

中华人民共和国国家标准

GB/T 33352—XXXX

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

(征求意见稿)

2023-3-23

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

目录

1		
2	前 言	1
3	引 言	2
4	1 范围	1
5	2 规范性引用文件	1
6	3 术语和定义	1
7	4 试剂和材料	4
8	5 XRF 光谱仪	4
9	5.1 总体要求.....	4
10	5.2 软件要求.....	4
11	5.3 X 射线防护要求.....	4
12	5.4 其他硬件配置.....	5
13	5.5 XRF 光谱仪性能要求与测试方法.....	5
14	6 XRF 人员的技术能力要求	8
15	6.1 XRF 制样人员.....	8
16	6.2 XRF 操作人员.....	9
17	6.3 XRF 技术主管.....	9
18	7 工作条件	9
19	8 开机维护	9
20	9 测试程序	9
21	9.1 样品准备.....	9
22	9.2 筛选测试.....	10
23	9.3 测试结果的分析与判定.....	11
24	10 质量控制	13
25	10.1 校准的准确度.....	13
26	10.2 质控样品.....	14
27	11 文档记录	14
28	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	15
29		

30

前 言

31 本标准按照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》给出的规
32 则起草。

33 请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

34 本标准由全国电工电子产品与环境标准化技术委员会（SAC/TC 297）提出并归口。

35 本次修订的内容主要是：

36 （1）调整了标准结构，将XRF光谱仪的要求合并成第5章，提出了应用于电子电气产品有害物质筛
37 选测试XRF光谱仪性能总体要求及验证方法总体要求，完善了精密度、能量位置和能量稳定性等指标的
38 验证方法；

39 （2）增加了准确度要求及验证方法；

40 （3）修订了检出限、能量分辨力两项指标的验证测速方法直接引用GB/T 31364-2015中相关方法；

41 （4）修订了X射线光斑位置指标要求，增加了小于3mm的光斑的位置要求；

42 （5）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标准正
43 文；

44 （6）将原资料性附录B变为资料性附录A，同时删除标准物质EC680和EC681K的信息，增加了标准物
45 质EC680M和EC681M的信息。

46 本标准起草单位：中国电子技术标准化研究院，。。。。

47 本标准主要起草人：

48

引 言

50 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
51 限制某些有害物质在电子电气产品中使用。

52 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。由于电
53 子电气产品组成复杂,使用材料众多,批次更换频繁,因此湿法化学分析无论是在时间和费用上无法满
54 足如此巨大的检测需求,这就迫使人们去寻找一种快速、低成本、易于操作甚至是无损的定量或半定量
55 的检测方法。X射线荧光光谱法(以下简称XRF),是一种无损的谱学分析方法,能够对样品中元素进行
56 定性和定量分析,具有简单快速、低成本等优点,甚至可以满足在线检测的需求。仪器使用X射线照射
57 样品,样品中元素会产生荧光X射线,通过分析这些特征射线,能够获得样品的元素信息。

58 在现行和提议的立法中,电子电气产品中铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、六价铬(Cr(VI)),以
59 及多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)的使用受到限制。针对上述限用物质,相关企业和第三方检
60 测机构普遍拥有XRF检测能力,而且其检测结果大量地应用到符合性判定中。尽管如此,相关方仍需注
61 意:

62 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
63 只能检测其总铬和总溴的含量;

64 b) XRF提供的检测准确度至少可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
65 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。

66 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
67 足,而有些XRF光谱仪又比较充分;有些XRF光谱仪可以很容易的对不同形状和尺寸的样品进行测量,而
68 有些XRF光谱仪,在检测部分样品时非常不方便。为了让采用不同设计、不同复杂程度及不同性能的XRF
69 光谱仪都可以用于电子电气产品中限用物质的筛选分析,并考虑到实验室的操作人员、环境、管理对检
70 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

警告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。

警告2：本标准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

本标准规定了能量色散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，波长色散X射线荧光光谱筛选应用可参照执行。

注：波长色散X射线荧光光谱对于样品前处理可参照相关标准或仪器说明书。

本标准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。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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/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

