ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ IEC 62321-2012

Изделия электротехнические

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ШЕСТИ РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ (СВИНЦА, РТУТИ, КАДМИЯ, ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА, ПОЛИБРОМБИФЕНИЛОВ, ПОЛИБРОМИРОВАННЫХ ДИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ)

Вырабы электратэхнічныя

ВЫЗНАЧЭННЕ ЎЗРОЎНЮ ШАСЦІ РЭГЛАМЕНТАВАНЫХ РЭЧЫВАЎ (СВІНЦУ, РТУЦІ, КАДМІЮ, ШАСЦІВАЛЕНТНАГА ХРОМУ, ПОЛІБРОМБІФЕНІЛУ, ПОЛІБРАМІРАВАНЫХ ДЫФЕНІЛАВЫХ ЭФІРАЎ)

(IEC 62321:2008, IDT)

Издание официальное

БЗ 4-2012

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 621.3:543.6.06(083.74)(476) МКС **13.020**; 43.040.10 КП 05 IDT
Ключевые слова: окружающая среда, оборудование электротехническое

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 20 апреля 2012 г. № 21

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту IEC 62321:2008 Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominateddiphenyl ethers) (Изделия электротехнические. Определение уровня шести регламентированных веществ (свинца, ртути, кадмия, шестивалентного хрома, полибромбифенилов, полибромированных дифениловых эфиров).
Международный стандарт разработан техническим комитетом IEC TC 111 «Стандартизация в области окружающей среды относительно электрических и электронных товаров и систем» Международной электротехнической комиссии (IEC).
Перевод с английского языка (en).
Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.
В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на международные стандарты актуализированы.
Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту приведены в дополнительном приложении Д.А.
Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2012

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

Введение
1 Область применения
2 Нормативные ссылки
3 Термины, определения и сокращения
3.1 Термины и определения
3.2 Сокращения
4 Методы контроля. Обзор
4.1 Область применения
4.2 Образец
4.3 Методы контроля. Блок-схема
4.4 Соответствие матрице
4.5 Предел обнаружения и предел квантификации
4.6 Протокол испытаний
4.7 Альтернативные методы контроля
5 Механическая подготовка образца
5.1 Обзор
5.1.1 Область применения
5.1.2 Обеспечение качества
5.2 Приборы, оборудование и материалы
5.3 Процедура подготовки образцов
5.3.1 Ручная резка
5.3.2 Грубое дробление/размалывание
5.3.3 Гомогенизация
5.3.4 Мелкое дробление/размалывание
5.3.5 Очень мелкое дробление полимерных и органических материалов
6 Применение рентгенофлуоресцентного анализа для скрининга
6.1 Обзор
6.1.1 Принцип работы метода
6.1.2 Меры предосторожности
6.2 Приборы, оборудование и материалы
6.2.1 РФ-спектрометр
6.2.2 Материалы и инструменты
6.3 Реактивы
6.4 Отбор проб
6.4.1 Неразрушающий подход
6.4.2 Разрушающий подход

6.5 Процедура проведения испытаний
6.5.1 Общие положения
6.5.2 Подготовка спектрометра
6.5.3 Рабочая часть образца
6.5.4 Проверка рабочих характеристик спектрометра
6.5.5 Испытания
6.5.6 Калибровка
6.6. Расчеты
6.7 Оценка метода
6.7.1 Свинец
6.7.2 Ртуть
6.7.3 Кадмий
6.7.4 Хром
6.7.5 Бром
6.8 Контроль качества
6.8.1 Точность калибровки
6.8.2 Контрольные образцы
6.9 Специальные случаи
6.9.1 Представление образца для измерения
6.9.2 Однородность образца
7 Определение содержания ртути в полимерах, металлах и электронике с помощью CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES и ICP-MS
7.1 Обзор
7.2 Приборы, оборудование и материалы
7.3 Реактивы
7.4 Подготовка образца
7.4.1 Рабочая часть образца
7.4.2 Мокрое разложение (разложение электронных компонентов)
7.4.3 Микроволновое разложение
7.4.4 Подготовка холостой пробы лабораторного реактива
7.5 Процедура испытаний
7.5.1 Подготовка растворов калибрантов
7.5.2 Разработка калибровочной кривой
7.5.3 Измерение образца
7.5.4 Расчеты
7.6 Оценка метода
8 Определение содержания свинца и кадмия в полимерах посредством измерений ICP-OES, ICP-MS и AAS

8.1 Обзор
8.2 Приборы, оборудование и материалы
8.3 Реактивы
8.4 Подготовка образца
8.4.1 Рабочая часть образца
8.4.2 Приготовление испытательного раствора
8.4.3 Подготовка холостой пробы лабораторного реактива
8.5 Процедура испытаний
8.5.1 Подготовка калибровочного раствора
8.5.2 Построение калибровочной кривой
8.5.3 Измерение образца
8.5.4 Расчеты
8.6 Оценка метода
9 Определение содержания свинца и кадмия в металлах с помощью метода ICP-OES, ICP-MS и AAS
9.1 Обзор
9.2 Приборы, оборудование и материалы
9.3 Реактивы
9.4 Подготовка образцов
9.4.1 Рабочая часть образца
9.4.2 Приготовление раствора испытательного образца
9.5 Подготовка холостой пробы лабораторного реактива
9.6 Процедура испытаний
9.6.1 Подготовка калибранта
9.6.2 Измерение калибранта
9.6.3 Измерение образца
9.6.4 Расчеты
9.7 Оценка метода
10 Определение содержания свинца и кадмия в электронных устройствах с помощью метода ICP-OES, ICP-MS и AAS
10.1 Обзор
10.2 Приборы, оборудование и материалы
10.3 Реактивы
10.4 Подготовка образцов
10.4.1 Рабочая часть образца
10.4.2 Гидролитическое разложение в царской водке
10.4.3 Микроволновое разложение

10.5 Процедура испытаний
10.5.1 Приготовление раствора калибранта
10.5.2 Приготовление стандартного раствора
10.5.3 Калибровка
10.5.4 Разработка калибровочной кривой
10.5.5 Измерение образца
10.5.6 Расчеты
10.6 Оценка метода
Приложение A (справочное) Определение PBB и PBDE в полимерах посредством метода GC-MS
Приложение B (справочное) Испытание на наличие шестивалентного хрома (Cr(VI) в бесцветных и цветных антикоррозионных покрытиях на металле
Приложение C (справочное) Определение шестивалентного хрома (Cr(VI) в полимерах и электронных устройствах с помощью колориметрического метода
Приложение D (справочное) Практическое применение скрининга методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии
Приложение E (справочное) Практическое определение содержания ртути в полимерах, металлах и электронных устройствах посредством CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES и ICP-MS
Приложение F (справочное) Практическое определение содержания свинца и кадмия в полимерах методом ICP-OES, ICP-MS и AAS
Приложение G (справочное) Практическое определение свинца и кадмия в металлах методом ICP-OES, ICP-MS и AAS
Приложение H (справочное) Практическое определение свинца и кадмия в электронике методом ICP-OES, ICP-MS и AAS
Библиография
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

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 СТБ IEC 62321 является установление методов контроля, которые позволят определить уровень таких веществ, как Pb, Hg, Cd, Cr(VI), и их соединений, а также PBB и PBDE в электротехнических изделиях.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Изделия электротехнические
ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ШЕСТИ РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ (СВИНЦА, РТУТИ, КАДМИЯ, ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА, ПОЛИБРОМБИФЕНИЛОВ, ПОЛИБРОМИРОВАННЫХ ДИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ)

Вырабы электратэхнічныя
ВЫЗНАЧЭННЕ ЎЗРОЎНЮ ШАСЦІ РЭГЛАМЕНТАВАНЫХ РЭЧЫВАЎ (СВІНЦУ, РТУЦІ, КАДМІЮ, ШАСЦІВАЛЕНТНАГА ХРОМУ, ПОЛІБРОМБІФЕНІЛУ, ПОЛІБРАМІРАВАНЫХ ДЫФЕНІЛАВЫХ ЭФІРАЎ)

Electrotechnical products
Determination of levels of six regulated substances
(lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominateddiphenyl ethers)

Дата введения 01-01-2013

1 Область применения

В настоящем стандарте рассматриваются методы определения уровня содержания в электротехнических изделиях шести регламентированных веществ: свинца (Pb), ртути (Hg), кадмия (Cd), шестивалентного хрома (Cr(VI), полибромбифенилов (PBB), полибромированных дифениловых эфиров (PBDE).

В рамках настоящего стандарта образцы рассматриваются как объекты для обработки и измерений. Свойства образца и способ его получения определяет лаборатория, которая проводит испытания.

Примечание 1 – Более подробная информация о способах получения образцов (типовых представителей) готовой электронной продукции, выбранных для испытаний на содержание уровней регламентированных веществ, приведена в спецификации IEC (PAS) [1].

Выбор образцов может оказывать влияние на представление результатов испытаний.

Настоящий стандарт не устанавливает:

– терминов «часть изделия» или «гомогенный материал», которые могут быть выбраны в качестве образца;

– последовательность разборки электротехнического изделия, применяемую для получения образца;

– методику оценки продукции относительно ограничений использования веществ в электротехнических изделиях.

Примечание 2 – Более подробное руководство по методике оценки продукции относительно ограничений использования веществ в электротехнических изделиях находится в [1].

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения [2)]

ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний

ISO 5961:1994 Качество воды. Определение содержания кадмия методом атомной абсорбционной спектрометрии

ISO IEC 17025:2005 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

[1)] В стадии рассмотрения, номера не имеет.

[2)] Взамен ISO/IEC Guide 98:1995.

Издание официальное

3 Термины, определения и сокращения

3.1 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями.

3.1.1 аналит (analyte): Вещество (компонент), содержание которого необходимо измерить.

3.1.2 калибрант (калибровочный образец) (calibrant): Вещество в твердом или жидком состоянии с известной и стабильной концентрацией аналитов, используемое для определения характеристики прибора (калибровочной кривой) по отношению к концентрации аналита.

3.1.3 калибровочный раствор (calibration blank): Вещество, идентичное по форме и матрице составу калибранта, но не содержащее аналитов.

3.1.4 сертифицированный стандартный образец (CRM) (certified reference material): Эталонный материал, сопровождаемый сертификатом, одно или более значений параметров которого сертифицированы по процедуре, которая устанавливает его прослеживаемость к точной реализации единицы, в которой выражаются эти значения и для которого каждое сертифицированное значение сопровождается неопределенностью при установленном уровне доверия (см. [2]).

3.1.5 продукт расщепления образца (digestate): Раствор, полученный в конце процесса расщепления образца.

3.1.6 электронный узел (electronic assembly): Группа компонентов, в которой по крайней мере один из компонентов является электронным устройством, отдельные части которого могут быть заменены без повреждения всего узла (см. [3], терминологическая статья H.2.5.9).

Пример – Группа компонентов, смонтированных на печатной плате.

3.1.7 электронные компоненты (electronic components): Электрические или электронные устройства, которые не могут быть разобраны без повреждения или нарушения их функциональности. Иногда их называют электронные части или заготовки (см. [4]).

Пример – Резисторы, конденсаторы, диоды, интегральные схемы, гибридные элементы, специализированные интегральные схемы, компоненты и реле с обмотками.

3.1.8 электронная часть системы (electronics): Электронный узел и/или электронный компонент и/или элемент, заменяемый в процессе эксплуатации.

3.1.9 элемент, заменяемый в процессе эксплуатации (FRU) (field replaceable unit): Часть, компонент или сборочный (компоновочный) узел, легко снимаемый (механически отсоединяемый) с помощью универсальных инструментов (см. [5], терминологическая статья 3.7).

Примечание – Выражение «Легко снимается» предполагает использование универсального инструмента для выполнения таких операций, как прикручивание или отсоединение с восстанавливаемым повреждением элемента.

3.1.10 матрица (matrix): Материал или вещество в форму или состояние, которого заключен или к которому присоединен аналит.

3.1.11 система PMBS (система измерений, основанная на показателях эффективности) (performance-based measurement system): Совокупность процессов, в которых определяются требуемые данные, задачи и ограничения программы или проекта, служащих критерием для выбора наиболее рентабельного метода получения соответствующих данных.

Примечание – Критерий может быть установлен в соответствующих правилах, технических документах, разрешениях, рабочих планах или исполнительных нарядах.

3.1.12 эталонный материал (reference material): Материал или вещество, одно (или более) значение характеристик которого достаточно гомогенно и точно определено, для применения при калибровке оборудования, оценке методов контроля или для присвоения значения материалу (см. Руководство ISO 30, с изменениями).

3.2 Сокращения

В настоящем стандарте использованы следующие сокращения:

ААС (AAS)	Атомная абсорбционная спектрометрия
АБС (ABS)	Акрилонитрил бутадиен стирол, АБС-пластик
АФС (AFS)	Атомно-флуоресцентная спектрометрия
АОИМ (ASTM)	Американское общество по испытанию материалов
ВДРФ (WDXRF)	Рентгенофлуоресцентный анализ с дисперсией по длинам волн
ВС (IS)	Внутренний стандарт

ЕС (EC)	Европейское сообщество
ИЮПАК (IUPAC)	Международный союз теоретической и прикладной химии
МСИ (IIS)	Межлабораторные сравнительные испытания
ОВ (RH)	Относительная влажность
ОСО (RSD)	Относительное стандартное отклонение
ОТХ (FP)	Основные технические характеристики
ПВХ (PVC)	Поливинилхлорид
ПК (LOQ)	Предел квантификации
ПО (LOD)	Предел обнаружения
ПОМ (MDL)	Предел обнаружения метода
ПП (PWB)	Печатная плата
РФА (XRF)	Рентгенофлуоресцентный анализ
СИМ (SIM)	Селективный ионный мониторинг
Система PBMS (PBMS)	Система измерений, основанная на показателях эффективности
СОП (SOP)	Стандартная технологическая процедура
ССО (CRM)	Сертифицированный стандартный образец
Стандарт – GLP (GLP)	Надлежащая лабораторная практика»
США (US)	Соединенные Штаты Америки
СЭМ (SRM)	Стандартный эталонный материал
УПС (PS-HI)	Ударопрочный полистирол
ФЭП (FEP)	Тетрафторэтилен – перфтор – пропилен
ЭВА (EVAC)	Этиленвинилацетат
ЭДРФ (EDXRF)	Энергодисперсионная рентгеновская флуоресценция
ЭИ (EI)	Электронная ионизация
BCR	Европейское бюро стандартов
BL	Нижний предел
BSA	N, O-бис (триметилсилил) ацетамид
BSTFA	N, O-бис (триметилсилил)трифторацетамид
CCC	Стандарт непрерывного контроля калибровки
CCFL	Флуоресцентная лампа с холодным катодом
CFR	Свод федеральных нормативных документов США
CV-AAS	Атомно-абсорбционная спектрометрия методом «холодного пара»
CV-AFS	Атомно-флуоресцентная спектрометрия методом «холодного пара»
DBOFB	4,4'-дибромооктафторобифенил
DIN	Немецкий институт по стандартизации
DMDCS	Диметилдихлоросилан
EN	Европейский стандарт
EPA	Управление по охране окружающей среды США
FRU	Элемент, заменяемый по месту эксплуатации
GC	Газовая хроматография
GC-MS	Газовая хроматография – масс-спектрометрия
HPLC-UV	Высокоэффективная жидкостная хроматография – ультрафиолетовая
ICP-MS	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-OES	Метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой
JIS	Японский международный стандарт
LN	Жидкий азот
NIST	Национальный институт стандартов и технологии

NMIJ	Национальный метрологический институт Японии
OctaBB	Октабромбифенил
OctaBDE	Октабромдифенил-эфир
OL	Сигнал превышение предела
PAS	Общедоступная спецификация
PBB	Полибромированныебифенилы
PBDE	Полибромированные дифенил эфиры
PC	Поликарбонат
PE	Полиэтилен
PE-HD	Полиэтилен высокой плотности
PFA	Перфторалкоксил-алкановая смола
PTFE	Политетрафторэтилен
PTV	Программируемое температурное выпаривание
QA	Обеспечение качества
QC	Контроль качества
TFM	Модифицированный тетрафторэтилен
WC	Монокарбид вольфрама

4 Методы контроля. Обзор

4.1 Область применения

Методы контроля для определения уровня содержания регламентированных веществ в электротехнических изделиях можно разделить на два основных этапа:

– аналитические методы контроля;

– лабораторные испытания.

Аналитические методы контроля разработаны и утверждены для обеспечения их соответствия требованиям поставленной задачи.

Процедура проведения аналитических испытаний подразделяется на пять основных этапов:

– подготовительный этап;

– выбор и подготовка приборов/оборудования и материалов;

– выбор и подготовка реактивов;

– подготовка образцов;

– проведение контроля, включающего:

  – калибровку;

  – изучение характеристик приборов;

  – анализ образцов;

  – получение аналитических результатов;

  – составление отчета о проведенных испытаниях;

  – контроль качества.

Описание отдельных этапов контроля будет рассмотрено ниже.

Этап лабораторных испытаний в настоящем стандарте не рассматривается, так как лабораторные испытания могут проводиться в соответствии с указанными методами контроля, используя образцы и методы контроля в соответствии с другими документами. Этап лабораторных испытаний включает в себя принятие соответствующих мер обеспечения качества и составление протокола приемочных испытаний, в котором указываются данные, полученные аналитическим методом с использованием лабораторных приборов. Рекомендуется использовать системы менеджмента качества лабораторий в соответствии с требованиями стандарта-GLP и/или аналогичных международных или национальных стандартов (например, ISO/IEC 17025).

4.2 Образец

В настоящем стандарте образец рассматривается как объект для обработки и измерения в соответствии с методами контроля для определения уровней содержания регламентированных веществ в электротехнических изделиях. В качестве образца могут использоваться полимеры, металлы или

электронные части системы. Образец или способ его получения определяются в процессе проведения лабораторных испытаний с учетом соответствующих документов.

Примечание – Отбор образца может проводиться как в аккредитованной испытательной лаборатории (центре), так и в испытательной лаборатории (центре) изготовителя. Заказчик и представители лаборатории могут взаимно оговорить правила отбора образца.

Для проведения лабораторных испытаний может быть отобран образец, представляющий собой гомогенный материал. Для образцов такого типа лучше всего подходят методы контроля, применяемые для испытаний металлов или полимеров.

Для проведения лабораторных испытаний также может быть отобран образец, представляющий собой электронный компонент, устройство или элемент, заменяемый в процессе эксплуатации. Для образцов такого типа лучше всего подходят методы контроля, применяемые для испытаний электронных частей системы.

Настоящий стандарт не устанавливает требований к методам получения образцов. Более подробная информация о получении образцов приведена в спецификации IEC (PAS).

4.3 Методы контроля. Блок-схема

На рисунке 1 приведена блок-схема проведения контроля для определения уровня содержания регламентированных веществ в электротехнических изделиях.



Рисунок 1 – Блок-схема проведения методов контроля

После получения образца, являющегося полимером, металлом или электронной частью системы (например, электронным компонентом, устройством или элементом, заменяемым в процессе эксплуатации), принимается решение о применении процедуры скрининга или верификации с использованием различных методов контроля.

Процедура скрининга может проводиться непосредственным контролем самого образца (неразрушающая подготовка образца) или посредством разрушения образца для обеспечения его гомогенности (механическая подготовка образца). Данное решение принимается после оценки гомогенности образца. Скрининг репрезентативных образцов многих гомогенных материалов (таких, как полимеры, сплавы, стекло) может проводиться в неразрушающей форме, в то время как для более сложных образцов (таких, как элементы, заменяемые в процессе эксплуатации) может потребоваться механическая подготовка. Механическая подготовка образцов является одинаковой для процедуры скрининга и процедуры верификации. Описание процесса механической подготовки образца приведено в разделе 5.

Для скрининга образца используется РФ-спектрометр (рентгенофлуоресцентный спектрометр) (например, ЭДРФ-спектрометр (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр) или ВДРФ-спектрометр (рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны) при условии, что их рабочие характеристики соответствуют требованиям раздела 6. Скрининг должен проводиться в контролируемых условиях. Применение анализа рентгенофлуоресцентного спектрометра в области электротехники обеспечивает высокую скорость и эффективность проведения анализа исследуемых образцов, однако существуют определенные ограничения относительно использования этого метода и применимости полученных результатов.

Процедура верификации проводится после механической подготовки образца с использованием соответствующих методов контроля исследуемого образца, в качестве которого может использоваться полимер, металл или электронная часть системы. В таблице 1 отражены методы верификации, более подробное описание которых приведено в разделах 7 – 10 и приложениях A, B и C. Метод верификационных испытаний используется для получения максимально точных результатов, хотя для этого требуются дополнительные ресурсы.

Таблица 1 – Обзор процедуры верификации

Этапы	Вещества	Полимеры	Металлы	Электронные части системы (печатные платы/ компоненты)
Механическая подготовка образца (см. раздел 5)		Прямое измерение Дробление	Прямое измерение Дробление	Дробление
Химическая подготовка образца		Микроволновое разложение Кислотное разложение Сухое озоление Экстракция растворителем	Микроволновое разложение Кислотное разложение	Микроволновое разложение. Кислотное разложение Экстракция растворителем
Определение аналитических методов (включая типичные границы погрешности)	PBB/PBDE	GC-MS (см. приложение A)	–	GC-MS (см. приложение A)
	Cr(VI)	Щелочное разложение/ колориметрический метод (см. приложение C)	Точечное испытание/ экстракция кипящей водой (см. приложение B)	Щелочное разложение/ колориметрический метод (см. приложение C)
	Hg	CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES, ICP-MS (см. раздел 7)		
	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS (см. раздел 8)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (см. раздел 9)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (см. раздел 10)

После окончания процедуры верификации принимается решение о соответствии уровня содержания регламентированных веществ в образце установленным значениям.

4.4 Соответствие матрице

Методы контроля содержания регламентированных веществ, уровень содержания которых относительно низкий по отношению к другим химическим элементам или соединениям, имеющим высокую концентрацию или тех, которые являются основными составляющими образца, в общем случае зависят от материала или матрицы. Поэтому методы контроля должны обеспечивать достоверную проверку исследуемого материала при использовании растворов и калибровочных образцов, соответствующих матрице, либо проведением подготовительной стадии, обеспечивающей отделение аналита от смежных материалов, или основной матрицы. Основными типами материалов (или матриц) в электронном оборудовании являются полимеры (в основном технические полимеры, содержащие добавки, и в некоторых случаях с нанесенными на их поверхность покрытиями), металлы или сплавы (на них также могут быть нанесены покрытия) и электронные части системы.

4.5 Предел обнаружения и предел квантификации

Предел обнаружения (ПО) или предел обнаружения метода (ПОМ) это минимальная концентрация или масса аналита в анализируемом образце вещества, которая может быть обнаружена (но не измерена) с заданной доверительной вероятностью в данном образце.

Инструментальный ПО вещества характеризует способность измерительного оборудования выделять низкие концентрации аналитов в холостом или стандартном растворе. Чаще всего инструментальный ПО используется для указания измерительной способности системы (например, атомно-абсорбционный спектрометр). Несмотря на удобство применения инструментальных ПО, они часто значительно ниже ПО представляют полный процесс аналитических методов контроля.

Пределы обнаружения всех аналитических методов лучше всего определяются экспериментальным путем посредством проведения повторных независимых измерений слабых или укрепленных матриц образца (например, пластика), охватывая всю процедуру испытаний, включая экстрагирование или разложение образца. Для анализа рекомендуется провести не менее шести измерений с концентрацией аналита, которая в 3 – 5 раз превышает расчетный ПОМ. Для того чтобы определить весь ПОМ для всей процедуры испытания, стандартное отклонение повторных измерений следует умножить на соответствующий коэффициент. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) рекомендует использовать коэффициент 3 для минимального количества из шести измерений, в то время как Управление по охране окружающей среды США (USEPA) использует односторонний доверительный интервал с множителем, равным значению критерия Стьюдента (t-критерию), выбранному для нескольких повторов, и уровень доверительности (а именно, t = 3,36 для шести повторов для 99%-ной доверительности).

Предел квантификации (ПК) или расчетный ПК для заданной измерительной системы можно выразить как наименьшую концентрацию аналита, которая может быть точно определена с заданной или допустимой погрешностью в лабораторных условиях испытаний. Допустимая погрешность определяется как 10%-ное относительное стандартное отклонение или выражается как постоянная величина, кратная (от 2 до 10) ПОМ.

4.6 Протокол испытаний

Отчет об испытаниях, проведенных в испытательной лаборатории, должен быть отражен в протоколе испытаний совместно с результатами испытаний и другой необходимой информацией. Каждый протокол испытаний должен содержать по крайней мере следующие сведения:

1) Наименование, адрес и местонахождения всех лаборатории, участвующих в испытаниях, а также сведения об ответственном исполнителе испытаний.

2) Дату приема образца на испытания и дату проведения испытаний.

3) Идентификационное обозначение протокола (например, такое как порядковый номер) и нумерацию каждой страницы, а также общее количество страниц в протоколе.

4) Идентификацию и описание образца, включая последовательное описание процедуры разборки устройства, применяемого для получения испытательного образца.

5) Ссылку на метод контроля в соответствии с настоящим стандартом либо альтернативный метод контроля (с указанием применяемого оборудования и методов расщепления образца), применяемый при проведении испытаний.

6) ПО или ПК.

7) Результаты испытаний образцов, выраженные в миллиграммах на килограмм (мг/кг).

8) Необходимую дополнительную информацию, не указанную в настоящем стандарте, а также информацию о специальных условиях испытаний, которые могут оказать влияние на результаты испытаний. Любые допустимые отклонения от процедуры испытаний указывают здесь.

Результаты контроля качества (КК) (например, результаты холостого опыта, всплеска матриц и других испытаний), а также список применяемых эталонных материалов и значения, воспроизводимые ими, должны быть предоставлены по требованию заказчика.

Изменения или дополнения к выданному протоколу испытаний должны вноситься только в виде дополнительного документа с соответствующим наименованием, например «Изменение/дополнение к протоколу испытаний с серийным номером XXX» (или с другим идентификационным обозначением); при этом данные изменения/дополнения должны удовлетворять соответствующим требованиям подразделов 4.2 – 4.6.

4.7Альтернативные методы контроля

Альтернативные методы контроля, методы расщепления или аналитические методики могут применяться в том случаи, если их эффективность подтверждена в соответствии с критериями системы PBMS, указанными в разделах контроля качества испытаний. Любые отклонения от указанных методов контроля должны быть оценены и отражены в протоколе испытаний.

5 Механическая подготовка образца

5.1 Обзор

5.1.1 Область применения

В данном разделе приводится описание технологий механического уменьшения размера электротехнического изделия, его узлов или отдельных частей перед проведением анализа уровня содержания регламентированных веществ. Разделы методов контроля в настоящем стандарте включают в себя требования, предъявляемые к обработке образца и его подготовке в особых условиях. В данном разделе приводятся рекомендации по обработке выбранных частей изделия. Для получения образца, необходимого для проведения испытаний, следует выбрать один или несколько способов обработки изделия, описанных в данном разделе. Выбор соответствующего способа зависит от необходимого гранулометрического состава для используемого метода контроля. Могут использоваться также альтернативные методы механической обработки образца при условии, что необходимый гранулометрический состав будет достигнут без загрязнения или искажения образца, содержащего регламентированные вещества.

5.1.2 Обеспечение качества

Следует выбрать соответствующее оборудование и процедуру очистки образца вследствие того, что загрязнение, испарение летучих компонентов (например, испарение под воздействием тепла), потеря материала в результате выбросов пыли могут привести к системной аналитической ошибке.

Причиной загрязнения может оказаться шлифовальное оборудование, а также любое другое приспособление, контактирующие с образцом. Выбрав оборудование, необходимо знать, какие именно его элементы могут привести к загрязнению анализируемого образца. Например, кобальт (Co) и вольфрам (W) могут выделяться из оборудования, изготовленного из карбида вольфрама (WC), а хром (Cr), никель (Ni), молибден (Mo) и ванадий (V) могут выделяться из оборудования, изготовленного из нержавеющей стали.

В лабораторных условиях необходимо доказать экспериментальным путем, что механическая обработка не приведет к загрязнению или потере существенного количества регламентированных веществ в образце. Кроме того, необходимо экспериментально доказать, что процедура очистки оборудования, используемого для механической обработки образца, предотвращает загрязнение исследуемого образца остатками предыдущего образца.

Это доказывается посредством обработки и анализа сертифицированных эталонных материалов и заготовок до и после обработки материала с существенным уровнем содержания регламентированных веществ. Применение сертифицированных эталонных материалов не являются обязательным. Используемые материалы должны иметь известное содержание регламентированных веществ, чтобы определить, что механические процессы дробления/размалывания/резки не вызывают загрязнения или потери регламентированных веществ. Эффективность процедуры механической подготовки образца может непрерывно контролироваться с помощью постоянного контроля качества с применением поверочных матриц или контрольных образцов.

5.2 Приборы, оборудование и материалы

Требуются следующие приборы, оборудование и материалы:

a) Шлифовальный или фрезерный станок с размером ячейки нижнего сетчатого фильтра из нержавеющей стали 4 и 1 мм или аналогичным.

b) Центробежный станок с ситом из стали с 25-микрометровым карбид-вольфрамовым (WC) покрытием и ротором с 6-кратным WC-покрытием (для однородного пластмассового материала может использоваться сито из нержавеющей стали с размером ячейки 1 мм). Чтобы исключить риск загрязнения во время обработки, необходимо использовать титановое сито с размером ячейки 1 мм и стальной/титановой фильтрующий ротор.

c) Безлопастная дробильная морозильная камера криогенного действия с автономным баком LN_2; изолированный кожух, регулятор скорости, программируемый таймер и защитная блокировка.

d) Миксер для гомогенизации (например, блендер).
e) Аналитические весы с точностью взвешивания до 0,0001 г.
f) Щетки (разных размеров).
g) Бумага.
h) Обычные ножницы, ножницы для резки толстолистового металла.
i) Аналитический стакан.
j) Жидкий азот (LN_2).

Примечание – Жидкий азот имеет достаточно высокую летучесть и поэтому может вызвать кислородное голодание на участке использования, особенно если данный участок является закрытым. Лаборатория несет ответственность за обеспечение безопасности выполнения работ и использование защитных средств во время криогенного дробления.

k) Воронка для порошка.
l) Перчатки.
m) Защитные очки.
n) Полиэтиленовая емкость (для использования с LN_2).

5.3 Процедура подготовки образцов

5.3.1 Ручная резка

Ручная резка используется для черновой резки и подготовки образцов к дальнейшему уменьшению размеров. Ниже указаны рекомендуемые максимальные размеры образца, которые зависят от оборудования, используемого при дальнейшей обработке.

a) Электронные части системы: образцы предварительно разрезаются на куски 40 мм × 40 мм с помощью ножниц для резки толстолистового металла (5.2, перечисление h).

b) Металлический лист: образцы предварительно разрезаются на куски 40 мм × 40 мм с помощью ножниц для резки толстолистового металла (5.2, перечисление h).

c) Полимеры: образцы предварительно разрезаются на куски 5 мм × 5 мм с помощью ножниц для резки толстолистового металла или обычных ножниц (5.2, перечисление h). С помощью ножниц тонкая полимерная фольга может разрезаться на небольшие куски (5.2, перечисление h).

5.3.2 Грубое дробление/размалывание

Грубое дробление используется для уменьшения размеров образца приблизительно до 1 мм в диаметре. При необходимости образцы можно охладить с помощью жидкого азота (5.2, перечисление j). Для органических образцов рекомендуется криогенное измельчение. Для проведения криогенной обработки образцы необходимо поместить в полиэтиленовую емкость (5.2, перечисление n) и охладить с помощью жидкого азота (5.2, перечисление j), а затем выждать еще 10 мин. Произвести измельчение образцов в дробильной камере (5.2, перечисление c) с использованием нижнего сита из нержавеющей стали с размером ячейки 4 мм. Во время дробления температура образцов должна поддерживаться на уровне < минус 20 °C. Затем необходимо аккуратно смести и собрать все частицы. Установить в дробильной камере (5.2, перечисление c) предварительно взвешенное нижнее сито из нержавеющей стали с размером ячейки 1 мм и произвести повторную обработку материала 4 мм. Аккуратно смести и собрать все частицы. Между циклами дробления необходимо предусмотреть пятиминутный период охлаждения.

Примечание – Металлические материалы можно измельчить только до частиц размером 4 мм (хотя предпочтительней измельчить частицы до размера 2 мм).

5.3.3 Гомогенизация

Усреднение/гомогенизация используется для приготовления образца грубого измельчения в миксере перед его дальнейшим измельчением центробежным станком (5.2, перечисление b). Необходимо взять контейнер, емкость которого в два раза превышает количество порошка, приготовленного для смешивания. Далее необходимо установить миксер на среднюю скорость и перемешивать порошок до получения однородной смеси.

5.3.4 Мелкое дробление/размалывание

Мелкое дробление/размалывание используется для уменьшения образцов до размера менее 1 мм в диаметре. При необходимости усредненный порошок образцов охлаждается с помощью жидкого азота (5.2, перечисление j). Для органических образцов, не имеющих металлических частей, рекомендуется криогенное измельчение. Необходимо внимательно следить за тем, чтобы жидкий азот (5.2, перечисление j) не вошел в прямой контакт с порошком и не вызвал разбрызгивание и потери образца (рекомендуется использовать, например, полиэтиленовую емкость (5.2, перечис-

ление n). Произвести дальнейшее измельчение порошка образца с помощью центробежного станка (5.2, перечисление b). После этого следует аккуратно подмести центробежный станок (5.2, перечисление b) и собрать весь порошок. Собранный порошок можно просеять для получения гомогенной части с известным диапазоном размеров частиц.

5.3.5 Очень мелкое дробление полимерных и органических материалов

Данная процедура используется для уменьшения размера образцов до 500 мкм в диаметре или меньше. Данный способ обработки не подходит для металлов, стекла или аналогичных твердых и острых материалов. Примерно от 3 до 10 г грубой нарезки (куски по 3 – 5 мм) помещается в пробирку так, чтобы она была заполнена от двух третей до трех четвертей. Далее необходимо добавить размалывающий стержень и закрепить оба конца пробирки. Охлаждать в дробильной камере (5.2, перечисление c) при комнатной температуре на протяжении 15 мин, заполнив контейнер жидким азотом (5.2, перечисление j). Установить пробирку с образцами в дробильную камеру (5.2, перечисление c) и закрыть крышкой. При этом можно добавить одно или несколько сит для гомогенности образца.

6 Применение рентгенофлуоресцентного анализа для скрининга

6.1 Обзор

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 «усредненных» 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.

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 согласно таблице 1.

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.

