

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 33352—2024  
代替GB/T 33352—2016

## 电子电气产品中限用物质筛选应用通则 X 射线荧光光谱法

General rules of screening application of restricted substances in electrical and  
electronic products—X-Ray fluorescence spectrometry

2024-04-25发布

2024-08-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会



目 次

前言 ..... III

引言 ..... IN

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 试剂和材料 ..... 4

5 XRF 光谱仪 ..... 4

    5.1 总体要求 ..... 4

    5.2 软件要求 ..... 4

    5.3 X射线防护要求 ..... 4

    5.4 其他硬件配置 ..... 5

    5.5 XRF 光谱仪性能要求与测试方法 ..... 5

6 XRF 人员的技术能力要求..... 9

    6.1 XRF 制样人员 ..... 9

    6.2 XRF 操作人员 ..... 9

    6.3 XRF 技术主管 ..... 9

7 工作条件 ..... 9

8 开机维护 ..... 10

9 测试程序..... 10

    9.1 样品准备 ..... 10

    9.2 筛选测试 ..... 10

    9.3 测试结果的分析与判定 ..... 12

10 质量控制 ..... 14

    10.1 校准的准确度 ..... 14

    10.2 质控样品 ..... 14

11 文档记录 ..... 15

附录 A(资料性) 电子电气产品中限用物质XRF 筛选常用的有证标准物质和标准物质 ..... 16

参考文献 ..... 20



## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 33352—2016《电子电气产品中限用物质筛选应用通则 X射线荧光光谱法》，与GB/T 33352—2016相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了正确度的定义、要求及验证方法(见3.16和5.5.5)；
- 更改了检出限指标的验证测试方法，直接引用GB/T 31364—2015中相关方法(见5.5.4, 2016年版的A.2.2)；
- 更改了能量分辨力指标的验证测试方法，直接引用GB/T 31364—2015中相关方法(见5.5.6, 2016年版的5.5)；
- 增加了X射线光斑小于3 mm的光斑位置要求[见5.5.9 b)]；
- 删除了规范性附录A，并将精密度和检出限两项性能指标要求及验证方法相关内容放入正文中(见5.5.3和5.5.4)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本文件起草单位：中国电子技术标准化研究院、深圳赛西信息技术有限公司、江苏威诺检测技术有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、佳谱仪器(苏州)有限公司、格林美股份有限公司、中兴通讯股份有限公司、广州金谷科学仪器有限公司、厦门大学、中航锂电(洛阳)有限公司、北京绿色智汇能源技术研究院、深圳普瑞赛思检测技术有限公司、广东美的制冷设备有限公司、重庆市大明汽车电器有限公司、深圳市泓盛仪器设备有限公司、江西紫宸科技有限公司、中国质量认证中心华南实验室、岛津企业管理(中国)有限公司、纳优科技(北京)有限公司、阿美特克商贸(上海)有限公司、中认英泰检测技术有限公司、广州海关技术中心、中家院(北京)检测认证有限公司、青岛海关技术中心。

本文件主要起草人：高坚、邢卫兵、魏胜记、吴敏、韩叶春、魏琼、王显、蒋立军、张先华、曹勇、王晓超、范亚飞、陶云、张霓、张亚夫、刘东任、卢晓明、吴静、杨李锋、潘力、宋西玉、宋武元、胡晓桐、叶曦雯。

本文件于2016年首次发布，本次为第一次修订。

# 引 言

电子电气产品的广泛使用使人们更加关注其对环境的影响，世界上许多国家或地区制定专门的法规限制某些有害物质在电子电气产品中使用。

电子电气产品的生产企业为了确保限用物质符合法规的要求，需要对产品的材料进行检测，X射线荧光光谱法(以下简称XRF)是一种快速、低成本、易于操作甚至是无损的定量或半定量的电子电气产品中限用物质筛选测试方法，广泛应用于相关企业和第三方检测机构，且其检测结果大量地应用到符合性判定中。尽管如此，相关方仍要注意：

- a) 由于通过XRF 不能获得样品中元素的价态和分子信息，因此对六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚只能检测其总铬和总溴的含量；
- b)XRF 提供的检测准确度至少能达到半定量分析水平，即在规定的68%置信水平下，测量结果的相对不确定度的典型值为30%甚至更好，但这和湿法化学分析相比，相对不确定度还是偏大。

考虑到不同的XRF 光谱仪之间的性能差异较大，有些XRF 光谱仪在元素选择性和灵敏度方面明显不足，为了让采用不同设计、不同复杂程度及不同性能的XRF 光谱仪都能用于电子电气产品中限用物质的筛选测试，并考虑到实验室的操作人员、环境、管理对检测结果的影响，需要对采用XRF 光谱仪的电子电气产品中限用物质筛选检测进行必要的规范。

# 电子电气产品中限用物质筛选应用通则

## X射线荧光光谱法

**警示1——X 射线对人体是有害的。XRF 使用者应经过XRF 光谱仪的操作培训，并且具有操作技术和取样的相关知识。应遵照制造厂商提供的安全使用说明以及国家有关的健康和职业安全规定，谨慎进行操作。**

**警示2——本文件并未指出所有可能的安全问题。XRF 使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。**

### 1 范围

本文件规定了能量色散X 射线荧光光谱筛选测试电子电气产品中铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、总铬(Cr) 和总溴(Br) 等元素的仪器、人员技术能力、测试程序、质量控制、文档记录等要求。

本文件适用于电子电气产品中铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、总铬(Cr) 和总溴(Br) 等元素的X 射线荧光光谱筛选测试，本文件不适合气体样品的测试。

波长色散X 射线荧光光谱筛选应用能参照执行。

注：波长色散X射线荧光光谱对于样品前处理参考相关标准或仪器说明书。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 4793.1—2007 测量、控制和实验室用电气设备的安全要求 第1部分：通用要求

GB 18871 电离辐射防护与辐射源安全基本标准

GB/T 26572 电子电气产品中限用物质的限量要求

GB/T 31364—2015 能量色散X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法

GB/T 39560.1—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第1部分：介绍和概述

GB/T 39560.2 电子电气产品中某些物质的测定第2部分：拆解、拆分和机械制样

GB/T 39560.301—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第3-1部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴

### 3 术语和定义

GB/T 39560.1—2020及 GB/T 39560.301—2020界定以及下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

##### 筛选 screening

确定产品的代表性部分或部件中是否含有限用物质的分析方法，该方法将测试结果与设定的限用物质对应元素限值进行比较，以确定限用物质的存在、不存在或需要进一步分析与检测。

注：如果筛选方法测得的值不能判定是否含有待测物质，则可能需要进一步的确证分析或采用其他流程做出最终存在或不存在的判定。



[来源: GB/T 39560.1—2020,3.1.10,有修改]

### 3.2

**均质材料** homogeneous material

由一种或多种物质组成的各部分均匀一致的材料。

[来源: GB/T 26572—2011,3.3]

### 3.3

**X 射线荧光光谱法** X-Ray fluorescence spectrometry;XRF

用一束X 射线或高能辐射照射待测样品,使之发射特征X 射线而对样品中元素进行定性和定量分析的方法。

注:分为波长色散X射线荧光光谱法和能量色散X射线荧光光谱法。

### 3.4

**波长色散X 射线荧光光谱法** wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry;WDXRF

样品中待测元素的原子受到X 射线或高能辐射激发而引起内层电子的跃迁,同时发射出具有一定特征波长的荧光X 射线,根据测得谱线的波长和强度来对待测元素进行定性和定量分析的方法。

### 3.5

**能量色散X 射线荧光光谱法** energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometry;EDXRF

样品中待测元素的原子受到X 射线或高能辐射激发而引起内层电子的跃迁,同时发射出具有一定特征能量的荧光X 射线,根据测得谱线的能量和强度来对待测元素进行定性和定量分析的方法。

### 3.6

**分析线** analyte lines

需要对其峰位与强度进行测量并据此判定被分析元素种类与含量的特征谱线。

注: X射线荧光光谱分析中一般选择强度大、干扰少、背景低的特征谱线作为分析线。

[来源: GB/T 16597—2019,3.4,有修改]

### 3.7

**背景** background

特征X 射线能峰以外的谱响应。

[来源: GB/T 31364—2015,3.3]

### 3.8

**基体效应** matrix effects

样品的化学组成和物理-化学状态对分析元素荧光X 射线强度的影响。

注:主要表现为吸收-增强效应、颗粒度效应、表面光洁度效应、化学状态效应等。

[来源: GB/T 16597—2019,3.7,有修改]

### 3.9

**基本参数法** fundamental-parameters method

用原级X 射线的光谱分布、质量吸收系数、荧光产额、吸收突变比、仪器几何因子等基本参数计算出纯元素分析线的理论强度,将测量强度代入基本参数法数学模型中,用迭代法计算至达到所要求的精度,得到分析元素含量的理论计算方法。

[来源: GB/T 16597—2019,3.9]

### 3.10

**经验系数法** empirical coefficients method

用经验的数学校正公式,依靠一系列标准物质以实验方法确定某种共存元素对分析线的吸收-增强影响系数和重叠干扰系数而加以校正的方法。

[来源: GB/T 16597—2019,3.8,有修改]



## 3.11

**校准曲线** calibration curve

通过测量一套与样品化学组成、物理、化学状态相似的标准物质系列的X射线强度，将其与相应的元素含量用最小二乘法拟合成的曲线，用以计算在相同的仪器条件下所测未知样品中分析元素的含量。

[来源：GB/T 16597—2019,3.10,有修改]

## 3.12

**标准物质** reference material;RM

具有足够均匀和稳定的特性的物质或样品，其特性被证实适用于测量中或标准特性检查中的预期用途。

**注：**标准物质有时也称为参考物质或标准样品。

[来源：JJF 1001—2011,8.14,有修改]

## 3.13

**有证标准物质** certified reference material;CRM

附有权权威机构的文件，提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特性值的标准物质。

[来源：JJF 1001—2011,8.15,有修改]

## 3.14

**半高宽** full width at half maximum;FWHM

在单峰构成的分布曲线上，峰值一半处曲线上两点的横坐标间的距离。

**注：**如果曲线包含几个峰，则每个峰都有一个半高宽。另外，由此术语还能扩展1/10高度( $FW^{0.1M}$ ),1/50 高度 ( $FW^{0.02M}$ )等。

[来源：GB/T 4960.6—2008,3.2.27]

## 3.15

**多道幅度分析器** multichannel amplitude analyzer

多于一道的分析器，通常包含有足够多的道数。它按照输出信号的一个或多个特性(幅度、时间等)对信号进行分类计数，从而测定其分布函数。

[来源：GB/T 4960.6—2008,3.1.31]

## 3.16

**正确度** trueness

由多次测试结果得到的平均数与接受参照值间的一致程度。

[来源：GB/T 6379.1—2004,3.7,有修改]

## 3.17

**能量分辨力(率)** energy resolution

XRF 光谱仪区分相近能量的能力，用特定元素特征能峰的半高宽(FWHM) 表示。

**注1：**能量分辨力通常用能量单位表示。

**注2：**能量分辨力数值越小，分辨力越高。

**注3：**能量分辨力有时也称为能量分辨率。

[来源：GB/T 31364—2015,3.14,有修改]

## 3.18

**峰位** peak position

在脉冲幅度谱中一个峰(谱线)的矩心处的能量或等效量。

[来源：GB/T 11685—2003,3.18]

3.19

**峰背比 peak-to-background ratio**

在元素特征X射线能谱上，特征峰计数与其背景计数之比。

[来源：GB/T 31364—2015,3.10,有修改]