GB/T 15000.2-2019 标准样品工作导则 第2部分：常用术语及定义

GB/T 16597-2019 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

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

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/T 4960.6-2008 核科学技术术语 第6部分：核仪器仪表

YY/T 0094-2013 医用诊断X射线透视荧光屏

3 术语和定义

GB/T 39560.1-2020及GB/T 39560.301-2020中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它流程做出最终存在或不存在的判定。

108 [来源：GB/T 39560.1-2020, 3.1.10, 有修改]

109 3.2

110 **均质材料 homogeneous material**

111 由一种或多种物质组成的各部分均匀一致的材料。

112 [来源：GB/T 26572-2011, 3.3]

113 3.3

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

115 **XRF**

116 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
117 方法,可分为波长色散X射线荧光光谱法和能量色散X射线荧光光谱法。

118 3.4

119 **波长色散X射线荧光光谱法 wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry**

120 **WDXRF**

121 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
122 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。

123 3.5

124 **能量色散X射线荧光光谱法 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry**

125 **EDXRF**

126 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
127 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。

128 3.6

129 **分析线 analyte lines**

130 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。

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

132 [GB/T 16597-2019, 3.4, 有修改]

133 3.7

134 **背景 background**

135 特征X射线能峰以外的谱响应。

136 [来源：GB/ 31364-2015, 3.3]

137 3.8

138 **基体效应 matrix effects**

139 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,主要表现为吸收-增强效应、
140 颗粒度效应、表面光洁度效应、化学状态效应等。

141 [来源：GB/T 16597-2019, 3.7, 有修改]

142 3.9

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

144 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
145 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
146 度,得到分析元素含量的理论计算方法。

147 [来源：GB/T 16597-2019, 3.9]

148 3.10

149 **经验系数法 empirical coefficients method**

150 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
151 影响系数和重叠干扰系数而加以校正的方法。

152 [来源: GB/T 16597-2019, 3.8, 有修改]

153 3.11

154 校准曲线 calibration curve

155 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
156 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。

157 [来源: GB/T 16597-2019, 3.10, 有修改]

158 3.12

159 标准物质 reference material

160 一种材料或物质, 其一项或多项特性值被严格的定值并具有良好的均匀性, 可用于器具的校准、检
161 测方法的评价或给某一材料赋值。

162 注: reference material也可译成参考物质或标准样品。

163 [来源: GB/T 15000.2-2019, 2.1.1 有修改]

164 3.13

165 有证标准物质 certified reference material

166 CRM

167 附有证书的标准物质, 其一项或多项特性值已按能准确溯源到相应测量单位的溯源程序进行了定
168 值, 而且每个定值都附有给定置信水平的不确定度。

169 [来源: GB/T 15000.2-2019, 2.1.2 有修改]

170 3.14

171 半高宽 full width at half maximum

172 FWHM

173 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。

174 注: 如果曲线包含几个峰, 则每个峰都有一个半高宽。另外, 由此术语还可以扩展1/10高度 (FW0.1M), 1/50高度
175 (FW0.02M) 等。

176 [来源: GB/T 4960.6-2008, 3.2.27]

177 3.15

178 多道幅度分析器 multichannel amplitude analyzer

179 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)
180 对信号进行分类计数, 从而测定其分布函数。

181 [来源: GB/T 4960.6—2008, 3.1.31]

182 3.16 准确度 accuracy

183 使用XRF光谱仪测试有证标准物质中目标元素获得的含量测试值与对应标称值相对误差的绝对值,
184 用百分数 (%) 表示。

185 3.17

186 能量分辨力 (率) energy resolution

187 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。

188 [GB/T 31364-2015, 定义3.14]

189 注1: 能量分辨力通常用能量单位表示。

190 注2: 能量分辨力数值越小, 分辨力越高。

191 注3: 能量分辨力有时也称为能量分辨率。

192 3.18

193 峰位 peak position

194 在脉冲幅度谱中一个峰 (谱线) 的矩心处的能量或等效量。

195 [GB/T 11685—2003, 定义3.18]

