаний. Уровни концентрации аналита в эталонных материалах должны быть в пределах одного порядка величины максимально разрешенных значений для аналита в материале. В идеальном варианте эталонные материалы должны быть доступными в пределах максимально разрешенных значений.

b) Результаты измерений эталонных материалов необходимо рассчитать и выразить согласно разделу 9, включая оценку неопределенности.

c) Применять испытания со смещенными параметрами к результатам и подтвержденным или контрольным значениям, присвоенным эталонным материалам. При этом такие испытания должны учитывать неопределенность присвоенных значений.

Инструкции по проведению проверки систематической ошибки можно найти в Национальном институте стандартов и технологии в [10] или аналогичных документах.

d) При обнаружении ошибки калибровку необходимо откорректировать, а оценку повторить.

11.2 Контрольные образцы

Подготовка и использование контрольных образцов производится следующим образом:

a) Выбрать величину стабильного материала в качестве контрольного образца для каждой калибровки.

Желательно, чтобы данный образец был твердым материалом в форме диска (брикета/гранулы).

b) Подготовить рабочую часть контрольного образца и подвергнуть ее испытанию с использованием каждой из подтвержденных калибровок. Это необходимо проделать не менее четырех раз. Следует рассчитать среднее и стандартное отклонения и использовать полученные значения для построения контрольной карты для каждого аналита в каждой калибровке. Контрольные образцы могут создаваться лабораторным персоналом. Некоторые изготовители приборов прилагают контрольные образцы к своему оборудованию.

c) При соблюдении соответствующих временных интервалов следует приготовить рабочую часть контрольного образца и провести ее испытание с использованием каждой из калибровок, внедренных в метод испытаний. Следует сравнить результаты с предельными значениями контрольной карты. Если полученные результаты нарушают принятые правила контроля, следует откорректировать методы испытаний, устранить проблему и провести испытание с использованием нового контрольного образца.

12 Специальные случаи

Точность, описанная для данного метода испытания, может быть не достигнута в следующих случаях:

a) образцы неплоские или недостаточно большие для данной измерительной апертуры спектрометра;

b) тонкие или многослойные образцы;

c) неоднородные образцы.

13 Протокол испытаний

Результаты испытаний, проведенных на анализируемом материале, должны быть отражены в протоколе испытаний, который должен содержать следующие сведения:

- информацию, необходимую для однозначной идентификации испытуемого образца;
- дату, время и место проведения испытаний;
- ссылку на настоящий стандарт (IEC 62321-3-1);
- применяемую процедуру испытаний;
- результаты испытаний и неопределенность, установленную для каждого аналита;
- любые отступления от установленной процедуры;
- любые отклонения, возникшие при проведении испытаний.

Приложение А
(справочное)

Практическое применение скрининга методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и представление результатов

А.1 Вводное замечание

В данном приложении приводится общая информация, которая призвана помочь в овладении практическими навыками использования метода, указанного выше. К приборам некоторых изготовителей может прилагаться описание стандартной рабочей процедуры (SOP). Соблюдение данных рекомендаций поможет оператору достичь оптимального качества аналитических результатов.

А.2 Матричные и интерференционные эффекты

В качестве общего руководства следует отметить, что ограничения поправок на спектральную интерференцию и матричные вариации у разных материалов могут в значительной степени влиять на чувствительность, предел ограничения или точность каждого аналита. Следующий список охватывает наиболее общие факторы:

a) На интенсивность характеристического излучения элемента в образце негативное влияние оказывает процесс рассеяния возбуждающего излучения, который усиливает спектральный фон. Кроме того, присутствуют еще два основных эффекта:

1) поглощение возбуждающего или флуоресцентного излучения аналитом и другими элементами (матрицей) в образце;

2) вторичное возбуждение (усиление) аналита другими элементами в образце:

- Полимеры: в полимерных образцах влияние матрицы на интенсивность характеристического рентгеновского излучения аналита происходит из:
  - рассеяния (главным образом некогерентного) первичного излучения, которое в большой степени усиливает спектральный фон;
  - поглощения флуоресцентного излучения главным образом хлором (Cl) в поливинилхлориде (PVC) такими элементами, как Ca, Ti, Zn, Sn, а также Br и SB, источником происхождения которых являются замедлители горения;
  - вторичного возбуждения такими элементами, как Sb, Sn и Br;
  - некоторые ВДРФ-спектрометры высокой мощности (>500 Вт) могут привести к изменению поверхности полимерного образца, открытого воздействию рентгеновской трубки на протяжении длительного периода времени. В таких случаях должен использоваться новый приготовленный образец.
- Металлы: в металлических образцах рассеяние первичного излучения присутствует, но не имеет большого значения. Матричный эффект вызывается главным образом поглощением и вторичным возбуждением, значения которых оказываются разными для разных матриц металлов. Следующий список включает наиболее типичные элементы в различных матрицах:
  - Fe-сплавы: Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W;
  - Al-сплавы: Al, Mg, Si, Cu, Zn;
  - Cu-сплавы: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co;
  - мягкие припои: Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag;
  - Zn-сплавы: Zn, Al;
  - драгоценные сплавы: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn;
  - другие металлы, такие как Ti, Mg.
- Электронные компоненты: все эффекты, указанные для полимеров и металлов.

b) Кроме того, интенсивность характеристического излучения элемента в образце может зависеть от мешающих линий других элементов в образце. Для целевых элементов они могут, как правило, быть следующие:

- Cd: помехи могут возникать от Br, Pb, Sn, Ag и Sb;
- Pb: помехи могут возникать от Br, As, Bi;
- Hg: помехи могут возникать от Br, Pb, Bi, Au и от Ca и Fe, если образец содержит Ca и Fe в высоких концентрациях;
- Cr: помехи могут возникать от Cl;
- Br: помехи могут возникать от Fe, Pb и Hg. Реже помехи могут возникнуть от Al, если для анализа Br выбрана линия BrLα.

c) Влияние матричных эффектов на предел обнаружения (ПО).

Таблица А.1 — Влияние состава матрицы на пределы обнаружения некоторых контролируемых элементов

Элемент/аналит	Чистый полимер	Полимер с ≥ 2 % Sb, без Br	Полимер с ≥ 2 % Br, без Sb
Кадмий	A	~A→2A	≥ 2A
Свинец	B	~2B	≥ 3B

Примечание 1 — Если A и B являются пределами обнаружения для Cd и Pb соответственно в чистом полимере, тогда предполагаемые значения пределов обнаружения для более сложных матриц выражаются как кратные величины A и B (см. таблицу А.1).

Примечание 2 — Информация в таблице А.1 приводится только в качестве общего руководства; действительные значения пределов обнаружения для целевых аналитов являются специфическими для каждого прибора и используемого аналитического условия/параметра.