**4 试剂和材料**

**4.1 荧光纸或荧光板，其面积能覆盖XRF光谱仪测试窗口。**

注1:对X射线产生荧光纸或荧光板一般为硫化锌、硫化镉荧光材料做成，其相关信息参考YY/T 0094-2013。

注2:由于硫化镉荧光材料有毒性，荧光纸或荧光板使用时注意做好防护，例如佩戴橡胶手套。

**4.2 二氧化锰，分析纯。**

**4.3 二氧化锰压片，将二氧化锰(4.2)在105℃下烘干2 h，然后研磨成粒径小于0.074 mm(200 目)的粉末，压片压力为150 kN~400 kN,要求测试表面平整光滑，无明显裂缝等缺陷。**

**4.4 铜片，纯度为99.8%或以上，厚度大于或等于1 mm，铜片面积能覆盖XRF光谱仪测试窗口。**

**4.5 标准物质或有证标准物质，见附录 A。**

**5 XRF光谱仪**

**5.1 总体要求**

仪器总体要求：

- a) 仪器应有型号、仪器厂商、出厂编号、出厂日期等标识；
- b) 仪器及附件的所有部件应连接良好，运动部件应平稳，活动自如；
- c) 仪器上的开关旋钮、指示灯及按键应能正常工作；
- d) 辐射安全保护装置工作正常；
- e) 仪器外观良好，应无明显损伤。

**5.2 软件要求**

XRF光谱仪的软件配置对测试结果具有重要影响，应至少包含以下功能：

- a) 提供测试结果的标准偏差；
- b) 储存测试部位图像；
- c) 人工或自动基体匹配；
- d) 定量方法有经验系数法(EC 法)和基本参数法(FP 法),或二者结合的方法；
- e) 形状校正功能；
- f) 干扰校正功能；
- g) 向用户开放的校准曲线环境；
- h) 在目标元素浓度范围为0 mg/kg~3000 mg/kg内，预置校准曲线是具有一定斜率的、经过零点附近的直线；
- i) 谱图的横坐标为能量单位；
- j) 提供谱图原始数据导出功能。

注：XRF光谱仪给出的能量单位普遍使用千电子伏特(keV);强度单位使用每秒计数(cps)。

**5.3 X射线防护要求**

XRF光谱仪X射线防护对操作人员健康非常重要，应至少符合以下要求：

- a)XRF 光谱仪电离辐射安全性能符合GB 4793.1—2007中12.2.1的规定；
- b)XRF 光谱仪设置明显的X射线警示标识。

5.4 其他硬件配置

XRF 光谱仪其他硬件的配置水平也影响电子电气产品中限用物质筛选的准确度和适应性，包括但不限于以下方面：

- a) X光管的靶材和电流、电压范围及其相应的稳定性指标；
- b) 探测器的类型，如锂漂移硅晶体探测器[Si(Li)]、Si-PIN 探测器、硅漂移探测器(SDD)等；
- c) 多道幅度分析器配置指标；
- d) 仪器的自动化程度；
- e) 准直器配置；
- f) 滤光片配置；
- g) 摄像头配置；
- h) 样品室尺寸；
- i) 仪器中采用的特殊技术等。

注1:XRF分析是涉及诸多技术领域、较为复杂的一项检测技术，并且仍在不断发展中，不可能对所有的XRF光谱仪硬件配置都给出评价指标。实践中关注光谱仪筛选检测的使用效果和测试数据的质量。

注2:对于无法满足本文件要求的XRF光谱仪，若经过适当的验证证明其适用于电子电气产品中限用物质筛选测试，也能使用。

5.5 XRF光谱仪性能要求与测试方法

5.5.1 总体要求

用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF 光谱仪总体要求如下。

- a) 按5.5.3~5.5.9的测试方法获得XRF 光谱仪各性能指标验证结果，所有指标验证结果均通过各性能指标要求后。当5.5.3~5.5.6中各指标验证结果均达到专业级时，则该XRF 光谱仪整体性能为专业级，否则该XRF 光谱仪整体性能为普通级。
- b) 用于电子电气产品中限用物质限制测试的 XRF 光谱仪整体性能应达到普通级。
- c) 应定期对XRF 光谱仪进行性能验证和评价，确保其状态稳定并适用于电子电气产品中限用物质的筛选分析，建议每隔2年或更短时间间隔对5.5.3~5.5.9中性能指标进行一次验证。

5.5.2 XRF光谱仪性能测试要求

用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF 光谱仪性能测试要求如下：

- a) 对于需要制冷的探测器，应按XRF 光谱仪使用要求提前制冷；
- b) 除特别说明，均使用XRF 光谱仪厂商推荐的X射线管压与管流、并使用空气光路进行测试；
- c) 精密度、检出限和正确度指标验证测试时，应至少选择包括聚合物材料和金属材料2种基材的标准物质或有证标准物质(见附录A)作为验证测试样品，选择验证测试样品尽量包含用户需要测试的限用物质对应目标元素，且限用物质对应目标元素含量为GB/T 26572中限值要求的±15%范围内；

注1:Br的限值在考虑了最为不利的情形下为300 mg/kg,Cd的限值为100 mg/kg,其余的限值为1000 mg/kg。

注2:当某种基材验证测试样品没有包含所有客户需要测试的限用物质对应目标元素时，如其包含目标元素含量合适也能使用。

- d) 精密度、检出限和准确度指标验证测试时，被测XRF 光谱仪单次测试时间分别为聚合物材料验证测试样品不超过100 s，金属材料验证测试样品不超过300 s。

5.5.3 精密度要求和测试与验证方法

按5.5.2测试要求，在每种验证测试样品同一部位连续7次测量铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、溴(Br) 含量，按公式(1)计算出各自的标准偏差σ。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

..... (1)

式中：

- σ ——标准偏差，单位为毫克每千克(mg/kg)；
- X ——第i 次测量结果，单位为毫克每千克(mg/kg)；
- X ——n次测量结果的平均值，单位为毫克每千克(mg/kg)；
- n—— 测量次数。

标准偏差σ 的3倍为该XRF 光谱仪的精密度，按如下方法对XRF 光谱仪精密度指标进行评定：

- a) 当所有目标元素的精密度均符合表1中专业级要求时，该XRF 光谱仪精密度指标符合专业级要求；
- b) 当其所有目标元素的精密度符合表1中普通级要求但不符合a) 要求时，该XRF 光谱仪精密度指标符合普通级要求。