196 3.19

197 峰背比 peak-to-background ratio

198 在元素特征 X 射线能谱上，特征峰计数与其背景计数之比。

199 [来源：GB/T 31364-2015，3.10，有修改]

200 4 试剂和材料

201 4.1 荧光纸或荧光板，其面积能覆盖 XRF 光谱仪测试窗口。

202 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，其相关信息参考标准《YYT 0094-2013 医用
203 诊断 X 射线透视荧光屏》。

204 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。

205 4.2 二氧化锰，分析纯。

206 4.3 二氧化锰压片，将二氧化锰(4.2)在 105 °C 下烘干 2 h，然后研磨成粒径小于 0.074 mm(200 目)
207 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。

208 4.4 铜片，纯度为 99.8%或以上，厚度大于等于 1 mm，铜片面积能覆盖 XRF 光谱仪测试窗口。

209 4.5 标准物质或有证标准物质，参见附录 A。

210 5 XRF 光谱仪

211 5.1 总体要求

212 a)....仪器应有型号、仪器厂商、出厂编号、出厂日期等标识；

213 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；

214 c)....仪器上的开关旋钮、指示灯及按键应能正常工作；

215 d)....辐射安全保护装置工作正常；

216 e)....仪器外观良好，应无明显损伤。

217 5.2 软件要求

218 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：

219 a)....提供测试结果的标准偏差；

220 b)....储存测试部位图像；

221 c)....人工或自动基体匹配；

222 d)....定量方法有经验系数法（EC法）和基本参数法（FP法）；

223 e)....形状校正功能；

224 f)....干扰校正功能；

225 g)....向用户开放的校准曲线环境；

226 h)....在目标元素浓度范围为 0 mg/kg ~ 3000 mg/kg 内，预置校准曲线在是具有一定斜率的、经过零
227 点附近的直线；

228 i)....谱图的横坐标为能量单位；

229 j)....提供谱图原始数据导出功能。

230 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）。

231 5.3 X 射线防护要求

232 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：

233 a)....XRF 光谱仪电离辐射安全性能应符合 GB 4793.1-2007 中 12.2.1 条的规定。

234 b)....XRF光谱仪应设置明显的X射线警示标识。

235 5.4 其他硬件配置

236 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
237 限于以下方面：

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

247 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
248 硬件配置都给出评价指标。实践中应关注光谱仪筛选检测的使用效果和测试数据的质量。

249 注2：对于无法满足本标准要求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，
250 也可使用。

251 5.5 XRF 光谱仪性能要求与测试方法

252 5.5.1 总体要求

253 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：

- 254 a) XRF光谱仪各项性能指标按5.5.3至5.5.9的测试方法验证，且每一项性能指标至少达到普通级。
- 255 b) 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
256 的筛选分析，建议每隔2年或更短时间间隔对5.5.3至5.5.9中性能指标进行一次验证。

257 5.5.2 XRF 光谱仪性能测试要求

258 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：

- 259 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；
- 260 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；
- 261 c) 精密度、检出限和准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
262 有证标准物质（可参见附录A）作为验证测试样品，选择有标准物质尽量包含用户需要测试的
263 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 26572-2011中限值要求的±15%
264 范围内；
265 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。
266 注2：当某种基材有证标准物质没有包含所有客户需要测试的限用物质对应目标元素时，如其含量合适也可使
267 用。
- 268 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标
269 准物质不超过100 s，金属材料标准物质不超过300 s。

270 5.5.3 精密度要求和测试与验证方法

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

273
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

274 式中：

275 σ ——标准偏差，单位为毫克每千克(mg/kg)；

276 X_i ——第*i*次测量结果，单位为毫克每千克(mg/kg)；

277 \bar{X} ——*n*次测量结果的平均值，单位为毫克每千克(mg/kg)；

278 *n* ——测量次数。

279 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：

280 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
281 求，

282 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
283 标符合普通级要求。

284 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	聚合物材料标准物质： 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 %	聚合物材料标准物质： 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。		