А.3 Интерпретация результатов

Для каждого аналита следует приготовить баланс неопределенности с расчетом расширенной неопределенности U, выраженной на выбранном уровне доверительности. Используя значение для U и максимально разрешенный уровень L вещества, следует классифицировать каждый образец как:

a) «НИЖЕ ПРЕДЕЛА» — Если показания R_i количественного анализа для всех аналитов оказываются ниже значений P_i, рассчитанных с помощью уравнения (А.1), результат для образца является «НИЖЕ ПРЕДЕЛА».

$$P_i = L_i - U_i \,, \tag{A.1}$$

где «i» показывает каждый аналит.

b) «ВЫШЕ ПРЕДЕЛА» — Если показания R_i количественного анализа отдельных аналитов оказываются выше значений F_i, рассчитанных с помощью уравнения (А.2), результат для образца является «ВЫШЕ ПРЕДЕЛА».

$$F_i = L_i + U_i \,, \tag{A.2}$$

c) «НЕЗАВЕРШЕННЫЙ» — Если показания R_i количественного анализа отдельных аналитов в образце оказываются между значениями P_i, и F_i, результат испытания является «НЕЗАВЕРШЕННЫМ» (т. е. не позволяющим сделать определенные выводы) для данного образца.

Примечание 1 — Если нормативные требования ограничивают в большей степени HBB/PBDE и Cr(VI), а не Br и Cr, к исключениям можно отнести Br и Cr, определяемые с помощью РФ-спектрометрии. Если количественные результаты для элементов Br и/или Cr превышают предельные значения (для Br рассчитанные на основе стехиометрии Br в большинстве общих конгенеров PBB/PBDE), образец считается «незавершенным» (т. е. не приводящим к определенным результатам), даже если количественные результаты для всех других аналитов находятся «ниже предела».

- Значение L определяется ограничениями, которые используются для оценки приемлемости материала в изделии. Если указанный материал в доминирующих ограничениях находится в элементной форме, значение L должно использоваться непосредственно из доминирующих ограничений. Если указанный материал в доминирующих ограничениях находится в форме соединения, значение L должно рассчитываться с использованием гравитационной постоянной для элемента, определяемого с помощью рентгенофлуоресцентного анализа в целевом химическом соединении.

- Значение U выше показывает расчетную оценку неопределенности, ассоциируемой с рентгенофлуоресцентным анализом для каждого аналита, т.е. каждая комбинация аналита, процедура приготовления образца, калибровка и спектрометр имеют разные значения U. Рекомендации по расчету неопределенности можно найти в ISO/IEC Guide 98-3.

d) Если это нецелесообразно или невозможно выполнить соответствующий бюджет неопределенности, значение расширенной неопределенности, U_i, можно оценить как сумму повторяемости неопределенности анализатора и относительную неопределенность, выраженную как коэффициент безопасности, равный 30 % от максимального допустимого значения концентрации анализируемого вещества (50 % композитного материала). Для целей настоящего метода испытания значение коэффициента безопасности 30 % (50 % для композиционных материалов) было согласовано и рекомендовано на основе договоренности между экспертами в этой области. Тем не менее пользователь данного метода испытаний может выбрать различный коэффициент безопасности (S) на основе опыта и знаний испытанных материалов.

e) В таблице А.2 приводится примерная схема интерпретации результатов на уровне предельных значений образца.

Таблица А.2 — Пределы скрининга миллиграмм на килограмм для регламентируемых элементов в различных матрицах

Элемент	Полимеры	Металлы	Композиты
Cd	BL ≤ (70 – 3σ) < X < < (130 + 3σ) ≤ OL	BL ≤ (70 – 3σ) < X < < (130 + 3σ) ≤ OL	LOD < X < (150 + 3σ) ≤ OL
Pb	BL ≤ (700 – 3σ) < X < < (1300 + 3σ) ≤ OL	BL ≤ (700 – 3σ) < X < < (1300 + 3σ) ≤ OL	BL ≤ (500 – 3σ) < X < < (1500 + 3σ) ≤ OL
Hg	BL ≤ (700 – 3σ) < X < < (1300 + 3σ) ≤ OL	BL ≤ (700 – 3σ) < X < < (1300 + 3σ) ≤ OL	BL ≤ (500 – 3σ) < X < < (1500 + 3σ) ≤ OL
Br	BL ≤ (300 – 3σ) < X		BL ≤ (250 – 3σ) < X
Cr	BL ≤ (700 – 3σ) < X	BL ≤ (700 – 3σ) < X	BL ≤ (500 – 3σ) < X

- В рамках данного примера допускается использование общего набора предельных значений для рассматриваемого вещества. Данными предельными значениями являются: 100 мг/кг для Cd и 1000 мг/кг для Pb, Hg и Cr. Предел для Br рассчитывается на основании его стехиометрии в наиболее общих конгенерах PBB/PBDE и их предельных значениях величиной 1000 мг/кг. «Уровень принятия мер» для данного метода выбран в рамках данной процедуры скрининга с 30 %-ным коэффициентом безопасности (50 %-ным для композитных материалов).

- Значение «НИЖЕ ПРЕДЕЛА» (BL) или «ВЫШЕ ПРЕДЕЛА» (OL) устанавливается на уровне 30 %-ного (50 %-ного для композитных материалов) ниже или выше предела соответственно. Коэффициенты безопасности/запаса выбираются с учетом опыта лабораторных и производственных экспертов. Более подробное описание данного подхода к расчету неопределенности (рассматривается здесь как «коэффициент безопасности») приводится в 6.6, перечисление c).

- Символ «3σ» выражает повторяемость анализатора на уровне «принятия мер», где σ определяется как стандартное отклонение типичного образца, содержание регламентированных веществ в котором находится близко к исследуемым предельным значениям (см. описание верификации рабочих характеристик спектрометра в 6.5.4). Повторяемость выражается в большей степени на доверительном уровне «3σ» 99,7 %, чем на более общем доверительном уровне «2σ» 95 %. Использование метода с доверительным уровнем 99,7 % приводит к результатам, содержащим меньше «ложных отрицательных погрешностей».

Исходя из этого в соответствии с А.3 расширенная неопределенность, U_i, для указанных выше трех примеров может быть записана следующим образом:

$$U_i = 0{,}3 \cdot L_i + 3\sigma \quad (A.3)$$

или

$$U_i = 0{,}5 \cdot L_i + 3\sigma, \quad (A.4)$$

где 0,3 и 0,5 — значения коэффициента безопасности 30 % и 50 %. Поэтому если в примере значение максимально допустимого уровня вещества L установить равным 100 мг/кг, то формулы (А.1) и (А.2) будут выглядеть следующим образом:

$$P_i = L_i - U_i = 100 - 0{,}3 \cdot 100 - 3\sigma = 70 - 3\sigma, \quad (A.5)$$

$$F_i = L_i + U_i = 100 + 0{,}3 \cdot 100 + 3\sigma = 130 + 3\sigma. \quad (A.6)$$

Предел обнаружения прибора должен быть ниже «уровня принятия мер» и должен применяться согласно 8.4, перечисление d (примечание).

Использование коэффициента безопасности является чрезмерным упрощением отчасти из-за того, что в большинстве случаев относительная неопределенность является функцией концентрации. Как правило, относительная неопределенность увеличивается быстро, а концентрация аналита уменьшается. Аналитик получает предупреждение, чтобы не интерпретировать коэффициент безопасности 30 % с относительной погрешностью результатов измерений. Аналитик также получает предупреждение, чтобы необходимо повторно оценивать коэффициент безопасности, если предел обнаружения больше чем 20 % по отношению к максимально допустимой концентрации или если максимальная допустимая концентрация уменьшается.