РФ-спектрометры могут калиброваться в диапазоне массовых долей от предела обнаружения в данной матрице до 100%-ного состава по массе. РФА – это сравнительная технология; ее эффективность зависит от качества калибровки, которая в свою очередь зависит от качества калибранта и модели, используемой для представления чувствительности прибора. РФА зависит от воздействия матрицы (эффект абсорбции и эффект усиления), а также спектральной интерференции.

Функционирование данного метода контроля прошло проверку на определение содержания следующих веществ в различных средах в пределах диапазонов концентрации согласно таблицам 2 – 6.

Таблица 2 – Измеренные диапазоны концентрации свинца в материалах

Вещество/элемент	Свинец						
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материала						
		ABS	PE	Низколегированная сталь	Сплав Al-Si	Сплав на основе олова	Стекло	Измельченная печатная плата
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 109 до 184	От 14 до 108	30	От 190 до 930	174	240 000	От 22 000 до 23 000

Таблица 3 – Измеренные диапазоны концентрации ртути в материалах

Вещество/элемент	Ртуть		
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материала	
		ABS	PE
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 100 до 940	От 4 до 25

Таблица 4 – Измеренные диапазоны концентрации кадмия в материалах

Вещество/элемент	Кадмий			
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материала		
		Сплав на основе олова	ABS	PE
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	3	От 11 до 107	От 22 до 141

Таблица 5 – Измеренные диапазоны концентрации общего хрома в материалах

Вещество/элемент	Хром					
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материала				
		ABS	PE	Низколегированная сталь	Сплав Al-Si	Стекло
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 28 до 270	От 18 до 115	240	От 130 до 1 100	94

Таблица 6 – Измеренные диапазоны концентрации брома в материалах

Вещество/элемент	Бром			
Параметр	Единица измерения	Измеренная среда/материала		
		PS-HI, ABS	PC/ABS	PE
Измеренная концентрация или диапазон значений концентрации	мг/кг	От 99 138 до 118 400	От 800 до 2 400	От 98 до 808

Данные вещества в аналогичной среде за пределами указанных диапазонов концентрации могут анализироваться согласно данному методу контроля; при этом следует отметить, что рабочие характеристики не установлены для данного стандарта.

В РФА можно выделить два основных метода калибровки:

– универсальная калибровка может выполняться с использованием метода фундаментальных параметров (ФП). Калибровке в этом случае могут подвергаться только элементы или соединения, или небольшое количество эталонных материалов с точно определенными составами матрицы. Аналогично остальным видам РФ-калибровки, точность данной калибровки зависит от того, насколько близко калибранты схожи с образцами;

– эмпирическую калибровку можно создать с использованием эталонных материалов в комбинации с калибровочным алгоритмом, способным внести поправки на матричные и спектральные интерференции. В принципе эмпирическая калибровка действительна только для матрицы специфического материала, для которого она была создана; для анализа нескольких матриц требуется несколько калибровок. В качестве отборочного испытания можно использовать одну и ту же эмпирическую калибровку для материалов со схожими матрицами. При этом калибранты должны охватывать весь диапазон каждого элемента в матрице. Если потенциальный мешающий элемент не включен в калибровочную модель, его присутствие в образце может привести к существенной ошибке. Ввиду ограниченной доступности калибрантов, т.е. эталонных материалов, очень сложно или даже невозможно включить все возможные матричные и спектральные интерференции в метод при поддержании оптимальной точности.

Для материалов с покрытием и многослойных структур точные результаты можно получить только в том случае, если предварительно известна многослойная структура и используется калибровочная модель, имитирующая структуру образца. Если используется покрытие или тонкий слой, необходимо

убедиться, что РФ-спектрометр обладает достаточной чувствительностью для обнаружения небольшого количества вещества в слое. Если же чувствительность РФ-спектрометра окажется недостаточной для измерения регламентированного вещества прямо в покрытии, можно прибегнуть к физическому удалению слоя покрытия с подложки для накопления достаточного материала для анализа.

Контрольный анализ 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 разделе 5. С помощью данного метода контроля пользователь сумеет выбрать наиболее подходящий способ получения образца.

6.1.1 Принцип работы метода

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 полезных 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.

6.1.2 Меры предосторожности

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.

6.2 Приборы, оборудование и материалы

6.2.1 РФ-спектрометр

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

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.

6.2.2 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 никакие загрязнители со своей стороны.

6.3 Реактивы

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

6.4 Отбор проб

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.

6.4.1 Неразрушающий подход

Пользователь данного метода контроля должен выполнить следующее:

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

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

c) Принять все практические меры для идентификации измеряемой части с максимально возможной стабильной формой, учитывая плоскостность всего участка, поверхностную неровность и известную физическую структуру.

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

6.4.2 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.

6.5 Процедура проведения испытаний

6.5.1 Общие положения

Процедура проведения испытаний включает стадию подготовки рентгеновского спектрометра, подготовку и размещение рабочей части образца, калибровку. При этом определенные инструкции представляются в виде общих положений ввиду использования широкого диапазона РФ оборудования и большого разнообразия лабораторных и испытательных образцов. Основное правило, которое применяется ко всем спектрометрам и аналитическим методам, заключается в следующем: калибровка и измерения образца должны проводиться в одинаковых условиях с использованием одной и той же процедуры подготовки образцов.

Так как применяемые РФ-спектрометры имеют разные конструкции и соответственно разные пределы обнаружения, важно знать предельные возможности выбранного прибора. Приборы некоторых конструкций могут оказаться неспособными к обнаружению или точному определению состава материала на очень малых участках или в очень тонких образцах. Поэтому пользователи должны определить и задокументировать эффективность метода контроля в той форме, в которой он был внедрен в их лабораториях. Одна из целей такого подхода заключается в том, чтобы предотвратить недостоверные результаты испытаний.

6.5.2 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.

Примечание – Так как многие серийные приборы продаются уже оптимизированными и настроенными на определенную область применения, данная стадия подготовки может оказаться необходимой. 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.

Таблица 7 – 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).

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 $K\alpha_{1,2}$.

6.5.3 Рабочая часть образца

Описание процедуры подготовки рабочей части образца приводится в подразделе 6.4.

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.

6.5.4 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 работы данного метода контроля:

– рабочие характеристики спектрометра:
– чувствительность для каждого аналита;
– спектральная разрешающая способность;
– предел обнаружения;
– демонстрация измеряемой площади;
– повторяемость процедуры подготовки и измерения образцов;
– точность калибровки, которая будет проверяться согласно 6.8.

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

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

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.

Примечание – 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 подготовленного образца 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 6.5.4

6.5.5 Испытания

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

Примечание – 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 (A.3, перечисление b).

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. 6.5.4). Настройки РФ-спектрометра для анализа образца должны быть идентичными настройкам калибровки.

6.5.6 Калибровка

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

В РФА имеются две основные опции калибровки:

– калибровка основных параметров с использованием диапазона калибрантов:

– чистые элементы и чистые соединения, или

– искусственные смеси, приготовленные из чистых веществ, или

– отдельные эталонные материалы, представляющие каждый измеряемый материал.

– эмпирическая (традиционная) калибровка с использованием модели, основанной на коэффициентах влияния, выведенных:

– с помощью эмпирических данных из 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 настройкой 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. 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. Минимальное количество калибрантов для эмпирического метода равняется 2 (n + 2), где n = количество аналитов.

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.

6.6 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 98-3. Расширенная оценка неопределенности выражается на уровне доверительности, равной 95 %.

Примечание 1 – 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 может оказаться непрактичным или невозможным. Поэтому в качестве альтернативы необходимо выбрать коэффициент безопасности, который должен быть большим или равным предполагаемой величине расширенной неопределенности для каждого аналита на уровне максимально допустимой концентрации. В рамках данного метода испытаний было оговорено, что допускаемая относительная неопределенность может составлять 30 % в результате, полученном для образца, содержащего максимально допустимое значение для элемента в рассматриваемом материале. 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.

Примечание 2 – Использование коэффициента безопасности – это чрезмерное упрощение, в частности, из-за того, что в большинстве случаев относительная неопределенность является функцией концентрации. В обычных условиях относительная неопределенность быстро повышается по мере уменьшения концентрации аналита. Лабораторный персонал не должен интерпретировать 30 %-ный коэффициент безопасности как относительную неопределенность результатов измерений. Более того, лабораторный персонал должен произвести перерасчет коэффициента безопасности, если предел обнаружения превышает 20 % относительно максимально разрешенной концентрации или если максимально разрешенная концентрация уменьшается соответствующим нормативным органом.

6.7 Оценка метода

Подробные итоговые результаты для каждого вещества и материала, измеренных с помощью РФА, приведены в таблицах от D.3 до D.7 (см. приложение D). 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 из МСИ можно вывести следующие общие заключения. Ниже приводится краткое описание выводов об эффективности данного метода для каждого измеренного вещества и материала:

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

b) Так как количество доступных ССО 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 (ОСО).

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.

6.7.1 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.

6.7.2 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.

6.7.3 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.

6.7.4 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. При этом в алюминиевом сплаве не было обнаружено хрома с концентрацией примерно 100 мг/кг.

6.7.5 Бром

Исходя из ССО, 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.

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.

6.8 Контроль качества

6.8.1 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 6.6, включая оценку неопределенности.

c) Результаты, подтвержденные или контрольные значения, присвоенные эталонным материалам, необходимо проверить на предмет систематической ошибки. При этом такая проверка должна учитывать неопределенность присвоенных значений.

Примечание – Инструкции по проведению проверки систематической ошибки можно найти в Национальном институте стандартов и технологии в [6] или аналогичных документах.

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

6.8.2 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 отклонение 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 испытанию 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.

6.9 Специальные случаи

6.9.1 Представление образца для измерения

Ниже приводится описание процедуры представления образца для измерения:

a) Если для измерения используется прибор с аналитической камерой, секция, включающая образец для измерения, должна быть установлена внутрь камеры для образцов РФ-спектрометра. Общий образец должен размещаться таким образом, чтобы целевая часть образца была правильно расположена в положении измерения. Если образец не заходит в камеру, его необходимо разрезать на куски соответствующих размеров.

b) Если для измерения используется переносной ручной РФ-анализатор, его необходимо установить так, чтобы измерительная апертура захватывала сечение, предназначенное для измерения.

c) Если образцы неплоские или недостаточно большие для данной измерительной апертуры спектрометра (например, небольшие винты), их анализ может производиться с помощью методов основных/фундаментальных параметров, которые разработаны для компенсации результатов для образцов неправильной формы. Руководствуясь рекомендациями изготовителя, перед тем как приступить к измерению, один или несколько элементов образца необходимо поместить в соответствующий держатель и произвести расчет состава с помощью программных средств, предлагаемых данным методом.

d) Анализ тонких образцов затрудняется зависимостью измеренного отсчета от концентрации аналита в образце, а также от толщины образца. Оператор, проводящий анализ, должен знать структуру и состав элемента в пределах измеряемой области.

6.9.2 Однородность образца

С точки зрения РФА однородность зависит от физической однородности состава измеряемого материала в пределах объема материала, облучаемого прибором в ходе испытания. Однородность образца может оцениваться по одной или нескольким категориям (всего три категории), приведенным ниже:

a) Образцы с большой площадью поверхности (касается всех образцов):

Оценка однородности измеряемого материала в рамках РФА проводится посредством визуального осмотра и с использованием любой дополнительной информации. Например, любой объект, имеющий однородный цвет, форму и внешний вид, будет по всей вероятности однородным и сам; в этом случае механическое разрушение для проведения анализа не потребуется. В качестве типичных примеров можно назвать большие или длинные предметы из пластмассы, такие как пластиковые кожухи, толстая лента, металлические сплавы и т. д. Для оценки однородности может использоваться любая дополнительная информация об измеряемом объекте. Например, многие пластмассовые, а более всего металлические кожухи покрываются лакокрасочным слоем. Пластмассовые кожухи могут покрываться также металлизированным слоем, часто изнутри. В таких случаях для испытания должны использоваться неокрашенные или неметаллизированные части, для отбора которых может потребоваться определенная разборка, но не разрушение объекта. Что касается металлических частей, то они могут покрываться другими металлами, такими как цинк или кадмий по стали, хром по стали

и алюминию. Об этом будут свидетельствовать очень высокие показатели металлов гальванических покрытий с возможным исключением покрытий из хрома, так как они очень тонкие. Для анализа основного материала, все покрытия должны удаляться.

b) Образцы с небольшой площадью:

Небольшие отдельные электронные части или сегменты могут анализироваться по месту установки без демонтажа при условии, что используемый прибор имеет достаточное разрешение по плоскости и глубине для зондирования только необходимого материала без перетекания на смежные участки. Образец должен быть однородным, например, в виде пластмассового корпуса, отдельного припаянного вывода или изолированных полимерных/эпоксидных участков. При проведении анализа основного материала особое внимание следует обратить на исключение интерференционных осложнений, которые может вызвать гальваническое металлическое покрытие, полимерное покрытие или лакокрасочный слой. Все покрытия подлежат физическому удалению.

c) Покрытия или тонкие образцы:

Слишком малые или слишком тонкие образцы могут легко нарушить требования минимальной толщины или массы образца, искажая результаты измерения. В этом случае для анализа необходимо использовать несколько малых объектов одного типа (например, небольшие винты), которые необходимо поместить в контейнер для образцов. Аналогичным образом тонкие образцы одного и того же типа необходимо сложить в стопку достаточной толщины согласно критерию минимальной толщины образца и только после этого подвергнуть их анализу. В соответствии с общим правилом все образцы должны закрывать измерительное окно/площадь спектрометра. Минимальная толщина образцов из полимеров и легких сплавов, таких как Al, Mg или Ti должна составлять 5 мм, жидкостей – 15 мм, всех остальных сплавов – 1 мм.

Данные правила могут игнорироваться, если аналитическое программное обеспечение прибора предусматривает введение поправок в результаты на переменную толщину, форму и размер измеряемых образцов.

Изоляция на тонких проводах и ленточных кабелях не может рассматриваться как однородная; перед тем как приступить к ее измерению, сначала необходимо вытянуть металлический проводник. С другой стороны, почти все шнуры питания, имеющие диаметр более 5 мм и медную проводку внутри, могут рассматриваться как однородные в рамках анализа изоляции. После отделения металл также может подвергаться анализу. Некоторые металлические покрытия могут анализироваться в том случае, если пользователь знает конструкцию материала, а спектрометр откалиброван для анализа таких сложных послойных систем. Примером такой системы является покрытие SnAgCu, представляющее собой сплав олова-серебра-меди, нанесенное послойно сначала на медь, а после на эпоксидную смолу. Оловянный сплав может анализироваться при условии, что прибор откалиброван для данного специфического типа образца. Общепринято, что большинство РФ-приборов не обнаружит с достаточным уровнем чувствительности хром в конверсионных покрытиях, если их толщина не составит несколько сотен нанометров. Так как необходимый размер образцов меняется от прибора к прибору, оператору спектрометра рекомендуется проконсультироваться с изготовителем прибора или ознакомиться с его инструкциями, чтобы узнать необходимый минимальный размер/массу/толщину образца.

d) Числовых контрольных предельных значений (см. таблицу D.2) может оказаться недостаточно для определения нормативного соответствия всех возможных образцов, в частности, если образец состоит их нескольких разных материалов. Особенно это касается тех случаев, когда образцы смешаны и составляют «усредненную/гомогенизированную» смесь или когда используются небольшие объемы таких однородных материалов, как тонкие покрытия. Данный метод использует однородность только в целях повышения точности РФА, не предпринимая никаких попыток «узаконить» определенные требования к отбору образцов.

e) Заключение:

Измеряемый объект может считаться однородным и может анализироваться с применением неразрушающего подхода, если:

– он не имеет лакокрасочного или гальванического покрытия и по оценке невооруженным глазом имеет одинаковый цвет и консистенцию;

– отсутствуют другие данные, которые могли бы свидетельствовать о его неоднородной конструкции или структуре;

– верхний слой или тонкое покрытие может анализироваться отдельно от основного материала только в пределах известной матрицы, а сам прибор откалиброван для данной известной матрицы.

f) Если используется РФ-прибор, рекомендуется проводить измерения объекта более чем на одном участке, если позволяет конструкция объекта. Любые статистические значимые расхождения между измерениями могут указывать на возможную неоднородность. Если у вас появились сомнения относительно однородности измеряемого материала, рекомендуется использовать разрушающий подход.

7 Определение содержания ртути в полимерах, металлах и электронике с помощью CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES и ICP-MS

7.1 Обзор

В данном разделе приводится описание метода определения содержания ртути (Hg) в материалах, которые используются в изделиях электротехнического назначения. К таким материалам относятся полимеры, металлы и электроника (например, печатные платы, флуоресцентные лампы с холодным катодом, реле Hg). Правила обращения с батареями, содержащими ртуть, приводятся в [22]. В ходе межлабораторных исследований была произведена оценка методов испытаний только по отношению к пластмассам; другие матрицы не изучались.

В данном разделе приводится описание четырех методов, а именно: CV-AAS (атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара), CV-AFS (атомно-флуоресцентная спектрометрия холодного пара), ICP-OES (оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) и ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). Рассматривается также несколько процедур подготовки раствора образца, на основании которого эксперты могут выбрать наиболее подходящий метод анализа. Предпочтение отдается методу CV-AAS, так как он отличается высокой чувствительностью и не представляет никаких трудностей в использовании.

Спектрометрические способы анализа CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES и ICP-MS позволяют определить целевой элемент Hg с высокой точностью (неопределенность находится в нижней части процентного диапазона) и/или высокой чувствительностью (на уровне мкг/кг). Методы испытаний, рассматриваемые в данном разделе, призваны обеспечить наивысший уровень точности и достоверности для концентраций ртути в диапазоне от 4 до 1 000 мг/кг. При этом данные методы могут использоваться и для более высоких концентраций.

После криогенного дробления и усреднения соответствующая масса образца подвергается разложению к растворе концентрированной кислоты в условиях фиксированной температуры или давления. После разложения раствор образца должен храниться при температуре 4 °C для минимизации испарения. При длительном хранении Hg рекомендуется добавить в растворы 1-2 капли раствора перманганата калия.

Содержание ртути в полученном растворе разложения определяется с помощью спектрометрии CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES или ICP-MS. Для ICP-OES и ICP-MS раствор разложения может анализироваться без какой-либо дальнейшей обработки. При использовании CV-AAS и CV-AFS перед проведением анализа содержание ртути снижается до элементного уровня.

Перед отправкой выбранных образцов на химическое разложение они должны пройти предварительную механическую обработку. Для того чтобы выполнить минимальные требования для обеспечения точного анализа, в протоколе испытаний необходимо указать максимальный размер частиц и минимальный объем образца. Вполне вероятно, что после разложения в растворе будут присутствовать твердые остатки. Необходимо убедиться, что в данных остатках нет целевых элементов. Настоящий стандарт настоятельно рекомендует использовать нагревательный реактор, оснащенный не только сосудами и дефлегматором, но и абсорбционными сосудами или микроволновой системой разложения. Такое сложное оборудование исключает потери высоколетучей ртути. Тем не менее, если пользователь сможет обеспечить пригодность более простого подхода, он может использовать его в своей работе. Любые отклонения от предписанных процедур должны оцениваться и документироваться в протоколе испытаний. Данная технология может использоваться независимыми химиками, а также лабораторными ассистентами и/или техниками под внимательным наблюдением специалистов-химиков, имеющих опыт приготовления образцов для неорганического анализа.

При этом необходимо обратить внимание на следующее:

– Многие ртутные соединения высоко токсичны при проглатывании, вдыхании или попадании на кожу. Особая осторожность требуется при работе с концентрированными реактивами Hg. Ввиду повышенного риска попадания ртути в лабораторную среду, лабораторная посуда и приспособления для отбора проб должны храниться в чистом месте, не содержащим ртутных паров.

– До приборного анализа все операции должны выполняться в вытяжном шкафу.

– Для предотвращения испарения в условиях испытаний, должен использоваться конденсатор.

– Эксплуатация микроволновой печи должна осуществляться в строгом соответствии с инструкциями поставщика.

7.2 Приборы, оборудование и материалы

Сбор и хранение стеклянной лабораторной посуды представляют собой важную часть анализа на содержание ртути независимо от типа испытательного образца. Ввиду чувствительности рассматриваемых методов анализа на содержание ртути выполнение каждой отдельной стадии отбора образцов требует большой осторожности и внимания. Все оборудование для отбора образцов, их обработки и хранения не должны содержать ртути. Всю стеклянную посуду необходимо погрузить в 50%-ный (м/м) раствор азотной кислоты (7.3, перечисление c) на 24 ч при комнатной температуре, а затем тщательно промыть ее водой (7.3, перечисление a).

Использоваться должно следующее оборудование:

a) Аналитические весы с точностью измерения до 0,0001 г.

Для мокрого разложения требуется следующее оборудование согласно 7.4.2:

b) Нагревательный реактор, оснащенный реакционными сосудами, дефлегматорами и абсорбционными сосудами (для разложения металлов и электроники).

c) Стекловолоконный фильтр 0,45 мкм.

Для микроволнового разложения требуется следующее оборудование согласно 7.4.3:

d) Микроволновая система приготовления образцов, оснащенная держателем образцов и сосудами из политетрафторэтилена/модифицированного тетрафторэтилена высокого давления (PTFE/TFM) или перфторалкоксилалкановой смолы/модифицированного тетрафторэтилена (PFA/TFM) или другими сосудами из фторуглеродистых материалов (для разложения металлов, содержащих значительные количества кремния (Si), циркония (Zr), гафния (Hf), титана (Ti), тантала (Ta), ниобия (Nb) или вольфрама (W), а также пластмасс).

e) Стекловолоконный фильтр (боросиликатное стекло) с размером ячеек 0,45 мкм и подходящей чашкой фильтра.

f) Мерные колбы 25, 250 мл и т. д. (приспособления из политетрафторэтилена/ перфторалкоксил-алкановой смолы или стеклянная посуда). Вместо мерных колб, если возможно, могут использоваться другие типы мерных приспособлений заданной точности и достоверности.

g) Пипетки 1, 2, 5, 10 мл и т. д. (приспособления из политетрафторэтилена/ перфторалкоксил-алкановой смолы или стеклянная посуда).

h) Микропипетки 200, 500, 1000 мкл и т. д.

i) Пластмассовые контейнеры для стандартных растворов и растворов для разложения.

j) Атомно-абсорбционный спектрометр холодного пара (CV-AAS).

k) Атомно-флуоресцентный спектрометр холодного пара (CV-AFS).

l) Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

m) Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

n) Газообразный аргон, чистота которого составляет не менее 99,99 % (объемных).

7.3 Реактивы

Для определения элементов на уровне следов должны использоваться реактивы соответствующей чистоты. Загрязнение может оказаться основным источником погрешности при работе с приборами в диапазоне 1 нг. Данную проблему можно минимизировать посредством правильной и аккуратной работы с приборами и оборудованием. Используемая вода должна быть только 1 класса (7.3, перечисление a). Все материалы, контактирующие с водой, должны быть свободными от ртути.

Химические вещества, используемые для подготовки образца, могут оказаться основными источниками загрязнения. Должны использоваться только те реактивы, которые не содержат ртути. Настоятельно рекомендуется проводить измерение контрольных значений восстановительных реактивов и других химических веществ перед тем, как они будут использоваться для приготовления образцов. Мерные стаканы, пипетки, мерные колбы и т.д. представляют собой важные источники металлических примесей. Поэтому для обработки образцов рекомендуется использовать безртутные пластиковые контейнеры или кварцевую стеклянную посуду. Если измерения проводятся с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), может иметь эффект запоминания в случаях, когда вводятся высокие концентрации ртути. Для высоких уровней ртути требуется разбавление раствора образца. Если эффект запоминания не снижается при разбавлении, требуется тщательное промывание оборудования.

a) Для приготовления и разбавления всех растворов образцов должна использоваться вода класса 1 по ISO 3696.

b) 65%-ный (по массе) раствор азотной кислоты ($\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов ("trace metal" grade)».

c) 50%-ный (по массе) раствор азотной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

d) Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

e) 1%-ный (по массе) раствор азотной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

f) 1,5%-ный (по массе) раствор азотной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

g) 5%-ный (по массе) раствор азотной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

h) 50%-ный (по массе) раствор фтороборной кислоты (HBF_4), пригодный для анализа следовых количеств металлов (для микроволнового разложения).

i) 30%-ный (по массе) раствор перекиси водорода (H_2O_2), пригодный для анализа следовых количеств металлов (для микроволнового разложения).

j) Стандартный раствор ртути концентрации 1000 мг/л, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

k) Раствор тетрагидридобората калия (борогидрида калия) (KBH_4), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

l) 5%-ный раствор (по массе/объему), перманганата калия ($KMnO_4$), пригодный для анализа следовых количеств металлов. Растворить 5 г перманганата калия в 100 мл воды (7.3, перечисление a).

m) Раствор тетрагидридобората натрия (борогидрида натрия) ($NaBH_4$), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

n) Раствор гидроксида натрия (NaOH), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

o) Раствор внутреннего стандарта, пригодный для анализа следовых количеств металлов:

– Элементы внутреннего стандарта, которые не создают помех для целевого элемента, используются для оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). При этом присутствие данных элементов внутреннего стандарта в растворе образца должно находиться на ничтожно низком уровне. В качестве элементов внутреннего стандарта могут использоваться Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi и Y.

– Для использования с ICP-OES рекомендуется Sc или Y. Рекомендуемая концентрация составляет 1000 мг/л.

– Для использования с ICP-MS рекомендуется Rh. Рекомендуемая концентрация составляет 1000 мкг/л

p) Восстановительный реактив для атомно-абсорбционного спектрометра холодного пара (CV-AAS): 3%-ный (по массе/объему) раствор $NaBH_4$ в 1%-ном (по массе/объему) растворе NaOH.

Добавить примерно 800 мл воды (7.3, перечисление a) в 1 л мерную колбу, а затем добавить 10,0 г гидроксида натрия (7.3, перечисление n). Добавить 30,0 г тетрагидридобората натрия в виде порошка (7.3, перечисление m), размешать до растворения, добавить воды до метки (7.3, перечисление a) и отфильтровать. Такой раствор приготавливается ежедневно.

Примечание 1 – Рекомендуется восстановительный раствор, содержащий тетрагидридоборат натрия в растворе гидроксида натрия. Если имеющаяся ртутно-гидридная система не может работать с данным восстановителем, вместо него можно использовать хлорид олова (II). При этом необходимо соблюдать инструкции, приведенные в руководстве по эксплуатации прибора.

q) Восстановительный реактив для атомно-флуоресцентного спектрометра холодного пара (CV-AFS): 1%-ный (по массе/объему) раствор KBH_4 в 0,05%-ном (по массе/объему) растворе NaOH.

Добавить примерно 800 мл воды (7.3, перечисление a) в 1 л мерную колбу, а затем добавить 0,50 г гидроксида натрия (7.3, перечисление n). Добавить 10,0 г тетрагидридобората калия (7.3, перечисление k), размешать до растворения, добавить воды до метки (7.3, перечисление a) и отфильтровать. Такой раствор приготавливается ежедневно.

Примечание 2 – Рекомендуется восстановительный раствор, содержащий тетрагидридоборат калия в растворе гидроксида натрия. Если имеющаяся ртутно-гидридная система не может работать с данным восстановителем, вместо него можно использовать хлорид олова (II). При этом следует соблюдать инструкции, приведенные в руководстве по эксплуатации прибора.

7.4 Подготовка образца

7.4.1 Рабочая часть образца

Для разных методов испытания, которые могут использоваться в качестве альтернативы согласно настоящему стандарту, требуется разное количество образца для обеспечения необходимого качества получаемых результатов.

В области электроники образец необходимо сначала механически разрушить (например, посредством дробления, размалывания, резки), а затем подвергнуть порошок химическому растворению. Чтобы обеспечить репрезентативность образца на данной стадии, необходимо обеспечить определенный размер частиц как функции начального количества образца (см. раздел 5). Флуоресцентные лампы с холодным катодом (CCFL) и образцы с содержанием жидкой ртути необходимо заморозить, а затем измельчить/размолоть так, чтобы образец можно было использовать согласно требованиям данного раздела. При этом рекомендуется соблюдать [21].

Для определения содержания ртути в односторонних (компактных) флуоресцентных лампах, необходимо соблюдать инструкции, приведенные в [20] (приложение E). Для двухсторонних (длинных) флуоресцентных ламп замораживание всей лампы считается почти невозможным. В этом случае следует соблюдать процедуру, описание которой приводится в [19].

Полученные концентрированные растворы можно непосредственно измерять с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), т.е. раствор разложения может анализироваться без какой-либо дальнейшей обработки образца. С помощью атомно-абсорбционного спектрометра холодного пара (CV-AAS) и атомно-флуоресцентного спектрометра холодного пара (CV-AFS) содержание ртути перед анализом сокращается до ее элементного уровня.

7.4.2 Мокрое разложение (разложение электронных компонентов)

Мокрое разложение рекомендуется для переработки металлов и электронных устройств, за исключением металлов, содержащих существенные количества Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb или W. Для данных материалов, а также для полимеров рекомендуется использовать микроволновое разложение согласно 7.4.3.

a) Примерно 1 г образца взвешивается в реакционный сосуд, а затем добавляется 30 мл концентрированной азотной кислоты (7.3, перечисление b). (Когда количество образца достигнет 500 мг или меньше, следует выполнить требования 7.4.3).

Сосуд оснащен дефлегматором и абсорбционной емкостью (сверху дефлегматора – см. рисунок E.1, приложении E), содержащей 10 мл азотной кислоты 0,5 моль/л (7.3, перечисление d). Для разложения образцов запускается программа нагревания на 1 ч при комнатной температуре и на 2 ч при температуре 90 °C.

После охлаждения до комнатной температуры содержимое абсорбционной трубки помещается в реакционный сосуд и полученный раствор переводится в 250 мл мерную колбу, которая заполняется при этом 5 % (по массе) азотной кислотой (7.3, перечисление g) до метки (если произошло полное разложение образца).

b) Для измерений с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) полученный раствор образца может разбавляться водой (7.3, перечисление a) до определенных уровней концентрации. Перед тем как заполнить емкость до заданной метки, необходимо добавить 250 мкл раствора внутреннего стандарта (7.3, перечисление o) на объем 250 мл.

c) Если образец (например, печатные платы) растворился не полностью, образец необходимо пропустить через фильтр (7.2, перечисление c), а твердый остаток следует промыть четыре раза с использованием 15 мл 5%-ной (по массе) азотной кислоты (7.3, перечисление g). Полученный раствор переливается в 250 мл мерную колбу и заполняется 5%-ной (по массе) азотной кислотой (7.3, перечисление g) до метки.

d) Остатки образца необходимо отделить с помощью центрифуги или фильтра. Содержание остатков необходимо проверить (например, с помощью РФ-измерений) и убедиться в отсутствии в них целевых элементов.

7.4.3 Микроволновое разложение

Микроволновое разложение рекомендуется для следующих материалов, включая:

– Металлы, содержащие значительные количества Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb или W.

– Полимеры.

– Если доступное количество образца составляет менее 0,5 г.

Примечание 1 – Рекомендуется, чтобы в рамках одного цикла разложения взвешивались одни и то же количества образцов одного и то того же типа.

Примечание 2 – Содержание ртути можно определить в одном и том же растворе с Pb и Cd, полученном в закрытой системе для кислотного разложения, описание которого приводится в разделах 8 – 10.

a) Взвесить примерно 100 г материала и поместить в сосуд из PTFE-TFM или PFA-TFM. Добавить 5 мл концентрированной азотной кислоты (7.3, перечисление b), 1,5 мл 50%-ного (по массе) раствора HBF_4 (7.3, перечисление h), 1,5 мл 30%-ного (по массе) H_2O_2 (7.3, перечисление i) и 1 мл воды (7.3, перечисление a). Закрыть сосуд и поместить в микроволновую печь для разложения в соответствии с заранее разработанной программой. Пример подходящей программы микроволнового разложения приведен в приложении E.

b) После охлаждения сосуда до комнатной температуры (необходимое время: примерно 1 ч) его необходимо открыть и пропустить раствор через фильтр (7.2, перечисление e) в 25-миллиметровую колбу, промыть и заполнить водой до метки (7.2, перечисление a).

c) Остатки образца необходимо отделить с помощью центрифуги или фильтра. Содержание остатков необходимо проверить (например, с помощью РФ измерений) и убедиться в отсутствии в них целевых элементов.

Примечание 3 – Если кислота HBF_4 достаточной чистоты отсутствует, в качестве альтернативы может использоваться фтористоводородная кислота (HF).

7.4.4 Подготовка холостой пробы лабораторного реактива

Данная процедура идентична процедуре приготовления образца, которая выполняется параллельно без использования образца.

7.5 Процедура испытаний

7.5.1 Подготовка растворов калибрантов

Для всех анализов требуется разработка калибровочной кривой, которая охватывала бы соответствующий диапазон значений концентрации. Для подготовки калибрантов исходный металлический раствор (7.3, перечисление j) разбавляется азотной кислотой 1,5%-ной (по массе) (7.3, перечисление f). Если используются методы внутреннего стандарта (ICP-OES и ICP-MS), необходимо добавить соответствующее количество раствора в стандартный раствор (7.3, перечисление o). Приготовить холостую пробу по реактиву азотной кислоты 1,5%-ной (по массе) (7.3, перечисление f) и не менее трех калибрантов в градуированных количествах в соответствующем диапазоне линейной части калибровочной кривой.

Стандартные растворы должны храниться в пластмассовых контейнерах, свободных от ртути. Стандартный раствор (7.3, перечисление j) обычно остается стабильным на протяжении года, в то время как стандартные растворы должны приготавливаться каждый день.

Стабильность стандартного раствора Hg может в большой степени зависеть от поглощения на стенках емкости для хранения. Поэтому рекомендуется, чтобы для стабилизации данных растворов добавлялось несколько капель раствора 5%-ной (по массе) $KMnO_4$ (7.3, перечисление l).

Примечание – Вместо перманганата калия допускается использование 1 %-ной (по массе/объему) раствора золота (Au).

7.5.2 Разработка калибровочной кривой

Спектрометры необходимо подготовить для квантификации с использованием холостой пробы по реактиву и не менее трех стандартных растворов.

a) Атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара (CV-AAS).

– Определяются показания для поглощения целевого элемента Hg. Полученная калибровочная кривая показывает взаимосвязь между поглощением Hg и ее концентрацией.

– Рекомендуемые значения длины волн и примеры рабочих параметров прибора указаны в приложении E.

b) Атомно-флуоресцентная спектрометрия холодного пара (CV-AFS).

– Определяются показания для флуоресцентной интенсивности целевого элемента Hg. Полученная калибровочная кривая показывает взаимосвязь между флуоресцентной интенсивностью Hg и ее концентрацией.