285 5.5.4 检出限要求和测试与验证方法

286 按5.5.2测试要求和GB/T 31364-2015中5.7节中规定的方法测得对于每种目标元素的检出限
287 (LOD)，按如下方法对XRF光谱仪检出限指标进行评定：

288 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，

289 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
290 合普通级要求。

291 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	对聚合物材料标准物质中的各限用物质， LOD≤限值×2.5 %； 对金属材料标准物质中的各限用物质，	对聚合物材料标准物质中的各限用物质， LOD≤限值×5 %； 对金属材料标准物质中的各限用物质，

	LOD≤限值×10%。	LOD≤限值×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。		

292 5.5.5 准确度要求及验证方法

293 按5.5.2测试要求，依据GB/T 39560.301中规定方法，采用有证标准物质各测试3次，计算目标元素
294 测试值的平均值的准确度，按如下方法对XRF光谱仪准确度指标进行评定：

- 295 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
296 求，
297 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
298 标符合普通级要求。

299 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

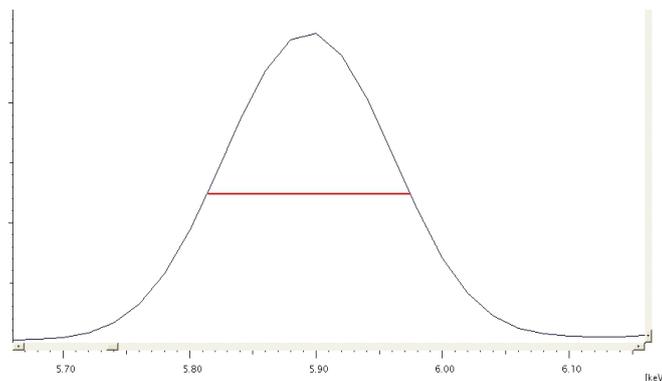
性能指标 项目	仪器等级	
	专业级	普通级
准确度 (s)	聚合物基材标准物质中的各限用物质， $s \leq 10\%$ 。 金属基材标准物质中的各限用物质， $s \leq 15\%$ 。	聚合物基材标准物质中的各限用物质， $s \leq 20\%$ 。 金属基材标准物质中的各限用物质， $s \leq 25\%$ 。
注：此处准确度仅代表该XRF光谱仪测试所用有证标准物质时的准确程度。测试实际样品时，需使用与实际样品 基材成分相似的标准物质进行评估。		

300

301 5.5.6 能量分辨力

302 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
303 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。
304 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_{α} 线（5.895keV）脉冲高度分
305 布的半高宽（FWHM）来表示，见图1。

306



307

308 图1 锰的 K_{α} 线及半高宽的位置

309 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/T31364-2015中5.4方法测
310 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：

311 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	无要求

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。

312
313 5.5.7 能量位置要求及验证方法
314 选择铜的 K_{α} 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
315 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_{α} 实际谱峰的峰
316 位，并计算实际峰位与铜的 K_{α} 线理论值(8.040 KeV)偏差，其值不应超过 ± 0.05 KeV。

317 5.5.8 能量稳定性要求及验证方法

318 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_{α} 线实际谱峰的峰位和
319 强度，并计算实际峰位与铜的 K_{α} 峰理论值(10.552 KeV)偏差，其任意一次偏差不应超过 ± 0.05 KeV，并
320 按公式(1)计算铜的 K_{α} 峰强度变化率，其任意一次强度变化率不应大于10%。

$$321 \quad \eta = \frac{|i_1 - i_i|}{(i_1 + i_i)/2} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

322 式中：

- 323 η ——强度变化率；
- 324 i_1 ——第一次测得的铜的 K_{α} 峰强度；
- 325 i_i ——每隔1 h测得的铜的 K_{α} 峰强度。

326 5.5.9 X射线照射光斑位置及验证方法

327 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
328 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。

329 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，
330 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。

- 331 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
332 斑直径的四分之一。
- 333 b) 对于标称光斑直径小于等于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
334 线光斑直径的二分之一。