А.4 Итоговые результаты межлабораторных сравнительных испытаний IIS2 и IIS4 метода рентгенофлуоресцентного анализа

Добровольные лаборатории, выбранные техническим комитетом 111 IEC WG3, принимали участие в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ), направленных на изучение эффективности данного метода испытаний. Предложенные ССО представляли собой опытные образцы с известным химическим составом, а реальные образцы анализировались согласно процедуре, описание которой приводится в настоящем разделе. Для проведения испытаний использовалось разное оборудование — от лабораторных ЭДРФ-приборов или приборов с ВДРФ до настольных, портативных и ручных РФ-анализаторов. Образцы анализировались в состоянии «как есть». Считалось, что все образцы были однородными, хотя такое предположение было подтверждено только для образцов из ССО. Наиболее сомнительной выглядела однородность образцов из измельченных ПП (F20 и F21).

Статистические данные были рассчитаны в соответствии с [7]. Указаны не все значения воспроизводимости малого числа принятых результатов.

Таблица А.3 — Статистические данные, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний IIS2

Образец	Параметр	*m*, мг/кг	*v*, мг/кг	n	*s(r)*, мг/кг	*r*, мг/кг	*s(R)*, мг/кг	*R*, мг/кг
IIS 2-A01	Br	109137	99138	21	7416	20766	37934	106216
IIS 2-A02	Br	118099	100050	21	4510	12629	36716	102804
IIS 2-A03	Br	11508	116800	13	3247	9093	29789	83409
IIS 2-A04	Br	124408	118400	13	4242	11876	33663	94258
IIS 2-A05	Br	995	800	9	11	30	90	253
IIS 2-A06	Br	3034	2400	9	36	100	468	1309
IIS 2-C10	Br	771	808	22	15	42	122	340
IIS 2-C11	Br	90	98	19	4	12	14	40
IIS 2-B08	Pb	492	390—665	16	24	67	158	443
IIS 2-B09	Pb	552	380—640	5	6	16	74	209
IIS 2-C10	Pb	115	108	26	6	16	21	59
IIS 2-C11	Pb	18	14	19	1	4	10	28
IIS 2-C12	Pb	97	100	35	6	18	20	56
IIS 2-C13	Pb	950	945	34	69	192	169	475
IIS 2-D15	Pb	187	190	10	21	60	55	153
IIS 2-D16	Pb	1021	930	21	73	204	282	790
IIS 2-E19	Pb	191	174	8	14	3	55	155
IIS 2-F20	Pb	17252	23000	10	915	252	5062	14173
IIS 2-F22	Pb	232192	240000	10	4311	12070	65112	182314
IIS 2-C10	Cd	131	141	23	12	33	21	57
IIS 2-C11	Cd	20	22	25	3	8	5	13
IIS 2-C12	Cd	10	10	10	2	5	2	6
IIS 2-C13	Cd	96	94	31	7	19	30	83
IIS 2-C10	Hg	29	25	19	4	11	5	14
IIS 2-C11	Hg	5	5	10	1	2	2	4
IIS 2-C12	Hg	92	100	32	6	17	16	44
IIS 2-C13	Hg	893	942	32	26	72	112	314

Окончание таблицы А.3

Образец	Параметр	*m*, мг/кг	*v*, мг/кг	n	*s(r)*, мг/кг	*r*, мг/кг	*s(R)*, мг/кг	*R*, мг/кг
IIS 2-B08	Cr	77	94	6	4	11	42	116
IIS 2-C10	Cr	124	115	23	9	25	29	80
IIS 2-C10	Cr	19	18	16	3	7	5	15
IIS 2-C10	Cr	125	100	29	24	68	43	120
IIS 2-C10	Cr	1037	944	25	45	127	145	405
IIS 2-D15	Cr	114	130	6	14	40	38	107
IIS 2-D15	Cr	1365	1100	15	86	242	701	1963

m — среднее арифметическое результатов испытаний;
v — ожидаемое значение;
n — число принятых результатов;
s(*r*) — стандартное отклонение повторяемости;
r — предел повторяемости;
s(*R*) — стандартное отклонение воспроизводимости;
R — предел воспроизводимости.

Таблица А.4 — Статистические данные, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний IIS4

Образец	Параметр	*m*, мг/кг	*v*, мг/кг	n	*s(r)*, мг/кг	*r*, мг/кг	*s(R)*, мг/кг	*R*,мг/кг
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	1,9	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	—	—
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	—	—

Окончание таблицы А.4

m — среднее арифметическое результатов испытаний; v — ожидаемое значение; n — число принятых результатов; $s(r)$ — стандартное отклонение повторяемости; r — предел повторяемости; $s(R)$ — стандартное отклонение воспроизводимости; R — предел воспроизводимости.

Приложение В
(справочное)

Примеры практического применения метода РФА при скрининге

В.1 Предварительное замечание

Настоящий стандарт определяет РФ-скрининг как метод определения присутствия или отсутствия регламентированных веществ в электротехнической продукции. РФ — это эффективный способ изучения химического состава электротехнической продукции, который помогает принять решение о том, какие части подлежат дальнейшему разделению, а какие не требуют дальнейшего разделения и испытаний.

В.2 Аппаратура для РФ

Аппаратура для РФ представлена во множестве различных конфигураций: от приборов, которые могут анализировать крупные, объемные пробы в определенной точке измерения, до приборов, способных выделять и анализировать малые объекты в сложной пробе, например компонент поверхностного монтажа на собранной ПП.

Лабораторная аппаратура для РФ (как для энергодисперсионной, ЭДРФ, так и для волнодисперсионной, ВДРФ) обычно обеспечивает наивысшую мощность возбуждения, но не способность измерения малых объектов в сложных пробах. Как правило, пробы измельчают в гомогенный порошок и переносят в специальный стакан для пробы перед выполнением измерений. Этот класс приборов очень полезен для скрининга и количественного определения сырья, такого как полимеры перед формовкой.

Другой класс приборов для РФ характеризуется коллимированным возбуждающим рентгеновским лучом, так называемые РФ-анализаторы в малой области и рентгенофлуоресцентные микроанализаторы, которые позволяют производить скрининг проб гораздо меньших размеров по сравнению со стандартным лабораторным РФ-оборудованием. Размер анализируемой области пробы может колебаться от 0,1 мм^2 до примерно 10 мм^2. Некоторые из этих приборов способны измерять как состав, так и толщину многослойных проб, если известна их структура.

И наконец, портативные ручные РФ-приборы, которые обеспечивают высокую степень универсальности при отборе проб и, следовательно, могут использоваться для скрининга и анализа по месту эксплуатации оборудования в различных обстоятельствах. Эти приборы позволяют производить замеры проб любого размера и формы, поскольку анализатор располагается на пробе, а не проба извлекается из объекта и помещается в прибор. Типичный размер участка для портативных РФ-приборов варьирует в пределах примерно 3—10 м^2, чего в некоторых случаях может быть слишком много для анализа малых объектов.

Все три конфигурации РФ-анализаторов, рассматриваемые здесь, обеспечивают пределы обнаружения, приемлемые для скрининга.