– Рекомендуемые значения длины волн и примеры рабочих параметров прибора указаны в приложении E.

c) Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

– Определяются показания для интенсивности излучения целевого элемента Hg и внутреннего станадарта. Полученная калибровочная кривая показывает взаимосвязь между коэффициентом интенсивностей излучения Hg и внутреннего станадарта и концентрацией Hg.

– Рекомендуемые значения длины волн для Hg и примеры рабочих параметров прибора указаны в приложении E.

d) Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

– Определяются показания для интенсивности масса/заряд (m/z) целевого элемента Hg и внутреннего стандарта. Полученная калибровочная кривая показывает взаимосвязь между коэффициентом m/z ртути и внутреннего станадарта и концентрацией Hg.

– Рекомендуемые соотношения m/z для Hg и примеры рабочих параметров прибора указаны в приложении E.

Прямолинейная кривая регрессии с корреляцией (R^2) не менее <0,998 должна использоваться для начальной калибровки. Если результат контрольного стандартного раствора (например, стандартный образец, калибрант и т. д.) отличается от ожидаемого значения более чем на 20 %, для калибровочных и других образцов в последовательности требуются повторные измерения.

7.5.3 Измерение образца

После разработки калибровочной кривой производится измерение холостой пробы лабораторного реактива и раствора образца. Если концентрация образца находится выше диапазона кривой концентрации, раствор должен разбавляться азотной кислотой 1%-ной (по массе) (7.3, перечисление e) до области калибровочной кривой с проведением повторных измерений.

Точность измерений проверяется с помощью стандартного образца, калибровочного раствора и т. д. через регулярные интервалы (например, один раз для каждых 10 образцов). Если необходимо, калибровочная кривая создается по-новому.

Примечание – Если образец разбавляется в пределах области калибровки, концентрация внутреннего стандарта в разбавленном растворе образца должна настраиваться на стандартный раствор.

7.5.4 Расчеты

Концентрация, измеренная в 7.5.3, это концентрация ртути в растворе образца. Концентрация ртути в образце рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V, \qquad (2)$$

где c – концентрация ртути в образце, мкг/г;
A_1 – концентрация ртути в растворе образца, мг/л;
A_2 – концентрация ртути в холостой пробе лабораторного реактива, мг/л;
V – общий объем раствора образца, мл, который зависит от:
– типа используемого разложения (250 мл для мокрого разложения и 25 мл для микроволнового разложения)
– типа используемой серии разбавленных растворов
m – измеренное количество образца, г.

7.6 Оценка метода

Добровольные лаборатории, выбранные техническим комитетом 111 IEC WG3, принимали участие в МСИ, определяющих, насколько воспроизводимые (и точные) результаты выводились изучаемыми процедурами/методами. Так для определения уровня содержания ртути разным лабораториям были предоставлены четыре ССО. Отношение между присвоенными (или сертифицированными) значениями и выявленными значениями составило от 90 % до 97 %. Подробные результаты приводятся в таблице 8. Примечания к пределам обнаружения и пределам квантификации можно найти в разделе 4.

Таблица 8 – Средние результаты и степень восстановления ртути, полученные при изучении межлабораторных сравнительных испытаний

Номер	Образец	Сертифицированное значение Hg, мг/кг	Средний результат Hg, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления, %	Диапазон восстановления, %	Количество использованных наборов данных
IIS2-C10	EC 680 (полиэтилен)	25,3	24,6	3,7	97	83 – 119	5 По три экземпляра каждый
IIS2-C11	EC 681 (полиэтилен)	4,5	4,4	0,4	97	84 – 106	5 По три экземпляра каждый; устранено одно отклонение
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (акрилонитрил-бутадиен-стирол)	100	90	6	90	83 – 99	9 По три экземпляра каждый; устранены три отклонения
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (акрилонитрил-бутадиен-стирол)	941,5	893,0	53	95	89 – 103	9 По три экземпляра каждый; устранены три отклонения

Примечание – Набор данных был определен как отклонение, если полученная степень восстановления набора данных была ниже 50 % или выше 200 %.

8 Определение содержания свинца и кадмия в полимерах посредством измерений ICP-OES, ICP-MS и AAS

8.1 Обзор

В настоящем разделе приводится описание процедуры определения содержания элементного свинца (Pb) и элементного кадмия (Cd) в полимерных изделиях электротехнического назначения. Рассматриваются три метода (ICP-OES, ICP-MS и AAS), а также несколько процедур приготовления химического образца, т. е. раствора образца, на основании которого эксперты могут выбрать наиболее подходящий метод анализа.

Предполагается, что методы испытаний, рассматриваемые в настоящем разделе, должны обеспечить максимальную точность и достоверность концентрации регламентированных веществ, которая может составлять от 10 мг/кг Pb и Cd при использовании ICP-OES и от 0,1 мг/кг Pb и Cd при использовании ICP-MS. Данные методы испытаний могут использоваться и для более высоких концентраций.

Образцы вырезаются и/или измельчаются до соответствующего размера в соответствии с выбранным методом испытаний согласно процедуре, описание которой приводится в разделе 5. В зависимости от способа приготовления испытательного раствора количество образца может меняться, как будет описано ниже. Испытательный раствор можно приготовить посредством сухого озоления или посредством разложения образца с помощью азотной или серной кислоты. Кислотное разложение может осуществляться в закрытой системе с использованием сосуда микроволнового разложения. В зависимости
от присутствия определенных элементов методика разложения может претерпевать некоторые изменения. Информацию о присутствии таких элементов можно получить из предыдущих отсеивающих экспериментов (см. раздел 6). Для определения содержания свинца и кадмия в растворе разложения могут использоваться такие способы измерения, как оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) или атомная абсорбционная спектрометрия (AAS).

Анализ методом ICP-OES, ICP-MS или AAS позволяет, как правило, определить содержание целевых элементов с высокой точностью (неопределенность находится в нижней части процентного диапазона) и/или высокой чувствительностью (до уровня мкг/кг). При этом существуют и некоторые ограничения: данные методы испытаний не могут применяться к материалам, содержащим полифторированные полимеры по причине их стабильности. Если в аналитических процессах должна использоваться серная кислота, существует риск появления потерь свинца, что может привести к получению ошибочно низких значений для данного аналита. Для исследований настоятельно рекомендуется использовать подходящее сложное оборудование, т. е. систему микроволнового разложения. При этом не исключается использование и более простых методов (например, добавление борной кислоты вместо использования HF-стойкого держателя образцов), если эксперты смогут доказать их стабильность. Наиболее типичные спектральные интерференции приведены в таблице F.1.

На стадии растворения образца могут иметь место определенные ограничения и риски, например может произойти осаждение целевых или других элементов; в этом случае остатки необходимо отдельно проверить или растворить с помощью другого метода, а затем объединить их с испытательным раствором образца.

Результаты оценки методов испытаний приводятся в подразделе 8.6.

Данный метод предполагает использование токсичных и опасных материалов. Ниже приводится подробное описание мер предосторожности.

8.2 Приборы, оборудование и материалы

Для анализа должны использоваться следующие приборы, оборудование и материалы:

a) Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES): держатель образца, плазменная горелка, распылительная камера, распылитель, оптическое устройство, детектор, система управления и устройство вывода данных.

b) Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS): держатель образца, плазменная горелка, распылительная камера, распылитель, интерфейс, масс-сепаратор, система управления и устройство вывода данных.

c) Атомная абсорбционная спектрометрия (AAC): держатель образца, распылитель/горелка с воздушно/ацетиленовой головкой, лампы источника излучения, детектор, процессор данных и система управления.

d) Аналитические весы с точностью измерения 0,0001 г.

e) HF-стойкая система введения образца: система, в которой секция ввода образца и горелка обработаны с целью повышения их устойчивости к воздействию фтористоводородной кислоты (HF).

f) Газообразный аргон: газ, степень чистоты которого превышает 99,99 % (по объему).

g) Газообразный ацетилен: газ, степень чистоты которого превышает 99,99 % (по объему).

h) Стеклянная посуда: перед использованием вся стеклянная лабораторная посуда должна быть очищена 10 % (по массе) азотной кислотой:

1) Колба Кьельдаля: 100 мл

2) Химические стаканы: 100, 200 мл и т. д.

3) Мерные колбы: 50, 100, 200 мл и т. д. Если позволяют условия, вместо мерных колб могут использоваться другие типы объемных мерных приспособлений с приемлемой точностью и достоверностью.

4) Пипетки: 1, 5, 10, 20 мл и т. д.

5) Воронка

6) Смотровое стекло

i) Платиновые тигели: 50, 150 мл и т.д.

j) Фарфоровые тигели: 50, 150 мл и т.д.

k) Устройства из политетрафторэтилена/перфторалкоксилалкановой смолы (PTFE/PFA): перед использованием все устройства промываются азотной кислотой 10 % (по массе) (8.3, перечисление d).

1) Химические стаканы: 100, 200 мл и т. д.

2) Мерные колбы: 100, 200, 500 мл и т. д

l) Микропипетки: 10, 100, 200 мкл и т. д.

m) Контейнеры: для хранения стандартного раствора и калибранта.

n) Контейнеры из полиэтилена высокой плотности (PE-HD) должны использоваться для обычного измерения концентрации элемента. Для определения ультраследового уровня должны использоваться контейнеры из перфторалкоксилалкановой смолы (PFA) или перфтор (этилен-пропиленового) пластика (FEP). В любом случае пользователь должен проверить пригодность выбранного контейнера.

o) Электроплитка или нагретая песочная ванна.

p) Муфельная печь: способная поддерживать температуру на уровне (550±25) °C.

q) Бунзеновская горелка или газовая горелка аналогичного типа.

r) Микроволновая система разложения образцов, оснащенная держателем образца, сосудами из политетрафторэтилена/модифицированного тетрафторэтилена высокого давления (PTFE/TFM) или перфторалкоксилалкановой смолы/модифицированного тетрафторэтилена (PFA/TFM) или другими сосудами из фторуглеродистых материалов.

Примечание – Имеется много рекомендаций по технике безопасности и правилам эксплуатации микроволновых устройств в лабораториях в зависимости от их модели и фирмы-изготовителя. Перед тем как приступить к работе персонал лаборатории должен ознакомиться с соответствующими инструкциями и технической литературой, а также проконсультироваться с изготовителем микроволнового оборудования и сосудов по поводу их правильной и безопасной эксплуатации.

s) Сосуд PTFE для микроволнового разложения: 100 мл и т.д.

t) Термоизоляционная плита.

u) Бумажный фильтр.

8.3 Реактивы

Для определения содержания элементов на следовом уровне используемые реактивы должны иметь соответствующую степень чистоты. Концентрация аналита или мешающих веществ в реактивах и воде должна быть ничтожно малой по сравнению с наименьшей измеряемой концентрацией.

Все реактивы для анализа посредством масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, включая кислоты и другие химические вещества, должны иметь высокую степень чистоты: общее содержание следовых металлов должно быть менее 1×10^{-6} % (по массе).

a) Для приготовления и разбавления всех растворов образцов должна использоваться вода класса 1 по ISO 3696.

b) 95%-ный (по массе) раствор серной кислоты ($\rho(H_2SO_4)$ = 1,84 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов (“trace metal” grade)».

c) 65%-ный (по массе) раствор азотной кислоты ($\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

d) 10%-ный (по массе) раствор азотной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

e) 30%-ный (по массе) раствор перекиси водорода ($\rho(H_2O_2)$ = 1,10 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

f) 37%-ный (по массе) раствор соляной кислоты ($\rho(HCl)$ = 1,19 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

g) 40%-ный (по массе) раствор фтористоводородной кислоты ($\rho(HF)$ = 1,18 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

h) 5%-ный (по массе) раствор борной кислоты (концентраци 50 мг/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

i) Стандартный раствор свинца концентрации 1000 мг/кг.

j) Стандартный раствор кадмия концентрации 1000 мг/кг.

k) Стандартный раствор внутреннего стандарта:

– Должны использоваться элементы внутреннего стандарта, которые не создают помех для целевого элемента. При этом присутствие данных элементов внутреннего стандарта в растворе образца должно находиться на ничтожно низком уровне. В качестве элементов внутреннего стандарта могут использоваться Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi и Y.

– Для использования с ICP-OES рекомендуется Sc или Y. Для использования с ICP-MS рекомендуется Rh. Рекомендуемая концентрация составляет 1000 мг/кг.

Примечание 1 – Токсичность реактивов, указанных в перечислениях от b) до j), приведенных выше, не имеет точного определения, поэтому каждое химическое соединение должно рассматриваться как потенциально опасное вещество. В этом случае контактирование с данными веществами должно быть сведено к минимуму с использованием всех возможных средств защиты.

Примечание 2 – Способы приготовления растворов предусматривают использование сильных кислот, которые являются коррозионно-активными веществами, способными вызвать ожоги. При работе с такими кислотами должны использоваться лабораторные костюмы, перчатки и защитные очки.

Примечание 3 – Азотная кислота выделяет токсичные пары. Поэтому разложение должно всегда проводиться в вытяжном шкафу. Это требование распространяется также и на случаи добавления кислоты в образцы, так как при этом возможно выделение токсичных газов.

Примечание 4 – Отходящие газы плазмы должны удаляться с использованием эффективной вытяжной системы.
Примечание 5 – Особые меры предосторожности должны соблюдаться при работе с фтористоводородной кислотой; в аптечке должен быть гелевый HF-антидот (2,5%-ный глюконат кальция в водорастворимом геле) для оказания первой помощи в случае ожога кожи фтористоводородной кислотой (HF).

8.4 Подготовка образца

8.4.1 Рабочая часть образца

Для разных аналитических методов, которые могут использоваться согласно настоящему стандарту в качестве альтернативных вариантов, требуется разное количество образца для получения результатов необходимого качества. Обычно рекомендуется начинать с самого большого количества образца, подходящего для выбранного метода. Некоторые общие замечания относительно ограничений приведены в подразделе 8.1.

Для кислотного разложения необходимо измельчить, размолоть или отрезать 400 мг образца и отмерить с точностью до 0,1 мг. Для сухого озоления или для закрытой системы кислотного разложения необходимо измельчить, размолоть или отрезать 200 мг образца и отмерить с точностью до 0,1 мг.

8.4.2 Приготовление испытательного раствора

8.4.2.1 Метод сухого озоления

Если образец не содержит галогенных соединений (возможно потребуется информация предыдущих отсеивающих экспериментов), необходимо выполнить следующие операции:

a) Отмерить необходимое количество образца в тигель (8.2, перечисление j), установленный в отверстии жаропрочной термоизоляционный плиты (8.2, перечисление t).

b) Плавно нагреть тигель (8.2, перечисление j) с помощью горелки (8.2, перечисление q) в хорошо проветриваемом вытяжном колпаке, обращая внимание на то, чтобы образец не воспламенился.

c) После разложения образца до обугленного состояния нагревание постепенно повышается до удаления летучих продуктов разложения, после чего в тигле остается сухой углеродистый остаток.

d) Перенести тигель и его содержимое в муфельную печь (8.2, перечисление p) при температуре (550 ± 25) °C [27], при этом дверца должна оставаться немного приоткрытой для того, чтобы обеспечить достаточный приток воздуха, необходимого для окисления углерода.

e) Нагревание продолжается до тех пор, пока углерод не будет полностью окислен и не останется только зола.

f) Достать тигель (8.2, перечисление j) и его содержимое из печи (8.1, перечисление p) и дать ему возможность остыть до температуры окружающей среды.

g) Добавить 5 мл азотной кислоты (8.3, перечисление c), перелить полученный раствор в 50 мл мерную колбу (8.2, перечисление h, пункт 3) и заполнить водой (8.3, перечисление a) до метки. Это концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (8.3, перечисление a) до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутреннего стандарта (8.3, перечисление k), он должен добавляться перед заполнением водой. Для окончательного объема 50 мл, необходимо добавить 500 мкл внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000) перед заполнением.

Если образец содержит существенное количество галогенных соединений (возможно потребуется информация предыдущих отсеивающих экспериментов), необходимо выполнить следующие операции:

1) Отмерить необходимое количество образца в тигель (8.2, перечисление j).

2) Добавить от 5 мл до 15 мл серной кислоты (8.3, перечисление b) и медленно нагреть тигель (8.2, перечисление j) и его содержимое на горячей плитке или в песочной ванне (8.2, перечисление o) так, чтобы пластик расплавился и почернел.

3) После охлаждения добавить 5 мл азотной кислоты (8.3, перечисление c) и продолжить нагревание до полного разложения пластика и появления белых паров.

4) После охлаждения поставить тигель (8.2, перечисление j) в муфельную печь (8.2, перечисление p) и при температуре (550 ± 25) °C подождать, пока образец испарится, высохнет и озолится так, чтобы углерод оказался полностью сожженным.

5) После озоления добавить 5 мл азотной кислоты (8.3, перечисление c), перелить полученный раствор в 50 мл мерную колбу (8.2, перечисление h, пункт 3) и заполнить водой (8.3, перечисление a) до метки, получив концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (8.3, перечисление a) до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутренним стандартом, он должен добавляться перед заполнением водой. Для окончательного объема 50 мл, необходимо добавить 500 мкл внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000) перед заполнением.

6) Все остатки образца необходимо отделить с помощью центрифуги или фильтра. Остатки необходимо проверить посредством соответствующих измерений (например, с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии) и убедиться в отсутствии в них целевых элементов.

Примечание – Данный метод не распространяется на фторуглерод.

8.4.2.2 Метод кислотного разложения

Данный метод используется только для определения содержания кадмия (Cd). Он не подходит для измерения содержания свинца (Pb), так как серная кислота может вызвать его потери в образце в результате образования $PbSO_4$.

a) Отмерить необходимое количество образца в колбу (8.2, перечисление h, пункт 1). Добавить 5 мл серной кислоты (8.3, перечисление b), 1 мл азотной кислоты (8.3, перечисление c) и нагреть колбу так, чтобы произошло озоление образца и выделение белых паров. После прерывания нагревания, добавить азотную кислоту (8.3, перечисление c) мелкими порциями (примерно по 0,5 мл) и продолжить нагревания до появления белых паров. Нагревание и разложение азотной кислотой (8.3, перечисление c) повторяется до тех пор, пока разложенный раствор не станет бледно-желтого цвета.

b) Подождать несколько минут, чтобы образец остыл. Добавить перекись водорода (8.3, перечисление e) мелкими порциями (по несколько миллилитров за один раз) и нагреть образец до появления белых паров. После охлаждения перелить полученный раствор в 100 мл мерную колбу (8.2, перечисление h, пункт 3) и заполнить водой (8.3, перечисление a) до метки: это концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (8.3, перечисление a) до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутренний стандарта, он должен добавляться перед заполнением. Для окончательного объема 100 мл, необходимо добавить 1000 мкл внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000) перед заполнением.

c) Если общее разложение проведено неправильно или если образец содержит значительное количество Si, Ti и т. д. (возможно потребуется информация предыдущих отсеивающих экспериментов), необходимо выполнить следующие операции:

– Отмерить необходимое количество образца в колбу. Добавить 5 мл серной кислоты, 1 мл азотной кислоты и нагреть колбу так, чтобы произошло озоление образца и выделение белых паров. Прервать нагревание, добавить азотную кислоту (8.3, перечисление c) мелкими порциями (примерно по 0,5 мл) и продолжить нагревания до появления белых паров. Нагревание и разложение азотной кислотой (8.3, перечисление c) повторяется до тех пор, пока разложенный раствор не станет бледно-желтого цвета.

– Подождать несколько минут, чтобы образец остыл. Добавить перекись водорода мелкими порциями (по несколько миллилитров за один раз) и нагреть образец до появления белых паров. После охлаждения перелить полученный раствор в сосуд из фторполимеров. Добавить 5 мл фтористоводородной кислоты (8.3, перечисление g) и нагреть сосуд до появления белых паров. По желанию добавить борную кислоту (8.3, перечисление h) для образования фторидных соединений с целью защиты кварцевой плазменной горелки (если нет кислотостойкой системы введения образца). После остывания перелить раствор в 100 мл мерную колбу PTFE/PFA (8.2, перечисление k, пункт 2) и залить водой до метки. Полученный раствор – это концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (8.3, перечисление a) до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутренний стандарт, он должен добавляться перед заполнением. Для окончательного объема 100 мл необходимо добавить 1000 мкл внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000) перед заполнением.

d) Все остатки образца необходимо отделить с помощью центрифуги или фильтра. Остатки необходимо проверить посредством соответствующих измерений (например, с помощью РФ-спектроскопии) и убедиться в отсутствии в них целевых элементов.

8.4.2.3 Закрытая система для кислотного разложения

Если используется закрытая система, необходимо выполнить следующие операции:

a) Отмерить необходимое количество образца и поместить в сосуд микроволнового разложения, добавить 5 мл азотной кислоты (8.3, перечисление c). Добавить перекись водорода (8.3, перечисление e) небольшими или каталитическими порциями (по 0,1 – 1 мл) для поддержания полного окисления органического вещества. Закрыть сосуд крышкой и поместить в аппарат микроволнового разложения (8.2, перечисление r). Разложение образца в микроволновой печи должно производиться согласно предварительно разработанной рабочей программе. После остывания образца перелить раствор в 50 мл мерную колбу (8.2, перечисление h, пункт 3) и залить водой (8.3, перечисление a) до метки. Полученный раствор – это концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор

водой (8.3, перечисление a) до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутренний стандарт, он должен добавляться перед заполнением. Для окончательного объема 50 мл, необходимо добавить 500 мкл внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000) перед заполнением.

Примечание 1 – Перекись водорода может добавляться только тогда, когда известны активные компоненты образца. Перекись водорода может быстро и агрессивно вступать в реакцию с легко окисляемыми материалами; поэтому он не должен добавляться, если образец содержит большие количества легко окисляемых органических составляющих.

b) Если общее разложение протекает неправильно или если образец содержит значительное количество Si, Ti и т. д. (возможно потребуется информация предыдущих отсеивающих экспериментов), необходимо выполнить следующие операции:

– Отмерить необходимое количество образца в сосуд микроволнового разложения. Добавить 5 мл азотной кислоты (8.3, перечисление c) и 1 мл фтористоводородной кислоты (8.3, перечисление g). Добавить каталитическое количество перекиси водорода (8.3, перечисление e) (по 0,1 – 1 мл) для достижения полного окисления органического вещества. Закрыть сосуд крышкой и поместить в аппарат микроволнового разложения (8.2, перечисление r). Разложение образца в микроволновой печи должно производиться согласно предварительно разработанной рабочей программе. По своему усмотрению добавить борную кислоту (8.3, перечисление h) для образования фторидных соединений с целью защиты кварцевой плазменной горелки (если нет, кислотостойкой системы введения образца). После остывания перелить раствор в 50 мл мерную колбу PTFE/PFA (8.2, перечисление k, пункт 2) и залить водой (8.3, перечисление a) до метки. Полученный раствор - это концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (8.3, перечисление a) до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутренний стандарт, он должен добавляться перед заполнением. Для окончательного объема 50 мл необходимо добавить 500 мкл внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000) перед заполнением.

Примечание 2 – Перекись водорода может добавляться, только если известны активные компоненты образца. Перекись водорода может быстро и агрессивно вступать в реакцию с легко окисляемыми материалами; поэтому он не должен добавляться, если образец содержит большие количества легко окисляемых органических составляющих.

c) Все остатки образца необходимо отделить с помощью центрифуги или фильтра. Остатки необходимо проверить посредством соответствующих измерений (например, с помощью РФ-спектроскопии) и убедиться в отсутствии в них целевых элементов.

8.4.3 Подготовка холостой пробы лабораторного реактива

Данная процедура идентична процедуре подготовки образца; она выполняется параллельно, но без образца.

8.5 Процедура испытаний

Допускается, что образец имеет неизвестный состав и поэтому рекомендуется использовать метод внутреннего стандарта (метод сравнения интенсивности). При необходимости может использоваться также метод добавления стандартного раствора. Если отсутствуют мешающие матричные элементы или если известен состав образца, может применяться метод калибровочной кривой.

Примечание – Во всех случаях содержание кислоты должно настраиваться на концентрацию образца.

8.5.1 Подготовка калибровочного раствора

После постепенного разбавления стандартного раствора каждого элемента разбавленные стандартные растворы, содержащие от 0 мкг до 100 мкг каждого элемента, переливаются в 100 мл мерную колбу (8.2, перечисление h, пункт 3). Затем необходимо добавить определенное количество каждого реактива и, если используется метод внутреннего стандарта, соответствующее количество раствора в растворы внутреннего стандарта (8.3, перечисление k) для достижения концентрации реактива, идентичной концентрации раствора образца. Полученный раствор представляет собой смешанный раствор калибранта.

8.5.2 Построение калибровочной кривой

Спектрометры подготавливаются для квантификации. Часть раствора, полученного согласно 8.5.1, распыляется в аргоновую плазму или воздушно/ацетиленовое пламя. Если раствор образца содержит фтористоводородную кислоту (HF), должна использоваться HF-стойкая система подачи образца.

a) ICP-OES (Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

– Показания определяются для интенсивности излучения целевых элементов (и, если необходимо, элементов внутреннего стандарта). Если используется метод калибровочной кривой, кривая, показывающая зависимость интенсивности излучения целевых элементов от их концентрации, выводится как калибровочная кривая. Если используется метод внутреннего стандарта, кривая, показывающая зависимость коэффициента интенсивности от концентрации целевых элементов по отношению к кривой элементов внутреннего стандарта, выводится как калибровочная кривая.

– Рекомендуемые значения длины волн и мешающих элементов указаны в таблице F.1.

b) ICP-MS (Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

– Показания определяются для массы/заряда (m/z) целевых элементов (и, если необходимо, элементов внутреннего стандарта). Если используется метод калибровочной кривой, кривая, показывающая зависимость интенсивности массы/ заряда целевых элементов от их концентрации, выводится как калибровочная кривая. Если используется метод внутреннего стандарта, кривая, показывающая зависимость коэффициента интенсивности от концентрации целевых элементов по отношению к кривой элементов внутреннего стандарта, выводится как калибровочная кривая

– Коэффициент массы/заряда может определяться на основании данных, приведенных в таблице F.2.

c) AAC (Атомная абсорбционная спектрометрия)

– Показания определяются для поглощения целевых элементов. Если используется метод калибровки, кривая, показывающая зависимость поглощения целевых элементов от их концентрации, выводится как калибровочная кривая.

– Если используется стандартных добавок, стандартные растворы добавляются в раствор образца, а неизвестная концентрация определяется по экстраполяции кривой добавок относительно нулевого поглощения.

– Значения длины волн должны выбираться по отношению к типичным значениям длины волн измерения для элементов, указанных в таблице F.3. Если со стороны находящихся веществ наблюдаются помехи, должен использоваться метод стандартных добавок.

Прямолинейная кривая регрессии с корреляцией (R^2) не менее <0,998 должна использоваться для начальной калибровки. Если результат контрольного стандартного раствора (например, стандартное вещество, калибровочный раствор и т. д.) отличается от ожидаемого значения более чем на 20 %, для калибровочных и других образцов в последовательности требуются повторные измерения.

8.5.3 Измерение образца

После построения калибровочной кривой производится измерение холостой пробы лабораторного реактива и раствора образца. Если концентрация образца находится выше диапазона кривой концентрации, раствор должен разбавляться до области калибровочной кривой, обеспечивая должное подкисление калибрантов, с проведением повторных измерений.

Точность измерений проверяется с помощью стандартного вещества, калибровочного раствора и т. д. через регулярные интервалы (например, один раз для каждых 10 образцов). Если необходимо, калибровочная кривая создается по-новому.

Если результат калибрантов отличается от ожидаемого значения более чем на 20 %, для калибровки и всех образцов в последовательности требуются повторные измерения.

Примечание – Если образец разбавляется в пределах области калибровки, концентрация внутреннего стандарта в разбавленном растворе образца должна настраиваться на стандартный раствор.

8.5.4 Расчеты

Концентрация, измеренная в 8.5.3, это концентрация каждого элемента в растворе образца. Концентрация каждого элемента в образце рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V, \qquad (3)$$

где c – концентрация свинца или кадмия в образце, мкг/г;

A_1 – концентрация свинца или кадмия в растворе образца, мг/л;

A_2 – концентрация свинца или кадмия в холостой пробе лабораторного реактива, мг/л;

V – общий объем раствора образца, мл, который зависит от типа серии разбавленных растворов;

m – измеренное количество образца, г.

8.6 Оценка метода

В подразделе 4.5 ПО прибора обычно имеют достаточно низкие значения (иногда очень низкие) и не представляют реальные метрологические ПО, применяемые к анализу реальных образцов. Чтобы преодолеть недостатки данного, в определенной степени теоретического подхода (см. **8**.1) технический комитет 111 IEC WG3 провел многочисленные МСИ.

В ходе данных исследований сертифицированные эталонные материалы, выделенные образцы известного состава и действительные образцы были подвергнуты анализу в рамках аналитических процедур, описание которых приводится в настоящем разделе. Результаты подтвердили практическую достижимость ПО и, что более важно, точность и достоверность аналитических методов, используемых в текущей аналитической работе.

Что касается методов, рассмотренных в настоящем разделе, МСИ выявили, что точность и достоверность находились всегда в пределах ±20 % для свинца и кадмия в количестве свыше 10 мг/кг независимо от использованного метода или оборудования.

9 Определение содержания свинца и кадмия в металлах с помощью метода ICP-OES, ICP-MS и AAS

9.1 Обзор

В настоящем разделе приводится описание процедуры определения содержания свинца (Pb) и кадмия (Cd) в металлах в изделиях электротехнического назначения. Рассматриваются три метода (ICP-OES, ICP-MS и AAC). Для разложения образцов используются такие кислоты, как соляная или азотная кислота. Содержание свинца и кадмия в таких растворах определяются с помощью методов ICP-OES, ICP-MS и AAC. Характер используемых процедур зависит от матрицы и присутствия соответствующих элементов: их описание приводится в данном разделе. Рассматриваются также методы измерения неизвестных образцов и образцов, качественный состав которых определен методами отбора.

Предполагается, что методы испытаний, рассматриваемые в настоящем разделе, должны обеспечить максимальную точность и достоверность для концентрации регламентированных веществ, которая может составлять от 10 мг/кг для Pb и Cd при использовании ICP-OES и AAC и от 0,1 мг/кг для Pb и Cd при использовании ICP-MS. Данные методы испытаний могут использоваться и для более высоких концентраций.

На стадии растворения образца могут иметь место определенные ограничения и риски. Во-первых, может произойти осаждение целевых или других элементов (риск совместного осаждения); в этом случае остатки необходимо проверить отдельно или растворить с помощью другого метода, а затем объединить их с испытательным раствором образца. Во-вторых, может произойти испарение раствора образца в ходе бурных химических реакций, особенно при использовании смотрового стекла для покрытия объема реакции. В этом случае рекомендуется использовать более сложные устройства, например систему микроволнового разложения. При этом не исключается возможность использования простых альтернативных методов, если эксперты подтвердят их пригодность. Подробная информация приводится в настоящем разделе.

Результаты оценки методов, их точности, достоверности и пределов обнаружения приводятся в подразделе 9.7.

Данный метод предполагает использование токсичных и опасных материалов. Ниже приводится подробное описание соответствующих мер предосторожности.

9.2 Приборы, оборудование и материалы

Для анализа должны использоваться следующие приборы, оборудование и материалы:

a) Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES): держатель образца, плазменная горелка, распылительная камера, распылитель, оптическое устройство, детектор, система управления и устройство вывода данных.

b) Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS): держатель образца, плазменная горелка, распылительная камера, распылитель, интерфейс, масс-сепаратор, система управления и устройство вывода данных.

c) Атомная абсорбционная спектрометрия (AAC): держатель образца, распылитель/горелка с воздушно/ацетиленовой головкой, лампы источника излучения, детектор, процессор данных и система управления.

d) Аналитические весы с точностью измерения 0,0001 г.

e) Стеклянная лабораторная посуда: перед использованием вся посуда должна быть очищена азотной кислотой 10%-ной (по массе):

1) Химические стаканы: 100, 200, 500 мл и т. д.

2) Мерные колбы: 100, 200, 500 мл и т. д.

3) Пипетки: 1, 5, 10, 20 мл и т. д.

4) Смотровое стекло

f) Микропипетки: 200, 500, 1000 мкл и т. д.

g) Устройства из политетрафторэтилена/перфторалкоксилалкановой смолы (PTFE/PFA): перед использованием все устройства промываются азотной кислотой 10%-ной (по массе):

1) Химические стаканы: 100, 200, 500 мл и т. д.

2) Крышки для химических стаканов

3) Мерные колбы: 100, 200, 500 мл и т. д.

h) Мерные колбы из полиэтилена высокой плотности: 100, 200, 500 мл и т. д. Если возможно, вместо мерных колб могут использоваться альтернативные мерные емкости приемлемой точности и достоверности.

i) Контейнеры: для хранения стандартного раствора и калибранта. Должны использоваться контейнеры из полиэтилена высокой плотности (PE-HD) или бутылки PFA.

j) Электроплитка или нагретая песочная ванна.

k) HF-стойкая система подачи образца: держатель образца, секция подачи которого и горелка обработаны с целью повышения их устойчивости к воздействию фтористоводородной кислоты (HF).

l) Газообразный аргон: газ, степень чистоты которого превышает 99,99 % (по объему).

m) Газообразный ацетилен: газ, степень чистоты которого превышает 99,99 % (по объему).

n) Бумажный фильтр.

9.3 Реактивы

Для определения содержания элементов на следовом уровне используемые реактивы должны иметь соответствующую степень чистоты. Концентрация аналита или мешающих веществ в реактивах и воде должна быть ничтожно малой по сравнению с наименьшей измеряемой концентрацией.