335 如光谱仪配置不同的准直器，应分别进行验证。

336 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它异型可参考此方法。

337 6 XRF 人员的技术能力要求

338 6.1 XRF 制样人员

339 XRF制样人员应具备以下能力：

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

343 6.2 XRF 操作人员

344 XRF操作人员应具备以下能力：

- 345 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
346 离辐射照射的防护安全应符合GB 18871相关要求；
- 347 b) 掌握XRF光谱仪的分析原理、结构组成和作业程序；

- 348 c) 掌握XRF对测试样品的要求；
 349 d) 掌握XRF测试条件对测试结果的影响；
 350 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；
 351 f) 掌握校准曲线的选择原则；
 352 g) 了解被测单元的基本组成；
 353 h) 了解被测单元在电子电气产品中的应用；
 354 i) 了解拆分程序和记录。

355 6.3 XRF 技术主管

356 除具备XRF操作人员的专业能力外，还应具备以下能力：

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

362 7 工作条件

363 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：

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

366 8 开机维护

367 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：

- 368 c) 开机预热时间应不小于XRF光谱仪使用说明书的要求。
 369 d) 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
 370 说明书要求时间或一个月，以较短的时间间隔执行。
 371 e) 分析人员应对每次的能量和强度校正结果进行记录。

372 9 测试程序

373 9.1 样品准备

374 用于电子电气产品的材料或依据GB-T 39560.2-2020相关要求所取得的分析样品，应按照XRF光谱仪
 375 使用说明书的要求制备测试样品。气体样品不适合测试。

376 当样品面积小于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
 377 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。

378 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
 379 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，
 380 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
 381 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。

382 对于结构疏松的固体，如海绵、泡沫等，可压实后测试。

383 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。

384 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
385 用。

386 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
387 状样品或粉碎后样品应放置在样品杯中。

388 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
389 布。

390 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
391 程，并保留这些记录。

392 9.2 筛选测试

393 9.2.1 测试部位

394 测试部位的选择需要考虑以下方面：

- 395 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
396 他材料。
- 397 b) 宜记录测试部位，以保证测量在可溯源的情况下复现。
- 398 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。
- 399 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，
400 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。
- 401 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
402 做渗漏试验，确保样品不泄漏。
- 403 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。

404 9.2.2 定量方法

405 XRF光谱法有两种典型的定量方法：经验系数法和基本参数法。

406 经验系数法是通过标准物质并结合能够对基体和光谱干扰进行校正的算法来建立。对于精确定量来
407 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
408 检测来说，对相似的基体材料可以使用同一经验系数法。标准物质应涵盖基体中每一种元素的全部含量
409 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。

410 在标准物质可得的情况下，校准曲线的种类应与被测样品种类相匹配。聚合物类样品常用的校准曲
411 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
412 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。

413 对所有的XRF校准方法而言，标准物质与样品越相似，其测试结果的准确度就越好。

414 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
415 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
416 其重要。

417 为保证校准方法的准确度，校准曲线应由有证标准物质、标准物质或参考值已经过验证的物质来制
418 作。附录A给出了一些有证标准物质的示例。

419 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标
420 准物质进行校准。

421 9.2.3 测试条件

422 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，
423 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原则。

- 424 a) 测试时间

425 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
426 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
427 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。

428 b) X光管电压和电流

429 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
430 选择低电压、高电流；重元素选择高电压、低电流。

431 c) 滤光片

432 合适的滤光片可显著提高被测元素的峰背比。

433 9.2.4 测试

434 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
435 量时的设置保持一致。

436 9.2.5 计算

437 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
438 模式，计算出每一个试样中每一种元素含量，用质量比表示。

439 如果测试样品在制备时被稀释，测试结果应考虑稀释因子。

440 测试结果的不确定度评估，可根据需要的置信水平进行。

441 9.3 测试结果的分析与判定

442 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
443 性。在确认测试结果的有效性时，应注意以下问题：

444 a) 判断样品是否为均质材料，是否进行了必要的拆分。

445 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，例如：选
446 择聚合物校准曲线测试铜合金样品，其测试结果的误差将会很大。

447 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
448 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
449 围，其测试结果需经评价后采用。