表 1 应用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF 光谱仪精密度指标要求

性能指标项目	仪器等级	
	专业级	普通级
精密度 (3σ) mg/kg	聚合物材料验证测试样品： 3σ (Pb) ≤ 限值 × 2.2% 3σ (Hg) ≤ 限值 × 2.2% 3σ (Cr) ≤ 限值 × 2.2% 3σ (Cd) ≤ 限值 × 10% 3σ (Br) ≤ 限值 × 5% 金属材料标准物质： 3σ (Pb) ≤ 限值 × 7.5% 3σ (Hg) ≤ 限值 × 7.5% 3σ (Cr) ≤ 限值 × 7.5% 3σ (Cd) ≤ 限值 × 20%	聚合物材料验证测试样品： 3σ (Pb) ≤ 限值 × 4.5% 3σ (Hg) ≤ 限值 × 4.5% 3σ (Cr) ≤ 限值 × 4.5% 3σ (Cd) ≤ 限值 × 20% 3σ (Br) ≤ 限值 × 10% 金属材料标准物质： 3σ (Pb) ≤ 限值 × 15% 3σ (Hg) ≤ 限值 × 15% 3σ (Cr) ≤ 限值 × 15% 3σ (Cd) ≤ 限值 × 20%
注：Br的限值在考虑了最为不利的情形下为300 mg/kg, Cd的限值为100 mg/kg, 其余的限值为1000 mg/kg.		

5.5.4 检出限要求和测试与验证方法

按5.5.2测试要求和GB/T 31364—2015中5.7规定的方法测得对于每种验证测试样品中目标元素的检出限(LOD)，按如下方法对XRF 光谱仪检出限指标进行评定：

- a) 当所有目标元素的LOD 均符合表2中专业级要求时，该XRF 光谱仪检出限指标符合专业级要求；
- b) 当其所有目标元素的LOD 符合表2中普通级要求但不符合a) 要求时，该XRF 光谱仪检出限指标符合普通级要求。



表 2 应用于电子电气产品中限用物质筛选测试的 XRF光谱仪检出限指标要求

性能指标项目	仪器等级	
	专业级	普通级
检出限 (LOD) mg/kg	对聚合物材料验证测试样品中的各限用物质， $LOD \leq \text{限值} \times 2.5\%$ ； 对金属材料验证测试样品中的各限用物质， $LOD \leq \text{限值} \times 10\%$	对聚合物材料验证测试样品中的各限用物质， $LOD \leq \text{限值} \times 5\%$ ； 对金属材料验证测试样品中的各限用物质， $LOD \leq \text{限值} \times 15\%$
注：Br的限值在考虑了最为不利的情形下为300 mg/kg. Cd的限值为100 mg/kg, 其余的限值为1000 mg/kg		

5.5.5 正确度要求及验证方法

按5.5.2测试要求，依据GB/T 39560.301中规定方法，使用XRF 光谱仪对验证测试样品中各目标元素含量平行测试3次，计算各目标元素含量测试结果的平均值与对应元素含量标称值之间相对误差的绝对值即为各正确度s, 用百分数(%)表示。按以下方法对该XRF 光谱仪正确度指标进行评定：

- a) 当所有目标元素的准确度均符合表3中专业级要求时，该XRF 光谱仪检出限指标符合专业级要求；
- b) 当其所有目标元素的准确度符合表3中普通级要求且不符合a) 要求时，该XRF 光谱仪检出限指标符合普通级要求。

表 3 应用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF光谱仪准确度指标要求

性能指标项目	仪器等级	
	专业级	普通级
准确度 (s)	聚合物基材验证测试样品中的各限用物质， $s \leq 10\%$ 。 金属基材验证测试样品中的各限用物质， $s \leq 15\%$	聚合物基材验证测试样品中的各限用物质， $s \leq 20\%$ 。 金属基材验证测试样品中的各限用物质， $s \leq 25\%$
注：此处准确度仅代表该XRF光谱仪测试所用有证标准物质时的准确程度。测试实际样品时，需使用与实际样品基材成分相似的标准物质进行评估。		

5.5.6 能量分辨力要求及验证方法

XRF 光谱仪能量分辨力是表征光谱仪整机性能的重要指标，较高的能量分辨力能够减少谱线间重叠造成的干扰，有利于获得正确的结果；但是，影响整机能量分辨力的因素较多，如：探测器、光路等。应用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF 光谱仪的分辨力是以锰的K。线(5.895 keV) 脉冲高度分布的半高宽(FWHM) 来表示，见图1。

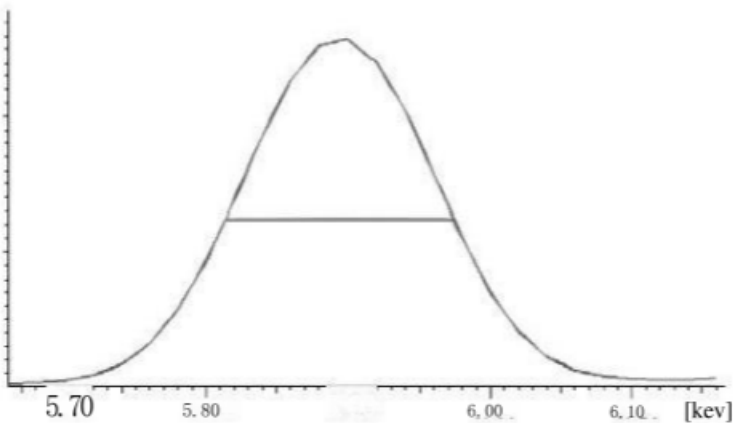


图 1 锰的Ka线及半高宽的位置

设置被测XRF 光谱仪无滤光片，测试时间为50 s, 按5.5.2测试要求及GB/T 31364—2015中5.4方法测得用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF 光谱仪能量分辨力应满足表4要求。

表 4 应用于电子电气产品中限用物质筛选测试的XRF 光谱仪能量分辨力指标要求

性能指标项目	仪器等级	
	专业级	普通级
能量分辨力(FWHM)	≤150 eV	≤170 eV
注：如能量位置以电子伏特以外的参数表示，需换算成电子伏特。		

5.5.7 能量位置要求及验证方法

选择铜的K<sub>α</sub>线验证其能量位置并记录其强度。使用仪器厂商推荐的测试条件或将X 光管的高压设定到40 kV 以上，电流为自动，无滤光片，测试时间为100 s, 测试铜片(4.4), 记录铜的K<sub>α</sub>实际谱峰的峰位，并计算实际峰位与铜的K<sub>α</sub>线理论值(8.040 keV) 偏差，其值不应超过±0.05 keV。

5.5.8 能量稳定性要求及验证方法

以5.5.7条件测试纯铜片(4.4), 每隔1 h 测量1次，连续测量4次，记录铜的K<sub>α</sub>线实际谱峰的峰位和强度，并计算实际峰位与铜的K<sub>α</sub>峰理论值(8.040 keV) 偏差，其任意一次偏差不应超过±0.05 keV, 并按公式(2)计算铜的K<sub>α</sub>峰强度变化率，其任意一次强度变化率不应大于10%。

$$\eta = \frac{|i_1 - i_n|}{(i_1 + i_n)/2} \times 100\%$$

..... (2)

式中：

- y——强度变化率；
- i<sub>1</sub> ——第一次测得的铜的K<sub>α</sub>峰强度；
- i<sub>n</sub>——每隔1 h 测得的铜的K<sub>α</sub>峰强度。

5.5.9 X射线照射光斑位置及验证方法

为了验证指定测试部位和X 射线照射光斑的吻合性，使用荧光纸或荧光板(4.1), 同时打开X 射线和图像功能，目测图像标示的中心点和X 射线照射光斑中心点距离。

为了使X 射线照射光斑清晰，可关闭照明光源，移开滤光片，将X 光管高压电源调至40 kV~50 kV, 逐渐增大灯丝电流至X 射线照射光斑清晰可见，但灯丝电流不应超过仪器规定的最大电流，如1 mA。

- a) 对于标称光斑直径大于3 mm的光谱仪,标示中心点和光斑中心点的偏离距离不应超出X射线光斑直径的四分之一。
- b) 对于标称光斑直径小于或等于3 mm的光谱仪,标示中心点和光斑中心点的偏离距离不应超出X射线光斑直径的二分之一。

如光谱仪配置不同的准直器,应分别进行验证。

注:本方法适用于圆形或近圆形光斑的验证,如光斑形状为方形或其他异型则参考此方法。

## 6 XRF人员的技术能力要求

### 6.1 XRF制样人员

XRF制样人员应具备以下能力:

- a) 掌握相关法规和标准的要求;
- b) 掌握XRF对测试样品的要求;
- c) 了解常见电子电气产品、元器件的组成结构和材料。

### 6.2 XRF操作人员

XRF操作人员应具备以下能力:

- a) XRF操作人员需经过辐射安全与防护方面的专门培训及评估合格才可以操作仪器,人员所受电离辐射照射的防护安全应符合GB 18871相关要求;
- b) 掌握XRF光谱仪的分析原理、结构组成和作业程序;
- c) 掌握XRF对测试样品的要求;
- d) 掌握XRF测试条件对测试结果的影响;
- e) 掌握XRF光谱仪常用的定性、半定量方法的选择原则及对结果的影响;
- f) 掌握校准曲线的选择原则;
- g) 了解被测单元的基本组成;
- h) 了解被测单元在电子电气产品中的应用;
- i) 了解拆分程序和记录要求。

### 6.3 XRF技术主管

除具备XRF操作人员的专业能力外,还应具备以下能力:

- a) 材料中限用物质风险评估能力;
- b) 对特殊物料建立校准曲线能力;
- c) 对测试结果进行分析、解释能力;
- d) 掌握法规和标准中阐明的通用要求;
- e) 了解制造被检单元的相关知识。

## 7 工作条件

XRF光谱仪工作条件是保障仪器性能状态稳定的基本条件,应至少符合以下要求:

- a) XRF光谱仪工作条件符合使用说明书的要求,如温湿度要求和用电要求等;
- b) XRF光谱仪宜放置于相对独立的环境中,并远离强磁场、强震动和化学品存放区域。



8 开机维护

应按照XRF光谱仪使用说明书的要求进行XRF光谱仪的维护和验证，至少包括但不限于以下内容。

- a) 开机预热时间应不小于XRF光谱仪使用说明书的要求。
- b) 能量位置校正应在每次预热时间结束后进行。应定期对强度进行校正，频度按XRF光谱仪使用说明书要求时间或一个月，以较短的时间间隔执行。
- c) 分析人员应对每次的能量和强度校正结果进行记录。

9 测试程序

9.1 样品准备

用于电子电气产品限用物质筛选测试样品可按包括但不限于以下要求准备。

- a) 用于电子电气产品的材料或依据GB/T 39560.2相关要求所取得的分析样品，应按照XRF光谱仪使用说明书的要求制备获得测试样品，并保持测试样品被测面的清洁。
- b) 当测试样品面积小于X射线照射光斑的面积时，如有相同样品，可采用拼接、堆积等方式给予满足；如无相同样品，可将该样品放置在光斑的中心位置，但其测试结果需经评价后采用。
- c) 测试样品应具有最小厚度，适合的样品厚度与样品中所含元素、状态以及结构有关。轻元素、液态和疏松结构的材料需要的厚度大。对聚合物和轻质合金，例如Al、Mg或者Ti，厚度为5 mm；对液体样品，厚度为15 mm；对其他合金材料，厚度大约为1 mm。当测试样品厚度不能满足要求时，可采用叠加、捆扎、热粘、卷包等方式给予满足，如仍不能满足要求时，其测试结果需经评价后采用。
- d) 对于结构疏松的固体，如海绵、泡沫等，可压实后测试。
- e) 测试区域不应有明显的沟槽、坑洼或颗粒度，否则其测试结果需经评价后采用。
- f) 如果仪器的分析软件对测试样品的面积、厚度和表面形状提供了有效的校正，则这些规则可能不适用。
- g) 对颗粒状样品或样品需要粉碎制样的，应注意颗粒度大小及样品致密度对分析结果的影响。对颗粒状样品或粉碎后样品应放置在样品杯中。
- h) 对熔融制样、压片制样或溶解于液体中的测试样品应记录其稀释倍数并确保样品在基体中均匀分布。
- i) 对于使用了破坏性制样的样品，分析人员应采用文字和/或图像的方式记录样品原始形状、拆分过程，并保留这些记录。