Все реактивы для анализа посредством масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), включая кислоты и другие химические вещества, должны иметь высокую степень чистоты: общее содержание следовых металлов должно быть менее 1×10^{-6} % (по массе).

a) Для приготовления и разбавления всех растворов образцов должна использоваться вода класса 1 по ISO 3696.

b) 65%-ный (по массе) раствор азотной кислоты ($\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

c) Разбавленный раствор азотной кислоты 1:2: разбавить 1 объем раствора концентрированной азотной кислоты (9.3, перечисление b) двумя объемами воды (9.3, перечисление a).

d) 50%-ный (по массе) раствор фтороборной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

e) 30%-ный (по массе) раствор перекиси водорода ($\rho(H_2O_2)$ = 1,10 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

f) 70%-ный (по массе) раствор перхлорной кислоты ($\rho(HClO_4)$ = 1,67 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

g) 85 %-ный (по массе) раствор фосфорной кислоты ($\rho(H_3PO_4)$ = 1,69 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

h) 95%-ный (по массе) раствор серной кислоты ($\rho(H_2SO_4)$ = 1,84 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

i) Раствор серной кислоты, разбавленный (1:2): разбавить 1 объем раствора концентрированной серной кислоты (9.3, перечисление h) двумя (2) объемами воды (9.3, перечисление a).

j) 40%-ный (по массе) раствор фтористоводородной кислоты ($\rho(HF)$ = 1,18 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

k) 37%-ный (по массе) раствор соляной кислоты ($\rho(HCl)$ = 1,16 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

l) 47 % – 49 %-ный (по массе) раствор бромистоводородной кислоты ($\rho(HBr)$ = 1,48 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

m) 5%-ный (по массе) раствор борной кислоты (концентраци 50 мг/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

n) Смешанная кислота 1 (две части раствора соляной кислоты (9.3, перечисление k), одна часть раствора азотной кислоты (9.3, перечисление b) и две части воды (9.3, перечисление a).

o) Смешанная кислота 2 (одна часть раствора азотной кислоты (9.3, перечисление b) и три части раствора фтористоводородной кислоты (9.3, перечисление j).

p) Смешанная кислота 3 (три части раствора соляной кислоты (9.3, перечисление k) и одна часть раствора азотной кислоты (9.3, перечисление b).

q) Стандартный раствор свинца концентрации 1000 мг/л.

r) Стандартный раствор кадмия концентрации 1000 мг/л.

s) Стандартный раствор внутреннего стандарта:

Должны использоваться элементы внутреннего стандарта, которые не создают помех для целевого элемента. При этом присутствие элементов внутреннего стандарта в растворе образца должно находиться на ничтожно низком уровне. В качестве элементов внутреннего стандарта могут использоваться Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi и Y.

Примечание 1 – Токсичность реактивов, указанных в настоящем стандарте, не имеет точного определения, поэтому каждое химическое соединение должно рассматриваться как потенциально опасное вещество. С этой точки зрения контактирование с данными веществами должно быть сведено к минимуму с использованием всех возможных средств защиты.

Примечание 2 – Способы приготовления растворов предусматривают использование сильных кислот, которые являются коррозионно-активными веществами, способными вызвать ожоги. При работе с такими кислотами должны использоваться лабораторные костюмы, перчатки и защитные очки.

Примечание 3 – Азотная кислота выделяет токсичные пары. Поэтому разложение должно всегда проводиться в вытяжном шкафу. Это требование распространяется также и на случаи добавления кислоты в образцы, так как при этом возможно выделение токсичных газов.

Примечание 4 – Отходящие газы плазмы должны удаляться с использованием эффективной вытяжной системы.

Примечание 5 – Особые меры предосторожности должны соблюдаться при работе с фтористоводородной кислотой или перхлорной кислотой (из-за взрывоопасного характера материалов необходимо предусмотреть эффективный вытяжной шкаф, а в местной аптечке должен быть гелевый HF-антидот (2,5%-ного глюконата кальция в водорастворимом геле) для оказания первой помощи в случае ожога кожи фтористоводородной кислотой (HF).

9.4 Подготовка образцов

9.4.1 Рабочая часть образца

Один грамм образца измеряется с точностью до 0,1 мг и помещается в стеклянный лабораторный химический стакан или химический стакан из PTFE/PFA (9.2, перечисление g, пункт 1) при использовании фтористоводородной кислоты HF (9.3, перечисление j).

9.4.2 Приготовление раствора испытательного образца

Процедура приготовления раствора испытательного образца, описание которой приводится в настоящем разделе, не обязательно охватывает все металлы и их соединения. Обычно для приготовления раствора рекомендуется использовать соляную кислоту, азотную кислоту или их смесь. Для образцов, которые с трудом растворяются под воздействием этих кислот, по мере необходимости может добавляться перхлорная кислота, серная кислота и т. д. При этом следует помнить о риске использования серной кислоты для определения содержания свинца, так как это может привести к потере некоторой части целевого элемента. В условиях высоких температур образцы должны растворяться полностью без остатка. Для растворения образцов может использоваться также фосфорная кислота.

При растворении металлов или их смесей сильными кислотами всегда существует риск осаждения (например, растворение Pb и Ba серной кислотой и Ag соляной кислотой. Al может образовать оксиды/гидраты оксидов и их аналоги). Даже если на данные элементы не распространяются нормативные положения, существует риск потери целевого элемента в результате осаждения. В рамках данного раздела необходимо убедиться в отсутствии потерь целевых элементов в растворе испытательного образца. Для проверки всех остатков и определения в них содержания или отсутствия целевых элементов должен использоваться другой метод измерения. Альтернативно после кислотного разложения остатки необходимо подвергнуть полному дополнительному разложению с помощью других методов (например, посредством щелочного плавления или использования герметичного сосуда под давлением). Обработанные таким образом остатки затем объединяются с кислотно-растворенным раствором и измеряются.

a) Общие методы разложения образца

Стеклянный химический стакан (9.2, перечисление e, пункт 1), в котором находится образец, закрыть смотровым стеклом (9.2, перечисление e, пункт 4). Добавить 20 мл смешанной кислоты 1 (9.3, пере-

числение n) и нагреть стакан до растворения образца. После того как стакан остынет до комнатной температуры, промыть его внутренние стенки и нижнюю часть смотрового стекла водой (9.3, перечисление a). Перелить раствор в 100 мл мерную колбу (9.2, перечисление e, пункт 2) и заполнить водой (9.3, перечисление a) до метки. Полученный раствор представляет собой концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (9.3, перечисление a) до необходимой концентрации для каждого измерительного прибора. Если необходимо, добавить раствор внутреннего стандарта (9.3, перечисление s) с содержанием, например Rh до заполнения колбы (9.2, перечисление e, пункт 2) водой (9.3, перечисление a). Тип элемента и его количество зависят от выбранного аналитического метода. При расчете результатов необходимо учитывать соответствующие способы разбавления. И разбавление, и добавление внутреннего стандарта должно документироваться в протоколе испытаний.

b) Если образец содержит Zr, Hf, Ti, Ta, Nb или W

Закрыть (9.2, перечисление g, пункт 2) химический стакан PTFE/PFA (9.2, перечисление g, пункт 1), в котором находится образец. Добавить 20 мл смешанной кислоты 2 (9.3, перечисление o) и нагреть стакан до растворения образца. После того как стакан остынет до комнатной температуры, промыть его внутренние стенки (9.2, перечисление g, пункт 1) и нижнюю часть крышки (9.2, перечисление g, пункт 2) водой (9.3, перечисление a). Снять крышку (9.2, перечисление g, пункт 2). Перелить раствор в 100 мл мерную колбу (9.2, перечисление g, пункт 3) и заполнить водой (9.3, перечисление a) до метки. Полученный раствор представляет собой концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (9.3, перечисление a) до необходимой концентрации для каждого измерительного прибора. Если необходимо, добавить раствор внутреннего стандарта (9.3, перечисление s) с содержанием, например Rh до заполнения колбы (9.2, перечисление g, пункт 3) водой (9.3, перечисление a). Так как здесь используется фтористоводородная кислота (9.3, перечисление j), раствор внутреннего стандарта (9.3, перечисление s) не должен содержать редкоземельных элементов. Тип элемента и его количество зависят от выбранного аналитического метода. При расчете результатов необходимо учитывать соответствующие способы разбавления. И разбавление, и добавление внутреннего стандарта должно документироваться в протоколе испытаний.

c) Если образец содержит Sn

– Закрыть стакан (9.2, перечисление e, пункт 1), в котором находится образец. Добавить 10 мл смешанной кислоты 3 (9.3, перечисление p) мелкими порциями. По окончании бурной реакции следует медленно нагревать стакан до полного растворения образца. После того как стакан остынет, промыть его внутренние стенки (9.2, перечисление e, пункт 1) и нижнюю часть крышки водой (9.3, перечисление a). Снять крышку. Добавить 10 мл серной кислоты (9.3, перечисление h) и нагревать стакан (9.3, перечисление e, пункт 1) до появления белых паров SO_3. После охлаждения в течение нескольких минут добавить 20 мл бромистоводородной кислоты (9.3, перечисление l) и нагревать химический стакан (9.2, перечисление e, пункт 1) до тех пор, пока не станут заметными белые пары. Повторить данный процесс три раза. После охлаждения до комнатной температуры добавить 10 мл азотной кислоты (9.3, перечисление b) для растворения солей. Перелить раствор в 100 мл мерную колбу (9.2, перечисление e, пункт 2) и заполнить водой (9.3, перечисление a) до метки. Полученный раствор представляет собой концентрированный раствор образца. Разбавить данный раствор водой (9.3, перечисление a) до необходимой концентрации для каждого измерительного прибора. Если необходимо, добавить раствор внутреннего стандарта (9.3, перечисление s) с содержанием, например Rh до заполнения колбы (9.2, перечисление e, пункт 2) водой (9.3, перечисление a). Тип элемента и его количество зависят от выбранного аналитического метода. При расчете результатов необходимо учитывать соответствующие способы разбавления. И разбавление, и добавление внутреннего стандарта должно документироваться в протоколе испытаний.

– Альтернативно 1 г образца растворяется посредством добавления 40 мл воды (9.3, перечисление a), 12 мл азотной кислоты (9.3, перечисление b) и 6 мл свежеприготовленной фтороборной кислоты (9.3, перечисление d) (200 мл фтористоводородной кислоты 40 %-ной (по массе) (9.3, перечисление j) с 75 г борной кислоты (9.3, перечисление m). При этом должен использоваться химический стакан PTFE/PFA (9.2, перечисление g, пункт 1) и мерная колба из полиэтилена высокой плотности или PTFE/PFA (9.2, перечисление g, пункт 3).

d) Остатки образца необходимо отделить с помощью центрифуги или фильтра. Содержание остатков необходимо проверить (например, с помощью РФ-измерений) и убедиться в отсутствии в них целевых элементов.

Примечание – Если имеется большое количество олова в присутствии серебра (бессвинцовый припой), в качестве растворяющей кислоты должна использоваться соляная кислота с последующим добавлением 10 мл перекиси водорода до полного разложения образца.

9.5 Подготовка холостой пробы лабораторного реактива

Данная процедура идентична процедуре подготовки раствора испытательного образца; она выполняется параллельно, но без образца.

9.6 Процедура испытаний

Для измерения образца используется калибровочная кривая. Если можно четко идентифицировать состав образца, используется калибровочный метод (метод матричного согласования). Если образец имеет неизвестный состав, рекомендуется использовать метод внутреннего стандарта (метод сравнения интенсивности) (не подходит для ААС). При необходимости может использоваться также метод добавления стандартного раствора.

Примечание 1 – Для образцов с высокой концентрацией матрицы рекомендуется использовать метод матричного согласования. Во всех случаях кислота должна добавляться с учетом концентрации образца.

Примечание 2 – Если эффект матрицы откорректировать невозможно, матричные элементы должны быть устранены методом сепарации, включая экстрагирование растворителем, ионообмен и т. д.

9.6.1 Подготовка калибранта

Для подготовки калибранта могут использоваться два разных метода:

a) Калибровочный метод (метод матричного согласования)

– После постепенного разбавления стандартного раствора каждого элемента разбавленные стандартные растворы, содержащие от 0 до 100 мкг каждого элемента, переливаются в 100 мл мерную колбу (9.2, перечисление e, пункт 2). Если используется метод матричного согласования, требуется близкое соответствие матрицы стандартного раствора. В этом случае матричные элементы должны быть известны (например, можно взять данные из ранее задокументированных спецификаций) или определены в ходе предыдущих отборочных экспериментов с использованием РФ-метода. Каждый реактив или матрица (элементы) добавляются для приготовления смешанных калибрантов, которые представляют собой эквиваленты калибрантам раствора образца.

– Если применяется фтористоводородная кислота, должен использоваться химический стакан PTFE/PFA (9.2, перечисление g, пункт 1) и мерная колба из полиэтилена высокой плотности или PTFE/PFA (9.2, перечисление g, пункт 3).

b) Метод внутреннего стандарта

– Для достижения концентрации, эквивалентной концентрации раствора образца, необходимо добавить реактивы и элементы внутреннего стандарта для приготовления смешанных растворов калибранта.

– Если применяется фтористоводородная кислота, должен использоваться химический стакан PTFE/PFA и мерная колба из полиэтилена высокой плотности или PTFE/PFA.

9.6.2 Измерение калибранта

Измерение калибранта зависит от типа используемого оборудования

a) ICP-OES (Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

– В рамках ICP-OES часть калибровочных растворов, приготовленная согласно 9.6.1, вводится в аргоновую плазму в оптимизированных условиях для измерения интенсивности атомных спектральных линий каждого целевого элемента. Согласно калибровочному методу (методу матричного согласования) кривая, показывающая зависимость интенсивности атомных спектральных линий от концентрации, выводится как калибровочная кривая. В рамках метода внутреннего стандарта кривая, показывающая зависимость коэффициента интенсивности от концентрации целевого элемента по отношению к элементу внутреннего стандарта, выводится как калибровочная кривая.

– Если раствор содержит фтористоводородную кислоту (HF), должен использоваться HF-стойкий держатель образца и горелка.

– Рекомендуемая длина волн выбирается на основании спектральных линий для каждого элемента. Длина волн должна выбираться по отношению к типичным значениям длины волн измерения для элементов, приведенных в таблице G.1. При этом необходимо провести тщательное изучение предела обнаружения, точности измерения и т. д. Если имеет место интерференция со стороны соприсутствующих веществ, необходимо выбрать или длину волны, которая не создает помех области калибровки, или регулировку интенсивности интерференции с использованием соответствующего метода.

b) ICP-MS (Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

– Метод ICP-MS разработан для квантификации. Часть раствора, полученного согласно 9.6.1, распыляется в аргоновую плазму через держатель образца. Если раствор образца содержит фтористоводородную кислоту (HF), должен использоваться HF-стойкий держатель образца. Показания

определяются для массы/заряда (m/z) целевых элементов и элемента внутреннего стандарта; при этом производится расчет отношения показаний для целевого элемента к показаниям для элемента внутреннего стандарта. Коэффициенты массы/заряда могут определяться на основании данных измеренной массы, приведенных в таблице G.2.

c) ААС (Атомная абсорбционная спектрометрия)

– В рамках метода ААС порции калибровочных растворов, приготовленные согласно 9.6.1, вводятся в воздушно/ацетиленовое пламя в оптимизированных условиях для измерения поглощения длины волны каждого целевого элемента. Согласно калибровочному методу (методу матричного согласования) кривая, показывающая зависимость поглощения длины волн от концентрации, выводится как калибровочная кривая.

– Значения длины волн должны выбираться по отношению к типичным значениям длины волн измерения для элементов, указанных в таблице G.3. Если со стороны соприсутствующих веществ наблюдаются помехи, должна использоваться либо длина волн, которая не создает помех для области калибровки, либо регулировка интерференционной интенсивности с помощью соответствующего метода.

Прямолинейная кривая регрессии с корреляцией (R^2) не менее <0,998 должна использоваться для начальной калибровки. Если результат контрольного стандартного раствора (например, стандартный образец, калибрант и т. д.) отличается от ожидаемого значения более чем на 20 %, для калибровочных и других образцов в последовательности требуются повторные измерения.

9.6.3 Измерение образца

После разработки калибровочной кривой производится измерение холостой калибровочной пробы и раствора образца. Если концентрация образца находится выше диапазона кривой концентрации, раствор должен разбавляться до области калибровочной кривой, обеспечивая должное подкисление калибрантов, с проведением повторных измерений.

Точность измерений проверяется с помощью стандартного образца, калибровочного раствора и т. д. через регулярные интервалы (например, один раз для каждых 10 образцов). Если необходимо, калибровочную кривую необходимо рассчитать и вывести вновь.

Примечание – Если образец разбавляется в пределах области калибровки, концентрация внутреннего стандарта в разбавленном растворе образца должна настраиваться на стандартный раствор.

9.6.4 Расчеты

Концентрация, измеренная в 9.6.3, это концентрация каждого элемента в растворе образца. Концентрация каждого элемента в образце рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V, \qquad (4)$$

где: c – концентрация свинца или кадмия в образце, мкг/г;
A_1 – концентрация свинца или кадмия в растворе образца, мг/л;
A_2 – концентрация свинца или кадмия в холостой пробе лабораторного реактива, мг/л;
V – общий объем раствора образца, мл, который зависит от серии разбавленных растворов;
m – измеренное количество образца, г.

9.7 Оценка метода

Как описано в подразделе 4.5, пределы обнаружения прибора обычно имеют достаточно низкие значения (иногда очень низкие) и не представляют реальные метрологические пределы обнаружения, применяемые к анализу реальных образцов. Чтобы преодолеть недостатки данного, в определенной степени теоретического подхода (см. 9.1), технический комитет 111 WG3 IEC провел многочисленные МСИ.

В ходе данных исследований выделенные образцы известного состава и действительные образцы были подвергнуты анализу в рамках аналитических процедур, описание которых приводится в настоящем разделе. Результаты подтвердили практическую достижимость пределов обнаружения и, что более важно, точность и достоверность аналитических методов, используемых в текущей аналитической работе.

Что касается методов, рассмотренных в настоящем разделе, международные МСИ выявили, что точность и достоверность находились всегда в пределах ±20 % для свинца и кадмия в количестве свыше 10 мг/кг независимо от использованного метода или оборудования.

10 Определение содержания свинца и кадмия в электронных устройствах с помощью метода ICP-OES, ICP-MS и AAS

10.1 Обзор

В настоящем разделе приводится описание процедуры определения содержания свинца (Pb) и кадмия (Cd) в электронных устройствах (печатные платы или отдельные компоненты электрического и электронного оборудования). Рассматриваются три метода (ICP-OES, ICP-MS и AAS), а также несколько процедур приготовления раствора образца, на основании которого эксперты могут выбрать наиболее подходящий метод анализа.

Образцы для анализа должны предоставляться как измельченный материал электронных изделий, описание которых приводится в разделе 5. Порошок подвергается гидролитическому разложению смеси азотной HNO_3 и соляной HCl кислоты (далее – «царская водка») или микроволновому разложению с усиливающим воздействием, HNO_3, HBF_4, H_2O_2 и HCl. Гидролитическое разложение в царской водке производится согласно ISO 5961. Содержание элементов Pb и Cd определяется одновременно в разлагающем растворе с помощью оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) или поэлементно с помощью атомной абсорбционной спектрометрии (AAC).

Примечание – Если нет HBF_4 необходимого класса чистоты, вместо нее может использоваться фтористоводородная кислота.

Предполагается, что методы испытаний, рассматриваемые в настоящем разделе, должны обеспечить максимальную точность и достоверность концентрации регламентированных веществ, которая может составлять от 10 мг/кг для Pb и Cd при использовании ICP-OES и AAS и от 0,1 мг/кг для Pb и Cd при использовании ICP-MS. Данные методы испытаний могут использоваться и для более высоких концентраций.

Анализ методом ICP-OES, ICP-MS или AAS обычно позволяет определить содержание целевых элементов с высокой точностью (неопределенность находится в нижней части процентного диапазона) и/или высокой чувствительностью. При этом преимущества данных методов могут ограничиваться при анализе образцов, имеющих очень сложный состав. Образцы необходимо сначала механически разрушить соответствующим механическим способом, а затем подвергнуть порошок химическому разложению. Важное значение имеет размер частиц как функция количества начального материала. Для того чтобы выполнить минимальные требования для правильного анализа, в настоящем разделе приводятся максимальные размеры частиц и минимальное количество образца. После разложения в растворе могут присутствовать твердые остатки. Следует убедиться (например, с помощью РФ-спектрометрии), что в данных остатках нет значительных количеств целевых элементов. Если же они будут обнаружены, данные остатки необходимо растворить другими химическими методами и объединить с раствором испытательного образца. Для исследований с помощью данных методов разложения рекомендуется использовать подходящее сложное оборудование, например систему микроволнового разложения. При этом не исключается использование и более простых методов, если пользователь сможет доказать их пригодность. Любые отклонения от предписанных процедур должны оцениваться и документироваться в протоколе испытаний.

Результаты оценки точности, достоверности и предела обнаружения методов испытаний приводятся в подразделе 10.6.

Данные методы предполагают использование токсичных и опасных материалов. Ниже приводится подробное описание мер предосторожности.

10.2 Приборы, оборудование и материалы

Для анализа должны использоваться следующие приборы, оборудование и материалы:

a) Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES): держатель образца, плазменная горелка, распылительная камера, распылитель, оптическое устройство, детектор, система управления и устройство вывода данных.

b) Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS): держатель образца, плазменная горелка, распылительная камера, распылитель, интерфейс, масс-сепаратор, система управления и устройство вывода данных.

c) Атомная абсорбционная спектрометрия (AAC): держатель образца, распылитель/ горелка с воздушно/ацетиленовой головкой, лампы источника излучения, детектор, процессор данных и система управления.

d) HF-стойкая система подачи образца: система, в которой секция подачи образца и горелка обработаны с целью повышения их устойчивости к воздействию фтористоводородной кислоты (HF).

e) Газообразный аргон: газ, степень чистоты которого превышает 99,99 % (по объему).

f) Газообразный ацетилен: газ, степень чистоты которого превышает 99,99 % (по объему).

g) Гидролитическое разложение в царской водке: аппарат разложения с микроконтроллером времени и температуры, термостат нагревательного блока, набор сосудов, каждый из которых оснащен дефлегматорами и абсорбционными емкостями.

h) Система микроволнового разложения: система подготовки микроволнового образца с держателем образца и сосудами из политетрафторэтилена высокого давления/модифицированного тетрафторэтилена (PTFE/TFM) или перфторалкоксилалкановой смолы/модифицированного тетрафторэтилена (PFA/TFM) или других материалов на основе фторуглеродов емкостью 40 мл.

Примечание – Имеется много рекомендаций по технике безопасности и правилам эксплуатации микроволновых устройств в лабораториях в зависимости от их модели и фирмы-изготовителя. Перед тем как приступить к работе, следует ознакомиться с соответствующими инструкциями и технической литературой, а также проконсультироваться с изготовителем микроволнового оборудования и сосудов по поводу их правильной и безопасной эксплуатации

i) Аналитические весы с точностью измерения до 0,0001 г.

j) Стеклянная лабораторная посуда: перед использованием вся стеклянная лабораторная посуда должна быть очищена азотной кислотой 10 % (по массе) (10.3, перечисление h):

1) Химические стаканы: 100, 200, 500 мл и т. д.

2) Мерные колбы: 100, 200, 500 мл и т. д. Если позволяют условия, вместо мерных колб могут использоваться другие типы объемных мерных приспособлений с приемлемой точностью и достоверностью.

3) Пипетки: 1, 5, 10, 20 мл и т. д.

4) Градуированный цилиндр: 1, 5, 50 мл и т. д.

5) Смотровое стекло.

k) Микропипетки: 200, 500, 1000 мкл и т. д.

l) Контейнеры из политетрафторэтилена/перфторалкоксилалкановой смолы (PTFE/PFA): перед использованием все устройства промываются азотной кислотой 10 % (по массе) (10.3, перечисление h).

1) Химические стаканы: 100, 200, 500 мл и т. д.

2) Мерные колбы: 100, 200 мл и т. д.

m) Контейнеры: для хранения стандартного раствора и калибранта.

Контейнеры из полиэтилена высокой плотности должны использоваться для обычного измерения концентрации элемента. Для определения ультраследового уровня, должны использоваться контейнеры из перфторалкоксилалкановой смолы (PFA) или перфтор (этилен-пропиленового) пластика (FEP). В любом случае пользователь должен проверить пригодность выбранного контейнера.

n) Электроплитка или нагретая песочная ванна.

o) Сосуд для микроволнового разложения образцов: 40, 100 мл и т.д.

p) Стекловолоконный фильтр (боросиликатное стекло) с размером ячеек 0,45 мкм и подходящей чашкой фильтра.

10.3 Реактивы

Для определения содержания элементов на следовом уровне используемые реактивы должны иметь соответствующую степень чистоты. Концентрация аналита или мешающих веществ в реактивах и воде должна быть ничтожно малой по сравнению с наименьшей измеряемой концентрацией.

Все реактивы для анализа посредством масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), включая кислоты и другие химические вещества, должны иметь высокую степень чистоты: общее содержание следовых металлов должно быть менее 1×10^{-6} % (по массе).

a) Для приготовления и разбавления всех растворов образцов должна использоваться вода класса 1 по ISO 3696.

b) 37%-ный (по массе) раствор соляной кислоты (ρ(HCl) = 1,16 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

c) Раствор соляной кислоты, разбавленный 1:2: одна часть раствора соляной кислоты (10.3, перечисление b), разбавленный 2 частями воды (10.3, перечисление a), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

d) 5%-ный (по массе) раствор соляной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

e) 10%-ный (по массе) раствор соляной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

f) 65%-ный (по массе) раствор азотной кислоты ($\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

g) Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

h) 10%-ный (по массе) раствор азотной кислоты, пригодный для анализа следовых количеств металлов.

i) Смешанная кислота (3 части раствора соляной кислоты (10.3, перечисление b) и 1 часть раствора азотной кислоты (10.3, перечисление f) – «царская водка».

j) 50%-ный (по массе) раствор фтороборной кислоты (HBF_4), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

k) 30%-ный (по массе) раствор перекиси водорода ($\rho(H_2O_2)$ = 1,10 г/мл), пригодный для анализа следовых количеств металлов.

l) Стандартный раствор свинца концентрации 1000 мг/кг.

m) Стандартный раствор кадмия концентрации 1000 мг/кг.

n) Стандартный раствор меди концентрации 1000 мг/кг.

o) Стандартный раствор железа концентрации 1000 мг/кг.

p) Стандартный раствор внутреннего стандарта:

Должны использоваться элементы внутреннего стандарта, которые не создают помех для целевого элемента. При этом присутствие данных элементов внутреннего стандарта в растворе образца должно находиться на ничтожно низком уровне. В качестве элементов внутреннего стандарта для данной специфической спектрометрии могут использоваться Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi и Y.

Примечание 1 – Токсичность реактивов, используемых в данном методе, не имеет точного определения, поэтому каждое химическое соединение должно рассматриваться как потенциально опасное вещество. С этой точки зрения контактирование с данными веществами должно быть сведено к минимуму с использованием всех возможных средств защиты.

Примечание 2 – Способы приготовления растворов предусматривают использование сильных кислот, которые являются коррозионно-активными веществами, способными вызвать ожоги. При работе с такими кислотами следует использовать лабораторные костюмы, перчатки и защитные очки.

Примечание 3 – Азотная кислота выделяет токсичные пары. Поэтому разложение должно всегда проводиться в вытяжном шкафу. Это требование распространяется также и на случаи добавления кислоты в образцы, так как при этом возможно выделение токсичных газов.

Примечание 4 – Отходящие газы плазмы должны удаляться с использованием эффективной вытяжной системы.

Примечание 5 – Особые меры предосторожности должны соблюдаться при работе с фтористоводородной кислотой или перхлорной кислотой (из-за взрывоопасного характера материалов необходимо предусмотреть эффективный вытяжной шкаф, а в местной аптечке должен быть гелевый HF-антидот (2,5%-ного глюконата кальция в водорастворимом геле) для оказания первой помощи в случае ожога кожи фтористоводородной кислотой (HF).

10.4 Подготовка образцов

Процедура приготовления раствора испытательного образца, описание которой приведено ниже, не обязательно охватывает все электронные устройства и их соединения. Обычно для приготовления раствора рекомендуется использовать HCl, HNO_3 или их смесь. Для образцов, которые с трудом растворяются под воздействием этих кислот, по мере необходимости может добавляться $HClO_4$, H_2SO_4 и т. д. При этом следует помнить о риске использования серной кислоты для определения содержания свинца, так как это может привести к потере некоторой части целевого элемента. В условиях высоких температур образцы должны растворяться полностью без остатка.

При растворении металлов или их смесей сильными кислотами всегда существует риск осаждения (например, растворение Pb и Ba серной кислотой, Ag соляной кислотой и Al может привести к образованию оксидов/гидратов оксидов и их аналогов). Даже если на данные элементы не распространяются нормативные положения, существует риск потери целевого элемента в результате совместного осаждения. В рамках данного раздела необходимо убедиться в отсутствии потерь целевых элементов в растворе испытательного образца. Для проверки всех остатков и определения в них содержания или отсутствия целевых элементов, должен использоваться другой метод измерения, или после кислотного разложения остатки необходимо подвергнуть полному дополнительному разложению с помощью других методов (например, посредством щелочного плавления или использования герметичного сосуда под давлением). Обработанные таким образом остатки затем объединяются с кислотно-растворенным раствором и измеряются.

10.4.1 Рабочая часть образца

Для разных методов испытания, которые могут использоваться в качестве альтернативы согласно настоящему стандарту, требуется разное количество образца для обеспечения необходимого качества получаемых результатов. В области электроники образец необходимо сначала механически разрушить (например, посредством дробления, размалывания, резки), а затем подвергнуть порошок химическому разложению. Чтобы обеспечить репрезентативность отбора образцов на данной стадии, необходимо обеспечить определенный размер частиц как функции начального количества образца (см. соответствующий стандартный раствор для приготовления образца). Полученные концентрированные растворы можно непосредственно измерять с помощью ICP-OES или AAS, или их можно разбавить и измерить с помощью ICP-MS.

10.4.2 Гидролитическое разложение в царской водке

Взвесить примерно 2 г измельченного образца (максимальный размер частиц: 250 мкм) и поместить в реакционный сосуд, а затем добавить 22,5 мл HCl (10.3, перечисление b) и 7,5 мл HNO_3 (10.3, перечисление f). Сосуд оснащается дефлегматором и абсорбционной емкостью с содержанием 10 мл 0,5 моль/л HNO_3 (10.3, перечисление g). После этого запускается температурная программа для разложения образца: 12 ч при комнатной температуре и 2 ч при температуре 120 °C. После охлаждения до комнатной температуры содержимое абсорбционной емкости помещается в реакционный сосуд. Образец пропускается через 0,45 мкм стекловолоконный микрофильтр (10.2, перечисление p), а твердые остатки промываются четыре раза соляной кислотой 15 мл 5%-ной (по массе) (10.3, перечисление d). Полученный раствор переливается в 250 мл мерную колбу (10.2, перечисление j, пункт 2) и заполняется соляной кислотой 5 (по массе) (10.3, перечисление d) до метки.

Полученный раствор представляет собой концентрированный раствор образца. Данный раствор можно разбавить водой до определенного уровня концентрации для каждого измерительного прибора. Если будет использоваться внутренний стандарт, он должен добавляться перед заполнением. Для окончательного объема 100 мл, необходимо добавить 1000 мкл внутреннего стандарта для ICP-OES и ICP-MS (после разбавления 1:1000).

Если на фильтре имеются остатки образца, их необходимо проверить с помощью соответствующих измерений (например, посредством рентгеновской флуоресцентной спектрометрии) для подтверждения отсутствия целевых элементов.

Если в лаборатории нет оборудования, указанного выше, она может использовать более простой подход, если пользователь сможет подтвердить его пригодность. Отклонения от процедур, описание которых приводится выше, необходимо оценить и задокументировать в протоколе испытаний. Такой упрощенный подход можно реализовать следующим образом: стеклянный химический стакан (10.2, перечисление j, пункт 1) с образцом закрыть смотровым стеклом (10.2, перечисление j, пункт 5). Добавить смешанную кислоту (10.3, перечисление i) и нагревать химический стакан (10.2, перечисление j, пункт 1) в течение 2 ч при температуре 120 °C, после чего оставить его на 12 ч при комнатной температуре. Промыть водой нижнюю часть смотрового стекла (10.2, перечисление j, пункт 5) и внутренние стенки химического стакана (10.2, перечисление j, пункт 1). Снять смотровое стекло (10.2, перечисление j, пункт 5). После остывания образец пропускается через 0,45 мкм стекловолоконный микрофильтр (10.2, перечисление p), а твердые остатки промываются соляной кислотой 5%-ной (по массе) (10.3, перечисление d). Полученный раствор переливается в мерную колбу (10.2, перечисление j, пункт 2) и заполняется водой (10.3, перечисление a) до метки. Полученный раствор используется для проведения дальнейших измерений.

10.4.3 Микроволновое разложение

Взвесить 200 г измельченного образца (максимальный размер частиц: 250 мкм) и поместить в сосуд, изготовленный из PTFE/TFM, PTFE/PFA или другого фторуглеродного материала (10.2, перечисление l). Добавить 4 мл HNO_3 (10.3, перечисление f), 2 мл HBF_4 (10.3, перечисление j), 1 мл H_2O_2 (10.2, перечисление k) и 1 мл воды (10.3, перечисление a). Перед закрытием сосуды тщательно перемешивают в течение примерно 10 с так, чтобы удалить мгновенно образующиеся газы. После этого образец подвергается разложению в микроволновой печи (10.2, перечисление h) в соответствии с заранее разработанной программой. На первой стадии разложения (стадия A) происходит растворение таких органических компонентов, как поливинилхлорид и некоторых элементных металлов.

Примечание 1 – Если кислота HBF_4 достаточной чистоты отсутствует, вместо нее может использоваться фтористоводородная кислота (HF).

Сосуд открывается после охлаждения до комнатной температуры (примерно через 1 ч), после чего добавляется 4 мл HCl (10.3, перечисление b). После повторного закрытия сосуда происходит растворение других элементов в соляной кислоте (10.3, перечисление b): это является второй стадией (стадией B) микроволнового разложения с усилением. Пример подходящей микроволновой программы (стадии A и B) можно найти в таблице H.1.

После охлаждения до комнатной температуры (примерно через 1 ч) сосуд открывается и раствор пропускается через стекловолоконный микрофильтр (10.2, перечисление p) в 25-миллиметровую колбу (10.2, перечисление j, пункт 2), промывается и заполняется соляной кислотой 5 % (по массе) (10.3, перечисление d). Если на фильтре имеются остатки образца, их необходимо проверить с помощью соответствующих измерений (например, посредством рентгеновской флуоресцентной спектрометрии) для подтверждения отсутствия целевых элементов.

Процедура, описание которой приведено выше, содержит минимальные требования, предъявляемые к системе микроволнового разложения. Рекомендуется проводить двухкратный или трехкратный анализ для каждого образца в течение одного цикла.

Примечание 2 – Рекомендуется взвешивать в сосуд разложения/реактор не более 200 мг измельченного образца. Измельченные электронные элементы (в виде порошка) могут быстро и бурно реагировать в смеси с HNO_3, HBF_4, H_2O_2 и HCl с выделением газов (CO_2, NOx и т. д.). Это ведет к повышению давления в закрытом сосуде. При резком повышении давления может сработать система защиты микроволновой печи и сосуд откроется. При этом возможна потеря целевых элементов, а в худшем случае может произойти взрыв.

Примечание 3 – Если в ходе одного цикла проводится двухкратный или трехкратный анализ, необходимо взвешивать одно и то же количество образцов одинакового типа.

Если для получения репрезентативной части измеряемого материала требуется более 200 мг образца, необходимо использовать следующую процедуру. Разделить образец на порции примерно одинаковой массы. Взвесить каждую порцию, помещаемую в отдельный сосуд разложения, выполнить процедуру разложения в каждом сосуде и объединить полученные растворы разложения.