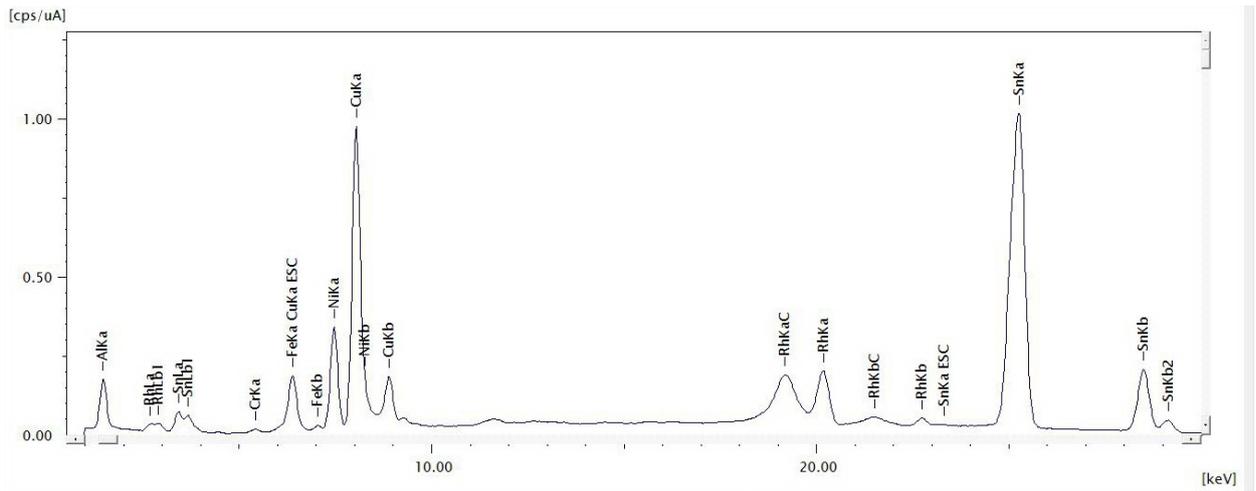
450 d) 在测试过程中以及测试完毕之后，分析人员应细致解析样品的谱图，观察其形状、峰位、计数
451 率等信息，比较和辨别其与校准曲线是否相适应，是否出现较大变化，从中可有助于判断仪
452 器是否工作正常、校准曲线是否选择正确以及样品是否满足XRF测试要求等。典型的谱图如图
453 1和图2所示。

454 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
455 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3。铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、
456 铬(Cr)和溴(Br)在谱图中的位置及常见元素干扰见表5。

457 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三倍
458 标准偏差仅反映样品检测的统计涨落。