9.2 筛选测试

9.2.1 测试部位

测试部位的选择需要考虑以下方面。

- a) 确定仪器X射线照射光斑的区域，测试样品应置于光斑区域内，并确保该光斑区域内不包含其他材料。
- b) 宜记录测试部位，以保证测量在可溯源的情况下复现。
- c) 在可能的情况下，应选择表面平整和光洁的区域作为测试部位。

- d) 如果样品面积是X射线照射光斑面积的4倍以上，且对样品的均匀性有怀疑时，可考虑多点检测，即至少在样品的几何中心和边缘处分别进行测试，结果按平均值计算并记录测试部位。
- e) 对带有迈拉膜的样品杯，应确认迈拉膜中不含有被测元素；对液体样品或粉末样品应对样品杯做渗漏试验，确保样品不泄漏。
- f) 小样品宜放置在迈拉膜上并位于X射线照射光斑区域的中心位置。

### 9.2.2 定量方法

XRF光谱法有两种典型的定量方法是经验系数法和基本参数法，二者均需建立校准曲线，为保证校准曲线的准确度，校准曲线应由有证标准物质或标准物质作为校准样品来制作。附录A给出了一些有证标准物质和标准物质的示例。

经验系数法是通过校准样品并结合能够对基体效应和光谱干扰进行校正的算法来建立。对于精确定量来说，一种经验系数法仅适用于特定的基体材料，对于多种基体材料的分析需要多种校准方法。对于筛选检测来说，对相似的基体材料可使用同一经验系数法。校准样品应涵盖基体中每一种元素的全部含量范围。如果在校准模式中未包括可能的干扰元素，当它在样品中出现时，可能导致显著的偏差。

在校准样品可得的情况下，校准曲线的种类应与被测样品种类相匹配，对所有的XRF校准方法而言，校准样品与样品越相似，其测试结果的准确度就越好。

组成电子电气产品的材料性质千差万别、种类繁多，仪器生产商在仪器中无法预置针对所有不同材料基体的校准曲线，因此，为用户提供开放的工作曲线技术平台对于测试不同基体材料中的限用物质尤其重要。

基本参数法能够显著降低标准物质的数量，可用纯元素或化合物，或用少数几个给定基体组分的校准样品进行校准。

注：聚合物类样品常用的校准曲线有聚合物通用校准曲线、含氯聚合物校准曲线、不含氯聚合物校准曲线；金属类样品常用的校准曲线有金属通用校准曲线、铜合金校准曲线、铝合金校准曲线、焊锡校准曲线等。

### 9.2.3 测试条件

使用的仪器不同，最佳分析条件也可能不同，因此不可能给出XRF光谱仪的通用参数。通常情况下，可依据仪器生产商推荐条件。下列给出相关参数的一些设定要求。

#### a) 测试时间

样品的检测需要收集足够数目的X荧光光子，其数目应足以使得计数统计的不确定度小于重复性检测的相对标准偏差。为提高XRF筛选测试的测试效率，分析人员往往倾向于缩短测试时间，但测试时间越短，测试结果的标准偏差就越大。因此，为了保证测试结果的可靠性，应有足够的测试时间。

#### b) X 光管激发电压和电流

X光管激发电压和电流的设定应使被测元素的激发效率较高，干扰线和背景尽可能低。通常轻元素选择低电压、高电流；重元素选择高电压、低电流。

#### c) 滤光片

合适的滤光片可显著提高被测元素的峰背比。

### 9.2.4 测试

将测试样品放置到XRF光谱仪的正确位置上进行检测，样品检测时XRF光谱仪的参数设置应与校准测量时的设置保持一致。

9.2.5 计算

现代仪器的计算通常由光谱仪的软件自动进行；如果需要人工计算，应根据样品类型所建立的校准模式，计算出每一个试样中每一种元素含量，用质量比表示。

如果测试样品在制备时被稀释，测试结果应使用稀释因子。

测试结果的不确定度评估，可根据需要的置信水平进行。

9.3 测试结果的分析与判定

在XRF 筛选测试中，测试样品的基体种类、表面状态、厚度等差异性很可能会影响测试结果的准确性。在确认测试结果的有效性时，应注意以下问题。

- a) 判断样品是否为均质材料，是否进行了必要的拆分。
- b) 是否选择了合适的测试条件。特别注意，如果选择的校准曲线与样品类型不一致，则产生较大测试误差。
- c) 测试结果是否在校准曲线的有效范围内。在一套校准用标准物质中，各元素的含量范围应覆盖被测样品中限用物质可能的含量范围。如果样品中元素含量超出校准曲线对应元素的有效范围，其测试结果需经评价后采用。
- d) 在测试过程中以及测试完毕之后，分析人员应细致解析样品的谱图，观察其形状、峰位、计数率等信息，比较和辨别其与校准曲线是否相适应，是否出现较大变化，从中可有助于判断仪器是否工作正常、校准曲线是否选择正确以及样品是否满足XRF 测试要求等。典型的谱图如图2和图3所示。
- e) 观察谱图是否有干扰的情况存在。应识别其他元素对待测元素的干扰，这些干扰包括来自其他元素的特征谱线以及合峰和逃逸峰等。合峰和逃逸峰的图例见图4。铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr) 和溴(Br) 在谱图中的位置及常见元素干扰见表5。
- f) 测试结果的不确定度来源于样品、校准曲线和样品检测的统计涨落。仪器单次检测给出的3倍标准偏差仅反映样品检测的统计涨落。