В.3 Факторы, влияющие на результаты РФ

В.3.1 Общая информация

При использовании методов РФ-анализа присутствуют несколько факторов, которые могут оказать влияние на качество результатов. Некоторые из этих факторов перечислены ниже:

- важно, чтобы анализируемая проба была гомогенной для обеспечения надежности количественных результатов;
- необходимо гарантировать, что в измерительную область анализатора входит только интересующая область пробы;
- важно знать

a) глубину проникания рентгеновских лучей; и

b) глубину, из которой можно наблюдать флуоресцентные рентгеновские лучи в анализируемом материале с целью правильной интерпретации полученных результатов;

- в процессе анализа многослойных проб следует использовать специализированное программное обеспечение, которое будет должным образом учитывать толщину и состав каждого слоя.

В.3.2 Практические примеры скрининга методом РФ

Следующие примеры иллюстрируют то, как РФ-скрининг может использоваться для определения соответствия различных проб и как результаты скрининга влияют на дальнейшее принятие решений при отборе проб.

В.3.2.1 Шнур питания переменного тока

На рисунке В.1 показан один конец шнура питания переменного тока. При визуальном осмотре шнура можно выделить три отдельные секции, отмеченные стрелками. Эти секции также были выбраны в качестве проб (испытуемых участков) для скрининга методом РФ. В таблице В.1 приведены результаты скрининга изделия.

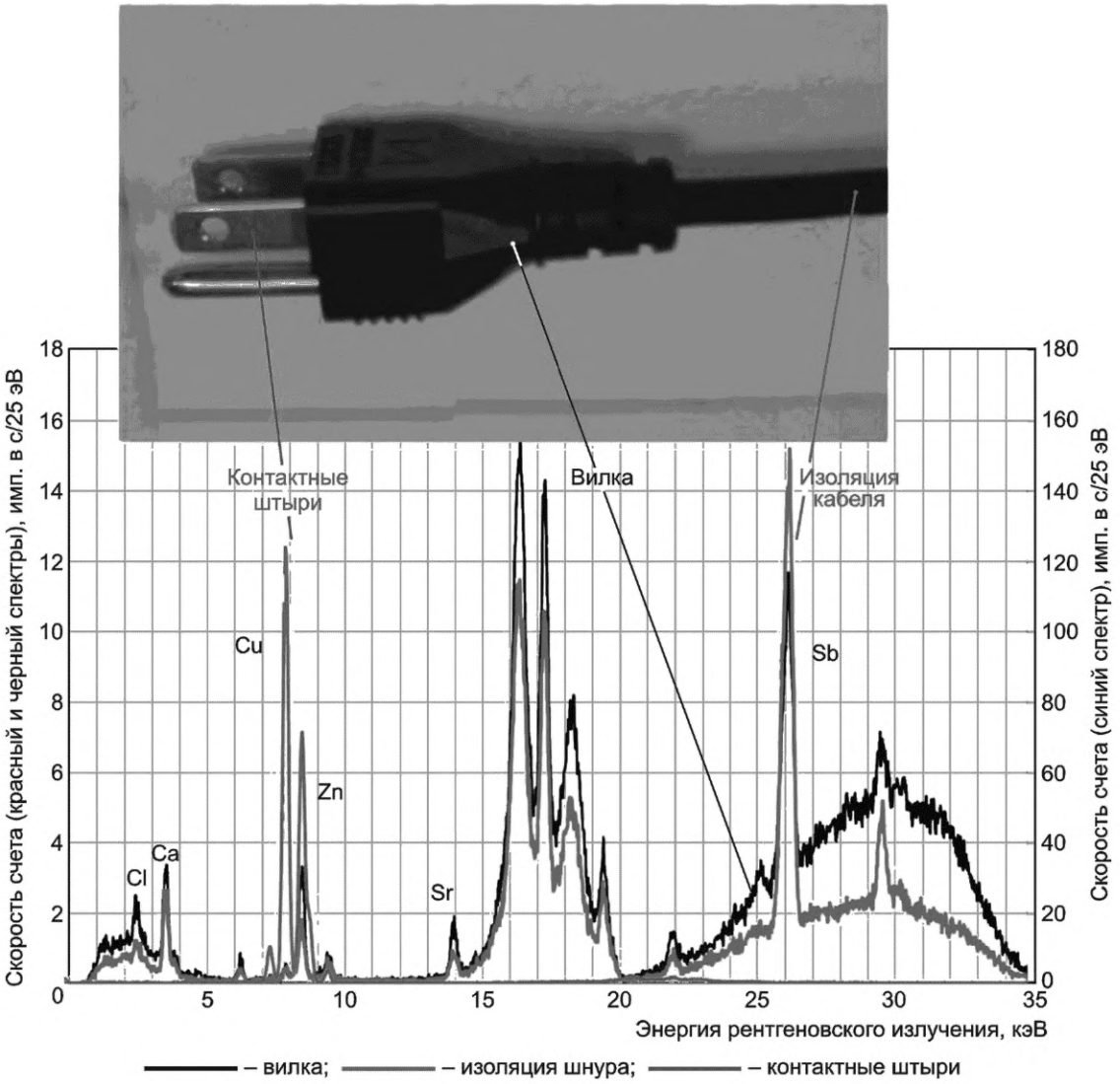


Рисунок В.1 — Шнур питания переменного тока, рентгеновские спектры отобранных секций

Таблица В.1 — Выбор проб для анализа шнура питания переменного тока

Выделенная секция	Материал	Контролируемые элементы	Вероятность присутствия	Выбрать для анализа
Пластиковая изоляция кабеля	Полимер	Pb, Br, Sb[1)]	Высокая	Да
Пластиковый корпус заглушки	Полимер	Pb, Br, Sb[1)]	Высокая	Да
Металлические ножки	Сплав металла	Cu, Zn, (Pb)	Средняя	Да
[1)] Присутствие брома (Br) и сурьмы (Sb) может указывать на использование регламентированного бромированного ингибитора горения.				

Три области отбора проб были выбраны исходя из вероятности присутствия регламентированных веществ и опираясь на знания о конструкции изделия. Например, полимеры, применяемые для вилок, проявляют тенденцию к содержанию Pb в высоких концентрациях (в пределах процента). Рентгеновские спектры, возбуждаемые в каждой «пробе», показаны на рисунке В.1. Ни изоляция шнура, ни полимер вилки не содержат регламентированных веществ. Присутствуют кальций (Ca), стронций (Sr), цинк (Zn) и сурьма (Sb) как в изоляции кабеля, так и в вилке. Вилка также обнаруживает присутствие хлора (Cl), который может свидетельствовать о том, что вилка изготовлена из ПВХ. Однако ни одна из этих двух частей не содержит Pb или Br. Соединительные штыри изготовлены из ни-

келированной латуни. До этого момента в процессе отбора проб и скрининга кабель соответствует требованиям. Таким образом, шнур требуется разобрать (в данном случае разрушающим способом) и испытать его части на присутствие Pb на внутренних местах припайки проводов к соединительным штырям. Изоляция каждого отдельного провода в кабеле также должна быть испытана.

B.3.2.2 Последовательный кабель RS232

На рисунке B.2 представлен кабель принтера, который содержит регламентированное вещество в количестве, превышающем допустимый уровень. В данном случае изоляция кабеля содержала 2500 мг/кг свинца, тогда как вилка содержала 7600 мг/кг свинца. Эти результаты, полученные без разборки изделия, показали его несоответствие требованиям по причине чрезмерного содержания Pb, что в конечном счете исключило необходимость дальнейшего анализа. С целью экспертизы, например для определения первопричины загрязнения в производственном процессе, могут оказаться полезными дальнейший отбор проб и анализ кабеля.