459 在考虑了上述问题后，分析人员应按照GB/T 39560.301-2020中A.2进行符合性判定。

460

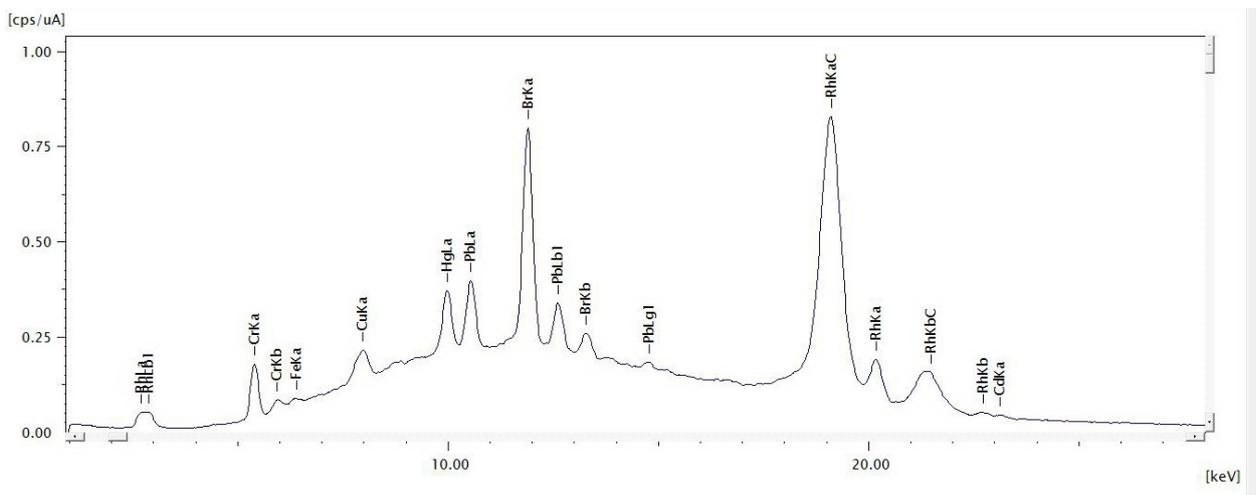


461

462

图 1 金属材料的典型谱图

463

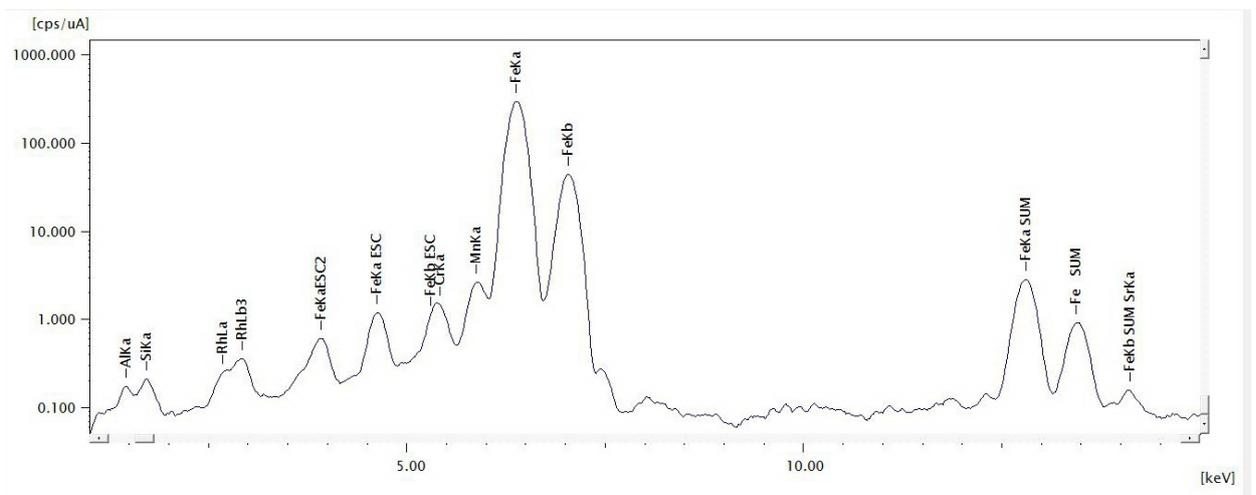


464

465

图 2 聚合物材料的典型谱图

466



467

468

图 3 合峰和逃逸峰的示例（铁基材料）

469

470

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

序号	元素	分析线系	特征能量 KeV	可能的干扰 KeV
1	Pb	L _α	10.55	— As 的 K _α 的干扰(10.53); — Bi 的 L _α 的干扰(10.84); — Cr 的 K _α 倍峰的干扰(5.41×2); — Br 的 K _α 逃逸峰的干扰(11.91-1.74)。
		L _β	12.61	— Fe 的 K _α 倍峰的干扰(6.40×2); — Bi 的 L _β 的干扰(13.02, 12.98); — Se 的 K _β 的干扰(12.50); — Br 的 K _α 和 K _β 的干扰(11.91, 13.29)。
2	Hg	L _α	9.99	— Br 的 K _α 逃逸峰的干扰(11.91-1.74); — Au 的 L _α 的干扰(9.71); — Ge 的 K _α 的干扰(9.88); — Zn 的 K _β 的干扰(9.57); — W 的 L _{β1} 和 L _{β2} 的干扰(9.67, 9.96); — Ta 的 L _{β2} 的干扰(9.65); — Ge 的 K _α 的干扰(9.88)。
		L _β	11.82	— Br 的 K _α 的干扰(11.96); — As 的 K _β 的干扰(11.73); — Au 的 L _{β1} 和 L _{β2} 的干扰(11.44, 11.58)。
3	Cd	K _α	23.11	— Sn 的 K _α 逃逸峰的干扰(25.20-1.74); — Sb 的 K _α 逃逸峰的干扰(26.28-1.74); — Br 的 K _α 倍峰的干扰(11.91×2); — Pb 的 L _α 和 L _β 合峰的干扰 (10.55+12.61); — Ag 的 K _α 和 K _β 的干扰(22.10, 24.94)。
4	Cr	K _α	5.41	— Cl 的 K _α 倍峰的干扰(2.62×2); — Ba 的 L _{β2} 和 L _{γ1} 的干扰(5.16, 5.53); — V 的 K _β 的干扰(5.43); — Fe 的 K _β 逃逸峰的干扰(7.06-1.74)。
		K _β	5.95	— Mn 的 K _α 的干扰(5.90); — Ag 的 L _α 倍峰的干扰(2.98×2)。
5	Br	K _α	11.91	— Hg 的 L _β 的干扰(11.82, 11.92); — As 的 K _β 的干扰(11.73)。
		K _β	13.29	— Fe 的 K _α 和 K _β 合峰的干扰(6.40+7.06)。

471

472 10 质量控制

473 10.1 校准的准确度

474 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三个月，以较
475 短的时间间隔执行。

476 验证时，可以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
477 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，
478 则应寻找偏差来源并进行处理，必要时重新校准，直至合格。

479 10.2 质控样品

480 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
481 每次XRF筛选测试之前，XRF光谱仪能量校正之后进行。

482 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，
483 则应检查测试方法，找出问题根源，并及时纠正。

484 11 文档记录

485 限用物质筛选测试相关文件记录应包括但不限于：

- 486 a) 实验室名称，地址；
- 487 b) 样品测试日期和分析人员签名；
- 488 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；