在考虑了上述问题后，分析人员应按照GB/T 39560.301—2020中 A.2 进行测试结果符合性判定。

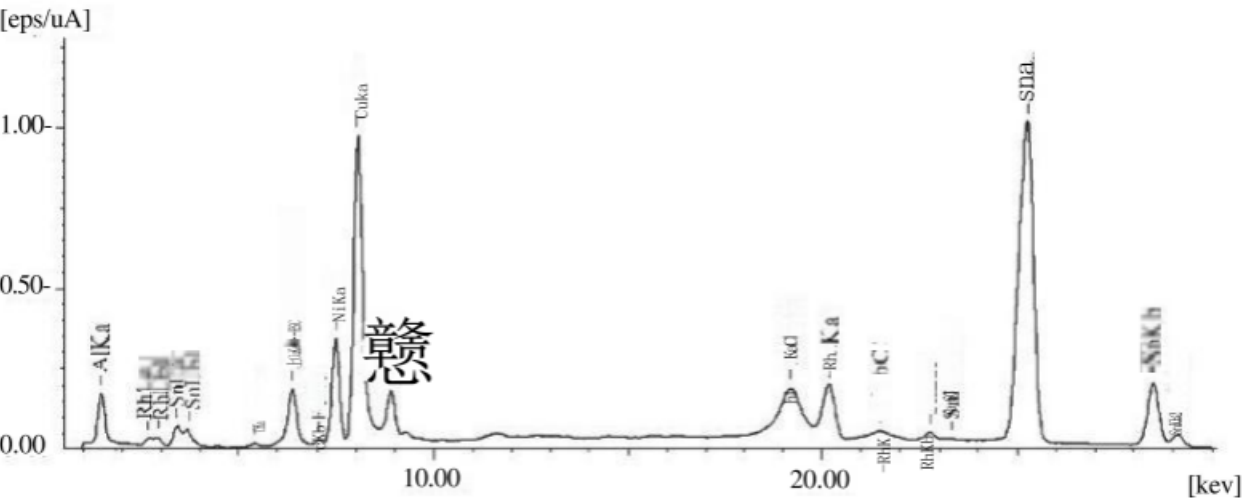


图 2 金属材料的典型谱图





表 5 铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr) 和溴(Br)在谱图中的位置及常见干扰元素(续)

序号	元素	分析线系	特征能量 keV	可能的干扰 keV
2	Hg	L	9.99	——Br的K。逃逸峰的干扰(11.91-1.74)； ——Au的L。的干扰(9.71)； ——Ge的K。的干扰(9.88)； ——Zn的K。的干扰(9.57)； ——W的Lm和L的干扰(9.67, 9.96)； — Ta的L的干扰(9.65)； ——Ge的K。的干扰(9.88)
		L	11.82	——Br的K。的干扰(11.96)； ——As的K。的干扰(11.73)； ——Au的Lm和L的干扰(11.44, 11.58)
3	Cd	K。	23.11	——Sn的K。逃逸峰的干扰(25.20-1.74)； -Sb的K。逃逸峰的干扰(26.28-1.74)； ——Br的K。倍峰的干扰(11.91×2)； ——Pb的L。和Lg合峰的干扰(10.55+12.61)； ——Ag的K。和K, 的干扰(22, 10, 24.94)
4	Cr	K。	5.41	——Cl的K。倍峰的干扰(2.62×2)； ——Ba的L和L的干扰(5.16, 5.53)； —V的K。的干扰(5.43)； —Fe的K, 逃逸峰的干扰(7.06-1.74)
		K <sub>β</sub>	5.95	——Mn的K。的干扰(5.90)； —Ag的L。倍峰的干扰(2.98×2)
5	Br	K。	11.91	——Hg的L的干扰(11.82, 11.92)； ——As的K, 的干扰(11.73)
		K <sub>β</sub>	13.29	——Fe的K。和K, 合峰的干扰(6.40+7.06)

10 质量控制

10.1 校准的准确度

应定期对校准曲线的准确度进行验证。验证频度按XRF 光谱仪使用说明书要求时间或3个月，以较短的时间间隔执行。

验证时，可选取制作校准曲线时使用的一种或多种标准物质，对其测试结果与标准物质的标准值或参考值进行偏差分析，并可使用质控图来记录和分析测试结果，如果测试结果超出了可接受的范围，则应寻找偏差来源并进行处理，必要时重新校准，直至合格。

10.2 质控样品

应选取一种或多种限用物质含量在其筛选限值附近的标准物质作为质控样品，质控样品的测定应



在每次XRF筛选测试之前，XRF光谱仪能量校正之后进行。

质控样品应至少平行测试4次，并记录测试结果，如果其准确度和精密度超出了质控可接受的范围，则应检查测试方法，找出问题根源，并及时纠正。

## 11 文档记录

限用物质筛选测试相关文件记录应包括但不限于：

- a) 实验室名称，地址；
- b) 样品测试日期和分析人员签名；
- c) 检测报告的唯一性标识(如报告编号)和每一页的标识，以及表明检测报告结束的清晰标识；
- d) 测试样品的描述，包括样品名称、颜色、尺寸和材质等；
- e) 元器件、部件或者组件的拆分过程描述(如有拆分时)；
- f) 测试部位的照片；
- g) 样品面积和厚度如偏离标准或仪器说明书的要求，应注明其测试面积和厚度；
- h) 依据标准或方法；
- i) 光谱类型和型号[EDXRF(台式、便携式)、WDXRF]；
- j) 定量方式(基本参数法、经验系数法等)；
- k) 测试样品所采用的校准曲线名称及分析线系；
- l) 测试样品时所采用的工作参数，包括管流、管压、准直器尺寸(光斑尺寸)、测试使用时间、光路是否真空、使用滤光片情况等；
- m) 样品的原始谱图；
- n) 测试结果和测试结论；
- o) 检出限(LOD)或定量下限(LOQ)；
- p) 测试结果的不确定度(如需要)；
- q) 测试过程的标准偏差；
- r) 其他需要说明的信息，如：是否存在谱线干扰以及风险分析的信息，测试期间观测到的任何异常情况。

附 录 A  
(资料性)

电子电气产品中限用物质XRF 筛选常用的有证标准物质和标准物质

A.1 聚合物类有证标准物质和标准物质

常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选的聚合物类的有证标准物质和标准物质如表 A.1 所示。