Пример – Для разложения печатной платы минимальное необходимое количество образца должно составлять 1,2 г. Поэтому в шесть сосудов необходимо взвесить 6 × 200 мг измельченного образца. После охлаждения в конце стадии B микроволнового разложения сосуды открываются, а растворы объединяются, пропускаются через стекловолоконный микрофильтр 0,45 мкм (10.2, перечисление p) в 100 мл мерную колбу (10.2, перечисление j, пункт 2), промываются и заполняются соляной кислотой 5%-ной (по массе) до метки.

Если на фильтре имеются остатки образца, их необходимо проверить с помощью соответствующих измерений (например, посредством рентгеновской флуоресцентной спектрометрии) для подтверждения отсутствия целевых элементов.

10.5 Процедура испытаний

Для измерения образцов используется метод калибровочной кривой. Электроника (печатные платы, отдельные компоненты) – это образцы с комплексной матрицей для аналитических методов в рамках настоящего раздела (даже после приготовления образца). После разложения (гидролитическое разложение в царской водке или микроволновое разложение) растворы могут иметь, например, высокие концентрации меди, железа и т. д. Если можно четко идентифицировать состав образца, используется калибровочный метод (метод матричного согласования) для ICP-OES и AAS. Метод внутреннего стандарта (метод сравнения интенсивности) рекомендуется для ICP-MS.

Примечание 1 – Для повышения надежности метода испытаний может использоваться метод добавления стандартного раствора.

Примечание 2 – Если эффект матрицы откорректировать невозможно, матричные элементы должны быть устранены методом сепарации, включая экстрагирование растворителем, ионообмен и т. д.

10.5.1 Приготовление раствора калибранта

Для приготовления раствора калибранта используются два разных метода.

a) Калибровочный метод (метод матричного согласования)

– После постепенного разбавления каждого стандартного раствора элемента разбавленные стандартные растворы, содержащие от 0 до 100 мкг каждого элемента, переливаются в 100 мл мерные колбы (10.2, перечисление j, пункт 2). Если используется метод матричного согласования, требуется близкое соответствие матрицы стандартного раствора. В этом случае матричные элементы идентифицируются по результатам предыдущего скрининга посредством РФА. Для получения раствора, эквивалентного раствору образца, элементы реактива или матрицы добавляются для приготовления смешанных растворов калибрантов. Полученный раствор – это смешанный калибровочный раствор.

– Если применяется HBF_4, должна использоваться мерная колба из полиэтилена высокой плотности или из PTFE/PFA (10.2, перечисление l, пункт 2).

b) Метод внутреннего стандарта

– Для достижения концентрации, эквивалентной концентрации раствора образца, необходимо добавить реактивы и элементы внутреннего стандарта для приготовления смешанных растворов калибранта.

– Если применяется HBF_4, должна использоваться мерная колба из полиэтилена высокой плотности или из PTFE/PFA (10.2, перечисление l, пункт 2).

c) ICP-OES и AAS: Высокое содержание железа и меди требует близкого матричного согласования стандартного раствора и выбора подходящей линии. Поэтому калибровка должна осуществляться с использованием калибровочных растворов, настроенных на матрицу. Рекомендуемые значения длины волн приведены в таблице H.2.

d) ICP-MS: В этом случае рекомендуется использовать подходящий внутренний стандарт. В таблице H.3 приведены рекомендуемые значения m/z для измерений вместе с потенциальными помехами.

10.5.2 Приготовление стандартного раствора

Подготовка стандартного раствора зависит от используемого оборудования.

a) ICP-OES и AAS

– Растворы образца, полученные в результате гидролитического разложения в царской водке, имеют матричный состав, который отличается от состава растворов, полученных в результате микроволнового разложения. Поэтому для калибровки требуется разное матричное согласование. Стандартные растворы, подготовленные для ICP-OES, могут также использоваться для измерений AAC до тех пор, пока концентрации целевых элементов свинца и кадмия находятся в линейном диапазоне. Калибровочный холостой раствор и четыре калибранта приготовлены в качестве калибровочных растворов.

– Стандартные растворы гидролитического разложения в царской водке

– Калибровочный холостой раствор: 100 мл 10%-ного (по массе) HCl (10.3, перечисление e).

– Калибранты от 1 до 3 (100 мл в каждом случае): растворы, содержащие 1500 мкг/мл Fe и 1500 мкг/мл Cu, 24 мл HCl (10.3, перечисление b) и целевые элементы Pb и Cd в разных концентрациях. Целевой элемент величиной 1,0 мкг/мл в растворе соответствует 125 мкг/г целевого элемента в электронике.

– Стандартные растворы микроволнового разложения

– Калибровочный холостой раствор: смесь 92 мл 10%-ного (по массе) HCl (10.3, перечисление e) и 8 мл HBF_4 50%-ного (по массе) (10.3, перечисление j).

– Калибранты от 1 до 3 (100 мл в каждом случае): растворы, содержащие 1500 мг/л Fe и 1500 мг/мл Cu, 24 мл HCl (10.3, перечисление e), 8 мл HBF_4 50 % (по массе) (10.3, перечисление j) и Pb и Cd в разных концентрациях. Целевой элемент величиной 1,2 мкг/г в растворе соответствует 100 мкг/г целевого элемента в электронике.

Примечание – Если кислота HBF_4 достаточной чистоты отсутствует, вместо нее может использоваться фтористоводородная кислота (HF).

b) ICP-MS

– Калибровочный холостой раствор и три калибранта приготовлены в качестве калибровочных растворов.

– После постепенного разбавления каждого элемента стандартного раствора растворы, содержащие от 0 до 5 мкг каждого элемента, переливаются в 100 мл мерные колбы (10.2, перечисление j, пункт 2). Затем добавляется каждый реактив и 1 мкг Rh для достижения концентрации реактива, идентичной концентрации раствора образца, и готовится смешанный раствор калибранта.

10.5.3 Калибровка

Калибровка зависит от используемого оборудования.

a) ICP-OES и AAS

– Измерение калибровочных холостых и стандартных растворов производится с помощью оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) или атомной абсорбционной спектрометрии (AAC) с построением линейных калибровочных графиков для Pb и Cd.

b) ICP-MS

– Для квантификации используется масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Часть раствора, полученного в 10.5.1, распыляется в аргоновую плазму через держатель образцов.

Определяются показания для массы/заряда (m/z) целевых элементов и Rh. Производится расчет отношения показаний для целевых элементов к показаниям для Rh.

– Если образцы содержат HBF_4 или HF, система подачи образцов должна быть устойчивой к воздействию фтористоводородной кислоты.

10.5.4 Разработка калибровочной кривой

Разработка кривой зависит от используемого оборудования.

a) ICP-OES (Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

– В рамках ICP-OES часть калибровочных растворов, приготовленная согласно 10.5.1, вводится в аргоновую плазму в оптимизированных условиях для измерения интенсивности атомных спектральных линий каждого целевого элемента. Согласно калибровочному методу (методу матричного согласования) кривая, показывающая зависимость интенсивности атомных спектральных линий от концентрации, выводится как калибровочная кривая. В рамках метода внутреннего стандарта кривая, показывающая зависимость коэффициента интенсивности от концентрации целевого элемента по отношению к элементу внутреннего стандарта, выводится как калибровочная кривая.

– Если раствор содержит фтористоводородную кислоту (HF), должна использоваться HF-стойкая система подачи образца и горелка.

– Рекомендуемая длина волн выбирается на основании спектральных линий для каждого элемента. Длина волн должна выбираться по отношению к типичным значениям длины волн измерения для элементов, приведенных в таблице H.2. При этом необходимо провести тщательное изучение предела обнаружения, точности измерения и т. д. Если имеет место интерференция со стороны соприсутствующих веществ, необходимо выбрать или длину волны, которая не создает помех области калибровки, или регулировку интенсивности интерференции с использованием соответствующего метода.

b) ICP-MS (Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

– Метод ICP-MS разработан для квантификации. Часть раствора, полученного согласно 10.5.1, распыляется в аргоновую плазму через держатель образца. Если раствор образца содержит фтористоводородную кислоту (HF), должен использоваться HF-стойкий держатель образца. Показания определяются для массы/заряда (m/z) целевых элементов и элемента внутреннего стандарта; при этом производится расчет отношения показаний для целевого элемента к показаниям для элемента внутреннего стандарта. Коэффициенты массы/заряда могут определяться на основании данных измеренной массы, приведенных в таблице H.

c) AAS (Атомная абсорбционная спектрометрия)

– В рамках метода AAS порции калибровочных растворов, приготовленные согласно 10.5.1, вводится в воздушно/ацетиленовое пламя в оптимизированных условиях для измерения поглощения длины волны каждого целевого элемента. Согласно калибровочному методу (методу матричного согласования) кривая, показывающая зависимость поглощения длины волн от концентрации, выводится как калибровочная кривая.

– Значения длины волн должны выбираться по отношению к типичным значениям длины волн измерения для элементов, указанных в таблице H.4. Если со стороны соприсутствующих веществ наблюдаются помехи, должна использоваться либо длина волн, которая не создает помех для области калибровки, либо регулировка интерференционной интенсивности с помощью соответствующего метода.

10.5.5 Измерение образца

После разработки калибровочной кривой производится измерение холостой калибровочной пробы и раствора образца. Если концентрация образца находится выше концентрации калибровочной кривой, раствор должен разбавляться до области калибровочной кривой с проведением повторных измерений.

Точность измерений проверяется с помощью стандартного вещества, калибровочного раствора и т. д. через регулярные интервалы (например, один раз для каждых 10 образцов). Если необходимо, калибровочную кривую необходимо рассчитать и вывести вновь.

Прямолинейная кривая регрессии с корреляцией R^2 не менее <0,998 должна использоваться для начальной калибровки. Если результат калибранта отличается от ожидаемого значения более чем на 20 %, для калибровочных и других образцов в последовательности требуются повторные измерения.

10.5.6 Расчеты

Показания спектрометра каждого образца, полученные согласно 10.5.3, и калибровочная кривая, разработанная согласно 10.5.4, используются для определения спектральной интенсивности нетто каждого целевого элемента. Величина содержания каждого элемента в образце рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V, \quad (5)$$

где c – концентрация свинца или кадмия в образце, мкг/г;
A_1 – концентрация свинца или кадмия в растворе образца, мг/л;
A_2 – концентрация свинца или кадмия в холостой пробе лабораторного реактива, мг/л;
V – общий объем раствора образца, мл, зависящий от серии разбавленных растворов;
m – измеренное количество образца, г.

Примечание – Ввиду возможных вариаций аналитических методов согласно настоящему разделу с использованием индивидуальных разбавлений исходного раствора образца уравнение (5) представляет собой только общий подход. При расчете конечного результата должны учитываться все разбавления.

10.6 Оценка метода

Как сказано в подразделе 4.5, пределы обнаружения прибора обычно имеют достаточно низкие значения (иногда очень низкие) и не представляют реальные метрологические пределы обнаружения, применяемые к анализу реальных образцов. Чтобы преодолеть недостатки данного, в определенной степени теоретического подхода (см. 10.1) технический комитет 111 WG3 IEC провел многочисленные МСИ.

В ходе данных исследований выделенные образцы известного состава и действительные образцы были подвергнуты анализу в рамках аналитических процедур, описание которых приводится в настоящем разделе. Результаты подтвердили практическую достижимость пределов обнаружения и, что более важно, точность и достоверность аналитических методов, используемых в текущей аналитической работе.

Что касается методов, рассмотренных в настоящем разделе, доступными оказались всего лишь несколько образцов. Поэтому точная статистическая оценка точности, достоверности и предела обнаружения оказалась невозможной. При этом МСИ выявили, что точность и достоверность, аналогично разделам 8 и 9, находились в пределах ±20 % для свинца и кадмия в количестве свыше 10 мг/кг независимо от использованного метода или оборудования.

Приложение А
(справочное)

Определение PBB и PBDE в полимерах посредством метода GC-MS

А.1 Вступительные замечания

В данном приложении рассматривается такой метод испытаний как газовая хроматография – масс-спектрометрия (GC-MS) для определения содержания от монобромированных до декабромированных бифенилов (PBB) и от монобромированных до декабромированных дифениловых эфиров (PBDE) в полимерах электротехнических изделий, содержание PBB и PBDE в которых составляет от 100 до 2000 мг/кг и 100000 мг/кг для декаBDE.

Данный метод испытаний оценивался для таких материалов, как PS-HI (ударопрочный полистирол), PC+ABS (смесь поликарбоната и акрилонитрила-бутадиенстирола). Использование данного метода для других типов или диапазонов концентрации, выходящих за пределы указанных выше значений, не подвергалось оценке.

Для определения содержания PBB и PBDE применяется метод экстракции полимеров в аппарате Сокслета с сепарацией посредством газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS) для качественной и количественной оценки, используя мониторинг одиночных (или «выбранных») ионов.

А.2 Приборы, оборудование и материалы

А.2.1 Приборы

Для анализа должны использоваться следующие приборы, оборудование и материалы.

a) Аналитические весы с точностью измерений до 0,0001 г.

b) Пикнометр 1, 5, 10, 100 мл.

c) Экстракционный аппарат Сокслета:

– экстракционные аппараты Сокслета 30 мл;

– круглодонная колба 100 мл;

– притертая пробка NS 29/32;

– конденсатор Дирота NS 29/32;

– кипящие камни (например, стеклянный жемчуг или кольца Рашига).

d) Экстракционная гильза (целлюлоза, 30 мл, ID 22 мм, высота 80 мм).

e) Стекловолокно (для экстракционной гильзы).

f) Деактивированный вкладыш инжектора (для GC-MS).

g) Тепловые рубашки.

h) Воронка.

i) Алюминиевая фольга.

j) Пробковые/корковые кольца.

k) Микролитровые шприцы или автоматические пипетки.

l) Пастеровская пипетка.

m) Виалы 1,5 мл с 100 мкл стеклянной вставкой и резьбовым колпачком с политетрафторэтиленовой (PTFE) прокладкой или, в зависимости от аналитической системы, аналогичный приемник для образцов.

n) Минишейкер (известный также как вихревой смеситель или вихревая мешалка).

А.2.2 Оборудование

Для анализа используется газовый хроматограф с капиллярной колонкой, подсоединенный к масс-спектрометрическому детектору (ионизация электронов, EI). Масс-спектрометрический детектор, верхний диапазон массы которого составляет не менее 1000 m/z, должен быть в состоянии проводить выборочный ионный мониторинг. Высокий диапазон масс требуется для обеспечения однозначной идентификации декаBDE и нонаBDE. Для обеспечения повторяемости рекомендуется использовать автоматический пробоотборник.

Колонка с длиной приблизительно 15 м обладает достаточной эффективностью разделения для соединений PBB и PBDE.

А.3 Реактивы

Перед применением все химические вещества должны пройти испытание на степень чистоты и на величину холостой пробы.

a) Толуол (класс GC или выше).

b) Гелий (степень чистоты выше 99,999 % (по объему).

c) Технический раствор BDE-209 с BDE-209 ~ 96,9 % и BDE-206 ~ 1,5 %.

d) Калибранты PBB и PBDE (см. подраздел А.10).

e) Стандартные растворы-имитаторы и внутренние стандарты:

– Стандартный раствор-имитатор используется для мониторинга восстановления аналита согласно А.5.1, А.5.3, А.6.1, А.6.2 и подразделу А.8, например DBOFB (4, 4'-дибромоктафторо-бифенил) (n) или ^{13}С-меченый по углероду стандартный раствор пентаBDE или октаBDE.

– внутренний стандарт, используемый для корректировки погрешностей ввода согласно А.5.1, А.5.4, А.6.2 и подразделу А.8, например CB209 (2,2', 3,3', 4.4', 5.5', 6.6' – декахлоробифенил).

Примечание 1 – Стандартные растворы могут приниматься при использовании квадрупольного масс-спектрометра. Для масс-спектрометра высокого разрешения должны использоваться другие подходящие стандартные вещества, масса и время элюирования которых должны быть похожими на аналогичные значения аналита. Для полибромированных дифенилэфиров (PBDE) с высокой массой рекомендуются ^{13}С-меченый по углероду нонаBDE и 13С-меченый по углероду декаBDE.

Примечание 2 – Предлагаемые стандартные растворы применимы для измерения концентраций от моно- до октаBDE. Ввиду низкой массы и «высокой» летучести данные стандартные растворы могут оказаться неприменимыми для измерения концентраций декаBDE и нонаBDE. 13С-меченый по углероду декаBDE или один из числа 13С-меченых по углероду нонаBDE могли бы быть намного лучшими калибровочными стандартными растворами для данных специфических аналитов. Некоторые лаборатории, работающие по принципу «большие объемы/низкая цена», могут воспринять данные меченые материалы, как слишком дорогие для своего бизнес-плана. В качестве потенциальных недорогих материалов можно использовать декаBB (BB 209). BB 209 имеет высокую массу (943,1 г/моль относительно 959,1 г/моль для декаBDE или 846,2 г/моль для нонаBDE), элюирует непосредственно перед тремя материалами нонаBDE на типичной колонке DB-5. Присутствие значительных количеств декаBB в самом образце можно легко определить посредством мониторинга пиковой области данного стандартного раствора и ее сравнения с тем, что ожидалось от добавленного количества декаBB. Использование предложенных меченых стандартных растворов или декаBB должно ограничиваться теми анализами, в которых интересуемыми аналитами являются декаBDE и/или нонаBDE. Существует вероятность, что с помощью дополнительных экспериментов можно идентифицировать альтернативные стандартные растворы, имеющие высокую массу и низкую летучесть, которые необходимы для квантификации нонаBDE и декаBDE.

А.4 Общие инструкции по проведению анализа

Необходимо соблюдать следующие общие инструкции:

a) Для того чтобы сократить пустые значения, необходимо обеспечить чистоту всей стеклянной лабораторной посуды и приборов (исключая мерные колбы) и деактивировать стекловолокно (А.2.1, перечисление e) при температуре 450 °С на протяжении не менее 30 мин. Для того чтобы предотвратить распад (отщепление брома) в PBDE под воздействием УФ-света во время экстракции и анализа, должна использоваться стеклянная посуда и приборы из коричневого стекла, если возможно. Если посуда из коричневого стекла отсутствует, для защиты от воздействия света можно использовать алюминиевую фольгу.

b) Если количество Br, определенное с помощью рентгеновской флуоресценции, значительно превышает диапазон 0,1 %, анализ необходимо произвести с использованием откорректированного размера образца или посредством повторного анализа с использованием экстракта, разбавленного надлежащим образом перед добавлением внутреннего стандарта.

А.5 Подготовка образца

Перед экстракцией образцы необходимо измельчить так, чтобы их частицы проходили через сито 500 мкм. Рекомендуется использовать криогенное измельчение с LN_2-охлаждением.

А.5.1 Исходные растворы

Необходимо приготовить следующие исходные растворы:

a) Стандартный раствор-имитатор (для мониторинга восстановления аналита): 50 мкм/мл в толуоле (А.3, перечисление a) (например, DBOFB).

b) Внутренний стандарт (для корректировки погрешности впрыскивания): 10 мкг/мл в толуоле (A.3, перечисление a) (например, CB209).

c) Раствор полибромированного бифенила (PBB): 50 мкг/мл в органическом растворителе.

d) Раствор полибромированного дифенилового эфира (PBDE): 50 мкг/мл в органическом растворителе.

e) Матричный контрольный раствор: содержащий в общем 4 родственных калибровочных стандартных растворов в толуоле (A.3, перечисление a) или другой подходящий растворитель (см. A.5.3), как указано в таблице A.1.

Таблица A.1 – Матричный контрольный раствор

Бромирование	Количество родственных PBDE	Количество родственных PBB
От моно- до пента	1	1
От гекса- до дека	1	1

Добавление 1 мл матричного контрольного раствора, в составе которого находится каждый из четырех родственных элементов/конгенеров с концентрацией 10 мкг/мл, может использоваться для обеспечения необходимого количества величиной 10 мкг (см. A.8.1, перечисление b) в матричном контрольном образце.

A.5.2 Предварительное экстрагирование экстракционных аппаратов Сокслета

Чтобы произвести очистку экстракционных аппаратов Сокслета (A.2.1, перечисление c), две операции предварительного экстрагирования проводятся с использованием 70 мл соответствующего растворителя (см. A.5.3). Промывочный растворитель отправляется на утилизацию.

A.5.3 Экстрагирование образца

Экстрагирование образцов производится следующим образом:

a) Поместить (100 ± 10) мг образца в экстракционную гильзу (A.2.1, перечисление d). Зарегистрировать массу с точностью до 0,1 мг. В качестве экстрагирующего растворителя должен использоваться толуол (A.3).

b) Образец подается в экстракционную гильзу (A.2.1, перечисление d) через воронку (A.2.1, перечисление h). Для того чтобы сохранить количественную точность образца, воронка промывается растворителем в объеме приблизительно 10 мл.

c) Добавляется 200 мкл стандартного раствора-имитатора (A.5.1, перечисление a) (50 мкг/мл) (согласно A.5.1).

d) Для того чтобы образец не всплывал, гильза (A.2.1, перечисление d) закрывается стекловолокном (A.2.1, перечисление e). Примерно 60 мл растворителя помещается в 100 мл круглодонную колбу (A.2.1, перечисление c). Оборудование закрывается алюминиевой фольгой (A.2.1, перечисление i) для исключения воздействия света, а образец экстрагируется в течение по крайней мере 2 ч; длительность каждого цикла составляет приблизительно от 2 до 3 мин. Сокращение времени экстрагирования может привести к снижению извлечения аналитов, в частности для PBDE с высокой молекулярной массой.

e) Экстракт помещается в 100 мл мерную колбу, а круглодонная колба (A.2.1, перечисление c) промывается с использованием примерно 5 мл растворителя.

Примечание – Если раствор мутнеет под воздействием матрицы, это можно устранить добавлением 1 мл метанола. Разница между плотностью метанола и толуола (A.3, перечисление a) может в данном случае не учитываться при проведении расчетов.

f) Мерная колба заполняется 100 мл растворителя.

Для растворимого образца может применяться альтернативная процедура экстрагирования, описание которой приводится в подразделе A.11.

A.5.4 Добавление BC (IS)

Приготовить 1 мл аликвотной пробы каждого образца и стандартного раствора, выбранных для анализа, и поместить ее в 1 мл пробирку автоматического пробоотборника. Добавить 20 мкл раствора внутреннего стандарта (A.5.1, перечисление b) в пробирку и закрыть ее крышкой. Перевернуть пробирку два раза для перемешивания раствора. Впрыснуть 1 мкл раствора образца в газовый хроматограф – масс-спектр (GC-MS) и произвести анализ согласно параметрам, указанным в подразделе A.7.

А.6 Калибровка

Для количественного анализа необходимо построить калибровочную кривую. По крайней мере пять калибровочных растворов необходимо подготовить на равномерно распределенных по диапазону концентрации. Квантификация или количественное определение производится на основе измерения пиковых областей. Обработка каждой калибровочной кривой с помощью линейной регрессии требуется для получения ОСО, который был бы меньше или равным 15%-ной линейной функции калибровки.

Примечание – Если предельное значение ОСО превышает 15 %, то для обеспечения качества подбор кривой 2-го порядка не гарантирует какого-либо существенного улучшения. Только статистические испытания, такие как критерий F, могут выполнить данные требования посредством сравнения линейного 2-го порядка. Это означает, что (несмотря на превышение значения ОСО) калибровка остается линейной.

А.6.1 Исходные растворы PBB (1 мкг/мл для каждого конгенера), PBDE (1 мкг/мл для каждого конгенера) и стандартного раствора-имитатора (1 мкг/мл)

Исходный раствор 100 мкл каждого PBB (А.5.1, перечисление c) и каждого PBDE (А.5.1, перечисление d) (50 мкг/мл), а также 100 мкл исходного раствора-имитатора (А.5.1, перечисление a) (50 мкг/мл) помещается в 5-миллиметровую колбу (А.2.1, перечисление b) согласно А.5.1, которая заполняется растворителем до метки.

А.6.2 Калибровка

Следующие калибровочные растворы можно получить из исходного раствора PBB (1 мкг/мл для каждого конгенера), PBDE (1 мкг/мл для каждого конгенера) и стандартного раствора-имитатора (0,2 мкг/мл) (см. А.6.1). Объемы, указанные в таблице А.2, с помощью пипетки помещаются в 1 мл пикнометр (А.2.1, перечисление b), которая заполняется растворителем до метки с последующим добавлением 20 мкл раствора внутреннего стандарта 10 мкг/мл (А.5.1, перечисление b).

Примечание – Для декаBDE может потребоваться модификация калибровочного диапазона, предложенного в таблице А.2. При разработке калибровочной кривой для декаBDE нижний диапазон должен устанавливаться в соответствии с чувствительностью прибора. При этом для верхнего диапазона может использоваться более высокая концентрация для компенсации обычно высоких (от 10 % до 12 % (по массе) уровней декаBDE, присутствующих в образцах.

Таблица А.2 – Калибровочные растворы PBB и PBDE

Номер	Объем PBB+PBDE+ имитатор, мкл (см. А.6.1)	Объем внутреннего стандарта, мкл (см. А.5.1)	c(PBB) c(PBDE), нг/мл на конгенер	c(имитатор), нг/мл
1	50	20	50	50
2	150	20	150	150
3	250	20	250	250
4	350	20	350	350
5	450	20	450	450

Внутренний стандарт используется для корректировки погрешности впрыскивания. Поэтому для оценки показателя или коэффициента отклика используется A/A_{IS}.

Для того чтобы построить прямые калибровочные линии, отклик A/A_{IS} накладывается на кривую относительно коэффициента концентрации C/C_{IS}.

Линейная регрессия проводится с помощью формулы (А.1):

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{is}} + b, \qquad (A.1)$$

где A – пиковая область PBB, PBDE или имитатора в калибровочном растворе;

A_{IS} – пиковая область внутреннего стандарта;

c – концентрация PBB, PBDE или имитатора на конгенер, нг/мл;

C_{IS} – концентрация внутреннего стандарта, нг/мл.

Примечание 1 – Общепринятая практика предусматривает настройку концентрации внутреннего стандарта на 1,00 нг/мл для методов внутреннего стандарта, когда количество и концентрация внутреннего стандарта, добавленного к образцу и калибрантам до впрыска, являются одинаковыми.

a – наклон калибровочной кривой;

b – пересечение на *y*-оси калибровочной кривой.

Примечание 2 – Полиномиальная регрессия (например, второго порядка) может использоваться в том случае, когда требования к кривой относительного отклонения стандартного раствора не могут быть выполнены с использованием линейной регрессии. При использовании полиномиальной регрессии все требования к контролю качества остаются в силе.

A.6.3 Расчет концентрации PBB и PBDE

Произвести количественное определение или квантификацию образцов с использованием калибровочной кривой. Такая квантификация производится, как правило, программным обеспечением приборов. Обычно уровень калибровки внутреннего стандарта для всех пяти калибровочных уровней настраивается на 1 в рамках метода прибора, но это можно сделать также и в ручном режиме с помощью уравнения подстановки из калибровки.

Для линейной аппроксимации формула принимает следующий вид:

$$y = ax + b, \tag{A.2}$$

где *y* – показатель или коэффициент отклика (A/AIS) для конгенера в образце;

a – наклон линии, которая лучше всего подходит для калибровки согласно уравнению (A.1);

x – результат приборов (*C*/CIS, где CIS обычно равняется 1) в нг/мл (концентрация конгенера в экстракте);

b – пересечение y или концентрация, когда показатель отклика равняется 0 согласно формуле (A.1).

Для квадратичной аппроксимации формула принимает следующий вид:

$$y = ax^2 + bx + c, \tag{A.3}$$

где *y* – показатель или коэффициент отклика (A/AIS) для конгенера в образце;

a и *b* – постоянные, соответствующие кривой, которая лучше всего подходит для калибровки;

x – результат приборов в нг/мл (концентрация конгенера в экстракте);

c – пересечение y или концентрация, когда показатель отклика равняется 0.

Формула (A.1), которая имеет вид линейного уравнения, можно записать в следующем виде (A.4):

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b\right)\left(\frac{c_{IS}}{a}\right), \tag{A.4}$$

где *A* – пиковая область PBB, PBDE или имитатора;

*A*IS – пиковая область внутреннего стандарта;

c – (промежуточная) концентрация PBB, PBDE или имитатора на конгенер, нг/мл;

CIS – концентрация внутреннего стандарта, нг/мл.

Примечание 1 – Общепринятая практика предусматривает настройку концентрации внутреннего стандарта на 1,00 нг/мл для методов внутреннего стандарта, когда количество и концентрация внутреннего стандарта, добавленного к образцу и калибрантам до впрыска, являются одинаковыми.

a – наклон калибровочной кривой;

b – пересечение на y-оси калибровочной кривой.

Примечание 2 – Полиномиальная регрессия (например, второго порядка) может использоваться в том случае, когда требования к кривой относительного отклонения стандартного раствора не могут быть выполнены с использованием линейной регрессии. При использовании полиномиальной регрессии все требования к контролю качества по-прежнему остаются в силе.

Если концентрация каждого конгенера в образце выходит за пределы диапазона его соответствующих калибрантов, необходимо приготовить серийное разведение образца, которое позволит вернуть концентрацию конгенера в среднюю точку калибровки. Проанализировать разбавление и использовать коэффициент разбавления для квантификации концентрации тех конгенеров, которые выходили за рамки диапазона калибровки в ходе исходного анализа. Чтобы произвести расчет коэффициента разбавления (*D*), конечный объем разбавления необходимо разделить на объем аликвота:

$$D = \frac{V_f}{V_a}, \tag{A.5}$$

где D – коэффициент разбавления;

V_f – конечный объем в мл;

V_a – объем аликвота в мл.

Уравнение (А.4) не выводит значение конечной концентрации, так как для этого должен учитываться объем органического растворителя, масса образца, объем экстракта и любой коэффициент разведения. Необходимо также коэффициент перевода F единиц измерения из нанограмм в микрограмм. Конечную концентрацию PBB, PBDE или имитатора на конгенер в образце можно рассчитать с помощью формулы (А.6)

$$c_{final} = \left(\frac{A}{A_S - b} \right) \times \frac{c_{IS}}{a} \times \frac{V}{m} \times F, \quad (A.6)$$

где c_{final} – концентрация PBB, PBDE или имитатора на конгенер в образце, мкг/г;

V – конечный объем экстрагирования (100 мл);

m – масса образца, г;

F – коэффициент перевода нанограмм в микрограмм (1×10^{-3}).

Примечание 3 – На основании опытных данных межлабораторного сравнения расчет концентрации PBDE в образце должен производиться с учетом потенциального пустого значения (согласно 7.6.1, перечисление а).

Примечание 4 – Расчет, приведенный выше, предназначен только для калибровки методом линейной регрессии. Если используется калибровка методом полиномиальной регрессии, должен производиться отдельный расчет.

Результат – это сумма концентрации каждого вещества PBB (общее значение PBB) и сумма концентрации каждого вещества PBDE (общее значение PBDE).

Общее значение PBDE (полибромированные дифенилэфиры) или общее значение PBB (полибромированные бифенилы) можно рассчитать посредством суммирования измеренных концентраций всех сигналов, которые отвечают требованиям идентификации как PBDE или PBB. PBB и PBDE, включенные в общее значение, должны содержать все сигналы, которые отвечают требованиям идентификации (соответствующая масса, время удержания, правильное соотношение ионов) для PBB или PBDE. PBDE и PBB, включенные в общее значение, не должны ограничиваться только теми веществами, которые используются в калибровочных растворах, так как большая часть пользователей заинтересована в концентрации общих значений PBB и PBDE, а не в специфических изомерах.

Калибровочные растворы могут использоваться для установления среднего коэффициента отклика для каждой степени бромирования в пределах PBDE и PBB. Средние коэффициенты отклика могут использоваться затем в расчете измеряемой концентрации обнаруженных конгенеров в образце, которые не включены в калибровку (например, приблизительно идентифицированные соединения или «TICS», см. также конец подраздела А.7). Автоматическое интегрирование сигналов, отвечающих условиям критерия для PBB или PBDE, является общей функцией программного обеспечения в следовом анализе GC-MS, в результате чего документирование всех значений PBB и PBDE в общей сумме не представляет собой соответствующую нагрузку.

Для того чтобы произвести количественное определение полибромированных дифенилэфиров (PBDE), изолированных от экстрагирования образца в А.5.3, необходимо добавить внутреннего стандарта (CB 209) (А.5.1, перечисление b) к аликвотной пробе экстракта, произвести впрыск раствора в GC-MS, измерить площадь пиков аналита и площадь пика CB 209 и произвести расчет концентрации аналита согласно формуле в А.6.3. Данные о стандартном растворе-имитаторе (DBOFB) (А.5.1, перечисление а) не используются в формуле и не используются каким-либо другим образом для расчета концентрации аналита.

Суммироваться должны только значения, поддающиеся количественному определению. Нет необходимости включать пределы обнаружения для концентрации необнаруженных аналитов или аналитов, не поддающихся количественному определению, так как данные значения будут очень низкими, чтобы представлять какой-либо смысл. Если PBDE или PBB не будут обнаружены в образце, общая сумма PBDE (или PBB) будет указываться как функция конгенеров с наивысшими пределами обнаружения метода согласно А.8.2. Например, если предел обнаружения метода был 20 мг/кг для декаBB и 10 мг/кг для всех остальных PBB, но никаких полибромированных бифенилов (PBB) в образце не было обнаружено, общее значение PBB должно указываться в отчете как <20 мг/кг.

Необходимо подчеркнуть, что измеренная концентрация декаBDE должна указываться в отчете отдельно от общей суммы полибромированных дифенилэфиров (PBDE), так как они не являются регламентированными веществами и определение их концентрации производится исключительно в информационных целях.

A.7 GC-MS (газовая хроматография - масс-спектрометрия)

Разные условия могут потребоваться для оптимизации специальной системы GC-MS с целью достижения эффективного разделения всех калибровочных конгенеров и обеспечения удовлетворения условий контроля качества (QC) и предела обнаружения метода (MDL). Следующие параметры считаются подходящими и приводятся ниже в качестве примера:

a) Газохроматографическая колонка: неполярная (фениларилиновый полимер, эквивалентный 5 % фенилметилполисилоксану), длина 15 м; внутренний диаметр 0,25 мм; толщина пленки 0,1 мкм. Высокотемпературная колонка (максимум = 400 °C) должна использоваться для указанных газохроматографических условий в методе.

b) Программируемое температурное выпаривание (PTV): может использоваться щелевой/бесщелевой инжектор или сравнимая инжекторная система с охлаждением на колонке. Следующие параметры являются рекомендуемыми/опционными значениями:

– Программа PTV: от 50 °C до 90 °C (0 мин) при температуре от 300 °C/мин до 350 °C (15 мин); принцип: время бесщелевой продувки 1 мин; продувочный расход 50 мл/мин.