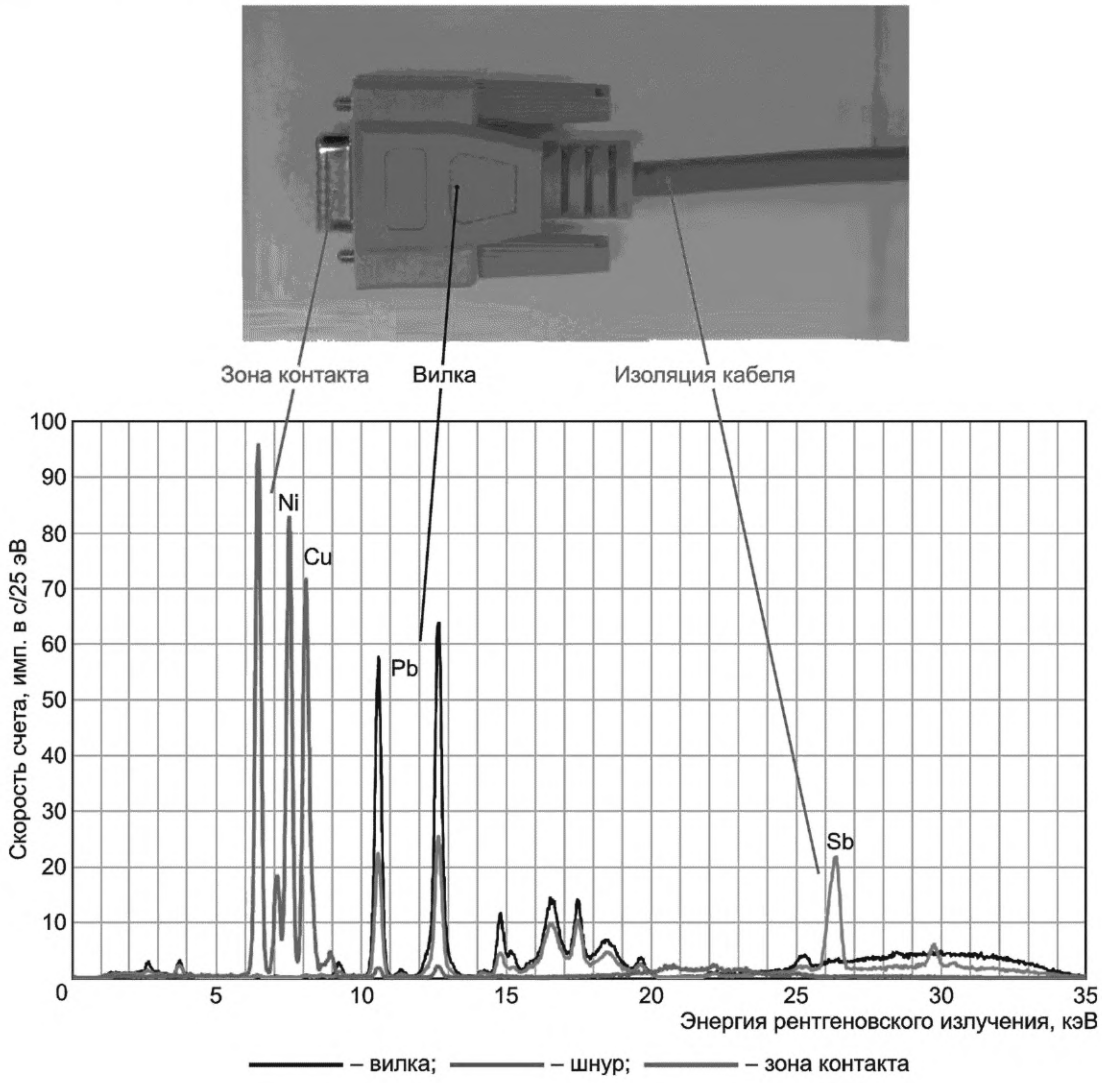


Рисунок B.2 — Кабель RS232 и его рентгеновские спектры

B.3.2.3 Зарядное устройство сотового телефона

На рисунках B.3 и B.4 показано частично разобранное зарядное устройство переменного тока для сотового телефона. Как видно из таблицы B.2, имеется не менее десяти различных зон (частей), доступных для прямого отбора проб.

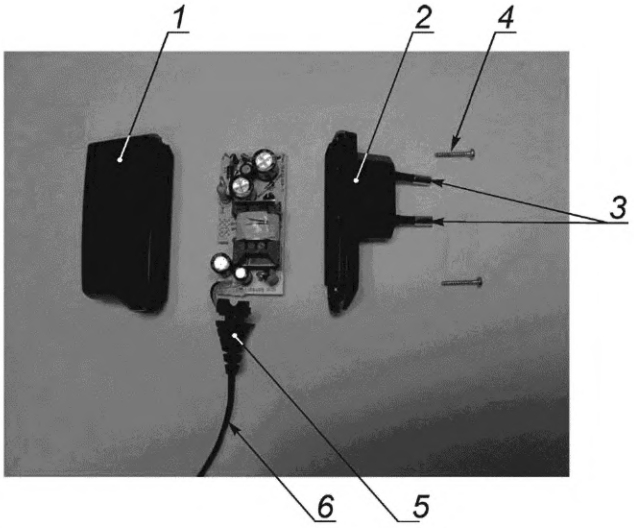


Рисунок В.3 — Зарядное устройство сотового телефона в частично разобранном виде

Таблица В.2 — Выбор проб (места испытаний) для анализа после визуального осмотра. Зарядное устройство сотового телефона

Номер пробы	Выделенная секция	Материал	Контролируемые элементы	Вероятность присутствия	Выбрать для испытаний?
1	Пластиковая черная крышка	Полимер	Pb, Br, Sb [a)]	Средняя	Да
2	Дно пластиковой заглушки	Полимер	Pb, Br, Sb [a)]	Средняя	Да
3	Контактные штыри	Металл	Br, Cu, Zn (Pb)	Низкая	Да
4	Винты	Металл	Cr [b)], Cd	Высокая	Да
5	Изоляционная втулка	Полиуретановый каучук (?)	Pb, Br, Sb [a)]	Средняя	Да
6	Изоляция кабеля	Полиуретановый каучук (?)	Pb, Br, Sb [a)]	Средняя	Да
7	ПП	Комбинированный	Br	Высокая	Да
8	Контактный штырь	Металл	Pb, Cr [b)]	Низкая	Да
9	Изоляция штекера	Полиуретановый каучук (?)	Pb, Br, Sb [a)]	Средняя	Да
10	Ремешок на липучке	Синтетическое волокно	Cr [b)], Sb [a)]	?	Да

[a)] Присутствие брома (Br) и сурьмы (Sb) может указывать на использование регламентированного бромированного ингибитора горения.

[b)] Присутствие хрома (Cr) может указывать на использование регламентированного шестивалентного хрома (Cr^{6+}).