表 A.1 常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选聚合物类的有证标准物质和标准物质

序号	标准物质名称	标准物质编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Br mg/kg
1	RoHS检测X荧光分析 用聚丙烯中镉、铬、汞、 铅成分分析标准物质	GBW(E)081121	98	92	99	9.2	
		GBW(E)081122	453	370	251	36.8	
		GBW(E)081123	961	907	983	92	
		配套空白标样					
2	RoHS检测X荧光分析 用ABS中镉、铬、汞、 铅成分分析标准物质	GBW(E)086134	93.1	91.5	97.3	8.7	90
		GBW(E)086135	276	271	288	26.7	280
		GBW(E)086136	378	373	380	36.3	376
		GBW(E)086137	778	748	777	76	785
		GBW(E)086138	1122	1096	1122	107	1116
		配套空白标样					
3	RoHS检测X荧光分析 用PVC中镉、铬、汞、 铅成分分析标准物质	GBW(E)082144	87.4	95.9	93.7	5.9	
		GBW(E)082145	267	283	277	17.2	
		GBW(E)082146	445	470	459	28.9	
		GBW(E)082147	905	968	930	58.8	
		GBW(E)082148	1080	1159	1110	70.7	
4	聚乙烯中镉、铬、汞、 铅、溴成分分析标准 物质(欧盟)	EC680M	11.3	2.56	9.6	20.8	181
		EC681M	69.7	9.9	45.1	146	1430
5	聚氯乙烯中镉、铬、汞、 铅、溴成分分析标准 物质(日本住友)	①C-H0-C-E-5-028A	0	0	0	0	0
		②C-H0-C-E-5-028A	47	49	29	23	1200
		③C-H0-C-E-5-028A	100	130	110	48	610
		④C-H0-C-E-5-028A	300	1200	280	70	300
		⑤C-H0-C-E-5-028A	580	610	470	89	100
		⑥C-H0-C-E-5-028A	1200	300	1100	290	36



A.2 金属类有证标准物质和标准物质

常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选的金属类的有证标准物质和标准物质如表A.2 所示。

表 A.2 常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选金属类有证标准物质和标准物质

序号	标准物质名称	标准物质编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg
1	RoHS检测X荧光分析 用纯铜合金中铅成分	BW2071-1	空白			
		BW2071-2	37			
		BW2071-3	31			
		BW2071-4	18			
		BW2071-5	83		-	-
		BW2071-6	135			
		BW2071-7	243			
		BW2071-8	446			
		BW2071-9	876			
		BW2071-10	1118		-	
		BW2071-11	514		-	
2	RoHS检测X荧光分析 用黄铜合金中铅成分	BW2073-1	3137			
		BW2073-2	1033			
		BW2073-3	191			
		BW2073-4	169			
		BW2073-5	282			
		BW2073-6	83			
		BW2073-7	32			
3	RoHS检测X荧光分析 用铝黄铜合金中铅成分	BW2072-1	1390			
		BW2072-2	862			
		BW2072-3	512			
		BW2072-4	328			
		BW2072-5	198		-	-
4	铜合金基材中镉、铬、 铅成分分析标准物质 (日本住友)	GBR1	0		0	0
		GBR2-1	997		859	95
		GBR3	204		445	16
		GBR4	98		1120	41
		GBR5	1201	-	68	172
		GBR6	505		157	136

表 A.2 常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选金属类有证标准物质和标准物质（续）

序号	标准物质名称	标准物质编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg
5	BYG 2004	41	7700			
		42	16600		—	—
		43	28200			
		44	42800			—
		45	59900			
6	RoHS检测X荧光分析 用锡合金中铅成分	BW2077-1	6661		—	
		BW2077-2	3347			
		BW2077-3	1529			
		BW2077-4	672			
		BW2077-5	284			
7	BYG 1916-1	1	690			
		2	2200	—		—
		3	1200			
		4	3900			
		5	7000			
		6				
		7	13700			
8	RoHS检测X荧光分析 用锌合金中铅、镉成分	BW2078-1	49		—	21
		BW2078-2	108			39
		BW2078-3	214			80
		BW2078-4	422			163
		BW2078-5	855			332
9	RoHS检测X荧光分析 用铝合金中铅、镉、铬成分	BW2076-1	59		71	19
		BW2076-2	415		198	61
		BW2076-3	112		104	123
		BW2076-4	571		311	340
		BW2076-5	1020		979	592
		BW2076-6	1396		1176	1228
10	RoHS检测X荧光分析 用变形铝合金中铅、镉、 汞成分	BW2075-1	22	38		16
		BW2075-2	56	390		47
		BW2075-3	99	590		94
		BW2075-4	92	27	—	92
		BW2075-5	200	39		188
		BW2075-6	384	62		388

表 A.2 常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选金属类有证标准物质和标准物质 (续)

序号	标准物质名称	标准物质编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg
11	铝合金基材中镉、铅成分 分析标准物质 (日本住友)	GAL1	64			15
		GAL2	937		—	90
		GAL3	200			20
		GAL4	104		-	45
		GAL5	1204			178
		GAL6	544		—	134
12	GSB03-1063-1999	B1	110		3.24	
		B2	740		5.6	
		B3	87		4.38	
		B4	1		3.84	
		B5	53		2.43	
		B6	1	-	4.91	
13	RoHS检测用焊锡中铅、 镉标准物质	GBW08422	261			27.2
		GBW08423	1024			127
14	RoHS检测X荧光分析 用结构钢合金中铅、铬 成分	BW2074-1	12		12015	
		BW2074-2	135		14501	
		BW2074-3	65		10954	
		BW2074-4	215		11086	
		BW2074-5	97		6029	
		BW2074-6	234		14768	
		BW2074-7	73		18663	

A.3 其他类有证标准物质

常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选的其他类的有证标准物质如表A.3 所示。

表 A.3 常用的电子电气产品限用物质XRF 筛选其他类的有证标准物质

标准物质名称	标准物质编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Br mg/kg
RoHS检测用玻璃 中重金属成分分析 标准物质	GBW08414	4.3	0.003	3.17	0.031	
	GBW08415	83	0.2	95	9.6	
	GBW08416	784	1.35	963	94	

### 参 考 文 献

- [1]GB/T 4960.6—2008 核科学技术术语第6部分：核仪器仪表
  - [2] GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分：总则与定义
  - [3] GB/T 11685—2003 半导体X射线探测器系统和半导体X射线能谱仪的测量方法
  - [4] GB/T 16597—2019 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则
  - [5]JJF 1001—2011 通用计量术语及定义
  - [6]YY/T 0094—2013 医用诊断X射线透视荧光屏
-



# www.bzxz.net

免费标准下载网