Примечание 1 – Оператор должен отрегулировать начальную температуру в зависимости от точки кипения используемого растворителя.

Примечание 2 – Применение инжектора на колонке можно предложить в качестве альтернативного способа подачи образца. Это может представлять интерес для чувствительности таких тяжелых конгенеров, как октаBDE и нонаBDE. При этом требуется определенная осторожность из-за чувствительности к воздействию матричных эффектов.

– Щелевая/бесщелевая программа: 280 °C, 1,0 мкл бесщелевое значение, бесщелевое время 0,5 мин. Общих расход = 54,2 мл/мин при 0,5 мин.

c) Вкладыш инжектора: одиночный нижний конусный стеклянный вкладыш 4 мм со стекловатой на днище (деактивированной).

Примечание 3 – Закупленный деактивированный вкладыш инжектора может быть подвергнут дополнительной деактивации. Это особенно важно, если требования (см. подраздел A.8) контроля качества «PR-206» окажутся недостижимыми. Химическая деактивация может производиться следующим образом: взять обычный серийный вкладыш, деактивированный изготовителем (одиночный щелевой/бесщелевой конусный стеклянный вкладыш со стекловатой на днище) и погрузить в 5%-ный диметилдихлоросилан (DMDCS) в дихлорметане или толуоле (A.3, перечисление a) на 15 мин. Достать с помощью пинцета, влить раствор и погрузить в DMDCS еще три раза так, чтобы стекловата полностью покрывалась раствором. Слить раствор из вкладыша еще раз, а остаточный раствор выпустить на чистый кусок ткани. Погрузить вкладыш в метанол на период от 10 до 15 мин, опять слить раствор/погрузить еще три раза. Промыть изнутри и снаружи метанолом из пластиковой гибкой бутылки, а затем дихлорметаном тоже из пластиковой гибкой бутылки. Поместить вкладыш в вакуумную печь, продутую азотом, и просушить при температуре 110 °C на протяжении не менее 15 мин. После высыхания вкладыш готов к использованию.

d) Носитель: гелий (A.3, перечисление b), 1,0 мл/мин, постоянный расход.

e) Печь: 110 °C на 2 мин, 40 °C линейное повышение до 200 °C; 10 °C/мин линейное повышение до 260 °C; 10 °C/мин линейное повышение до 340 °C на 2 мин.

f) Линия перекачки: 300 °C, прямая.

g) Температура ионного источника: 230 °C.

h) Метод ионизации: ионизация электронами (EI), 70 эВ.

i) Время выдержки: 80 мс.

Примечание 4 – Для достижения необходимого качества данных для газохроматографического пика PBB или PBDE, рекомендуется, чтобы за одну секунду производился захват от 3 до 4 циклов сканирования выбранных ионов количественного определения. Это обеспечит соответствующее время выдержки для мониторинга каждого иона (m/z). Скорость сканирования обеспечивает время выдержки в диапазоне 80 мс на ион. Следует заметить, что по умолчанию некоторые программы устанавливают время выдержки как функцию скорости сканирования. Анализ PBB и PBDE производится в режиме SIM (мониторинг одного иона) со следами масс (жирные следы масс, которые были использованы для количественного определения), указанными в таблицах A.3 и A.4. Они считаются подходящими и приводятся здесь в качестве примеров.

Таблица А.3 – Контрольные массы для квантификации PBB

	Ионы (m/z) [a], контролируемые в экстракте		
Моно-BB	**231,9** [b]	233,9	
Ди-BB	309,8	**311,8**	313,8 [c]
Три-BB	387,8	**389,8**	391,8
Тетра-BB	307,8	**309,8**	467,7
Пента-BB	385,7	**387,7**	545,6
Гекса-BB	465,6	**467,6**	627,5
Гепта-BB	543,6	**545,6**	705,4
Окта-BB	623,5	**625,5**	627,5
Нона-BB	701,4	**703,4**	705,4 (863,4)
Дека-BB	781,3	**783,3**	785,3 (943,1;215,8, 382,6; 384,5)

[a] В скобках указаны значения для опционных ионов.
[b] Жирный шрифт приведен для квантификационных ионов.
[c] Подчеркивание приведено для идентификационных ионов.

Таблица А.4 – Контрольные массы для квантификации PBDE

	Ионы (m/z) [a], контролируемые в экстракте		
Моно-BDE	247,9	249,9	
Ди-BDE	325,8	**327,8** [b]	329,8 [c]
Три-BDE	403,8	**405,8**	407,8
Тетра-BDE	323,8	**325,8**	483,7
Пента-BDE	401,7	**403,7**	561,6
Гекса-BDE	481,6	**483,6**	643,5
Гепта-BDE	559,6	**561,6**	721,4
Окта-BDE	639,5	**641,5**	643,5 (801,3)
Нона-BDE	717,4	**719,4**	721,4 (879,2)
Дека-BDE	797,3	**799,3**	959,1

[a] В скобках указаны значения для опционных ионов.
[b] Жирный шрифт приведен для квантификационных ионов.
[c] Подчеркивание приведено для идентификационных ионов.

Полный цикл сканирования, использующий метод MS полного ионного тока («полное сканирование»), также рекомендуется для проверки существования пиков/конгенеров, не присутствующих в калибровке (предположительно идентифицированные соединения или «TICS») или не видимых в окне SIM. Если они присутствуют, то их следует идентифицировать пик и определить класс соединения (например, октабромобифенил, пентабромодифенилэвир и т. д.) посредством оценки общего ионного спектра.

А.8 Контроль качества

По крайней мере один раз в год (или в любое время при изменении параметров приборов) 5 мкг/мл раствор технического декаBDE (BDE-209, например «Wellington Laboratories Cat.» # TBDE-83R или эквивалент при BDE-209 ~ 96,9 % и BDE-206 ~ 1,5 %) с внутренним стандартом должен анализироваться, чтобы подтвердить, что система GC-MS и параметры подходят для точного определения нонаBDE в присутствии BDE-209, а также продемонстрировать отсутствие деградации конгенера. После измерения концентрации (в мкг/мл) бромдифенилэфира BDE 206 и 209, определенной в растворе впрыска, производится расчет процентного соотношения 206/(206+209) («PR-206»), как показано ниже.

$$PR = \frac{C_A}{C_A + C_B} \times 100, \quad \text{(A.7)}$$

где PR – процентное соотношение, «PR-206»;
C_A – измеренная концентрация BDE-206, мкг/мл;
C_B – измеренная концентрация BDE-209, мкг/мл.

В таблице А.5 приведен пример расчета.

Таблица А.5 – Пример расчета

Конгенер BDE	Концентрация теоретического впрыска, мкг/мл	Измеренная концентрация, мкг/мл	PR-206, %
BDE-209	4,845	5,200	(0,107 / 5,307) × 100 = 2,01
BDE-206	0,076	0,107	
Общая величина:		5,307	

Рассчитанное значение PR-206 во впрыске <4,0 является приемлемым и образцы могут подвергаться испытанию. Рассчитанное значение PR-206 >4,0 является неприемлемым и образцы не могут подвергаться испытанию до корректировки данного состояния. К эффективным мерам корректировки можно отнести следующие: замена впрыскивающего вкладыша, снижение температуры впрыска, снижение температуры печи или времени обработки и т. д. Если изменяются параметры приборов, требуются новые исследования для определения предела обнаружения метода (MDL).

А.8.1 Метод контроля качества

Контроль качества проводится следующим образом:

a) В рамках каждой последовательности образцов должна экстрагироваться одна холостая проба реактива, которая представляет собой 60 мл только растворителя, отобранного в процессе всей процедуры экстрагирования согласно А.5.3 или А.5.4.

b) Один образец на последовательность или один на каждые десять образцов в зависимости от пробоотборной нагрузки, должен усиливаться 10 мкг каждого конгенера в матричном контрольном растворе (см. А.5.1, перечисление e). Для расчета должна использоваться следующая формула:

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100, \quad \text{(A.8)}$$

где R – восстановление каждого конгенера PBB или PBDE, %;

c_m – концентрация каждого конгенера PBB или PBDE в матричном пике, нг/мл;

c – концентрация каждого конгенера PBB или PBDE в исходном образце, нг/мл;

c_s – концентрация контрольного раствора PBB или PBDE, нг/мл;

Процентная величина восстановления для каждого конгенера должна быть от 50 % до 150 %. Процентная величина восстановления для каждого матричного пика должна регистрироваться и прослеживаться в электронной таблице с целью определения возможных матричных эффектов во время анализа.

c) После прогона каждого десятого образца и в конце каждого набора образцов необходимо произвести анализ стандарта непрерывного контроля калибровки (CCC). CCC – это неэкстрагированный калибрант среднего диапазона, который подвергается анализу как образец. Процентная величина восстановления для каждого конгенера должна составлять от 70 % до 130 %. Если процентная величина восстановления для любого конгенера в стандарте CCC выходит за пределы данного диапазона, стандарт CCC должен впрыскиваться повторно в пределах 12 ч. Если величина восстановления остается за пределами диапазона и после этого анализ необходимо прервать и произвести техническое обслуживание системы, чтобы вернуть ее в оптимальное рабочее состояние. Все образцы, введенные перед последним успешным стандартом CCC, могут указываться в протоколе испытаний, а все образцы, использованные после неудачного стандарта CCC, должны подвергаться повторному анализу с новой калибровкой.

d) Восстановление стандартного раствора-имитатора должно контролировать для каждого образца. Процентная величина (%) восстановления стандартного раствора-имитатора может рассчитываться с помощью следующей формулы:

$$SR = \frac{ms}{10\ \text{мкг}} \times 100, \quad \text{(A.9)}$$

где SR – процентная величина (%) восстановления стандартного раствора-имитатора;

ms – общая масса стандартного раствора-имитатора, измеренная в конечном растворе образца, мкг.

Допустимая величина восстановления должна составлять от 70 % до 130 %. Если процентная величина восстановления стандартного раствора-имитатора для любого образца выходит за пределы данного диапазона, образец должен подвергаться повторному анализу. Если после анализа величина восстановления стандартного раствора-имитатора остается за пределами диапазона, требуется повторное экстрагирование и анализ образца.

e) На основании результатов пяти калибрантов (согласно A.6.2, таблица A.2) необходимо произвести расчет среднего отклика (пиковая область) для внутреннего стандарта. Отклик внутреннего стандарта для каждого образца (согласно A.5.4) должен контролироваться в течение всего анализа с последующим его сравнением со средним значением. Если в любой точке анализа отклик внутреннего стандарта колеблется ниже 50 % или выше 150 % среднего значения, образец считается неконтролируемым и должен быть подвергнут повторному анализу. Если отклик внутреннего стандарта находится за пределами диапазона, необходимо проверить результаты дублируемого экстракта. Если оба отклика находятся за пределами заданного диапазона и смещены в одном направлении, полученные данные необходимо зарегистрировать как подозрительные в результате матричного воздействия.

f) Образцы, содержащие значительные концентрации декаBDE (BDE-209), включают BDE-206 как доминирующий нонаBDE, а нонаBDE (BDE-208) только как следовое количество. Данные качественные концентрации нонаBDE могут использоваться как показатель правильной работы системы GC-MS. Факт, что BDE-206 не является доминантным нонаBDE или что BDE-208 присутствует в количествах, превышающих следовой уровень относительно других нонаBDE, означает, что контрольно-измерительные приборы требуют корректировки для точного определения нонаBDE в присутствии значительных концентраций декаBDE.

g) Цикл холостого растворителя между каждым впрыском требуется для того, чтобы исключить перенос аналита от одного образца к другому. Это особенно важно в том случае, когда производится анализ образцов, содержащих высокие уровни декаBDE и/или потенциально мешающие бромированные огнестойкие добавки. Прибор, не проверенный на отсутствие загрязняющих аналитов, может дать ложные повышенные результаты. Рекомендуется, чтобы растворитель содержал небольшое количество силилирующего агента (BSA, BSTFA) для поддержания инертности вкладыша инжектора.

h) Время удерживания аналитов, имеющих идентификационную массу согласно BDE-209 и BDE-206, должно быть в пределах ±20 с стандартных растворов BDE-209 и BDE-206, используемых в калибровочных растворах для своего подтверждения, как материала BDE-209 и/или BDE-206. Элюирование пиков за пределами данного диапазона не может быть идентифицировано как BDE-209 и/или BDE-206. (Образцы, содержащие декаBDE, имеют BDE-206 как доминирующий нонаBDE). Использование времени удерживания, как критерия подтверждения – это широко распространенная практика.

A.8.2 Предел обнаружения метода и предел включения результатов в отчет

ПОМ должен определяться до проведения данного испытания, а также каждый раз, когда метод испытаний или тип прибора претерпевают значительные изменения. ПОМ определяются как минимальная концентрация вещества, которая может измеряться и регистрироваться со степенью доверия 99 %, на основании которого допускается качественное обнаружение образца в данной матрице относительно аналита. Значение ПОМ можно вывести посредством расчета отклонения стандартного раствора при анализе не менее семи реплик. Затем отклонение стандартного раствора умножается на значение критерия Стьюдента (t-критерия) для общего числа реплик n для степеней свободы n-1.

Примечание 1 – Все анализы, используемые для расчета ПОМ, должны быть последовательными.

a) Измельчить примерно 2 г подходящего полимера из чистого источника, известного тем, что он не содержит бромированные огнестойкие добавки или другие соединения, которые могли бы мешать проведению анализа (например, полиэтиленовый материал BCR-681 или другие).

b) Взвесить 100 мг измельченного полимера и поместить его в экстракционную гильзу (A.2.1, перечисление d). Повторить данную операцию еще шесть раз.

c) Установить экстракционную гильзу (A.2.1, перечисление d) в экстракционный аппарат Сокслета (A.2.1, перечисление c).

d) Добавить в гильзу (A.2.1, перечисление d) 5 мкг каждого калибровочного конгенера, приближаясь к концентрации калибранта с наименьшей концентрацией.

e) С помощью соответствующей процедуры (экстрагирование согласно A.5.3 или A.5.4) произвести экстрагирование и анализ каждого из образцов.

f) Процентная величина каждого конгенера должна составлять от 70 % до 130 %. Если величина восстановления находится ниже или выше данных предельных значений, анализ следует повторить. Если восстановление выходит за пределы указанных значений и во второй раз, необходимо повторить всю процедуру экстрагирования и анализа.

g) Расчетный предел обнаружения метода каждого конгенера должен быть меньшим или равным 100 мг/кг. Если рассчитанный ПОМ какого-либо конгенера превышает данные предельные значения, процедуру, экстрагирование и анализ необходимо повторить для данного конгенера.

h) Предел включения результатов в отчет для каждого конгенера должен превышать соответствующий ПОМ по крайней мере в три раза. В отличие от ПОМ, который касается только аспекта обнаружения, предел включения результатов в отчет представляет собой концентрацию, которая может быть точно квантифицирована для данного соединения.

Примечание 2 – Если требования к ПОМ не выполняется, к процедуре экстрагирования можно добавить операцию концентрирования. Так как операция концентрирования приведет к повышению концентрации полимера в экстракте, для каждого образца рекомендуется также операция очистки. Это поможет увеличить срок службы колонки и расширить периодичность технического обслуживания прибора. Если в ходе анализа используются операции концентрирования и очистки, они должны применяться также и по отношению к образцам определения ПОМ.

A.9 Оценка метода

Точность и достоверность методов испытаний, ПОМ, способ обеспечения качества данных и процессы расчетов будут усовершенствоваться при получении соответствующей информации от добровольных лабораторий, выбранных техническим комитетом 111 IEC WG3.

A.10 Калибранты PBB и PBDE

Калибровка должна включать все бромированные виды от моно- до декабромированного бифенила (PBB) и от моно- до декабромированного дифенилэфира (PBDE). Доступность стандартных конгенеров для определенных PBB или PBDE (например, пентаBDE) может меняться от региона к региону. Ниже приведен примерный список доступных типичных калибровочных конгенеров, которые подходят для данного анализа.

Таблица A.6 – Примерный список серийных калибровочных конгенеров, считающихся пригодными для данного анализа

PBB [a)]	Соединение
BB-003	4-Бромбифенил
BB-015	4,4'-Дибромбифенил
BB-029	2,4,5-Трибромбифенил
BB-049	2,2',4,5'-Тетрабромбифенил
BB-077	3,3',4,4'-Тетрабромбифенил
BB-103	2,2',4,5',6-Пентабромбифенил
BB-153	2,2',4,4',5,5'-Гексабромбифенил
BB-169	3,3',4,4',5,5'-Гексабромобифенил
Dow FR-250	Техническая смесь нонабромбифенила, октабромбифенила (80 %) и гептабромбифенила
BB-209	Декабромбифенил
PBDEa	Соединение
BDE-003	4-Бромдифенил-эфир
BDE-015	4,4'-Дибромдифенил-эфир
BDE-033	2',3,4-Трибромдифенил-эфир
BDE-028	2,4,4'-Трибромдифенил-эфир
BDE-047	2,2',4,4'-Тетрабромдифенил-эфир
BDE-099	2,2',4,4',5-Пентабромдифенил-эфир
BDE-100	2,2',4,4',6-Пентабромдифенил-эфир
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Гексабромдифенил-эфир
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Гексабромдифенил-эфир
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Гептабромдифенил-эфир
BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-Октабромдифенил-эфир
BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Нонабромдифенил-эфир
BDE-209	Декабромдифенил-эфир
[a)] Для PBB и PBDE использовались числа классификации Ballschmiter и Zell.	

А.11 Альтернативные процедуры экстрагирования для растворимых полимеров

Для образцов из растворимых полимеров, в частности PS-HI, может использоваться следующая альтернативная процедура экстрагирования:

a) Взвесить 100 мг образца с точностью до 0,1 мг в пробирке из янтарного стекла (заполнив объем не менее чем на 2 мл).

Примечание 1 – Для образцов с потенциально очень низкими или очень высокими концентрациями PBB или PBDE могут использоваться другие количества образца.

b) Влить 9,8 мл соответствующего раствора в пробирку и записать массу смеси.

Примечание 2 – Объем растворителя может регулироваться соответствующим образом для образцов с потенциально очень низкими или очень высокими концентрациями PBB или PBDE.

c) Добавить 200 мкл стандартного раствора-имитатора DBOFB (A.5.1, перечисление a) (50 мкг/мл) в пробирку и записать новую массу. Зарегистрировать общую массу образца, растворителя, пробирку и колпачка.

d) Плотно закрыть пробирку с образом. Поместить ее в ультразвуковую ванну и обработать ультразвуком в течение 30 мин до растворения образца. Для того чтобы колпачок не выпал из пробирки, его можно прикрепить небольшим кусочком липкой ленты. После того как образец растворится, а пробирка остынет, следует зарегистрировать массу. Убедиться, что данная масса не отличается от массы, зарегистрированной в ходе операции, перечисление c), приведенной выше.

e) Поместить 1,0 мл раствора в новую пробирку из янтарного стекла (объем не менее 12 мл) и взвесить аликвот с точностью до 0,1 мг.

f) Выбрать осадитель (т. е. нерастворитель) для полимера, но хороший растворитель для PBB/PBDE. Влить 9,0 мл осадителя в пробирку и записать значение массы пробирки и содержимого с точностью до 0,1 мг.

g) Подождать пока полимер осядет или пропустить смесь через PTFE мембрану 45 мкм, затем влить 1,0 мл аликвотного раствора в 10 мл мерную колбу и взвесить аликвот с точностью до 0,1 мг. Используя свежий раствор, поднять объем до метки, записать конечное значение массы и хорошо перемешать.

Примечание 3 – Например, растворить образец PS-HI в толуоле (A.3.a), а затем разбавить 1,0 мл аликвотного раствора с использованием 9,0 мл изооктана.

h) Если была выполнена операция осаждения полимера, то следует приготовить 10%-ный раствор растворителя в осадителе и определить плотность полученной смеси с помощью калиброванной мерной колбы. Данная плотность должна использоваться в последующих расчетах.

i) С помощью такой же процедуры приготовить холостую пробу экстракта и разбавленного раствора.

j) Выполнить аналитические процедуры, описание которых приводится в A.5.4 и A.6 и A.7. Произвести расчет концентрации PBB или PBDE в образце согласно A.6.3.

А.12 Примеры хроматограмм в предлагаемых условиях газовой хроматографии – масс-спектрометрии (GC-MS)

В таблице А.7 указаны конгенеры PBB и PBDE в смеси, которая используется для примеров хроматограмм, показанных на рисунках А.1 – А.3.

Таблица А.7 – Конгенеры PBB и PBDE в смеси

Конгенеры PBB	Конгенеры PBDE
B-2 = 3-Бромбифенил	BDE-1 = 2-Бромдифенил-эфир
B-10 = 2,6-Дибромбифенил	BDE-7 = 2,4-Дибромдифенил-эфир
B-30 = 2,4,6-Трибромбифенил	BDE-28 = 2,4,4'-Трибромiphenyl ether
B-80 = 3,3',5,5'-Тетрабромбифенил	BDE-47 = 2,2',4,4'-Тетрабромдифенил-эфир
B-103 = 2,2',4,5',6-Пентабромбифенил	BDE-99 = 2,2',4,4',5-Пентабромдифенил-эфир
B-169 = 3,3',4,4',5,5'-Гексабромбифенил	BDE-100 = 2,2',4,4',6-Пентабромдифенил-эфир
B-194 = 2,2',3,3',4,4',5,5'-ОктаBB	BDE-154 = 2,2',4,4',5,6'-Гексабромдифенил-эфир
B-206 = 2,2',3,3',4,4',5,5',6-НонаBB	BDE-183 = 2,2',3,4,4',5',6-Гептабромдифенил-эфир
B-209 = Декабромбифенил	BDE-203 = 2,2',3,4,4',5,5',6-Октабромдифенил-эфир
	BDE-206 = 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Нонабромдифенил-эфир
	BDE-209 = Декабромдифенил-эфир

Следующие хроматограммы были получены с использованием параметров GC, описание которых приводится в А.7.

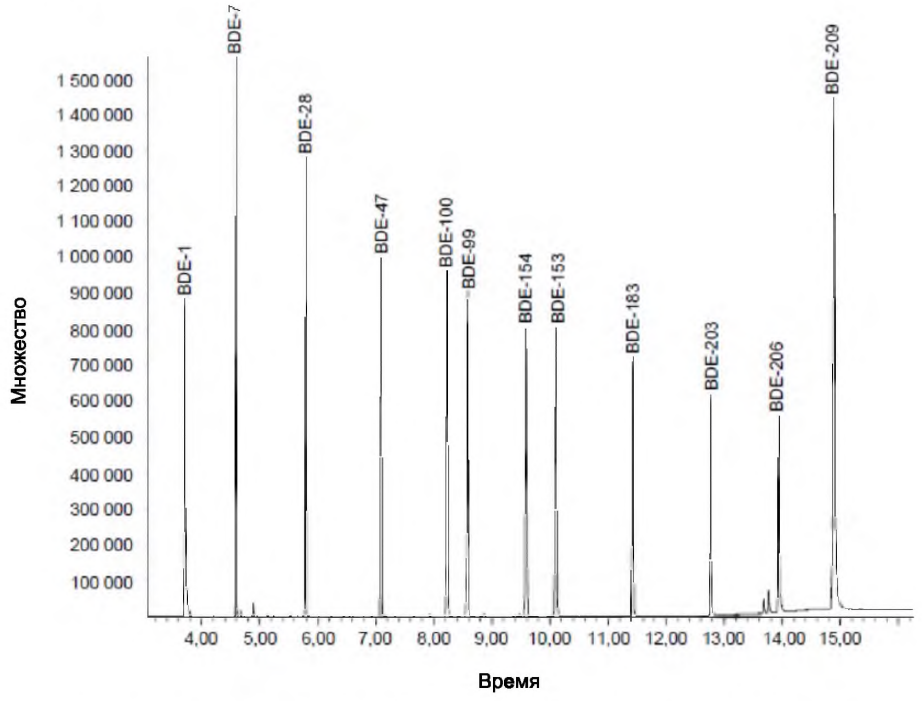


Рисунок А.1 – Полная ионная хроматограмма смеси PBDE, от BDE-1 до BDE-206 (5 мкг/мл), BDE-209 (50 мкг/мл)

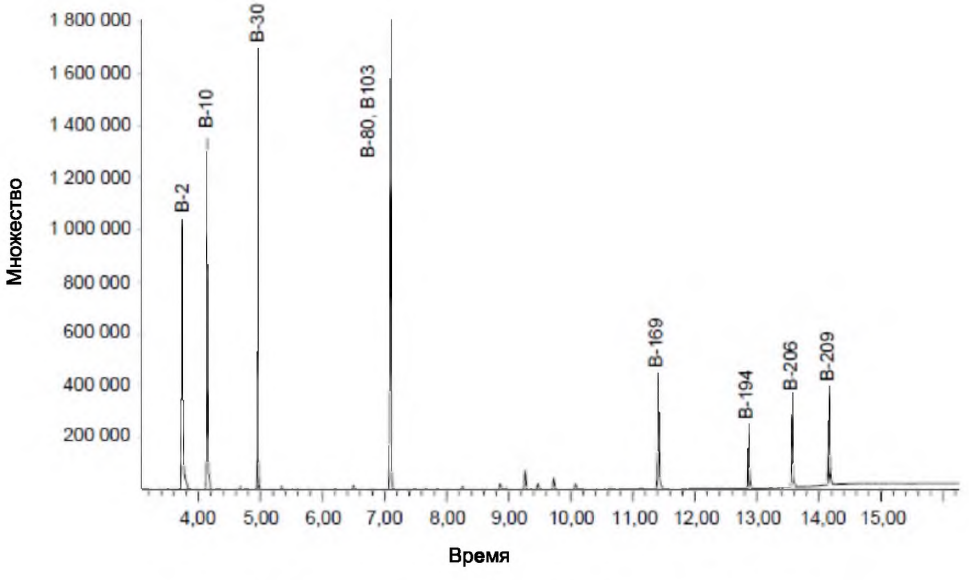


Рисунок А.2 – Полная ионная хроматограмма смеси PBB (3,5 мкг/мл)

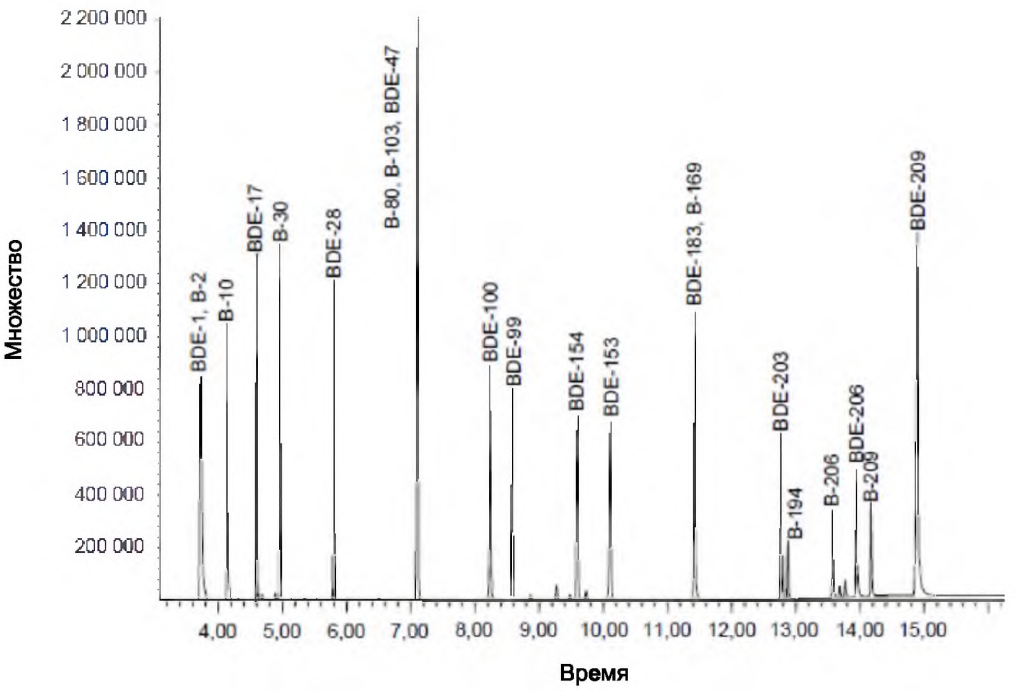


Рисунок А.3 – Полная ионная хроматограмма смесей PBB и PBDE (от BDE-1 до BDE-206 5 мкг/мл, BDE-209 5,0 мкг/мл, PBB 3,5 мкг/мл)

Приложение B
(справочное)

Испытание на наличие шестивалентного хрома (Cr(VI) в бесцветных и цветных антикоррозионных покрытиях на металле

B.1 Обзор

Данный метод используется для качественного определения наличия шестивалентного хрома (Cr(VI) в бесцветных и цветных антикоррозионных покрытиях на металлических образцах. Cr(VI) является токсичным веществом. Все потенциальные Cr(VI)-содержащие образцы и реактивы, используемые в рамках данного метода испытаний, должны обрабатываться с соблюдением определенных мер предосторожности.

Ввиду высокой активности концентрация Cr(VI) в антикоррозионном покрытии может кардинально изменяться со временем и в зависимости от условий хранения. Поэтому данный метод испытания использует практический и эффективный подход к качественному обнаружению содержания Cr(VI) в слое покрытия. Образцы, выбранные для испытания, должны храниться в условиях окружающей среды, а аналитический метод, рассматриваемый в настоящем разделе, должен применяться в течение 30 дн с даты нанесения покрытия. Условия окружающей среды: от 45 % RH до 75 % RH (RH = относительная влажность) и температура от 15 °C до 35 °C. Если образец не может храниться в указанных условиях или не может быть подвергнут анализу в течение 30 дней с даты нанесения покрытия или если дата изготовления и условия хранения неизвестны, аналитический результат, полученный с помощью данного метода испытаний, не может подтвердить, содержался ли Cr(VI) в слое покрытия в исходном состоянии. Полученные результаты могут только указать на присутствие/отсутствие Cr(VI) в пределах используемого метода во время испытания. Это должно быть четко изложено в аналитическом отчете.

Данный метод состоит из двух основных процедур: процедуры капельного испытания и процедуры экстрагирования в кипящей воде. Благодаря своей простоте первым может проводиться капельный анализ. Если же после завершения всех процедур (см. B.5.1) капельный анализ дает отрицательный результат или нет уверенности в результатах капельного анализа или имеются цветовые фоновые помехи, для подтверждения полученных результатов может использоваться процедура экстрагирования в кипящей воде. Цветовая интерференция часто наблюдается в цветных антикоррозионных покрытиях, вызывая искажение результатов испытания. Если наличие Cr(VI) в образце обнаруживается с помощью капельного анализа или метода экстрагирования в кипящей воде, считается, что Cr(VI) содержится в покровном слое образца.

Примечание – Сравнительные стандартные растворы Cr(VI), используемые в рамках данного метода испытания, были выбраны на основании исследований двух МСИ, организованных техническим комитетом 111 IEC WG3. Результаты испытаний выражаются в положительных и отрицательных терминах относительно наличия Cr(VI). Более подробная информация приводится в подразделе B.6.

Растворы или отходы с содержанием Cr(VI) должны утилизироваться соответствующим образом. Например, аскорбиновая кислота или другие восстановительные реактивы могут использоваться для преобразования Cr(VI) в Cr(III).

B.2 Приборы, оборудование и материалы

Следующие приборы, оборудование и материалы должны использоваться для анализа:

a) Откалиброванные весы: аналитические весы с точностью измерения до 0,1 мг.

b) Термометр или другое устройство для измерения температуры до 100 °C.

c) Колориметрический прибор: спектрофотометр для использования при 540 нм, обеспечивающий световую траекторию 1 см или больше, или фильтр-фотометр, обеспечивающий световую траекторию 1 см или больше, оснащенный желто-зеленым фильтром с максимальной пропустимостью около 540 нм.

d) Лабораторное оборудование: все лабораторное оборудование многократного использования (из стекла, кварца, полиэтилена, политетрафторэтилена (PTFE) и т. д.), включая контейнеры для образцов, должно погружаться на ночь в воду (B.3, перечисление g) и моющее средство лабораторного класса должно прополаскиваться водой (B.3.g) и вновь погружаться на 4 ч в смесь разбавленных кислот (HNO_3:HCl:H_2O = 1:2:9 по объему) с последующим прополаскиванием водой (B.3, перечисление g). Допускается использование и других способов очистки при условии, что они смогут обеспе-

чить необходимый уровень чистоты, который можно продемонстрировать посредством анализа холостых растворов в рамках данного метода.

e) Мерные градуированные цилиндры: 100 мл стеклянная посуда класса A или эквивалент приемлемой точности и достоверности. Допускается также использование другого мерного оборудования, например, автоматических разбавителей приемлемой точности и достоверности.

f) Отобранные градуированные пипетки: стеклянная посуда класса A или эквивалент приемлемой точности и достоверности.

g) Экстракционная емкость: лабораторный химический стакан из боросиликатного стекла или кварца с объемной градуировкой 250 мл или его эквивалент.

h) Нагревающее устройство: способное обеспечить кипение экстрактного раствора.

i) Фильтрующие мембраны (0,45 мкм) (желательно на целлюлозной основе) или поликарбонатные мембраны.

B.3 Реактивы

Должны использоваться следующие реактивы:

a) 1,5-дифенилкарбазид, класс аналитического реактива.

b) Стандартный раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (содержащий 400 мг/кг общего Cr): в стеклянном контейнере растворить 0,113 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (класса аналитического реактива) в воде (B.3, перечисление g) и разбавить водой (B.3, перечисление g) до общей массы 100 г. Плотно закрыть контейнер колпачком или пробкой. Срок годности такого раствора составляет примерно один год.

c) Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ (содержащий 1 мг/кг общего Cr): в стеклянный контейнер взвесить 0,25 г раствора из операции b) и разбавить водой (B.3, перечисление g) до общей массы 100 г. Плотно закрыть контейнер колпачком или пробкой. Срок годности такого раствора составляет 24 ч после приготовления.

d) Ацетон класса аналитического реактива.

e) Этанол C_2H_5OH (96 % (по объему) класса аналитического реактива.

f) Раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (75 % (по массе) класса аналитического реактива.

g) Вода: класс 2 согласно ISO 3696 без каких-либо помех/интерференций.

B.4 Подготовка образца

Перед проведением испытания, поверхность образца необходимо очистить от всех загрязнений, следов пальцев и пятен. Если поверхность покрыта масляной пленкой, ее необходимо удалить с помощью чистой, мягкой лабораторной ветоши, смоченной в подходящий растворитель или посредством промывки поверхности соответствующим растворителем при комнатной температуре (не превышая 35 °C). Образцы не должны подвергаться принудительной сушке при температуре свыше 35 °C. Не допускается обработка образцов в щелочных растворах, так как щелочь может разрушить антикоррозионное покрытие.