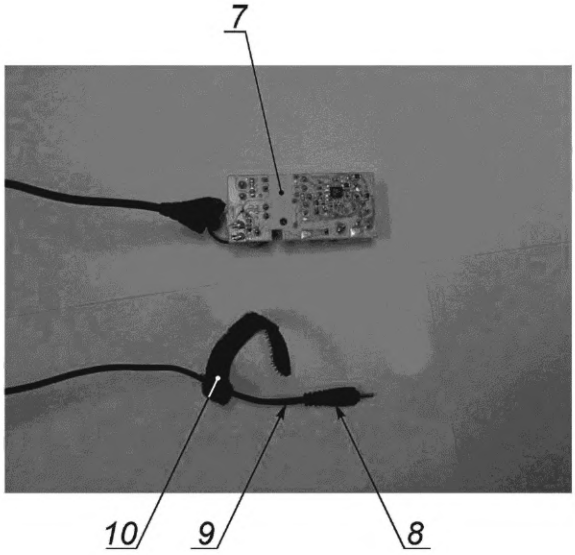


Рисунок В.4 — Печатная плата и кабель зарядного устройства сотового телефона

Пример зарядного устройства сотового телефона очень показателен. Во-первых, для зарядного устройства возможен отбор проб и анализ без разборки. Когда проводился анализ его корпуса (проба 1 на рисунке В.3) перед разборкой, было обнаружено содержание Br в зависимости от места от 2600 до 7000 мг/кг. Если на этом этапе анализ был остановлен, можно предположить, что была признана необходимость проведения подтверждающего анализа корпуса зарядного устройства на ингибиторы горения. Однако, чтобы открыть это устройство, требуется извлечь лишь два винта, поэтому первый шаг разборки очень прост. Когда после разборки был произведен замер пробы 1, выяснилось, что она не содержит Br. Далее была проанализирована проба 7. Это участок печатной платы без компонентов, поэтому может быть напрямую проанализирован с использованием РФ-анализатора. Фактический анализ этой пробы показал содержание 5,5 % Br, что обусловливает необходимость дальнейшего анализа на ингибиторы горения. Аналогичным образом трансформатор, изображенный на рисунке В.4, показал 8,9 % Br. Этот пример иллюстрирует, как после простой разборки стало возможным определить, что соединения Br содержатся не в пластиковом корпусе зарядного устройства, а в ПП и трансформаторе. Обратите внимание, что даже при проведении анализа без разборки было возможно определить повышенные уровни Br в изделии в целом.

В.3.2.4 Испытание печатной платы

Испытание ПП представляет сложную задачу по анализу элементов поверхностного монтажа малого размера, которые расположены на ПП, заполненной множеством других мелких частей.

Обычно возбуждающий рентгеновский луч коллимируется внутри прибора, и эта коллимация определяет область пробы, замер которой осуществляет система. На рисунке В.5 показана область измерения, полученная на двух различных коллиматорах при проведении анализа одного паяного соединения на ПП. В случае коллиматора диаметром 1,27 мм (рисунок В.5а) размер области измерения превышает размер самой пробы, и результаты этого измерения будут включать в себя некоторое количество припоя, ПП, металлическую дорожку на плате и сам компонент. В случае коллиматора диаметром 0,3 мм (рисунок В.5b) размер области измерения достаточно мал, чтобы результат измерения определялся только припоем.

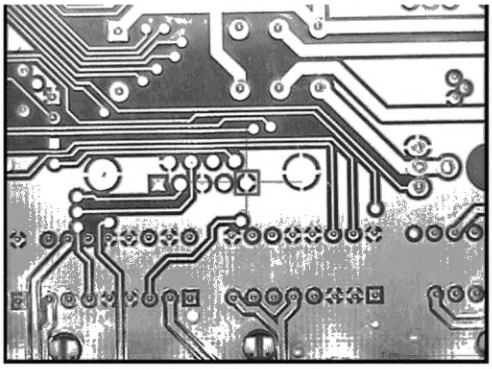


Рисунок B.5a — Участок из коллиматора диаметром 1,27 мм

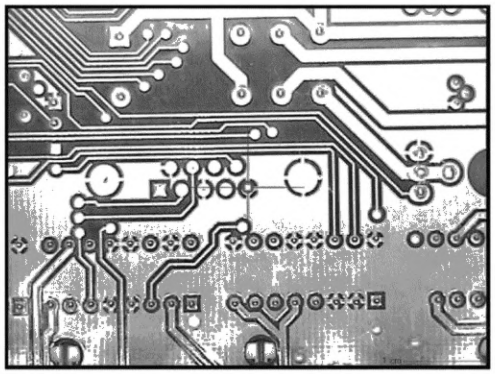


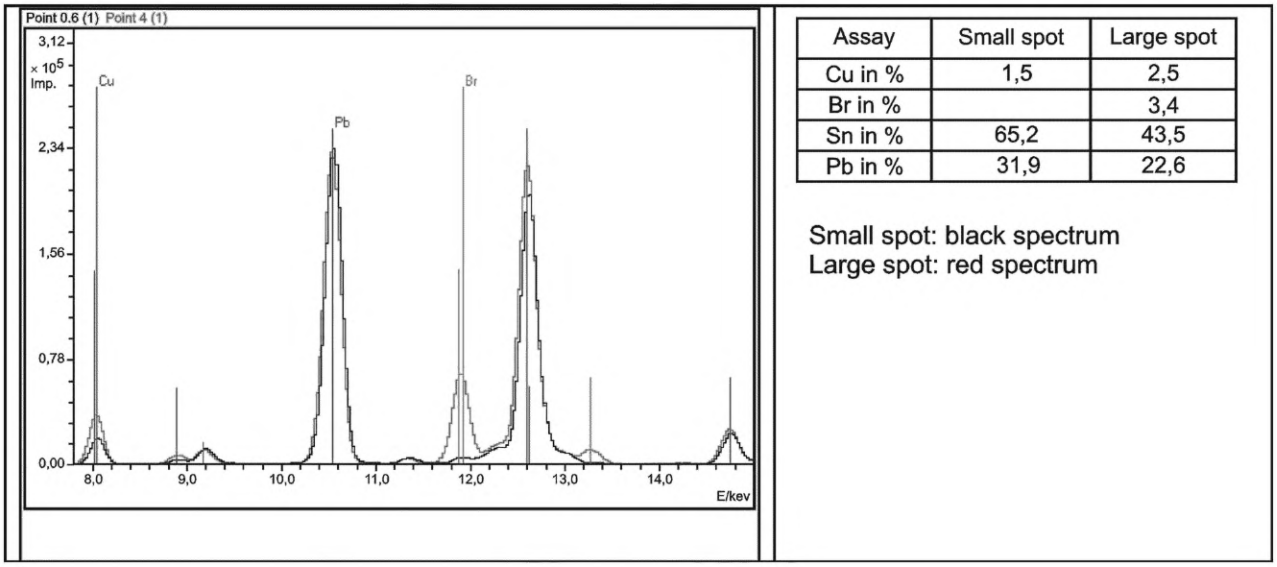
Рисунок B.5b — Участок из коллиматора диаметром 0,3 мм

Рисунок B.5 — Участки из коллиматоров диаметром 1,27 и 0,3 мм

Этот пример иллюстрирует важность соответствия размера области измерения прибора и размера анализируемого объекта (пробы).

Обратите внимание, что в случае коллимации диаметром 1,27 мм (рисунок B.5a) прибор анализировал часть ПП, обнаруживая проблему влияния толщины пробы на результаты измерения. Поскольку материал ПП поглощает меньше рентгеновских лучей, например Pb по сравнению с припоем, то толщина ПП будет оказывать влияние на результаты измерения для Pb. Обычно требуется не менее 5 мм материала ПП, чтобы его толщина не оказывала влияния на анализ Pb. С другой стороны, при использовании коллиматора меньшим диаметром вся область измерения ограничивается только паяным соединением. Поскольку толщина припоя обычно сильно превышает так называемую «бесконечную толщину» для Pb и Sn, то результат измерения для Pb будет точным.

Это дополнительно показано на рисунке B.6 в виде спектров двух измерений и их соответствующих элементарных результатов.



Assay	Small spot	Large spot
Cu in %	1,5	2,5
Br in %		3,4
Sn in %	65,2	43,5
Pb in %	31,9	22,6

Small spot: black spectrum
Large spot: red spectrum

Рисунок B.6 — Спектры и результаты, полученные на печатной плате с двумя коллиматорами

B.3.2.5 Создание РФ-карты элементов

Некоторые РФ-приборы оборудованы опцией, которая позволяет создавать элементные карты. Эти приборы могут получать и записывать фотографические изображения пробы, например ПП, а затем создавать карты интенсивности рентгеновских лучей, на которых отмечены присутствие и концентрация измеряемых веществ (элементов) в каждой сканируемой точке пробы. Сопоставляя исходное фотографическое изображение пробы с картой или картами интенсивности, можно получить данные о распределении конкретных веществ (элементов) в пробе. Такая информация в сочетании со знанием структуры пробы чрезвычайно полезна при определении присутствия регламентированных веществ в случаях, являющихся или не являющихся исключением.

В случае ПП часть с самой высокой вероятностью присутствия регламентированных веществ — это припой. При составлении карт веществ результаты показаны на рисунке В.7. Основной вопрос — является ли обнаруженный в плате Pb исключением. В нижней части рисунка В.7 показана комбинированная карта Pb и Sn. Pb отмечен зеленым цветом, а Sn — красный в зеленом.

Количественные результаты анализа ПП на участках 1 и 2 представлены в таблице В.3. На участке (1) Pb присутствует вместе с Sn (Pb/(Sn + Pb) = 85 %), что предполагает содержание Pb в высокотемпературном припое, а следовательно, его содержание является исключением из ограничений. На участке (2) Pb присутствует без Sn, но с другими элементами, такими как кремний (Si) и титан (Ti), что при сопоставлении с фотографией дает возможность предполагать, что Pb содержится в стекле или керамике.

Следует отметить, что когда регламентированное вещество идентифицировано на карте, оно может указывать на регламентированное применение, исключенное применение либо даже на регламентированное и исключенное применение в одном компоненте, что часто справедливо для Pb (см. рисунок 15). Дальнейшая оценка требуется для определения фактической ситуации.

Будучи очень полезным, составление РФ-карт — длительная процедура. Карты, представленные в этом примере, были получены с использованием прибора, в котором применяется рентгеновский луч 50 кВ и диаметром 100 мкм. Сканирование одной стороны платы размером 100 × 50 мм заняло 1500 с.

Значимые результаты могут быть получены с этой процедурой, если может быть гарантирована оптимальная геометрия измерения. Если образец не может быть перемещен в «фокусе» анализатора, то образец, возможно, придется разобрать для выполнения эффективного анализа.

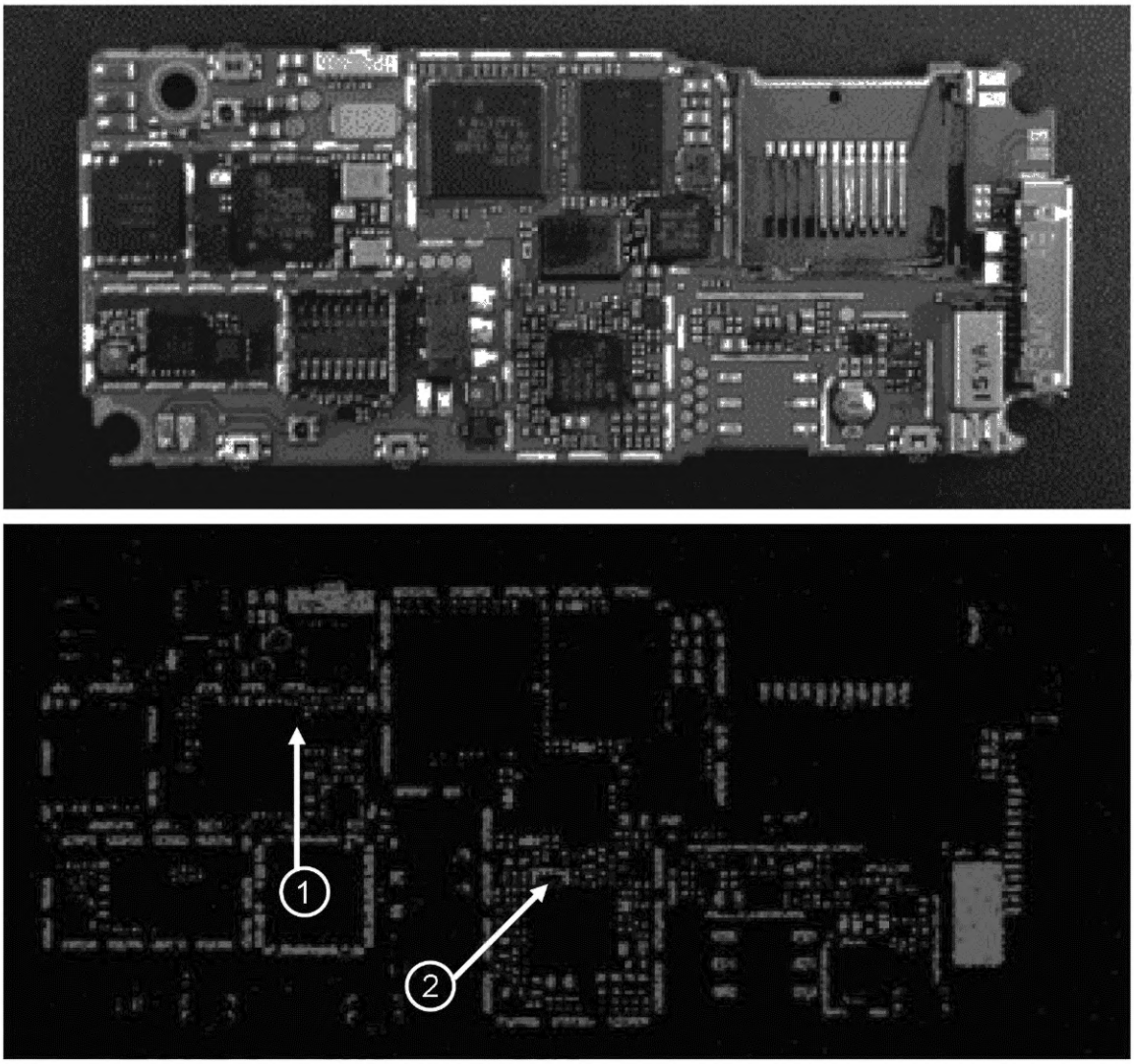


Рисунок В.7 — Примеры карты веществ на печатной плате

Таблица B.3 — Результаты РФ-анализа на участках 1 и 2, показанных на рисунке B.7

Участок	Si, %	Cu, %	Zn, %	Sn, %	Pb, %	Ti, %	Fe, %
1	5,2	18,6	43	6,25	35,98	—	—
2	6,5	1,7	3,9	—	82,9	3,9	1,2

Примечание — По методу СЭМ-ЭДРФ. Этот метод упомянут здесь только для полноты и с целью обратить внимание на существование этого инструмента. СЭМ-ЭДРФ использует характерные рентгеновские лучи, генерируемые электронным лучом в электронном микроскопе. Поскольку электроны имеют очень малую глубину проникания в твердое вещество, СЭМ-ЭДРФ обычно является в лучшем случае качественным инструментом. Этот метод анализирует только материал на самой поверхности пробы. Основным преимуществом СЭМ-ЭДРФ является то, что она может использоваться для скрининга очень малых (микронных размеров) проб и определения присутствия веществ в очень малых объемах. На рисунке B.8 показано поперечное сечение шарика припоя из сплава SAC (олово-серебро-медь, Sn-Ag-Cu), загрязненного свинцовым припоем. Pb группируется в малых интерметаллических доменах в объеме оловянного сплава. СЭМ-ЭДРФ — очень сложный метод, который может использоваться только высококвалифицированным и опытным персоналом, обычно учеными — специалистами по РФ.

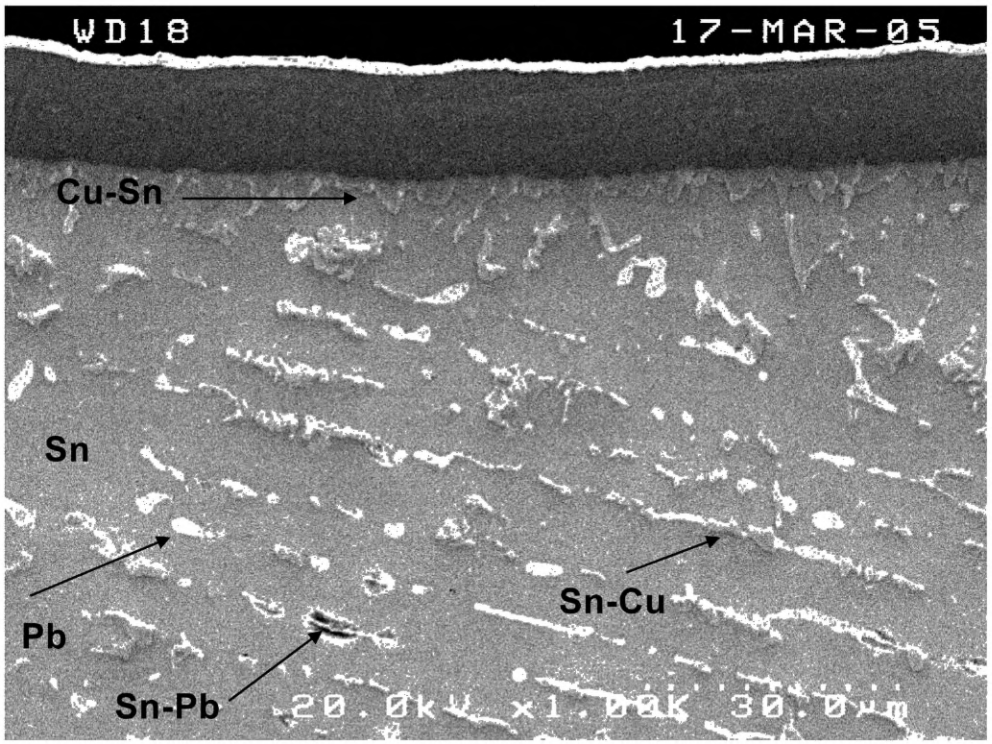


Рисунок B.8 — СЭМ-ЭДРФ снимок припоя, не содержащего свинца, с небольшими включениями Pb (размер = 30 мкм)

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
IEC 62321-1:2013	IDT	ГОСТ IEC 62321-1—2016 «Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 1. Введение и обзор»
IEC 62321-2:2013	IDT	ГОСТ IEC 62321-2—2016 «Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 2. Разборка, отсоединение и механическая подготовка образца»
IEC/ISO Guide 98-1:2009	IDT	ГОСТ 34100.1—2017 «Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты.

Библиография

[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*

[5] ASTM C 1118-07, *Guide for selecting components for wavelength-dispersive X-ray fluorescence systems*

[6] ASTM E 1172-87, *Standard practice for describing and specifying a wavelengthdispersive 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

Дополнительные источники, не процитированные по тексту

[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*

[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*

УДК 621.3:543.427.4(083.74)(476) МКС 43.040.10 IDT

Ключевые слова: регламентированные вещества, оборудование электротехническое

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 27.08.2021. Подписано в печать 21.09.2021. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 4,18.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

МКС 43.040.10

Поправка к ГОСТ IEC 62321-3-1–2016 Определение регламентированных веществ в электротехнических изделиях. Часть 3-1. Скрининг. Анализ свинца, ртути, кадмия, общего хрома и общего брома методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подраздел 7.2. Перечисление a), первый абзац	нефлуоресцентные	флуоресцентные
Подраздел 8.2. Перечисление b), второй абзац	в таблице 7	в таблице 6
таблица 6, примечание 1	в D.1	в A.2
Подраздел 8.6 (4 раза)	основных параметров	фундаментальных параметров
Подраздел 10.1. Первый абзац	от A.3 до A.7	A.3, A.4
Второй абзац, перечисление e)	основных параметрах	фундаментальных параметрах
Пункты 10.7.6—10.7.8, 10.7.10—10.7.13, 10.8.6—10.8.8, 10.8.10—10.8.13	содержание ртути	содержание свинца
Пункты 10.7.10, 10.8.10, наименование пунктов	**Припой, не содержащий ртуть**	**Бессвинцовый припой**
Пункт 10.8.2 (5 раз), 10.8.3 (5 раз), 10.8.4—10.8.10, 10.8.11 (2 раза), 10.8.12 (2 раза), 10.8.13	r, мг/кг	R, мг/кг
Приложение A. Подраздел A.2, перечисление a), пункт 2), четвертый абзац	и SB	и Sb
Подраздел A.3, перечисления a) — c)	показания Ri	показания Ci
Примечание 1	степени HBB/PBDE	степени PBB/PBDE
Перечисление d)	коэффициент безопасности (S)	коэффициент(ы) безопасности
Перечисление e). Таблица A.2. Графа «Металлы» для элемента «Br»		Не применимо
После таблицы A.2, второе перечисление	Более подробное описание данного подхода к расчету неопределенности (рассматри¬вается здесь как «коэффициент безопасности») приводится в 6.6, перечисление c).	Символ «X» отмечает область, где необходимо дальнейшее исследование.
третье перечисление	в 6.5.4)	в 8.4, перечисление d))
Подраздел B.2, четвертый абзац	3—10 м2	от 3 до 10 мм
Пункт B 3.2.5, пятый абзац	(см. рисунок 15)	

(ИУС № 12 2022 г.)

gost.e-ecolog.ru