- 489 d) 测试样品的描述，包括样品名称、颜色、尺寸和材质等；
- 490 e) 元器件、部件或者组件的拆分过程描述（如有拆分时）；
- 491 f) 测试部位的照片；
- 492 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；
- 493 h) 依据标准或方法；
- 494 i) 光谱类型和型号（EDXRF（台式、便携式）、WDXRF）；
- 495 j) 定量方式（基本参数法、经验系数法等）；
- 496 k) 测试样品所采用的校准曲线名称及分析线系；
- 497 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、
498 光路是否真空、使用滤光片情况等；
- 499 m) 样品的原始谱图；
- 500 n) 测试结果和测试结论；
- 501 o) 测试结果的标准偏差；
- 502 p) 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。

504

505

附录 A

506

(资料性)

507

电子电气产品中限用物质 XRF 筛选常用的有证标准物质

508 A.1 聚合物类有证标准物质

509 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如表A.1所示。

510

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

序号	有证参考物质名称	有证参考物质编号	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

511 A.2 金属类有证标准物质

512 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

序号	有证参考物质编号	标样编号	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	BYG2004	41	7700	/	/	/
		42	16600	/	/	/
		43	28200	/	/	/
		44	42800	/	/	/
		45	59900	/	/	/
4	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	/	/	/
	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	/	/	/
6	BYG1916-1	1	690	/	/	/
		2	2200	/	/	/
		3	1200	/	/	/
		4	3900	/	/	/
		5	7000	/	/	/
		6	/	/	/	/
		7	13700	/	/	/

序号	有证参考物质编号	标样编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg
7	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
8	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
9	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
10	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	/
	RoHS检测用焊锡中铅、镉标准物质	GBW08422	261	/	/	27.2
		GBW08423	1024	/	/	127
11	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	/

514

515 A.3 其他类有证标准物质

516 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。

517 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

序号	有证参考物质名称	有证参考物质编号	Pb mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Br mg/kg
1	RoHS检测	GBW08414	4.3	0.003	3.17	0.031	/

用玻璃中重 金属成分分 析标准物质	GBW08415	83	0.2	95	9.6	/
	GBW08416	784	1.35	963	94	/