Если поверхность образца защищена полимерным покрытием, можно использовать мелкую наждачную бумагу, например, шлифовальную бумагу SiC с зернистостью 800 для снятия полимерного слоя, но без удаления антикоррозионного покрытия образца. Могут использоваться также другие способы удаления, если они подтвердили аналогичную или более высокую эффективность.

B.5 Процедуры испытаний

B.5.1 Капельный анализ

Капельный анализ проводиться следующим образом:

a) Растворить 0,4 г 1,5-дифенилкарбазида (B.3, перечисление a) в смеси из 20 мл ацетона (B.3, перечисление d) и 20 мл этанола (96 % (по объему), B.3, перечисление e). После растворения добавить 20 мл раствора ортофосфорной кислоты 75%-ной (по массе) (B.3, перечисление f) и 20 мл воды (B.3, перечисление g). Данный раствор должен быть подготовлен не более чем за 8 ч до использования.

b) Если образец имеет форму металлической пластины, то следует поместить от 1 до 5 капель испытательного раствора (приготовленного в B.5.1, перечисление a) на поверхность образца. Если в образце содержится Cr(VI), через несколько минут появится красно-фиолетовый цвет. Такой результат испытания считается положительным. При получении других показателей результат считается отрицательным. Изменение цвета или положительный результат испытания можно подтвердить

с помощью следующих процедур, описание которых приводится в B.5.1, перечисление d). Если исследуется образец крепежных элементов, например небольших винтов, его необходимо поместить в небольшой контейнер типа пробирка и добавить туда от 1 до 5 капель испытательного раствора (приготовленного в B.5.1, перечисление a). Если в образце содержится Cr(VI), через несколько минут появится красно-фиолетовый цвет. Для того чтобы было лучше наблюдать за цветом испытательного раствора, образец крепежного элемента можно достать из контейнера, а контейнер поставить напротив белого фона.

c) При получении положительного результата испытания считается, что образец содержит Cr(VI) в покровном слое. Дальнейший анализ не требуется.

d) Если результат испытания окажется отрицательным, необходимо выполнить следующие операции:

– Выбрать неизмеренный участок на поверхности образца в форме металлической пластины или выбрать другой образец крепежного элемента такого же типа. С помощью мелкой наждачной бумаги, например шлифовальной бумаги SiC с зернистостью 800 зачистить, возможно, восстановившуюся поверхность хромата, но без снятия всего покровного слоя.

– На вновь зачищенной поверхности повторить B.5, перечисление b. При получении положительного результата испытания считается, что образец содержит Cr(VI) в покровном слое.

– Если результат испытания вновь окажется отрицательным, необходимо повторить операцию B.5, перечисление d с большим усилием для более глубокой зачистки покровного слоя, а затем повторить вторую операцию B.5, перечисление d. Если результат испытания окажется отрицательным при достижении основного материала/подложки, считается, что на момент проведения испытания образец находится ниже уровня обнаружения Cr(VI).

– Если невозможно определить цвет, проявившейся во время испытания, необходимо поместить одну каплю стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ (содержащего 1 мг/кг Cr, приготовленного в B.3, перечисление c) на вновь отполированную голую подложку/основной материал и смешать ее с одной каплей испытательного раствора (приготовленного в B.5.1, перечисление a). В качестве альтернативы можно смешать равное количество стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ (содержащего 1 мг/кг Cr, приготовленного в B.3, перечисление c) и испытательного раствора (приготовленного в B.5.1, перечисление a) в небольшом контейнере типа пробирка.

– Сравнить цвет, полученный в образце, с цветом, полученным в стандартном растворе $K_2Cr_2O_7$. Если в образце получен такой же или более красный цвет в сравнении с цветом, полученным в стандартном растворе, результат капельного анализа образца считается положительным. Если цвет, полученный на образце, является прозрачным (нет цвета), результат испытания считается отрицательным. Если цвет, полученный на образце, менее красный, чем цвет из стандартного раствора, но не прозрачный, переходите к B.5.2.

– Положительный результат капельного анализа указывает на содержание Cr(VI) в покрытии. Концентрация Cr(VI), обнаруженная в растворе капельного анализа, равняется или превышает 1 мг/кг. Однако она не должна интерпретироваться как концентрация Cr(VI) в покровном слое образца и не должна использоваться в качестве предела обнаружения метода для данного качественного испытания.

e) В целях сравнения можно провести аналогичные испытания для основного материала/подложки. Для этого необходимо полностью удалить все покровные слои с помощью наждачной бумаги или надфиля или посредством обработки раствором кислоты.

f) Если капельный анализ дает отрицательный результат или нет уверенности в результатах, полученных капельным методом, для проверки может использоваться процедура экстрагирования в кипящей воде согласно B.5.2.

B.5.2 Процедура экстрагирования в кипящей воде

a) Испытательный раствор, приготовленный в B.5.1, перечисление a, может использоваться в данной процедуре без каких-либо изменений. Альтернативный испытательный раствор с более длительным сроком хранения может также использоваться в рамках данной процедуры. Такой альтернативный раствор готовится следующим образом: растворить 0,5 г дифенилкарбазита (B.3, перечисление a) в 50 мл ацетона. Размешивая, медленно разбавить водой в объеме 50 мл (B.3, перечисление g) (быстрое смешивание может привести к осаждению дифенилкарбазита). Для обеспечения максимальной стабильности, данный испытательный раствор должен храниться в охлажденных условиях в бутылке из янтарного стекла. После обесцвечивания раствор не допускается к употреблению.

b) Площадь поверхности измеряемого образца должна составлять (50 ± 5) см^2. Для небольших частей, таких как крепежные элементы или образцы с неровной поверхностью должно использоваться подходящее количество образцов с тем, чтобы общая необходимая площадь составила (50 ± 5) см^2.

Примечание 1 – Если используется образец со сложной поверхностью, ее площадь можно определить по технологической спецификации образца, если имеется, или по его размерам и форме. Например, винт с плоской потайной головкой может рассматриваться как один металлический цилиндр (стержень винта), смежный с одним металлическим конусом (головка винта). Площадь стержня винта можно определить с помощью следующей формулы:

$$S_b = 2\pi R_b H_b + 2\pi (R_b)^2, \quad (B.1)$$

где S_b – рассчитанная площадь поверхности стержня винта;
R_b – радиус стержня винта;
H_b – высота стержня винта.

Расчет площади поверхности головки винта:

$$S_b = \pi (R_c + R_b) H_h + \pi R_c^{\,2}, \quad (B.2)$$

где S_h – рассчитанная площадь поверхности стержня винта;
R_c – верхний радиус головки винта;
H_h – высота головки винта.

Общая рассчитанная площадь поверхности винта:

$$S_t = S_h + S_b - 2\pi (R_b)^2, \quad (B.3)$$

где S_t – общая рассчитанная площадь поверхности винта.

Примечание 2 – Обеспечение общей площади поверхности величиной (50 ± 5) см^2 может оказаться затруднительным для некоторых электронных частей. В таких случаях может использоваться уменьшенная площадь поверхности с соответствующей корректировкой коэффициента разбавления. Данная корректировка должна быть указана в отчете по проведению анализа.

c) Нагреть 50 мл воды (B.3, перечисление g) в подходящем химическом стакане (с градуировкой объема) (B.2, перечисление d) до кипения и полностью погрузить образец (образцы) в стакан (B.2, перечисление d). Закрыть стакан смотровым стеклом (B.3, перечисление d). Произвести выщелачивание в течение (10 ± 0,5) мин во время кипения воды. Достать образец (образцы) и охладить химический стакан (B.2, перечисление d) и его содержимое до комнатной температуры. Если часть воды испарилась, добавить воды (B.3, перечисление g) до 50 мл. Если раствор получился молочного цвета или имеет осадок, его необходимо пропустить через мембранный фильтр (B.2, перечисление i) в сухой лабораторный химический стакан (B.2, перечисление d). Добавить 1 мл раствора ортофосфорной кислоты (8.3, перечисление f) и хорошо перемешать. Вылить половину раствора (примерно 25 мл) в другой сухой химический стакан (B.2, перечисление d). Добавить 1 мл испытательного раствора (B.5.1, перечисление a), или B.5.2, перечисление a), в один из двух химических стаканов (B.2, перечисление d), перемешать и проверить цвет относительно раствора в другом стакане (B.2, перечисление d), используемом в качестве контрольного образца. Красный цвет указывает на присутствие Cr(VI).

d) Если цвет появился во время испытания и его трудно определить, порцию раствора необходимо перелить в 1 см абсорбционную ячейку (B.2, перечисление c). Через 2 мин реакции измерить поглощение при 540 нм относительно контрольного раствора с использованием колориметрического прибора (B.2, перечисление c). Произвести три измерения и взять среднее значение в качестве конечного поглощения образца.

e) Разбавить 1 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ (содержащего 1 мг/кг Cr и приготовленного в B.3, перечисление c) до 50 мл с использованием воды (B.3, перечисление g). Добавить 1 мл раствора ортофосфорной кислоты (B.3, перечисление f) и хорошо перемешать. Добавить 2 мл испытательного раствора (B.5.1, перечисление a), или B.5.2, перечисление a), перемешать и измерить поглощение три раза, как сказано выше. Взять среднее значение трех измерений в качестве конечного поглощения стандартного раствора.

f) Если значение поглощения, полученное в B.5.2, перечисление d), равняется или превышает значение, полученное в B.5.2, перечисление e), образец считается положительным в отношении Cr(VI). В противном случае результат испытания считается отрицательным.

g) Положительный результат испытания методом экстрагирования в кипящей воде указывает на присутствие Cr(VI). Концентрация Cr(VI), обнаруженная в растворе экстрагирования в кипящей воде, равняется или превышает 0,02 мг/кг для площади поверхности 50 см^2 используемого образца. Однако

она не должна интерпретироваться как концентрация Cr(VI) в покровном слое образца и не должна использоваться в качестве предела обнаружения метода для данного качественного испытания.

B.6 Оценка метода

Принцип данного метода был изучен и поддержан двумя МСИ, организованными техническим комитетом 111 IEC WG3. Данные исследования были сфокусированы на обнаружении присутствия Cr(VI) в антикоррозионных покрытиях на металлических поверхностях. В ходе первого исследования принимало участие 14 международных лабораторий, а в рамках второго исследования было задействовано 12 лабораторий.

Сравнительные стандартные растворы Cr(VI), используемые в рамках данного метода испытания, а именно 0,5 мг/кг для капельного анализа и 0,02 мг/кг для процедуры экстрагирования в кипящей воде, были выбраны на основании результатов двух МСИ. Другие сравнительные стандартные растворы можно найти также в других стандартных растворов, касающихся Cr(VI), например в [49], где пороговое значение 0,1 мкг/см^2 используется для качественного сравнения, выше которого образец содержит Cr(VI). Данное пороговое значение не подвергалось оценке в рамках данного метода. Следует также обратить внимание на то, что в разных методах использовались разные единицы измерения.

Приложение С
(справочное)

Определение шестивалентного хрома (Cr(VI) в полимерах и электронных устройствах с помощью колориметрического метода

С.1 Обзор

В настоящем разделе приводится описание метода количественного измерения шестивалентного хрома Cr(VI) в полимерных образцах и электронных компонентах. Предлагаемый метод использует процедуры щелочного разложения для экстракции Cr(VI) из образцов. Исследования показали, что щелочной раствор является более эффективным, чем кислотный раствор для экстракции Cr(VI) из водорастворимых и водонерастворимых образцов. При этом в щелочном экстракционном растворе происходит минимальное восстановление исходного Cr(VI) в Cr(III) или окисление Cr(III) в Cr(VI).

Щелочной экстракционный раствор – это смесь 0,28 моль/л Na_2CO_3 и 0,5 моль/л NaOH. Целевой образец вываривается в растворе при температуре от 90 °С до 95 °С на протяжении 3 ч. Концентрация Cr(VI) в экстракте определяется по ее реакции в кислых условиях с 1,5-дифенилкарбазидом. При этом происходит восстановление Cr(VI) в Cr(III) в ходе реакции с дифенилкарбазидом, который окисляется в дифенилкарбазон. В ходе дальнейшей реакции Cr(III) и дифенилкарбазон образуют комплекс красно-фиолетового цвета. Для количественного измерения полученного комплексного раствора может использоваться колориметр или спектрофотометр при 540 нм.

Для снижения химической реакции Cr(VI) образцы и экстракты должны храниться до анализа при температуре от 15 °С до 35 °С и относительной влажности окружающей среды от 45 % до 75 %. Так как механизм стабильности Cr(VI) в экстрактах еще не изучен полностью, анализ должен проводиться как можно быстрее после экстракции.

При проведении международных межлабораторных исследований во время разработки данного метода было установлено, что экстракция Cr(VI) в большой степени зависит от матрицы образца. Поэтому пригодность данного метода имеет переменный характер и зависит от состава матрицы исследуемого образца. Каждый образец должен оцениваться с помощью процедуры матричных пиков согласно С.4.5.2 с целью выяснения, применим ли данный метод к целевому образцу и требуют ли результаты анализа корректировки в зависимости от скорости восстановления матричных пиков. Результаты межлабораторных исследований показывают, что данный метод подходит для определенных типов полимерных образцов, включая поливинилхлорид (PVC) и акрилонитрил-бутадиенстирол (ABS), но не подходит для этиленвинилацетатного/полиэтиленового сополимера (EVAC/ PE).

Один из практических подходов к количественному измерению общего хрома, включая Cr(VI), в полимерных образцах и электронных компонентах заключается в использовании методов индуктивно связанной плазмы (ICP) аналогично методам, описание которых приводится в разделах 8-10. Однако методы ICP не могут обеспечить селективное обнаружение Cr(VI); они определяют только количество общего хрома во всех химических формах в образцах.

Возможные интерференции могут вызываться восстановлением Cr(VI), окислением Cr(III) или цветовой интерференцией при проведении колориметрических измерений. Интерференционные параметры могут включать pH, Fe^{2+}, S^{2-}, Mo(VI), соли Hg, но не ограничиваться ими.

Все реактивы и образцы с потенциальным содержанием Cr(VI), используемые в рамках данного метода, должны обрабатываться с соблюдением соответствующих мер предосторожности. Растворы или отходы, содержащие Cr(VI), должны утилизироваться в соответствии с местными предписаниями. Например, аскорбиновая кислота или другие восстановительные реактивы могут быть использованы для преобразования Cr(VI) в Cr(III).

С.2 Приборы, оборудование и материалы

С.2.1 Приборы

a) Устройство вакуумной фильтрации.

b) Нагревающее и перемешивающее устройство, способное поддерживать рабочий раствор на уровне температуры от 90 °С до 95 °С с непрерывным перемешиванием. Для полимерных образцов может использоваться магнитный стержень-мешалка с покрытием из политетрафторэтилена (PTFE). Однако такая мешалка не рекомендуется для ферромагнитных образцов металлических и электронных

изделий; для них желательно использовать подвесную/потолочную мешалку с лопастями и валом из политетрафторэтилена.

c) Откалиброванный измеритель pH с рабочим диапазоном 0-14 и точностью измерения ±0,03 pH.

d) Аналитические весы с точностью измерения до 0,1 мг.

e) Термометр, термистор или другое устройство для измерения температуры до 100 °C.

f) Колориметрический прибор: спектрофотометр для использования при 540 нм, обеспечивающий световую траекторию 1 см или больше, или фильтр-фотометр, обеспечивающий световую траекторию 1 см или больше, оснащенный желто-зеленым фильтром с максимальной пропускаемостью около 540 нм.

g) Дробилка с системой охлаждения LN_2 или без нее, способная измельчать полимерные образцы и электронные компоненты.

C.2.2 Оборудование

a) Лабораторное оборудование: все лабораторное оборудование многократного использования (из стекла, кварца, полиэтилена, политетрафторэтилена (PTFE) и т.д.), включая контейнеры для образцов, должно погружаться на ночь в воду (C.3, перечисление n) и моющее средство лабораторного класса должно прополаскиваться водой (C.3, перечисление n) и вновь погружаться на 4 ч в смесь разбавленных кислот HNO_3 и HCl (HNO_3:HCl:H_2O = 1:2:9 по объему) с последующим прополаскиванием водой (C.3, перечисление n). Допускается использование и других способов очистки при условии, что они смогут обеспечить необходимый уровень чистоты, который можно продемонстрировать посредством анализа холостых растворов в рамках данного метода.

b) Мерные колбы и градуированные цилиндры: 1000 мл и 100 мл стеклянная посуда класса A с пробками или эквивалент приемлемой точности и достоверности. Допускается также использование другого мерного оборудования, например автоматических разбавителей приемлемой точности и достоверности.

c) Отобранные градуированные пипетки соответствующей точности и достоверности.

d) Сосуд для разложения образцов: лабораторный химический стакан из боросиликатного стекла или кварца с объемной градуировкой 250 мл или его эквивалент.

e) Фильтрующие мембраны (0,45 мкм); желательно на целлюлозной основе или поликарбонатные мембраны.

f) Фильтрующий элемент шприца C18.

C.3 Реактивы

a) Азотная кислота: $\rho(HNO_3)$ = 1,40 г/мл, 65 % (по массе), класс аналитического реактива или спектроскопический класс. Хранить при 20 °C – 25 °C в темном месте. Не допускается использование азотной кислоты, HNO_3, если она имеет желтый цвет, что указывает на фотовосстановление NO_3 в NO_2, восстановительный реактив для Cr(VI).

b) Карбонат натрия: Na_2CO_3, безводный, класс аналитического реактива. Хранить при температуре от 20 °C до 25 °C в плотно закрытом контейнере.

c) Гидроксид натрия: NaOH, класс аналитического реактива. Хранить при температуре от 20 °C до 25 °C в плотно закрытом контейнере.

d) Хлорид магния: $MgCl_2$ (безводный), класс аналитического реактива. Масса в 400 мг $MgCl_2$ приблизительно эквивалентна 100 мг Mg_2^+. Хранить при температуре от 20 °C до 25 °C в плотно закрытом контейнере.

e) Фосфатный буфер: для того чтобы приготовить буферный раствор с pH 7, необходимо растворить 87,09 г K_2HPO_4 (класс аналитического реактива) и 68,04 г K_2HPO_4 (класс аналитического реактива) в 700 мл воды (C.3, перечисление n). Перелить в 1 л мерную колбу (C.2.2, перечисление a) и разбавить по объему. В приготовленном состоянии раствор содержит 0,5 моль/л K_2HPO_4 и 0,5 моль/л K_2HPO_4.

f) Хромат свинца: $PbCrO_4$, класс аналитического реактива. Хранить при температуре от 20 °C до 25 °C в плотно закрытом контейнере. Это контрольный реактив твердой матрицы.

g) Рабочий раствор разложения: растворить 20,0 г ± 0,05 г NaOH и 30,0 г ± 0,05 г Na_2CO_3 в воде (C.3, перечисление n), поместить в 1 л мерную колбу (C.2.2, перечисление a) и разбавить до отметки. Хранить раствор в плотно закрытой полиэтиленовой бутылке при температуре от 20 °C до 25 °C; каждый месяц должен готовиться свежий раствор. Перед использованием необходимо проверять pH рабочего раствора. Если pH <11,5, раствор следует забраковать и приготовить свежую порцию.

h) Исходный раствор дихромата калия: растворить 141,4 мг сухого $K_2Cr_2O_7$ (класс аналитического реактива) в воде (C.3.n) и разбавить в 1 л мерной колбе (C.2.2, перечисление a) (1 мл содержит 50 мкм Cr).

i) Стандартный раствор дихромата калия: разбавить 10 мл исходного раствора дихромата калия (C.3, перечисление h) водой (C.3, перечисление n) в 100 мл мерной колбы (C.2.2, перечисление a) (1 мл содержит 50 мкг Cr).

j) Серная кислота, 10%-ная (по объему): разбавить 10 мл H_2SO_4 класса реактива или спектроскопического класса до 100 мл водой (C.3, перечисление n) в мерной колбе (C.2.2, перечисление a).

k) Раствор дифенилкарбазида: растворить 250 мг 1,5-дифенилкарбазида в 50 мл ацетона (C.3, перечисление o). Хранить в коричневой бутылке. Перед использованием проверить раствор на предмет обесцвечивания. Если раствор начал обесцвечиваться, его необходимо забраковать и приготовить свежую порцию.

l) Дихромат калия, $K_2Cr_2O_7$, контрольный раствор (1 000 мг/л Cr(VI)): растворить 2,829 г сухого (105 °C) $K_2Cr_2O_7$ в воде (C.3, перечисление n) в 1 л мерной колбе (C.2.2, перечисление a) и разбавить до метки. В качестве альтернативы может использоваться 1000 мг/л Cr(VI)-сертифицированного стандартного раствора. Хранить для использования до шести месяцев при температуре от 20 °C до 25 °C в плотно закрытом контейнере.

m) Дихромат калия, $K_2Cr_2O_7$, матричный контрольный раствор (100 мг/л Cr(VI)): добавить 10,0 мл раствора 1 000 мг)/л Cr(VI), приготовленного из контрольного раствора $K_2Cr_2O_7$ (C.3, перечисление l), в 100 мл мерную колбу (C.2.2, перечисление a) и разбавить до объема водой (C.3, перечисление n). Хорошо перемешать.

n) Вода: класс 1 согласно ISO 3696; должна быть свободной от интерференций.

o) Ацетон, класс аналитического реактива.

C.4 Приготовление образца

Образцы должны отбираться и храниться с использованием устройств и контейнеров, не имеющих в своем составе нержавеющей стали.

Перед разложением полимерные образцы и электронные компоненты должны быть измельчены в мелкий порошок (C.2.1, перечисление g) так, чтобы 100 % материала прошло через сито 250 мкм, например стандартное сито ASTM #60.

C.5 Процедура испытания

C.5.1 Экстракция

a) Произвести точное взвешивание образца 2,5 г. Поместить образец в чистый сосуд для разложения (C.2.2, перечисление d).

Примечание 1 – Могут использоваться альтернативные количества для образцов с потенциально очень низкими или очень высокими концентрациями Cr(VI).

b) Для испытания на предмет восстановления в каждой матрице необходимо произвести точное взвешивание второго образца 2,5 г (или другого выбранного количества образца), поместить его во второй чистый сосуд для разложения (C.2.2, перечисление d). Выбрать контрольный раствор (C.3, перечисления i или m) и добавить его непосредственно в образец.

c) К каждому образцу добавить 50 мл рабочего раствора разложения (C.3, перечисление g), измеренного с помощью градуированного цилиндра (C.2.2, перечисление a).

d) К каждому образцу добавить 400 мг $MgCl_2$, растворенного в 0,5 мл фосфатного буфера объемом 1,0 моль/л (C.3, перечисление e). Опционно можно добавить $MgCl_2$ в раствор, если используемые аналитические процедуры можно откорректировать с учетом окисления/восстановления хрома в зависимости от применяемого метода.

Примечание 2 – Если полимерные образцы «плавают» на поверхности рабочего раствора разложения, можно добавить 1 или 2 капли смачивающего реактива (например, «Triton X» для повышения смачиваемости образца во время разложения. Все сосуды разложения должны быть закрыты смотровыми стеклами или пластиковыми крышками.

e) Нагреть образцы до температуры от 90 °C до 95 °C при непрерывном перемешивании (C.2.1, перечисление b). Данная температура должна поддерживаться для образцов на протяжении не менее 3 ч при постоянном перемешивании. Через 3 ч образцы необходимо охладить до комнатной температуры, продолжая их перемешивать.

f) Пропустить через мембранный фильтр 0,45 мкм (C.2.2, перечисление e). Промыть сосуд для разложения (C.2.2, перечисление d) три раза водой (C.3, перечисление n) с последующим добавлением промывочной воды в фильтр (C.2.2, перечисление e). Если мембранный фильтр 0,45 мкм забивается, необходимо использовать фильтровальную бумагу с большим размером пор для предварительной фильтрации образцов.

g) Промыть внутренние поверхности колбы для фильтрования и фильтровальную подушку (C.2.2, перечисление e) водой (C.3, перечисление n) и перелить фильтрат и промывочные растворы в чистый 250 мл сосуд (C.2.2, перечисление a). Сохранить твердые частицы, собранные на фильтре (C.2.2, перечисление e), на случай возможного использования при оценке низких значений

h) восстановления матричных пиков Cr(VI). Хранить отфильтрованные твердые частицы при температуре (4 ± 2) °C.

i) Постоянно перемешивая и контролируя уровень pH, добавить HNO_3 (C.3, перечисление a) по каплям в 250 мл сосуд (C.2.2, перечисление a). Отрегулировать pH раствора до 7,5 ± 0,5. Достать мешалку (C.2.1, перечисление b) и промыть, собирая промывочный раствор в колбу (C.2.2, перечисление a). Перелить содержимое сосуда в 100 мл мерную колбу (C.2.2, перечисление a) и заполнить до метки водой (C.3, перечисление n). Хорошо перемешать. Теперь продукт разложения готов для анализа.

C.5.2 Проявление цвета и измерение

a) Перелить 95 мл продукта разложения, предназначенного для испытания, в чистый 100 мл сосуд (C.2.2, перечисление a). Медленно добавить раствор H_2SO_4 (C.3, перечисление j) в сосуд и отрегулировать уровень pH раствора до 2,0 ± 0,5. Если раствор оказывается прозрачным, можно переходить к операции C.5.2, перечисление d. Если раствор мутнеет, содержит хлопьевидный осадок (мутный, хлопьевидный и некристаллический) или в нем появляется какой-либо цвет, необходимо перейти к операции C.5.2, перечисление b).

b) Если раствор мутнеет или содержит хлопьевидный осадок, образец необходимо пропустить через мембранный фильтр 0,45 мкм (C.2.2, перечисление e) или «медленную» фильтровальную бумагу. Если раствор образца имеет цвет, раствор необходимо отфильтровать с помощью патрона шприца C18 (C.2.2, перечисление f) перед добавлением раствора дифенилкарбазида (C.3, перечисление k). Если продукт разложения оказывается прозрачным после любого типа фильтрации, можно переходить к операции C.5.2, перечисление d). Если же продукт разложения окрасился в какой-либо цвет или осталась мутность после фильтрации, необходимо перейти к операции C.5.2, перечисление c).

c) Количественно перелить каждый из мутных продуктов разложения в 100 мл мерную колбу (C.2.2, перечисление a) и добавить воды до объема (C.3, перечисление n). Перевернуть несколько раз для перемешивания. Слить примерно 5 мл из колбы и зарегистрировать показания поглощения после обнуления УФ-прибора (C.2.1, перечисление f) с помощью стандартного раствора 0,0 мкг/мл. Добавить 2,0 мл раствора дифенилкарбазида (C.3, перечисление k) к каждому из мутных растворов разложения, перемешать и довести объемы образцов до 100 мл с использованием воды (C.3, перечисление n). Перевернуть несколько раз для перемешивания и оставить в покое на 5 – 10 мин для полного проявления цвета. Перейти к операции C.5.2, перечисление d).

d) Количественно перелить содержимое сосуда в 100 мл мерную колбу (C.2.2, перечисление a), добавить 2,0 мл раствора дифенилкарбазида (C.3, перечисление k) и довести объем образца до 100 мл с использованием воды (C.3, перечисление n). Перевернуть несколько раз для перемешивания и оставить в покое на 5-10 мин для полного проявления цвета.

e) Перелить соответствующую часть раствора в 1 см абсорбционную ячейку и измерить ее поглощение при 540 нм с помощью колориметрического прибора (C.2.1, перечисление f).

f) Откорректировать показания поглощения образца посредством вычитания значения поглощения холостого раствора в рамках процедур проявления цвета. Для отфильтрованных растворов в C.5.2, перечисление b), значение поглощения необходимо откорректировать посредством вычитания показаний поглощения из операции C.5.2, перечисление c).

g) Используя откорректированные показания поглощения, определить присутствующую концентрацию Cr(VI) с помощью калибровочной кривой.

C.5.3 Подготовка калибровочной кривой

a) С помощью пипетки ввести стандартный раствор Cr(VI) (C.3, перечисление i) в отмеренных объемах в 10-миллиметровые мерные колбы (C.2.2, перечисление a) для создания концентраций

в диапазоне от 0,1 до 5,0 мг/л Cr(VI) после разбавлении до объема. Приготовить холостой раствор и не менее трех стандартных растворов.

Примечание – Другой диапазон концентраций стандартных растворов может использоваться в том случае, если концентрация Cr(VI) в растворе образца находится за пределами исходной калибровочной кривой. Допускается также разбавление растворов образца, если их концентрация превышает самую высокую концентрацию калибранта.

b) Обеспечить проявление цвета в стандартных растворах, как для образцов с помощью процедуры С.5.2.

c) Перелить соответствующую часть раствора в 1 см абсорбционную ячейку и измерить ее поглощение при 540 нм с помощью колориметрического прибора (С.2.1, перечисление f).

d) Откорректировать показания поглощения посредством вычитания значения поглощения холостого раствора в рамках процедур проявления цвета.

e) Построить калибровочную кривую посредством нанесения на график значений поглощения относительно значений концентрации Cr(VI). Каждая линейная регрессия или квадратичная аппроксимация может применяться при построении калибровочной кривой. Коэффициент корреляции (R^2) кривой должен быть не менее 0,99; в противном случае должна создаваться новая калибровочная кривая.

С.5.4 Расчет аналитических результатов

a) Концентрация Cr(VI) (мкг/г):

$$C = \frac{A Ч D Ч F}{S}, \quad (C.1)$$

где C – концентрация Cr(VI), мкг/г;
A – концентрация, наблюдаемая в продукте разложения, мкг/мл;
D – коэффициент разбавления;
F – конечный объем продукта разложения, мл;
S – начальная масса образца, г.

b) Относительная разница в процентном выражении:

$$R = \frac{|S - D|}{0{,}5 \times (S + D)} \times 100, \quad (C.2)$$

где R – относительная разница в процентном выражении, %;
S – концентрация Cr(VI) в образце, наблюдаемая в ходе начального испытания, мкг/г;
D – концентрация Cr(VI) в образце, наблюдаемая в ходе повторного испытания, мкг/г.

Примечание 1 – Аналогичный расчет, приведенный в (С.4.4, перечисление a), может также использоваться для вывода концентрации Cr(VI) в ходе начального и повторного испытания.

c) Восстановление контрольных растворов:

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100, \quad (C.3)$$

где SR – восстановление контрольного раствора в процентном выражении, %;
SS – концентрация Cr(VI) в контрольном образце, мкг/г;
US – концентрация Cr(VI) в неконтрольном образце, мкг/г;
SA – концентрация Cr(VI) в контрольном растворе, мкг/г.

Примечание 2 – Аналогичный расчет, приведенный в (С.5.4, перечисление a), может также использоваться для вывода концентрации Cr(VI) в контрольном и неконтрольном образцах.

С.5.5 Контроль качества

С.5.5.1 Общий метод

Образцы должны анализироваться в сериях, содержащих не более 20 образцов с учетом всех образцов, любых холостых растворов и испытаний на восстановление контрольных растворов. Необходимо подготовить и подвергнуть анализу по крайней мере один холостой раствор на серию для испытания на эффекты загрязнения и возвращения к исходному состоянию. В каждой серии по крайней мере один образец должен быть приготовлен в двух экземплярах. Относительная разница результатов двух дублирующих образцов должна составлять ≤ 20 %; в противном случае серия должна пройти

повторный анализ. Лабораторный контрольный образец должен анализироваться с частотой «один образец на серию». В качестве контрольного образца может использоваться:

a) матричный контрольный раствор (C.3, перечисление m) для усиливающего добавления 50 мл рабочего раствора разложения (приготовленного в C.3, перечисление h) из одного материала образца; или

b) контрольный реактив твердой матрицы $PbCrO_4$ (C.3, перечисление f) для усиливающего добавления 50 мл рабочего раствора разложения (приготовленного в C.3, перечисление h). Допустимое значение восстановления должно быть в диапазоне от 80 % до 120 %; в противном случае серия образцов должна подвергаться повторному анализу.

C.5.5.2 Метод корректировки восстановления матричного контрольного раствора

Так как данный метод испытаний подвергается воздействию относительно сильных матричных эффектов, необходимо указать восстановление матричного контрольного раствора для каждого образца, имеющего уникальное происхождение. Уникальное происхождение может включать в себя любое из следующих обстоятельств: разные заказчики (даже если полимер аналогичен предыдущему образцу); разные рабочие серии (даже если полимер аналогичен предыдущему образцу); разные полимеры; разные добавки (даже если полимер аналогичен предыдущему образцу); в также все остальные изменения в источнике происхождения образца. Испытание на восстановление матричного контрольного раствора начинается с усиления образца перед разложением, поддерживая пиковые значения на стадии разложения и проявления цвета.

a) Предварительно разложенный матричный контрольный образец должен анализироваться для каждого уникального образца. Выбрать одну из двух следующих опций:

– Добавить к образцу 1,0 мл матричного контрольного раствора (C.3, перечисление m) или повысить концентрацию, в два раза превышающую концентрацию образца в зависимости оттого, что больше;

– Усилить образец посредством точного взвешивания по крайней мере 1,0 мг $PbCrO_4$ (C.3, перечисление f) или достаточное количество $PbCrO_4$ для удвоения концентрации образца, в зависимости, что больше.

b) Произвести разложение и колориметрические измерения усиленного/контрольного образца, начиная с C.4.1.

c) Приемлемый диапазон восстановления матричного контрольного образца должен составлять от 10 % до 125 %; в противном случае образец должен подвергаться повторному анализу. Если восстановление <10 %, количество матричного контрольного раствора для повторного анализа необходимо удвоить. Если восстановление >125 %, анализ необходимо повторить с использованием такого же количества контрольного раствора. Если значение восстановления, полученное в ходе повторного анализа, выходит за пределы диапазона 10 % – 125 %, метод считается непригодным для анализируемого образца, а результаты не вносятся в протокол испытания.

d) Если значение восстановления >75 % или <125 %, результат для образца и предела обнаружения не корректируется.

e) Если значение восстановления находится в пределах диапазона 10 % – 75 %, и результат, и ПО (см. подраздел C.6) для образца должны корректироваться согласно величине восстановления, т. е. результат должен умножаться на коэффициент (100 %/восстановление добавленного количества). Затем необходимо умножить расчетный ПОМ на такой же коэффициент.

f) Если результат испытания образца, откорректированный как в C.5.5.2, перечисление e, превышает расчетное значение ПО, откорректированное как в C.5.5.2, перечисление e, результат испытания должен указываться в протоколе испытания. В противном случае должно указываться откорректированное значение ПО как результат для данного образца.

Пример – Допустим расчетное значение ПО составляет 3 мкг/г Cr(VI) образца, а значение восстановления матричного контрольного образца равняется 50 %, откорректированное значение предела обнаружения для данного испытательного образца = 2 мкг/г × (100 %/50 %) = 4 мкг/г. Если результат испытания составляет 100 мкг/г, откорректированный результат испытания = 100 мкг/г × (100 %/50 %) = = 200 мкг/г. В данном случае в протоколе испытания будет указано значение 200 мкг/г.

C.6 Определение предела обнаружения метода и предела квантификации

В разделе 4 приводится общее описание ПОМ и ПК, т.е. количественного определения величины. Ниже приводится описание экспериментальной процедуры, которая используется для определения ПОМ и ПК содержания Cr(VI) в полимерах и электронных устройствах.

a) Произвести точное взвешивание 2,5 г измельченного (см. С.4) полимера или электронного образца без содержания Cr(VI) (например, стандартный образец, сертифицированный институтом эталонных материалов и измерений (IRMM) для немецкой ассоциации производителей автомобилей (VDA) или какого-либо другого соединения, создающего помехи для анализа, и поместить его в 250 мл химический лабораторный стакан (С.2.2, перечисление a). Данную операцию необходимо повторить не менее 5 раз.

b) Добавить в каждый химический стакан (С.2.2, перечисление a) 10 мкг Cr(VI) с использованием 100 мкл матричного контрольного раствора (см. С.3, перечисление m).

c) Выполнить процедуру испытания согласно С.5.1 (исключая С.5.1, перечисление b), С.5.2 и С.5.3.

d) Произвести расчет концентрации Cr(VI) (мкг/г) согласно (С.5.4, перечисление a) и определить процентное восстановление добавленного Cr(VI) для каждого из образцов.

$$SR = \frac{C \text{ ЧМ}}{SA} \times 100, \qquad (C.4)$$

где SR – величина восстановления добавленного Cr(VI), %;

C – измеренная концентрация, мкг/г;

M – масса образца, г;

SA – величина добавки (10 мкг), г.

– Процентная величина восстановления Cr(VI) должна находиться в диапазоне от 70 % до 125 % для каждого из образцов. Если значение восстановления выходит за данные пределы для любой из выборок, всю процедуру экстракции и анализа необходимо повторить.

e) ПОМ можно получить посредством расчета стандартного отклонения s для выборок (минимум 6) анализа. Затем стандартное отклонение умножается на значение критерия Стьюдента (t-критерия) для общего числа выборок (n) для степени свободы n – 1. Список значений критерия Стьюдента (t-критерия) для 6 – 10 выборок приводится в таблице С.1.

Пример – Для 6 выборок и 6 – 1 = 5 степеней свободы значение t будет составлять 3,36.

Примечание – Все анализы, используемые для расчета ПОМ, должны быть последовательными.

Таблица С.1 – Пределы обнаружения метода = t × sn – 1

Количество выборок (образцов)	Значение критерия Стьюдента (t-критерия) (доверительный уровень 99 %)
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

f) ПК определяется посредством умножения ПОМ на коэффициент 5.

Разные лаборатории могут иметь разные значения ПОМ и ПК. В общем ПОМ со значением 3 мкг/г (ПК 10 мкг/г) считается достижимым при использовании данного метода.

С.7 Оценка метода

МСИ, организованные техническим комитетом 111 IEC WG3, установили во время разработки данного метода, что экстракция Cr(VI) во многом зависит от матрицы образца. Поэтому пригодность данного метода носит переменный характер и зависит от состава матрицы исследуемого образца. Результаты исследования продемонстрировали широкий диапазон результатов для полимеров трех типов, содержание Cr(VI) в которых составило от 250 до 1100 мкг/г. Результаты шести лабораторий подтвердили воспроизводимость до 3,9 % относительно стандартного отклонения для поливинилхлорида (PVC) при 70%-ном восстановлении Cr(VI). Для акрилонитрилбутадиенстирола (ABS), используемого в качестве эталонного материала, воспроизводимость составила приблизительно 13 % относительно стандартного отклонения, а восстановление Cr(VI) равнялось примерно 27 %. Результаты для этиленвинилацетата/полиэтилена (EVAC/PE) не выявили измеряемых значений восстановления.

Приложение D
(справочное)

Практическое применение скрининга методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (XRF)

D.1 Вводные замечания

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.

D.2 Матричные и интерференционные эффекты

В качестве общего замечания следует напомнить, 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 устройства: все эффекты, указанные для полимеров и металлов.

b) Кроме того, интенсивность характеристического излучения элемента в образце может зависеть от мешающих линий из других элементов в образце. Ниже приведены типичные элементы помех для целевых элементов:

– Cd: возможными источниками интерференций могут быть Br, Pb, Sn, Ag и Sb;

– Pb: возможными источниками интерференций могут быть Br, As, Bi;

– Hg: возможными источниками интерференций могут быть Br, Pb, Bi, Au, а также Ca и Fe, если образцы содержат высокие концентрации Ca и Fe;

– Cr: возможными источниками интерференций может быть Cl;

– Br: возможными источниками интерференций могут быть Fe, Pb и Hg. В редких случаях источником помех может оказаться Al, если линия BrL_{α} выбирается для анализа Br.

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

Таблица D.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 D.1).

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

D.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 (D.1), результат для образца является «НИЖЕ ПРЕДЕЛА».

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

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 (D.2), результат для образца является «ВЫШЕ ПРЕДЕЛА».

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

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 стехиометрия Br в большинстве общих конгенеров PBB/PBDE), образец считается «незавершенным» (т. е. не приводящий к определенным результатам), даже, если количественные результаты для всех других аналитов находятся «ниже предела».

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

– 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.

Примечание 2 – Пользователь может использовать другое значение для U на основании выбранного коэффициента безопасности. При этом рекомендуется, чтобы расчетное значение U равнялось или было меньше выбранного коэффициента безопасности.

d) В таблице D.2 приводится примерная схема интерпретации результатов на уровне предельных значений образца.

Таблица D.2 – Пределы скрининга в 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 < (1 300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (700-3σ) < X < (1 300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (500-3σ) < X < (1 500+3σ) ≤ OL
Hg	BL ≤ (700-3σ) < X < (1 300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (700-3σ) < X < (1 300+3σ) ≤ OL	BL ≤ (500-3σ) < X < (1 500+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).

– Символом «X» обозначается область, в которой требуются дополнительные исследования.

– 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».

Примечание 3 – Предел обнаружения прибора должен быть ниже «уровня принятия мер» и должен применяться согласно 6.5.4, перечисление d, (примечание).

D.4 Итоговые результаты межлабораторных сравнительных испытаний и 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 сомнительным выглядела однородность образцов из измельченных ПП (F20 и F21).

В таблицах D.3 – D.7 указывается подробный отчет о результатах измерения для каждого вещества и материала, выведенные для оценки данного метода РФА. Данные результаты поддерживают выводы об эффективности РФА, приведенные в 6.7.

Таблица D.3 – Средние результаты и степень восстановления для свинца, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C10	EC 680 (полиэтилен)	107,9	115	20	107	91 – 152	10	10
IIS2-C11	EC 681 (полиэтилен)	13,8	18	10	132	92 – 278	10	8
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	108,9	95	15	87	66 – 110	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	1084	952	156	88	67 – 106	13	12
IIS2-F22	BCR 126 (свинцовый хрусталь)	240000	232192	58270	97	62 – 129	5	4
IIS2-D14	NIST SRM 2166 (низколегированная сталь)	30	ND [c]				5	0
IIS2-D15	NIST SRM 855a (алюминиевый литейный сплав)	190	187	50	98	64 – 122	6	3
IIS2-D16	NIST SRM 87a (алюминиево-кремниевый сплав)	930	1021	269	110	73 – 150	11	7
IIS2-D18	MBH CRM 74X CA4 (сплав на основе олова)	174	ND [c] (от 60 до 377)				9	4
IIS2-F20	Реальный образец (измельченная печатная плата)	23000	18 35	5897	81	54 – 87	6	4
IIS2-F21	Реальный образец (измельченная печатная плата)	22000	7991	1931	36	23 – 44	5	4

[a] Степень восстановления или степень извлечения определяется как отношение действительно измеренной концентрации аналита к значению предполагаемой концентрации, умноженное на 100 %. Другими словами данная степень восстановления иллюстрирует неточность результатов.
[b] Каждый набор данных обычно представляет три повторных анализа (выборки) образца.
[c] ND означает «не обнаружен».

Таблица D.4 – Средние результаты и степень восстановления для ртути, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C10	EC 680 (полиэтилен)	25,3	25	11	100	0 – 146	10	8
IIS2-C11	EC 681 (полиэтилен)	4,5	4	3	89	0 – 133	10	5

Окончание таблицы D.4

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	100	92	15	92	67 – 117	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	941,5	893	109	95	80 – 120	13	12

[a] Степень восстановления или степень извлечения определяется как отношение действительно измеренной концентрации аналита к значению предполагаемой концентрации, умноженное на 100 %. Другими словами данная степень восстановления иллюстрирует неточность результатов.
[b] Каждый набор данных обычно представляет три повторных анализа (выборки) образца.

Таблица D.5 – Средние результаты и степень восстановления для кадмия, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C10	EC 680 (полиэтилен)	140,8	133	19	94	78 – 116	10	9
IIS2-C11	EC 681 (полиэтилен)	21,7	20	5	91	65 – 124	10	9
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	10,77	16	13	155	90 – 500	13	10
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	106,9	92	13	86	72 – 111	13	9
IIS2-D18	CRM «МВН» (сплав на основе олова)	3,3	ND [c]				8	0

[a] Степень восстановления или степень извлечения определяется как отношение действительно измеренной концентрации аналита к значению предполагаемой концентрации, умноженное на 100 %. Другими словами данная степень восстановления иллюстрирует неточность результатов.
[b] Каждый набор данных обычно представляет три повторных анализа (выборки) образца.
[c] ND означает «не обнаружен».

Таблица D.6 – Средние результаты и степень восстановления для общего хрома, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C10	EC 680 (полиэтилен)	114,6	134	38	117	61 – 182	10	10
IIS2-C11	EC 681 (полиэтилен)	17,7	20	6	112	68 – 185	10	7
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	27,87	125 [c]	42	448		13	13

Окончание таблицы D.6

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (акрилонитрил-бутадиенстирол)	269,5	1 016 [c]	303	377		13	13
IIS2-F22	BAM S004 (стекло)	94	77	32	82	50 – 110	3	2
IIS2-D14	SRM 2166 (низколегированная сталь)	240	ND [d] (от ND до 827)				5	0
IIS2-D15	SRM 855a (алюминиевый литейный сплав)	130	ND [d] (от 89 до 890)				5	0
IIS2-D16	SRM 87a (алюминиево-кремниевый сплав)	1100	1107	450	110	55 – 152	11	4

[a] Степень восстановления или степень извлечения определяется как отношение действительно измеренной концентрации аналита к значению предполагаемой концентрации, умноженное на 100 %. Другими словами данная степень восстановления иллюстрирует неточность результатов.
[b] Каждый набор данных обычно представляет три повторных анализа (выборки) образца.
[c] Подчеркнутые результаты C12 и C13 приводятся только для информации. В обоих образцах результаты Cr, указанные лабораториями, примерно в четыре раза превышали сертифицированные значения. Причина данного явления не установлена.
[d] ND означает «не обнаружен».

Таблица D.7 – Средние результаты и степень восстановления для общего брома, полученные в ходе межлабораторных сравнительных испытаний

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-C10	EC 680 (полиэтилен)	808	826	90	102	70 – 125	10	8
IIS2-C11	EC 681 (полиэтилен)	98	90	13	92	65 — 102	10	8
IIS2-A01	HIPS (ударопрочный полистирол), выделенный опытный образец	99138	104976	15353	105	84 – 124	12	5
IIS2-A02	HIPS (ударопрочный полистирол), выделенный опытный образец	100050	116007	10053	116	100 – 125	12	5
IIS2-AO3	ABS (акрилонитрил-бутадиенстирол), выделенный опытный образец	116800	118817	29351	102	69 – 123	6	5

Окончание таблицы D.7

Номер образца	Описание образца	Сертифицированное значение Pb, мг/кг	Средний результат Pb, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Степень восстановления [a], %	Диапазон восстановления, %	Общее число наборов данных [b]	Общее число использованных наборов данных
IIS2-A04	ABS (акрилонитрил-бутадиенстирол), выделенный опытный образец	118400	127856	32346	108	90 – 131	6	5
IIS2-A05	PC/ABS (поликарбонат и акрилонитрилбутадиен-стирол), выделенный опытный образец	800	995	90	124	114 – 136	4	3
IIS2-A06	PC/ABS (поликарбонат и акрилонитрилбутадиен-стирол), выделенный опытный образец	2400	3034	467	126	111 – 148	4	3

[a] Степень восстановления или степень извлечения определяется как отношение действительно измеренной концентрации аналита к значению предполагаемой концентрации, умноженное на 100 %. Другими словами данная степень восстановления иллюстрирует неточность результатов.

[b] Каждый набор данных обычно представляет три повторных анализа (выборки) образца.

Приложение E
(справочное)

Практическое определение содержания ртути в полимерах, металлах и электронных устройствах посредством CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES и ICP-MS

E.1 Оборудование

Ниже приведен пример используемого оборудования.

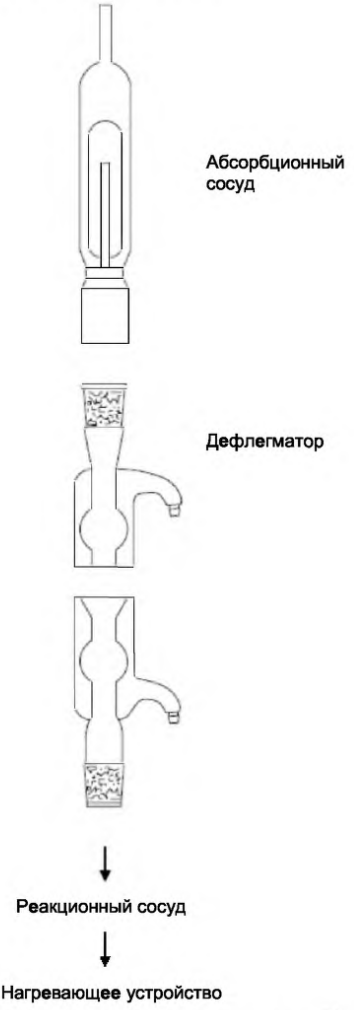


Рисунок E.1 – Нагревательный реактор, оснащенный реакционным сосудом, дефлегматором и абсорбционным сосудом

Таблица Е.1 – Программа микроволнового разложения образцов (выходная мощность для пяти сосудов)

Операция	Время, мин	Выходная мощность, Вт	Давление ограничено до, МПа
1	5	400	3,5
2	5	600	3,5
3	12	800	3,5
4	20	800	4,0
5	3	500	4,0
Стадия вентиляции	20	0	–

Е.2 Параметры приборов

Указанные параметры приборов – это примеры рабочих параметров приборов, которые могут быть разными, так как для отдельных приборов могут понадобиться альтернативные параметры. Рекомендуется использовать указанные значения длины волн и отношения массы к заряду; выбор других параметров в данном контексте может привести к недостоверным результатам.

a) CV-AAS (Атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара):
– Источник света: безэлектродная разрядная лампа или лампа с полым катодом;
– Длина волны: 253,7 нм;
– Ширина спектральной полосы: 0,7 нм;
– Продувочный газ: N_2 или Ar.

b) CV-AFS (Атомно-флуоресцентная спектрометрия холодного пара):
– Источник: Hg лампа с полым катодом, ток 30 мА, длина волны: 253,7 нм;
– Напряжение смещения детектора: минус 360 В;
– Температура печи 800 °С;
– Газ-носитель потока Ar 0,6 л/мин, защитный газ 1,0 л/мин;
– Промывочная вода 6%-ная (по массе) HNO_3.

c) ICP-OES (Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой):
– Длина волны Hg: 194,227 нм;
– Мощность высокочастотного генератора: 1150 Вт;
– Частота высокочастотного генератора: 27,12 МГц;
– Давление Ar: 0,16 МПа;
– Газ-носитель Ar: охлаждающий газ 14 л/мин, вспомогательный газ: 0,5 л/мин;
– Интенсивность поглощения образца 1,6 л/мин.

d) ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой):
– m/z = 199, 200, 201, 202 (отношение массы к заряду Hg);
– Мощность высокочастотного генератора: 1200 Вт;
– Частота высокочастотного генератора: 27,12 МГц;
– Давление Ar: 0,28 МПа;
– Газ-носитель Ar: охлаждающий газ 16 л/мин, вспомогательный газ 1,0 л/мин.

Примечание – Положение горелки, отбор образца по глубине, горизонтали, вертикали; линзы – все условия должны быть оптимизированы перед проведением измерения.

Приложение F
(справочное)

Практическое определение содержания свинца и кадмия в полимерах методом ICP-OES, ICP-MS и AAS

F.1 ICP-OES

Таблица F.1 – Спектральная интерференция для длины волн кадмия и свинца

нм	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
	214,439	226,502	228,802	361,051	217,000	220,353	261,417	283,305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	–	–	+	–	+++
Hf	–	–	–	–	–	+	–	+++
Ta	–	–	–	–	–	+	–	++
Pb	+	+	+	+	–	–	–	–
Cd	–	–	–	–	+	+	+	+

Примечание – В таблице указана сила интерференции для длины волн Cd и Pb во время ввода 1000 мг/кг соответствующих матричных элементов.

\+ – отсутствует или небольшая интерференция (обычно менее 0,05 мг/кг).
++ – средняя интерференция (обычно от 0,05 мг/кг до 0,2 мг/кг).
+++ – сильная интерференция (обычно более 0,2 мг/кг).

F.2 ICP-MS

Если обнаружен стабильный изотоп, число масса/заряд (m/z) нескольких изотопов может измеряться для оценки уровня спектральной интерференции. Если образец содержит олово или молибден, необходимо обратить внимание на положительную интерференцию при измерении массы кадмия.

Таблица F.2 – Примеры соотношений масса/заряд (m/z)

Элемент	Изотоп	Изобара	Многоатомный ион
Cd	^{111}Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	^{112}Cd	Sn	MoO, MoOH
	^{113}Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	^{114}Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	^{204}Pb		
	^{206}Pb		PtO
	^{207}Pb		IrO
	^{208}Pb		PtO

F.3 AAS

Рекомендуемые измерения длины волн для AAS.

Таблица F.3 – Примеры длины волн для AAS

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм
Cd	228,8	0,7
Pb	261,4	0,7
	217,0	0,7
	283,3	0,7

Источник света: безэлектродная разрядная лампа или лампа с полым катодом; тип газа: воздушно/ацетиленовая смесь.

Приложение G
(справочное)

Практическое определение свинца и кадмия в металлах методом ICP-OES, ICP-MS и AAS

G.1 ICP-OES

Таблица G.1 – Спектральная интерференция для длины волн кадмия и свинца

нм	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
	214,439	226,502	228,802	361,051	217,000	220,353	261,417	283,305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	–	–	+	–	+++
Hf	–	–	–	–	–	+	–	+++
Ta	–	–	–	–	–	+	–	++
Pb	+	+	+	+	–	–	–	–
Cd	–	–	–	–	+	+	+	+

Примечание – В таблице указана сила интерференции для длины волн Cd и Pb во время ввода 1000 мг/кг соответствующих матричных элементов.

\+ – отсутствует или небольшая интерференция (обычно менее 0,05 мг/кг).
++ – средняя интерференция (обычно от 0,05 мг/кг до 0,2 мг/кг).
+++ – сильная интерференция (обычно более 0,2 мг/кг).

G.2 Коррекция фона

Если происходит изменение фона под воздействием главной матрицы раствора, которое влияет на интенсивность излучения (Ix), значение данной интенсивности можно получить посредством вычитания фоновой интенсивности (Ix'). На рисунке G.1 показан пример эффекта поправки на фон. На рисунке G.1a показан пример равномерного фона относительно длины волн. В этом случае фон может корректироваться с помощью положений A и B. На рисунке G.1b приведен пример изменяющегося фона относительно длины волны. В этом случае значения фоновой интенсивности могут корректироваться посредством вывода фоновой интенсивности (Ix'), которая рассчитывается с помощью положения A и положения B интенсивности излучения.

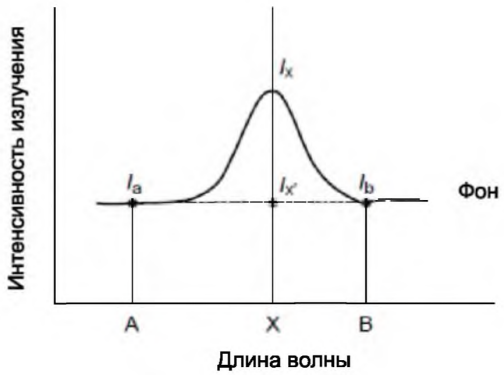


Рисунок G.1a – Равномерный фон относительно длины волны

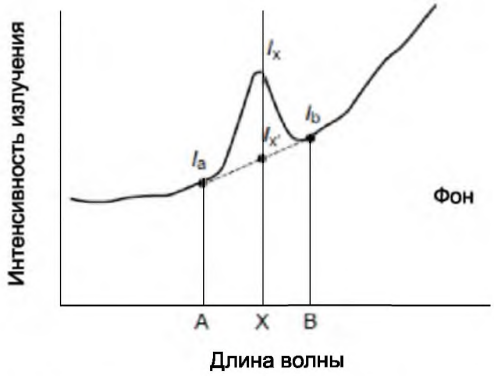


Рисунок G.1b – Изменяющийся фон относительно длины волны

Рисунок G.1 – Коррекция фона

Если используется метод стандартной добавки перед ее калибровкой, необходимо произвести вычитание фона с помощью метода коррекции фона (см. выше).

G.3 ICP-MS

Если обнаружен стабильный изотоп, число масса/заряд нескольких изотопов может измеряться для оценки уровня спектральной интерференции. Если образец содержит олово или молибден, необходимо обратить внимание на положительную интерференцию при измерении массы кадмия.

Таблица G.2 – Примеры соотношений масса/заряд (m/z)

Элемент	Изотоп	Изобара	Многоатомный ион
Cd	^{111}Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	^{112}Cd	Sn	MoO, MoOH
	^{113}Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	^{114}Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	^{204}Pb		
	^{206}Pb		PtO
	^{207}Pb		IrO
	^{208}Pb		PtO

G.4 AAS

Рекомендуемые измерения длины волн для AAS.

Таблица G.3 – Примеры длины волн для AAS

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм
Cd	228,8	0,7
Pb	261,4	0,7
	217,0	0,7
	283,3	0,7

Приложение H
(справочное)

Практическое определение свинца и кадмия в электронике методом ICP-OES, ICP-MS и AAS

H.1 Программа микроволнового разложения

Таблица H.1 – Программа для микроволнового разложения образцов

Операция	Время, мин	Выходная мощность, Вт	Давление ограничено до, МПа
1A	5	300	2,5
2A	5	350	2,5
3A	17	450	2,5
4A	2	300	2,5
Стадия вентиляции A	3	0	2,5
1B	5	300	2,5
2B	5	400	2,5
3B	17	450	2,5
Стадия вентиляции B	3	0	2,5
[a] Выходная мощность для пяти сосудов.			

H.2 ICP-OES

Таблица H.2 – Спектральная интерференция для длины волн кадмия и свинца

нм	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
	214,439	226,502	228,802	361,051	217,000	220,353	261,417	283,305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++

Окончание таблицы H.2

нм	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
	214,439	226,502	228,802	361,051	217,000	220,353	261,417	283,305
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	–	–	+	–	+++
Hf	–	–	–	–	–	+	–	+++
Ta	–	–	–	–	–	+	–	++
Pb	+	+	+	+	–	–	–	–
Cd	–	–	–	–	+	+	+	+
Примечание – В таблице указана сила интерференции для длины волн Cd и Pb во время ввода 1000 мг/кг соответствующих матричных элементов.								
+ – отсутствует или небольшая интерференция (обычно менее 0,05 мг/кг). ++ – средняя интерференция (обычно от 0,05 до 0,2 мг/кг). +++ – сильная интерференция (обычно более 0,2 мг/кг).								

H.3 Коррекция фона

Если происходит изменение фона под воздействием главной матрицы раствора, которое влияет на интенсивность излучения (Ix), значение данной интенсивности можно получить посредством вычитания фоновой интенсивности (Ix'). На рисунке H.1 показан пример эффекта поправки на фон. На рисунке H.1a показан пример равномерного фона относительно длины волн. В этом случае фон может корректироваться с помощью положений A и B. На рисунке H.1b приведен пример изменяющегося фона относительно длины волны. В этом случае значения фоновой интенсивности могут корректироваться посредством вывода фоновой интенсивности (Ix'), которая рассчитывается с помощью положения A и положения B интенсивности излучения.

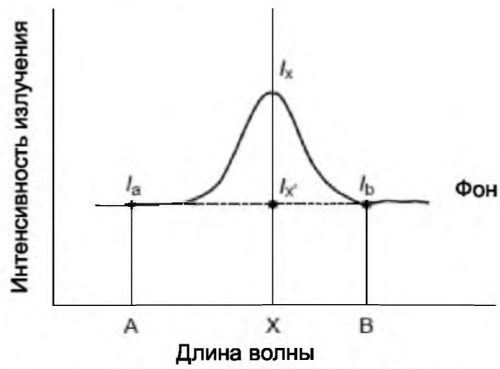


Рисунок H.1a – Равномерный фон относительно длины волны

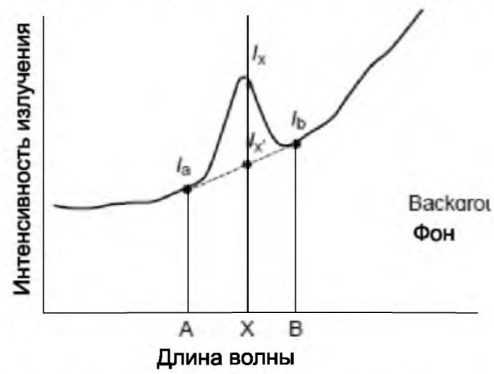


Рисунок H.1b – Изменяющийся фон относительно длины волны

Рисунок H.1 – Коррекция фона

Если используется метод стандартной добавки перед ее калибровкой, необходимо произвести вычитание фона с помощью метода коррекции фона (см. выше).

H.4 ICP-MS

Если обнаружен стабильный изотоп, число масса/заряд нескольких изотопов может измеряться для оценки уровня спектральной интерференции. Если образец содержит олово или молибден, необходимо обратить внимание на положительную интерференцию при измерении массы кадмия.

Таблица H.3 – Примеры соотношений масса/заряд (m/z)

Элемент	Изотоп	Изобара	Многоатомный ион
Cd	^{111}Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	^{112}Cd	Sn	MoO, MoOH
	^{113}Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	^{114}Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	^{204}Pb		
	^{206}Pb		PtO
	^{207}Pb		IrO
	^{208}Pb		PtO

H.5 AAS

Рекомендуемые измерения длины волн для AAS.

Таблица H.4 – Примеры длины волн для AAS

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм
Cd	228,8	0,7
Pb	261,4	0,7
	217,0	0,7
	283,3	0,7

Тип газа: воздушно/ацетиленовая смесь.
Источник света: безэлектродная разрядная лампа или лампа с полым катодом.

Библиография

Общие положения

[1] Guidance for assessing conformity of product with respect to substance use restrictions in electric and electronic equipment (Руководство по оценке изделия относительно использования веществ в электрическом и электронном оборудовании)[2].

[2] ISO Guide 30 Terms and definitions used in connection with reference materials (Термины и определения, используемые в области стандартных образцов)

[3] IEC 60730-1:1999 Automatic electrical controls for household and similar use – Part 1: General requirements (Устройства автоматические электрические управляющие бытового и аналогичного назначения. Часть 1. Общие требования)

[4] IEC/TS 62239:2003 Process management for avionics – Preparation of an electronic components management plan (Управление производством авиационной радиоэлектроники. Подготовка плана управления электронными компонентами)

[5] IEC Guide 114:2005 Environmentally conscious design – Integrating environmental aspects into design and development of electrotechnical products (Проектирование с учетом экологических аспектов. Включение экологических аспектов в проектирование и разработку электротехнической продукции)

[6] BECKER, D., 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

[7] ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений)

[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

Скрининг

[10] ASTM C 982-03 Guide for Selecting Components for Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Systems (Руководство по выбору компонентов для энергодисперсионных рентгеновских флуоресцентных систем)

[11] ASTM C 1118-89 Guide for Selecting Components for Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Systems (Руководство по выбору компонентов для рентгеновских флуоресцентных систем с дисперсией по длинам волн)

[12] ASTM E 1172-87 Standard Practice for Describing and Specifying a Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometer (Стандартные методы описания и определения рентгеновского спектрометра с дисперсией по длинам волн)

[13] ASTM E 1361-02 Guide for Correction of Interelement Effects in X-ray Spectrometric Analysis (Руководство по корректировке межэлементных эффектов при проведении рентгеновского спектрометрического анализа)

[14] ASTM E 1621-94 Standard Guide for X-ray Emission Spectrometric Analysis (Стандартное руководство для рентгеновского эмиссионного спектрометрического анализа)

[15] ASTM E 1622-94 Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometry (Стандартный метод корректировки перекрытия спектральных линий в рентгеновской спектрометрии с дисперсией по длинам волн)

[16] BERTIN, EP. Principles and Practices of X-ray Spectrometric Analysis, 2nd Edition Plenum Press N.Y.

[2] В стадии рассмотрения.

[17] BUHRKE, VE., JENKINS, R., SMITH, DK., A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis, Wiley-VCHR

[18] VAN GRIEKEN, R. and MARKOWICZ, A. Handbook of X ray Spectrometry, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc

Ртуть

[19] JEL303:2004 Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps (Практическая процедура количественного анализа ртути, содержащейся во флуоресцентных лампах)

[20] EU Commission, Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC; 2002/747/EC

[21] California Environmental Protection Agency, Procedural SOP No. 914-S, Preparation of Cold Cathode Fluorescent Lamps for Mercury Testing, including WET and TCLP, Department of Toxic Substances Control Revision No. 2, 2004

[22] Battery Industry (EPBA, BAJ and NEMA), Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and "Cold Vapor", 1998

Свинец/кадмий

[23] ERNST, T. R., POPP, M., WOLF, R., VAN ELDIK, R., Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-OES and EDXRF, Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375:p.805-814

[24] ISO 11885 Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPOES) (Качество воды. Определение отобранных элементов методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES))

[25] EN 1122 Plastics – Determination of cadmium – Wet decomposition method (Пластмассы. Определение содержания кадмия методом влажного разложения)

[26] EN 13346 Characterization of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods (Характеристика шламов. Определение содержания микроэлементов и фосфора. Методы экстракции с применением царской водки)

[27] ASTM D 4004-93 Standard test methods for rubber determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis (Стандартный метод испытания для определения резины в содержании металла посредством пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS)

[28] ISO 3856-4 Paints and varnishes – Determination of "soluble" metal content – Part 4: Determination of cadmium content – Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method (Краски и лаки. Определение массовой доли "растворенного" металла. Часть 4. Определение содержания кадмия. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и полярографический метод)

[29] ISO 6101-2 Rubber – Determination of metal content by atomic absorption spectrometry – Part 2: Determination of lead content (Каучук. Определение содержания металла методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Часть 2. Определение содержания свинца)

[30] ISO 17294-1 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Часть 1. Общее руководство)

[31] ISO 247 Rubber – Determination of ash (Каучук. Определение содержания золы)

[32] JIS K 0102 Testing methods for industrial wastewater (Методы испытания для промышленных сточных вод)

[33] JIS K 0116 General rules for atomic emission spectrometry (Общие правила атомной эмиссионной спектрометрии)

[34] JIS K 0133 General rules for high-frequency plasma mass spectrometry (Общие правила высокочастотной плазменной масс-спектрометрии)

[35] EDGELL, K., US EPA Method Study 37 – SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988
[36] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 3052, Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
[37] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 6010B, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
[38] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 7000, Series measurement methods for lead, cadmium, chromium and mercury

PBB/PBDE

[39] KEMMLEIN, S., Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewahlter Umweltkompartemente. (Polybrominated flame retardants: Development of an analytical method for the determination and evaluation of the occurrence in various environmental compartments). Thesis. Technical University Berlin, 2000. ISBN 3-89820-128-7
[40] KIMBROUGH, David E. and WAKAKUWA, JANICE R., Acid Digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes. A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050, Environmental Science and Technology, July 1989, Vol. 23, p.898
[41] KRUGER, C., Polybromierte Biphenyle und polybromierte Biphenylether – Nachweis und Bestimmung in ausgewahlten Lebensmitteln. (Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers – detection and determination in selected food samples). Thesis. Wilhelms-Universitat zu Munster, 1988
[42] Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt fur Materialforschung und –prufung, 35, 3 (2005), S. 245-251, KEMMLEIN, S, BERGMANN, M. and JANN, O. Standard measurement method for the determination of polybrominated flame retardants (pentabromodiphenylether, octabromodiphenylether) in products. Research Report 202 67 300, German Federal Environmental Agency, 2005, UBA-Texte 31/05, ISSN 0722-186X
[43] RIESS, M. and VAN ELDIK, R., Identification of brominated flame-retardants in polymeric materials by reversed phase liquid chromatography with ultraviolet detection, Journal of Chromatography A 827, 1998, p.65-71
[44] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 1613: 1994: Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS
[45] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 8270c:1996: Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry
[46] European Union Risk Assessment final report – Volume 17 – EUR 20402 – bis(pentabromophenyl) ether – EINECS No 214-604-9 or CAS No 1163-19-5; gost.e-ecolog.ru

Cr(VI)

[47] ISO 3613 Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys – Test methods (Покрытия хроматные конверсионные по цинку и кадмию, сплавах алюминий-цинк и цинк-алюминий. Методы испытаний)
[48] DIN 50993-1 Determination of hexavalent chromium in corrosion protection coatings – Part 1: Qualitative analysis (Определение содержания шестивалентного хрома в антикоррозионных защитных покрытиях. Часть 1: качественный анализ)
[49] EN 15205:2006 Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers. Qualitative analysis (Определение содержания шестивалентного хрома в покрытиях для защиты от коррозии. Качественный анализ)
[50] GMW3034 Absence of Hexavalent Chrome (VI) Coatings (Отсутствие шестивалентного хрома (VI) в покрытиях)
[51] U.S. Department of Health and Human Services – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Chromium. April, 1993
[52] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 3060A,"Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium", December 1996
[53] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 7196A, "Chromium, Hexavalent (colorimetric)", July 1992
[54] ZVO-0102-QUA-02, Qualitative Analysis of Cr-VI in Passivation Layers on Parts by Spot Analysis

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO/IEC 17025:2005 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий	IDT	СТБ ИСО/МЭК 17025-2007 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 08.10.2012. Подписано в печать 30.11.2012. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 11,62 Уч.- изд. л. 8,14 Тираж 7 экз. Заказ 1371

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru