

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



HORIZONTAL STANDARD
NORME HORIZONTALE

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

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-1: Méthodes d'essai – Plomb, du mercure, du cadmium, du chrome total
et du brome total par la spectrométrie par fluorescence X**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2013 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

Useful links:

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables you to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...).

It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available on-line and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) on-line.

Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Liens utiles:

Recherche de publications CEI - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée vous permet de trouver des publications CEI en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...).

Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

Just Published CEI - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (VEI) en ligne.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



HORIZONTAL STANDARD

NORME HORIZONTALE

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

**Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques –
Partie 3-1: Méthodes d'essai – Plomb, du mercure, du cadmium, du chrome total
et du brome total par la spectrométrie par fluorescence X**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-83220-839-7

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD	5
INTRODUCTION	7
1 Scope	8
2 Normative references	10
3 Terms, definitions and abbreviations	10
4 Principle	10
4.1 Overview	10
4.2 Principle of test	11
4.3 Explanatory comments	11
5 Apparatus, equipment and materials	12
5.1 XRF spectrometer	12
5.2 Materials and tools	12
6 Reagents	12
7 Sampling	12
7.1 General	12
7.2 Non-destructive approach	12
7.3 Destructive approach	12
8 Test procedure	13
8.1 General	13
8.2 Preparation of the spectrometer	13
8.3 Test portion	14
8.4 Verification of spectrometer performance	14
8.5 Tests	15
8.6 Calibration	15
9 Calculations	16
10 Precision	17
10.1 General	17
10.2 Lead	17
10.3 Mercury	17
10.4 Cadmium	17
10.5 Chromium	18
10.6 Bromine	18
10.7 Repeatability statement for five tested substances sorted by type of tested material	18
10.7.1 General	18
10.7.2 Material: ABS (acrylonitrile butadiene styrene), as granules and plates	18
10.7.3 Material: PE (low density polyethylene), as granules	19
10.7.4 Material: PC/ABS (polycarbonate and ABS blend), as granules	19
10.7.5 Material: HIPS (high impact polystyrene)	19
10.7.6 Material: PVC (polyvinyl chloride), as granules	19
10.7.7 Material: Polyolefin, as granules	19
10.7.8 Material: Crystal glass	20
10.7.9 Material: Glass	20
10.7.10 Material: Lead-free solder, chips	20

10.7.11 Material: Si/Al Alloy, chips	20
10.7.12 Material: Aluminum casting alloy, chips	20
10.7.13 Material: PCB – Printed circuit board ground to less than 250 μm	20
10.8 Reproducibility statement for five tested substances sorted by type of tested material	20
10.8.1 General	20
10.8.2 Material: ABS (Acrylonitrile butadiene styrene), as granules and plates	21
10.8.3 Material: PE (low density polyethylene), as granules	21
10.8.4 Material: PC/ABS (Polycarbonate and ABS blend), as granules	21
10.8.5 Material: HIPS (high impact polystyrene)	21
10.8.6 Material: PVC (polyvinyl chloride), as granules	22
10.8.7 Material: Polyolefin, as granules	22
10.8.8 Material: Crystal glass	22
10.8.9 Material: Glass	22
10.8.10 Material: Lead-free solder, chips	22
10.8.11 Material: Si/Al alloy, chips	22
10.8.12 Material: Aluminum casting alloy, chips	22
10.8.13 Material: PCB – Printed circuit board ground to less than 250 μm	22
11 Quality control	23
11.1 Accuracy of calibration	23
11.2 Control samples	23
12 Special cases	23
13 Test report	23
Annex A (informative) Practical aspects of screening by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and interpretation of the results	25
Annex B (informative) Practical examples of screening with XRF	31
Bibliography	40
Figure B.1 – AC power cord, X-ray spectra of sampled sections	32
Figure B.2 – RS232 cable and its X-ray spectra	33
Figure B.3 – Cell phone charger shown partially disassembled	34
Figure B.4 – PWB and cable of cell phone charger	35
Figure B.5 – Analysis of a single solder joint on a PWB	36
Figure B.6 – Spectra and results obtained on printed circuit board with two collimators	36
Figure B.7 – Examples of substance mapping on PWBs	38
Figure B.8 – SEM-EDX image of Pb free solder with small intrusions of Pb (size = 30 μm) ...	39
Table 1 – Tested concentration ranges for lead in materials	8
Table 2 – Tested concentration ranges for mercury in materials	9
Table 3 – Tested concentration ranges for cadmium in materials	9
Table 4 – Tested concentration ranges for total chromium in materials	9
Table 5 – Tested concentration ranges for total bromine in materials	9
Table 6 – Recommended X-ray lines for individual analytes	14
Table A.1 – Effect of matrix composition on limits of detection of some controlled elements	26

Table A.2 – Screening limits in mg/kg for regulated elements in various matrices	27
Table A.3 – Statistical data from IIS2	29
Table A.4 – Statistical data from IIS4	30
Table B.1 – Selection of samples for analysis of AC power cord	32
Table B.2 – Selection of samples (testing locations) for analysis after visual inspection – Cell phone charger.....	34
Table B.3 – Results of XRF analysis at spots (1) and (2) as shown in Figure B.6	37

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF CERTAIN SUBSTANCES
IN ELECTROTECHNICAL PRODUCTS –****Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium
and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry**

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62321-3-1 has been prepared by IEC technical committee 111: Environmental standardization for electrical and electronic products and systems.

It has the status of a horizontal standard in accordance with IEC Guide 108.

The first edition of IEC 62321:2008 was a 'stand alone' standard that included an introduction, an overview of test methods, a mechanical sample preparation as well as various test method clauses.

This first edition of IEC 62321-3-1 is a partial replacement of IEC 62321:2008, forming a structural revision and generally replacing Clauses 6 and Annex D.

Future parts in the IEC 62321 series will gradually replace the corresponding clauses in IEC 62321:2008. Until such time as all parts are published, however, IEC 62321:2008 remains valid for those clauses not yet re-published as a separate part.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
111/298/FDIS	111/308/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts in the IEC 62321 series can be found on the IEC website under the general title: *Determination of certain substances in electrotechnical products*

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

INTRODUCTION

The widespread use of electrotechnical products has drawn increased attention to their impact on the environment. In many countries this has resulted in the adaptation of regulations affecting wastes, substances and energy use of electrotechnical products.

The use of certain substances (e.g. lead (Pb), cadmium (Cd) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)) in electrotechnical products, is a source of concern in current and proposed regional legislation.

The purpose of the IEC 62321 series is therefore to provide test methods that will allow the electrotechnical industry to determine the levels of certain substances of concern in electrotechnical products on a consistent global basis.

WARNING – Persons using this International Standard should be familiar with normal laboratory practice. This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user to establish appropriate safety and health practices and to ensure compliance with any national regulatory conditions.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

Part 3-1: Screening – Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry

Part 3-1 of IEC 62321 describes the screening analysis of five substances, specifically lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), total chromium (Cr) and total bromine (Br) in uniform materials found in electrotechnical products, using the analytical technique of X-ray fluorescence (XRF) spectrometry.

It is applicable to polymers, metals and ceramic materials. The test method may be applied to raw materials, individual materials taken from products and “homogenized” mixtures of more than one material. Screening of a sample is performed using any type of XRF spectrometer, provided it has the performance characteristics specified in this test method. Not all types of XRF spectrometers are suitable for all sizes and shapes of sample. Care should be taken to select the appropriate spectrometer design for the task concerned.

The performance of this test method has been tested for the following substances in various media and within the concentration ranges as specified in Tables 1 to 5.

Table 1 – Tested concentration ranges for lead in materials

Substance/ element	Lead									
Parameter	Unit of measure	Medium/material tested								
		ABS ^a	PE ^b	Low- alloy steel	Al, Al-Si alloy	Lead- free solder	Ground PWB ^c	Crystal glass	PVC ^d	Poly- olefine
Concentration or concentration range tested	mg/kg	15,7 to 954	14 to 108	30 ^e	190 to 930	174	22 000 to 23 000	240 000	390 to 665	380 to 640

^a Acrylonitrile butadiene styrene.

^b Polyethylene.

^c Printed wiring board.

^d Polyvinyl chloride.

^e This lead concentration was not detectable by instruments participating in tests.

Table 2 – Tested concentration ranges for mercury in materials

Substance/element	Mercury		
Parameter	Unit of measure	Medium/material tested	
		ABS ^a	PE ^b
Concentration or concentration range tested	mg/kg	100 to 942	4 to 25
^a Acrylonitrile butadiene styrene.			
^b Polyethylene.			

Table 3 – Tested concentration ranges for cadmium in materials

Substance/element	Cadmium			
Parameter	Unit of measure	Medium/material tested		
		Lead-free solder	ABS ^a	PE ^b
Concentration or concentration range tested	mg/kg	3 ^c	10 to 183	19,6 to 141
^a Acrylonitrile butadiene styrene.				
^b Polyethylene.				
^c This cadmium concentration was not detectable by instruments participating in tests.				

Table 4 – Tested concentration ranges for total chromium in materials

Substance/element	Chromium					
Parameter	Unit of measure	Medium/material tested				
		ABS ^a	PE ^b	Low-alloy steel	Al, Al-Si alloy	Glass
Concentration or concentration range tested	mg/kg	16 to 944	16 to 115	240	130 to 1 100	94
^a Acrylonitrile butadiene styrene.						
^b Polyethylene.						

Table 5 – Tested concentration ranges for total bromine in materials

Substance/element	Bromine			
Parameter	Unit of measure	Medium/material tested		
		HIPS ^c , ABS ^a	PC/ABS ^d	PE ^b
Concentration or concentration range tested	mg/kg	25 to 118 400	800 to 2 400	96 to 808
^a Acrylonitrile butadiene styrene.				
^b Polyethylene.				
^c High impact polystyrene.				
^d Polycarbonate and ABS blend.				

These substances in similar media outside of the specified concentration ranges may be analysed according to this test method; however, the performance has not been established for this standard.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 62321-1, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview*¹

IEC 62321-2, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*¹

IEC/ISO Guide 98-1, *Uncertainty of measurement – Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement*

3 Terms, definitions and abbreviations

For the purposes of this document, the terms, definitions and abbreviations given in IEC 62321-1 and IEC 62321-2 apply.

4 Principle

4.1 Overview

The concept of 'screening' has been developed to reduce the amount of testing. Executed as a predecessor to any other test analysis, the main objective of screening is to quickly determine whether the screened part or section of a product:

- contains a certain substance at a concentration significantly higher than its value or values chosen as criterion, and therefore may be deemed unacceptable;
- contains a certain substance at a concentration significantly lower than its value or values chosen as criterion, and therefore may be deemed acceptable;
- contains a certain substance at a concentration so close to the value or values chosen as criterion that when all possible errors of measurement and safety factors are considered, no conclusive decision can be made about the acceptable absence or presence of a certain substance and, therefore, a follow-up action may be required, including further analysis using verification testing procedures.

This test method is designed specifically to screen for lead, mercury, cadmium, chromium and bromine (Pb, Hg, Cd, Cr, Br) in uniform materials, which occur in most electrotechnical products. Under typical circumstances, XRF spectrometry provides information on the total quantity of each element present in the sample, but does not identify compounds or valence states of the elements. Therefore, special attention shall be paid when screening for chromium and bromine, where the result will reflect only the total chromium and total bromine present. The presence of Cr(VI) or the brominated flame retardants PBB or PBDE shall be confirmed by a verification test procedure. When applying this method to electronics "as received", which, by the nature of their design, are not uniform, care shall be taken in interpreting the results. Similarly, the analysis of Cr in conversion coatings may be difficult due to the presence of Cr in substrate material and/or because of insufficient sensitivity for Cr in typically very thin (several hundred nm) conversion coating layers.

Screening analysis can be carried out by one of two means:

¹ To be published.

- non-destructively – by directly analysing the sample “as received”;
- destructively – by applying one or more sample preparation steps prior to analysis.

In the latter case, the user shall apply the procedure for sample preparation as described in IEC 62321-2. This test method will guide the user in choosing the proper approach to sample presentation.

4.2 Principle of test

The representative specimen of the object tested is placed in the measuring chamber or over the measuring aperture of the X-ray fluorescence spectrometer. Alternatively, a measuring window/aperture of a handheld, portable XRF analyser is placed flush against the surface of the object tested. The analyser illuminates the specimen for a preselected measurement time with a beam of X rays which in turn excite characteristic X rays of elements in the specimen. The intensities of these characteristic X rays are measured and converted to mass fractions or concentrations of the elements in the tested sample using a calibration implemented in the analyser.

The fundamentals of XRF spectrometry, as well as practical aspects of sampling for XRF, are covered in detail in [1, 2 and 3].

4.3 Explanatory comments

To achieve its purpose, this test method shall provide rapid, unambiguous identification of the elements of interest. The test method shall provide at least a level of accuracy that is sometimes described as semi-quantitative, i.e. the relative uncertainty of a result is typically 30 % or better at a defined level of confidence of 68 %. Some users may tolerate higher relative uncertainty, depending on their needs. This level of performance allows the user to sort materials for additional testing. The overall goal is to obtain information for risk management purposes.

This test method is designed to allow XRF spectrometers of all designs, complexity and capability to contribute screening analyses. However, the capabilities of different XRF spectrometers cover such a wide range that some will be relatively inadequate in their selectivity and sensitivity while others will be more than adequate. Some spectrometers will allow easy measurement of a wide range of sample shapes and sizes, while others, especially research-grade WDXRF units, will be very inflexible in terms of test portions.

Given the above level of required performance and the wide variety of XRF spectrometers capable of contributing useful measurements, the requirements for the specification of procedures are considerably lower than for a high-performance test method for quantitative determinations with low estimates of uncertainty.

This test method is based on the concept of a performance based measurement system. Apparatus, sample preparation and calibration are specified in this standard in relatively general terms. It is the responsibility of the user to document all procedures developed in the laboratory that uses the test method. The user shall establish a written procedure for all cases denoted in this method by the term “work instructions”.

The user of this test method shall document all relevant spectrometer and method performance parameters.

WARNING 1 Persons using the XRF test method shall be trained in the use of XRF spectrometers and the related sampling requirements.

WARNING 2 Xrays are hazardous to humans. Care shall be taken to operate the equipment in accordance with both the safety instructions provided by the manufacturer and the applicable local health and occupational safety regulations.

5 Apparatus, equipment and materials

5.1 XRF spectrometer

An XRF spectrometer consists of an X-ray excitation source, a means of reproducible sample presentation, an X-ray detector, a data processor and a control system [4, 5 and 6]:

- a) source of X-ray excitation – X-ray tube or radio-isotope sources are commonly used;
- b) X-ray detector (detection subsystem) – Device used to convert the energy of an X-ray photon to a corresponding electric pulse of amplitude proportional to the photon energy.

5.2 Materials and tools

All materials used in the preparation of samples for XRF measurements shall be shown to be free of contamination, specifically by the analytes of this test method. This means that all grinding materials, solvents, fluxes, etc. shall not contain detectable quantities of Pb, Hg, Cd, Cr and/or Br.

Tools used in the handling of samples shall be chosen to minimize contamination by the analytes of this test method as well as by any other elements. Any procedures used to clean the tools shall not introduce contaminants.

6 Reagents

Reagents, if any, shall be of recognized analytical grade and shall not contain detectable quantities of Pb, Hg, Cd, Cr and/or Br.

7 Sampling

7.1 General

It is the responsibility of the user of this test method to define the test sample using documented work instructions. The user may choose to define the test sample in a number of ways, either via a non-destructive approach in which the portion to be measured is defined by the viewing area of the spectrometer, or by a destructive approach in which the portion to be measured is removed from the larger body of material and either measured as is, or destroyed and prepared using a defined procedure.

7.2 Non-destructive approach

The user of this test method shall:

- a) establish the area viewed by the spectrometer and place the test sample within that area, taking care to ascertain that no fluorescent X-rays will be detected from materials other than the defined test portion. Usually, the area viewed by the spectrometer is a section of a plane delineated by the shape and boundary of the measuring window of the instrument. The area of the test sample viewed by the spectrometer shall be flat. Any deviation from the flat area requirement shall be documented;
- b) make sure that a repeatable measurement geometry with a repeatable distance between the spectrometer and the test portion is established;
- c) document the steps taken to disassemble a larger object to obtain a test portion.

7.3 Destructive approach

The following points shall be taken into account in the destructive approach:

- a) the user shall create and follow a documented work instruction for the means of destruction applied to obtain the test portion, as this information is critical for correct interpretation of the measurement results;
- b) a procedure that results in a powder shall produce a material with a known or controlled particle size. In cases where the particles have different chemical, phase or mineralogical compositions, it is critical to reduce their size sufficiently to minimize differential absorption effects;
- c) in a procedure that results in a material being dissolved in a liquid matrix, the quantity and physical characteristics of the material to be dissolved shall be controlled and documented. The resulting solution shall be completely homogeneous. Instructions shall be provided to deal with undissolved portions to ensure proper interpretation of the measured results. Instructions shall be provided for presentation of the test portion of the solution to the X-ray spectrometer in a repeatable manner, i.e. in a liquid cell of specified construction and dimensions;
- d) in a procedure that results in a sample material being fused or pressed in a solid matrix, the quantity and physical characteristics of the sample material shall be controlled and documented. The resulting solid (fused or pressed pellet) shall be completely uniform. Instructions shall be provided to deal with unmixed portions to ensure proper interpretation of the measured results.

8 Test procedure

8.1 General

The test procedure covers preparation of the X-ray spectrometer, preparation and mounting of test portions and calibration. Certain instructions are presented in general terms due to the wide range of XRF equipment and the even greater variety of laboratory and test samples to which this test method will be applied. However, a cardinal rule that applies without exception to all spectrometers and analytical methods shall be followed; that is that the calibration and sample measurements be performed under the same conditions and using the same sample preparation procedures.

In view of the wide range of XRF spectrometer designs and the concomitant range of detection capabilities, it is important to understand the limitation of the chosen instrument. Certain designs may be incapable of detecting or accurately determining the composition of a very small area or very thin samples. As a consequence, it is imperative that users carefully establish and clearly document the performance of the test method as implemented in their laboratories. One goal is to prevent false negative test results.

8.2 Preparation of the spectrometer

Prepare the spectrometer as follows:

- a) switch on the instrument and prepare it for operation according to the manufacturer's manual. Allow the instrument to stabilize as per guidelines established by the manufacturer or laboratory work instructions;
- b) set the measurement conditions to the optimum conditions previously established by the manufacturer or the laboratory.

Many instruments available on the market are already optimized and preset for a particular application, and therefore this step might not be necessary. Otherwise, the laboratory should establish optimum operating conditions for each calibration. Choices should be made to optimize sensitivity and minimize spectral interferences. Excitation conditions may vary by material, analyte and X-ray line energy. A list of recommended analytical X-ray lines is given in Table 6. Detection system settings should optimize the compromise between sensitivity and energy resolution. Guidance can usually be found in the instrument manual and in literature on X-ray spectrometry [1, 2 and 3].

Table 6 – Recommended X-ray lines for individual analytes^a

Analyte	Preferred line	Secondary line
Lead (Pb)	L_2-M_4 ($L\beta_1$)	$L_3-M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)
Mercury (Hg)	$L_3-M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	
Cadmium (Cd)	$K-L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$) ^b	
Chromium (Cr)	$K-L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$)	
Bromine (Br)	$K-L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$)	$K-M_{2,3}$ ($K\beta_{1,3}$)

^a Other X-ray line choices may provide adequate performance. However, when deciding on alternative analytical lines one should be aware of possible spectral interferences from other elements present in the sample (e.g. BrK α on PbL α or AsK α on PbL α lines; see Clause A.2 b) for more typical examples).

^b $K-L_{2,3}$ ($K\alpha_{1,2}$) means that there are actually two transitions to the K shell, i.e. one from the L_2 shell which generates K α_2 X-rays and another from the L_3 shell that generates K α_1 X-rays. However, since both energies are very close, energy dispersive spectrometers cannot distinguish them and so they are analysed as one combined K $\alpha_{1,2}$ energy.

8.3 Test portion

The creation of a test portion is described in Clause 7.

In the case of destructive sample preparation, measure the mass and dimensions of the test portion as required by the calibration method and the work instruction established by the laboratory to ensure repeatable sampling. The location of the test portion shall also be documented in relation to its origin on the electrotechnical product.

8.4 Verification of spectrometer performance

Spectrometer performance shall be verified as follows:

- Users shall provide objective evidence of the performance of the method as implemented in their laboratories. This is necessary to enable the users and their customers to understand the limitations of the method and to make decisions using the results of analyses. Critical aspects regarding the performance of the method are as follows:
 - sensitivity for each analyte;
 - spectral resolution;
 - limit of detection;
 - demonstration of measured area;
 - repeatability of sample preparation and measurement;
 - accuracy of calibration, which will be checked according to Clause 10.

Given the variety of spectrometers and the associated software operating systems, it is acceptable for the users to obtain this information in their own laboratory using their own procedures or as a service provided by the manufacturer. It is important to obtain verification of spectrometer and method performance when the method is implemented. Evidence of the maintenance of performance may be obtained through the use of control charts or by repeating the measurements and calculations made at the time of implementation;

- Spectrometer sensitivity is used as a figure of merit to compare spectrometers and to ensure that a meaningful calibration is possible.
- Spectral resolution is important to ensure that the analyte and interfering spectral lines are handled correctly in the collection of data and in the calibration. For the purposes of this standard, the correction of line overlaps is considered as part of the spectrometer calibration.
- The limit of detection, LOD, shall be estimated for each set of operating conditions employed in the test method using Equation (1) below:

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

where

LOD is the limit of detection (LOD) for given analyte expressed in units of concentration;

σ is the standard deviation of the results of multiple determinations using a blank material. Standard deviation is usually estimated using a small (but not less than seven) number of determinations, in which case the symbol, s (the unbiased estimate of standard deviation, σ) is substituted for σ .

The limit of detection is a critical parameter that tells the user whether the spectrometer is being operated under conditions that allow the detection of an analyte at levels sufficiently below the allowed substance limits to be useful for making decisions [7, 8 and 9]. Limit of detection is a function of the measurement process of which the material is a significant part. If the measurement process changes when the material is changed, the limits of detection may also change. For optimum performance, the limit of detection should be equal to or less than 30 % of the laboratory's own action limits, established to provide maximum acceptable risk of non-compliance.

- e) Demonstration of the measured area is important to ensure that the viewed area is known for the spectrometer equipped with any accessories that define X-ray beam size, shape and location. In many cases, the beam size, shape and location define the test portion. The laboratory or the manufacturer shall provide a means to define the beam size and shape and identify its location on the test portion.
- f) Repeatability of sample preparation and measurement is an important parameter to demonstrate that the test method has statistical control. If destructive sample preparation precedes the measurement, the repeatability shall be tested, including sample preparation, otherwise repeatability of the measurement shall be tested on the same sample. Repeatability is expressed as the standard deviation of at least seven measurements of a prepared sample using the optimum spectrometer operating conditions. Repeatability shall be measured for each analyte in a test portion containing a concentration of the analyte greater than five times the limit of detection estimated in 8.4 d).
- g) A quality control standard is used to verify that the method is in control. If the chosen quality control standard's repeatability varies by more than the repeatability value expected for that concentration (acceptance value obtained from Clause 10) then the procedure is deemed to be out of control and the instrument should be recalibrated before running any further analysis.

NOTE Not all matrices currently have appropriate reference samples available for use as QC samples. For such cases, it is common practice to use in-house well characterized samples.

8.5 Tests

Place the test portion in the correct position for measurement with the XRF spectrometer. If necessary, establish the required atmosphere in the chamber of the spectrometer and allow it to stabilize.

Measurements are typically made in an air atmosphere. However, should there be a need to measure light elements such as S, Al, etc., it may be advantageous to measure in a vacuum or helium atmosphere.

Measure the test portion by collecting sufficient numbers of X-ray counts to attain a counting statistical uncertainty less than the established relative standard deviation for measurement repeatability (see 8.4). The settings of the XRF spectrometer for analysis of the test portion shall be identical to those used for calibration measurements.

8.6 Calibration

The analytical method shall be calibrated taking into account matrix effects and other effects that influence the determination of the intensity of the fluorescence radiation. These effects are discussed in detail in Clause A.2.

There are two principal calibration options in XRF spectrometry:

- Fundamental parameters approaches which employ as calibrants pure elements, pure compounds, mixtures of compounds or reference materials with well defined matrix compositions. As with all XRF calibrations, accuracy can be expected to improve when the calibrants are increasingly similar to the samples to be analysed.
- Empirical (traditional) calibration using a model based on influence coefficients derived either from empirical data obtained with a suite of calibrants similar to the unknowns, or derived using a fundamental parameters approach.

Follow the guidelines in the manufacturer's manual when selecting the calibration options available in the operating system software.

Depending on the instrument, the user may or may not be required to perform the calibration. There are a number of commercially available instruments which are already optimized, calibrated and preset for specific applications. These instruments do not require calibration by the analyst.

The choice of calibrants depends in part on the choice of calibration model. For empirical options, the calibrants shall be similar in matrix composition to the materials to be analysed. In this scenario the minimum number of calibrants for an empirical method is $2(n+2)$, where n is the number of analytes. In the set of calibrants, element concentrations shall cover the range of concentrations expected in the samples and they shall vary independently of one another. If the calibration covers many elements in a wide range of concentrations, a large number of calibration samples may be necessary.

A fundamental parameters calibration approach can significantly reduce the number of calibration samples. Fundamental parameters software allows the user to calibrate the sensitivity of each element using pure elements and compounds. As an alternative to using pure elements or substances as calibrants, the software will typically allow the use of a small number of reference materials which more closely resemble actual samples. Enhancements of the method include the use of scattered radiation to correct for certain matrix or sample morphology effects.

9 Calculations

The following calculations shall be performed as necessary when using this test method:

- a) In contemporary instruments the calculations are typically performed automatically by the spectrometer operating system software. If calculations are to be done by hand, the algorithms and all the parameters shall be specified in the work instructions for the test method. Calculate the result for each analyte, in per cent by mass, in each test portion using the calibration model established for the sample type.
- b) If the test portion has been prepared by dilution, calculate the result on the basis of the original test sample using the appropriate dilution factor.

Estimate the uncertainty of the results using one of the following methods and compare the result to the maximum allowed concentration of the analyte in the material.

- c) The preferred method is to create an uncertainty budget for each calibration implemented in the test method. The uncertainty budget shall be compliant with ISO/IEC Guide 98-1. Express the expanded uncertainty estimate at the 95 % confidence level.

It is an oversimplification to assign the uncertainty as some multiple of the repeatability standard deviation of replicate determinations. Under certain circumstances, XRF measurements can be far too precise, leading to an estimated uncertainty that is too small to cover all sources of error. This approach ignores important contributions from the calibrants, the mathematical model used to fit the calibration curve and the potential for the introduction of bias during sample preparation. Moreover, the definition of an uncertainty budget is beyond the scope of this standard.

- d) If it is impractical or impossible to perform a proper uncertainty budget, prepare for each analyte, i , the estimate of the expanded uncertainty, U_i , which shall include a safety factor expressed as the fraction of the maximum allowed concentration of the analyte, i . In practice, this amounts to defining a confidence interval around the maximum allowed concentration value of the analyte, which can be used for the purpose of making decisions regarding the need for additional testing. The concept of safety factor and guidance on its selection are discussed in detail in Clause A.3.

10 Precision

10.1 General

The detailed summary of results obtained in the course of international interlaboratory studies 2 and 4 (IIS2 and IIS4) for each substance and material tested using XRF are listed in Tables A.3 to A.7. Only these results shall be a basis for any conclusions about the method performance.

The following general conclusions can be made, based on the results summarized in the tables and the analysis of data from IIS2 and IIS4.

- a) Evaluation of the results and method performance can only be fragmentary because of the shortage of certified reference material (CRM) to fully cover the required ranges of concentrations and types of materials.
- b) Due to the limited amounts of available CRM, not all laboratories tested all samples; consequently, the results are not always directly comparable. Additionally, some samples of the same material were in granular or chip form while other were in solid form such as plates.
- c) The samples were analysed "as received", i.e. no sample preparation was involved.
- d) Precisions reported by individual laboratories for individual results were typically at much less than 5 % relative standard deviation (RSD).
- e) The participating laboratories used various calibration methods, such as empirical, Compton normalization and methods based on fundamental parameters.
- f) It is imperative that the method performance be further researched and tested during interlaboratory studies.

10.2 Lead

The average inaccuracy of Pb determination in polymers above a level of 100 mg/kg was better than ± 13 % relative and the imprecision was better than ± 19 % relative. At a Pb concentration of 10 mg/kg, the inaccuracy and imprecision were ± 30 % relative and ± 70 % relative, respectively. In Al alloys, the inaccuracy and imprecision were less than ± 10 % relative and ± 25 % relative, respectively. A Pb concentration of 174 mg/kg in tin-based alloy (an example of lead-free solder) produced results ranging from 60 mg/kg to 380 mg/kg. 30 mg/kg of Pb in an alloy steel was not detected.

The results for ground PWBs point to possible non-homogeneity of the material as the source of great imprecision and inaccuracy of the results.

10.3 Mercury

The average inaccuracy of Hg determination in polymers at or below 1 000 mg/kg was better than ± 10 % relative, while the imprecision was better than ± 25 % relative. No alloy material was tested for Hg.

10.4 Cadmium

The average inaccuracy of Cd determination in polymers at or above 100 mg/kg was ± 10 % relative, and the imprecision was better than ± 15 % relative. At a level of 20 mg/kg Cd, the

inaccuracy varied from $\pm 10\%$ to $\pm 50\%$ relative, and the imprecision varied from 20% to 100% relative. A level of $3,3\text{ mg/kg}$ of Cd in tin-based alloy was not detected by any instrument.

10.5 Chromium

The average inaccuracy of total Cr determination in polymers at or below 115 mg/kg was observed to be better than 17% relative while the imprecision was about $\pm 30\%$ relative. For a similar concentration level in glass, the inaccuracy and imprecision for total Cr were better than $\pm 20\%$ relative and 35% relative respectively. In aluminium alloys at $1\,100\text{ mg/kg}$ Cr, the inaccuracy and imprecision were $\pm 10\%$ relative and better than $\pm 41\%$ relative, respectively.

10.6 Bromine

Based on the CRMs, the average inaccuracy of determination of total Br concentration in polymers at or below $1\,000\text{ mg/kg}$ was better than $\pm 10\%$ relative, and the standard deviation was better than $\pm 13\%$ relative. At elevated Br concentrations of 10% , inaccuracy was better than $\pm 25\%$ relative and imprecision was about $\pm 30\%$ relative. These latter results reflect the inadequacy of empirical calibrations for high Br concentrations. This also confirms the fact that the instrument calibration optimized for low concentrations of analyte (such as from 0 mg/kg to $1\,500\text{ mg/kg}$) may not be accurate for concentrations larger by one or two orders of magnitude. However, all instruments flagged Br concentrations larger than $1\,000\text{ mg/kg}$ as non-compliant.

Generally, the inaccuracy and imprecision of analysis for all of the five elements were better than $\pm 20\%$ relative for concentrations above 100 mg/kg in polymers and aluminium alloys.

10.7 Repeatability statement for five tested substances sorted by type of tested material

10.7.1 General

When the values of two independent single test results, obtained using the same method, on identical test material, in the same laboratory, by the same operator, using the same equipment, within a short interval of time, lie within the range of the mean values cited below, the absolute difference between the two test results obtained shall not exceed the repeatability limit r deduced by linear interpolation from the following data in more than 5% of cases.

10.7.2 Material: ABS (acrylonitrile butadiene styrene), as granules and plates

Parameter	Material			
	1	2	3	4
Bromine content (mg/kg)	25	938	116 800	118 400
r , (mg/kg)	2,5	44,54	9 093	11 876
Cadmium content (mg/kg)	10	94	100	183
r , (mg/kg)	5	19	7,3	14,25
Chromium content (mg/kg)	16	47	100	944
r , (mg/kg)	4,92	6,95	68	127
Mercury content (mg/kg)	33	63	100	942
r , (mg/kg)	3,56	3,47	17	72
Lead content (mg/kg)	15,7	100	954,3	945

Parameter	Material			
	1	2	3	4
<i>r</i> , (mg/kg)	1,96	18	35,66	192

10.7.3 Material: PE (low density polyethylene), as granules

Parameter	Material			
	1	2	3	4
Bromine content (mg/kg)	96	98	770	808
<i>r</i> , (mg/kg)	5,46	12	11,32	42
Cadmium content (mg/kg)	19,6	22	137	141
<i>r</i> , (mg/kg)	3,42	8	5,6	33
Chromium content (mg/kg)	18	20	100	115
<i>r</i> , (mg/kg)	7	9,53	2,8	25
Mercury content (mg/kg)	5	5	24	25
<i>r</i> , (mg/kg)	0,81	2	0	11
Lead content (mg/kg)	14	14	98	108
<i>r</i> , (mg/kg)	1,02	4	3,23	16

10.7.4 Material: PC/ABS (polycarbonate and ABS blend), as granules

Parameter	Material	
	1	2
Bromine content (mg/kg)	800	2 400
<i>r</i> , (mg/kg)	30	100

10.7.5 Material: HIPS (high impact polystyrene)

Parameter	Material	
	1	2
Bromine content (mg/kg)	99 138	100 050
<i>r</i> , (mg/kg)	20 766	12 629

10.7.6 Material: PVC (polyvinyl chloride), as granules

Lead content (mg/kg)	390-665
<i>r</i> , (mg/kg)	67

10.7.7 Material: Polyolefin, as granules

Lead content, (mg/kg)	380-640
<i>r</i> , (mg/kg)	16

10.7.8 Material: Crystal glass

Lead content, (mg/kg)	240 000
<i>r</i> , (mg/kg)	12 070

10.7.9 Material: Glass

Chromium content, (mg/kg)	94
<i>r</i> , (mg/kg)	11

10.7.10 Material: Lead-free solder, chips

Lead content (mg/kg)	174
<i>r</i> , (mg/kg)	39

10.7.11 Material: Si/Al Alloy, chips

Lead content (mg/kg)	930
<i>r</i> , (mg/kg)	204

Chromium content (mg/kg)	1 100
<i>r</i> , (mg/kg)	242

10.7.12 Material: Aluminum casting alloy, chips

Lead content (mg/kg)	190
<i>r</i> , (mg/kg)	60

Chromium content (mg/kg)	130
<i>r</i> , (mg/kg)	40

10.7.13 Material: PCB – Printed circuit board ground to less than 250 µm

Lead content (mg/kg)	23 000
<i>r</i> , (mg/kg)	2 562

10.8 Reproducibility statement for five tested substances sorted by type of tested material

10.8.1 General

When the values of two single test results, obtained using the same method on identical test material, in different laboratories, by different operators, using different equipment, lie within the range of the values cited below, the absolute difference between the two results will not be greater than the reproducibility limit *R* deduced by linear interpolation from the following data in more than 5 % of cases.

10.8.2 Material: ABS (Acrylonitrile butadiene styrene), as granules and plates

Parameter	Material			
	1	2	3	4
Bromine content (mg/kg)	25	938	116 800	118 400
R, (mg/kg)	20,53	203,74	83 409	94 258
Cadmium content (mg/kg)	10	94	100	183
R, (mg/kg)	6	83	53,32	41,57
Chromium content (mg/kg)	16	47	100	944
R, (mg/kg)	10,06	25,69	120	405
Mercury content (mg/kg)	33	63	100	942
R, (mg/kg)	15,06	27,23	44	314
Lead content (mg/kg)	15,7	100	954,3	945
R, (mg/kg)	6,25	56	284,76	475

10.8.3 Material: PE (low density polyethylene), as granules

Parameter	Material			
	1	2	3	4
Bromine content (mg/kg)	96	98	770	808
R, (mg/kg)	5,62	40	--	340
Cadmium content (mg/kg)	19,6	22	137	141
R, (mg/kg)	9,34	13	--	57
Chromium content (mg/kg)	18	20	100	115
R, (mg/kg)	15	10,64	--	80
Mercury content (mg/kg)	5	5	24	25
R, (mg/kg)	0,69	4	--	14
Lead content (mg/kg)	14	14	98	108
R, (mg/kg)	5,08	28	--	59

10.8.4 Material: PC/ABS (Polycarbonate and ABS blend), as granules

Parameter	Material	
	1	2
Bromine content (mg/kg)	800	2 400
R, (mg/kg)	253	1 309

10.8.5 Material: HIPS (high impact polystyrene)

Parameter	Material	
	1	2
Bromine content (mg/kg)	99 138	100 050
R, (mg/kg)	106 216	102 804

10.8.6 Material: PVC (polyvinyl chloride), as granules

Lead content (mg/kg)	390-665
<i>R</i> , (mg/kg)	443

10.8.7 Material: Polyolefin, as granules

Lead content (mg/kg)	380-640
<i>R</i> , (mg/kg)	209

10.8.8 Material: Crystal glass

Lead content (mg/kg)	240 000
<i>R</i> , (mg/kg)	182 314

10.8.9 Material: Glass

Chromium content (mg/kg)	94
<i>R</i> , (mg/kg)	83

10.8.10 Material: Lead-free solder, chips

Lead content (mg/kg)	174
<i>R</i> , (mg/kg)	155

10.8.11 Material: Si/Al alloy, chips

Lead content (mg/kg)	930
<i>R</i> , (mg/kg)	790

Chromium content (mg/kg)	1 100
<i>R</i> , (mg/kg)	1963

10.8.12 Material: Aluminum casting alloy, chips

Lead content, (mg/kg)	190
<i>R</i> , (mg/kg)	153

Chromium content, (mg/kg)	130
<i>R</i> , (mg/kg)	107

10.8.13 Material: PCB – Printed circuit board ground to less than 250 µm

Lead content (mg/kg)	23 000
<i>R</i> , (mg/kg)	14 173

11 Quality control

11.1 Accuracy of calibration

The following steps shall be taken to validate the accuracy of calibration:

- a) The accuracy of each calibration shall be validated by analysing one or more reference materials representative of each material used in the implementation of this test method. Analyte concentration levels in the reference materials shall be within one order of magnitude of the maximum allowed values for the analyte in the material. Ideally, reference materials will be available to bracket the maximum allowed values.
- b) Results of measurements of the reference materials shall be calculated and expressed according to Clause 9, including an estimate of uncertainty.
- c) Apply a bias test to the results and the certified or reference values assigned to the reference materials. The bias test shall take into account the uncertainty of an assigned value.

For guidance on bias tests, refer to the National Institute of Standards and Technology Special Publication 829 [10] or similar documents.

- d) If a bias is detected, the calibration shall be corrected and the validation repeated.

11.2 Control samples

Control samples shall be prepared and used as follows:

- a) Designate a quantity of stable material as the control sample for each calibration. Preferably, this shall be a solid in the form of a disc (pellet).
- b) Prepare a test portion of the control sample and subject it to testing using each of the calibrations as soon as they have been validated. Do this at least four times. Calculate the average and standard deviation and use these values to establish a control chart for each analyte in each calibration. Control samples may be created by the analysts. Some instrument manufacturers provide control sample(s) with their equipment.
- c) At appropriate time intervals, prepare a test portion of the control sample and subject it to testing, using each of the calibrations implemented in the test method. Compare the results to the control chart limits. If the results violate accepted rules for control, troubleshoot the test methods, correct the problem and perform a test on a new control sample.

12 Special cases

The precision described in this test method may not be achieved in any of the following cases:

- a) analysis of samples which are not flat or large enough to cover the measuring aperture of the spectrometer;
- b) thin samples or multi-layered samples;
- c) non uniform samples.

13 Test report

Results of all tests performed on analysed materials shall be recorded in the report which shall include following components:

- information necessary for unambiguous identification of the sample tested;
- date, time and location of the test;
- reference to this standard (IEC 62321-3-1);
- test procedure used;

- results of the test and uncertainty estimate for each analyte;
- any deviations from the specified procedure;
- any anomalies observed during the test.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

Annex A (informative)

Practical aspects of screening by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and interpretation of the results

A.1 Introductory remark

This annex provides general information to aid in the practical application of the method described above. Some manufacturers may provide a standard operating procedure (SOP) with the instrument. Following the recommendation contained in such a document assures the operator of the best possible quality of analytical results.

A.2 Matrix and interference effects

As a general guide, the user of this method is advised that limitations in corrections for spectral interference and matrix variations from material to material may significantly affect the sensitivity, detection limit or accuracy of determination for each analyte. The following list covers the most common issues:

- a) The intensity of characteristic radiation of the element in the sample is adversely influenced by the process of scattering of the excitation radiation, which contributes to the spectral background. In addition, two major effects occur:
 - 1) absorption of excitation radiation and fluorescence radiation by the analyte and by the other elements (matrix) in the sample;
 - 2) secondary excitation (enhancement) of the analyte by other elements in the sample:
 - polymers: In polymer samples the matrix influence on the analyte characteristic X-ray intensity comes from:
 - the scattering (mainly incoherent) of the primary radiation, which contributes heavily to the spectral background;
 - the absorption of the fluorescence radiation mainly by Cl in PVC, by additive elements such as Ca, Ti, Zn, Sn, and by such elements as Br and Sb, which originate in flame retardants;
 - the secondary excitation by elements such as Sb, Sn, and Br;
 - some high-powered WDXRF (>500 W) spectrometers can irreversibly alter the surface of a polymer sample if exposed to the X-ray beam for long periods of time. A newly prepared sample shall always be used in this case.
 - metals: In metal samples the scattering of the primary radiation, while still present, does not play an important role. The matrix effects are mainly caused by absorption and secondary excitation. These will be different for each metal matrix. The following list shows some typical elements in the various matrices:
 - Fe alloys: Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W;
 - Al alloys: Al, Mg, Si, Cu, Zn;
 - Cu alloys: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co;
 - Solder alloys: Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag;
 - Zn alloys: Zn, Al;
 - Precious metals alloys: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn;
 - Other metals such as Ti, Mg.
 - electronics: In principle all effects that are described for polymers and metals.

- b) In addition, the intensity of characteristic radiation of the element in the sample can be influenced by interfering lines from other elements in the sample. For the target elements, these can typically be the following:
- Cd: interferences possible from Br, Pb, Sn, Ag and Sb;
 - Pb: interferences possible from Br, As, Bi;
 - Hg: interferences possible from Br, Pb, Bi, Au and from Ca and Fe if the samples contain Ca and Fe in high concentrations;
 - Cr: interferences possible from Cl;
 - Br: interferences possible from Fe, Pb and Hg. On rare occasions an interference from Al might be experienced if a BrL_{α} line is selected to analyse Br.
- c) Influence of matrix effects on LOD.

Table A.1 – Effect of matrix composition on limits of detection of some controlled elements

Element/analyte	Pure polymer	Polymer with $\geq 2\%$ Sb, without Br	Polymer with $\geq 2\%$ Br, without Sb
Cadmium	A	$\sim A \rightarrow 2A$	$\geq 2A$
Lead	B	$\sim 2B$	$\geq 3B$

NOTE 1 If A and B are limits of detection (LOD) for Cd and Pb, respectively, in a pure polymer, then the LODs to be expected for more complex matrices are expressed as multiples of A and B as in Table A.1.

NOTE 2 The information in Table A.1 is provided as guidance only; the actual LODs for the target analytes are specific for each instrument and analytical conditions/parameters employed.

A.3 Interpretation of results

For each analyte, the analyst shall prepare an uncertainty budget with an estimate of the expanded uncertainty, U , expressed at a chosen confidence level. Using the value for U and the maximum allowed level, L , of the substance, the analyst shall categorize each sample as:

- a) “BELOW LIMIT” – If the results, C_i , of the quantitative analysis for all analytes are lower than the pass values, P_i , calculated by Equation (A.1), the result for the sample is “BELOW LIMIT”.

$$P_i = L_i - U_i \quad (\text{A.1})$$

where “i” indicates each analyte.

- b) “OVER LIMIT” – If the results, C_i , of the quantitative analysis for any individual analyte are higher than the fail values, F_i , calculated from Equation (A.2), the result for the sample is “OVER LIMIT”.

$$F_i = L_i + U_i \quad (\text{A.2})$$

- c) “INCONCLUSIVE” – If the result, C_i , of the quantitative analysis for any individual analyte in a sample is intermediate between P_i and F_i , the test is “INCONCLUSIVE” for that sample.

NOTE 1 If the maximum allowed level restricts PBB/PBDE and Cr(VI) rather than Br and Cr, the exceptions are the XRF determinations of Br and Cr. If the quantitative results for the elements Br and/or Cr are higher than the limit (for Br calculated based on the stoichiometry of Br in the most common congeners of PBB/PBDE), the sample is “inconclusive”, and even if the quantitative results for all other analytes are “below limit”.

- The value L is defined by the restrictions being used to judge the acceptability of the material in the product. If the material listed in the governing restrictions is in the elemental form, L shall be used directly from the governing restrictions. If the material listed in the governing restrictions is in compound form, the value for L shall be

calculated using the gravimetric factor for the element being determined using XRF in the target chemical compound.

- The value U above denotes an estimate of the expanded uncertainty associated with the XRF determination of each analyte. That is, U is different for each combination of analyte, sample preparation procedure, calibration and spectrometer. Guidance on the estimation of uncertainty may be obtained from ISO/IEC Guide 98-1.
- d) If it is impractical or impossible to perform a proper uncertainty budget, the value of expanded uncertainty, U_i , can be estimated as a sum of the repeatability of the analyser and relative uncertainty expressed as a safety factor equal to 30 % of the maximum allowed value of analyte concentration (50 % for composite material). For the purpose of this test method, the safety factor value of 30 % (50 % for composite materials) has been agreed to and recommended through consensus between the experts in the field. However, the user of this test method may select different safety factor(s) based on experience and knowledge of the materials tested.
- e) Table A.2 gives an example of a scheme for interpreting results at sample limits and given safety factors.

Table A.2 – Screening limits in mg/kg for regulated elements in various matrices

Element	Polymers	Metals	Composite material
Cd	$BL \leq (70-3\sigma) < X$ $< (130+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (70-3\sigma) < X$ $< (130+3\sigma) \leq OL$	$LOD < X < (150+3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700-3\sigma) < X$ $< (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$ $< (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$ $< (1\ 500+3\sigma) \leq OL$
Hg	$BL \leq (700-3\sigma) < X$ $< (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$ $< (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$ $< (1\ 500+3\sigma) \leq OL$
Br	$BL \leq (300-3\sigma) < X$	Not applicable	$BL \leq (250-3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$

- A common set of limits for the substances of interest have been assumed for the purposes of this example. The limits are 100 mg/kg for Cd and 1 000 mg/kg for Pb, Hg and Cr. The limit for Br is calculated based on the stoichiometry of Br in the most common congeners of PBB/PBDE and their limit of 1 000 mg/kg. The “action levels” for this method have been set for the purpose of this screening procedure with a 30 % margin of safety (50 % for composite materials).
- A “BELOW LIMIT” (BL) or “OVER LIMIT” (OL) determination will be set at 30 % (50 % for composite materials) less than or greater than the limit, respectively. The symbol “X” marks the region where further investigation is necessary.
- The term “ 3σ ” expresses the repeatability of the analyser at the action level, where σ is determined as the standard deviation of the result obtained on a typical sample with the content of the regulated substances near the limits of interest (see spectrometer performance verification test 8.4 d). The repeatability is expressed in terms of “ 3σ ” 99,7 % confidence level rather than the more common “ 2σ ” 95 % confidence level. The 99,7 % confidence level will allow the method to produce fewer “false negative errors”.

Accordingly, and in agreement with Clause A.3, the expanded uncertainty, U_i , for the above three examples can be written as follows:

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

or

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

where 0,3 and 0,5 are the “30 % and 50 % safety factors, respectively”. Therefore, if for example the maximum allowed level, L , of the substance is set at 100 mg/kg, then Equation (A.1) will be:

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

and Equation (A.2) will be:

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

These are the exact expressions for acceptance limits for Cd in polymers and metals listed in Table A.2. Other acceptance limits were obtained in similar manner.

The limit of detection of the instrument should be below the “action level” and should be applied in accordance with 8.4 d).

The use of a safety factor is an over-simplification due in part to the fact that, in most cases, relative uncertainty is a function of concentration. Typically, relative uncertainty increases rapidly as the analyte concentration decreases. The analyst is cautioned not to interpret the 30 % safety factor as a relative uncertainty of results of determinations. The analyst is also cautioned to re-evaluate the safety factor if the detection limit is greater than 20 % relative to the maximum allowed concentration, or if the maximum allowed concentration is reduced.

A.4 Statistical data of the IIS2 and IIS4 for the XRF method

Volunteer laboratories participated in an international inter-laboratory studies IIS2 and IIS4 to determine the performance of this test method. The samples used in studies were CRMs (certified reference materials) that were donated, research samples of known composition, and real samples which were analysed according to the procedures described in this test method. The equipment used in these tests ranged from laboratory ED-XRF or WD-XRF, through bench-top to portable and hand-held XRF analysers. Samples were analysed “as is”. All samples were assumed to be homogeneous, although this assumption has been validated only for CRM samples. The most questionable was homogeneity of samples of ground printed wiring board (F20 and F21).

Statistical data were calculated according to ISO 5725-2 [7]. Some reproducibility values are not provided due to the low number of accepted results.

Table A.3 – Statistical data from IIS2

Sample	Parameter	m ^a mg/kg	v ^b mg/kg	N ^c	s(r) ^d mg/kg	r ^e mg/kg	s(R) ^f mg/kg	R ^g mg/kg
IIS2-A01	Br	109 137	99 138	21	7 416	20 766	37 934	106 216
IIS2-A02	Br	118 099	100 050	21	4 510	12 629	36 716	102 804
IIS2-A03	Br	115 038	116 800	13	3 247	9 093	29 789	83 409
IIS2-A04	Br	124 408	118 400	13	4 242	11 876	33 663	94 258
IIS2-A05	Br	995	800	9	11	30	90	253
IIS2-A06	Br	3 034	2 400	9	36	100	468	1 309
IIS2-C10	Br	771	808	22	15	42	122	340
IIS2-C11	Br	90	98	19	4	12	14	40
IIS2-B08	Pb	492	390-665	16	24	67	158	443
IIS2-B09	Pb	552	380-640	5	6	16	74	209
IIS2-C10	Pb	115	108	26	6	16	21	59
IIS2-C11	Pb	18	14	19	1	4	10	28
IIS2-C12	Pb	97	100	35	6	18	20	56
IIS2-C13	Pb	950	945	34	69	192	169	475
IIS2-D15	Pb	187	190	10	21	60	55	153
IIS2-D16	Pb	1 021	930	21	73	204	282	790
IIS2-E19	Pb	191	174	8	14	39	55	155
IIS2-F20	Pb	17 252	23 000	10	915	2 562	5 062	14 173
IIS2-F22	Pb	232 192	240 000	10	4 311	12 070	65 112	182 314
IIS2-C10	Cd	131	141	23	12	33	21	57
IIS2-C11	Cd	20	22	25	3	8	5	13
IIS2-C12	Cd	10	10	10	2	5	2	6
IIS2-C13	Cd	96	94	31	7	19	30	83
IIS2-C10	Hg	29	25	19	4	11	5	14
IIS2-C11	Hg	5	5	10	1	2	2	4
IIS2-C12	Hg	92	100	32	6	17	16	44
IIS2-C13	Hg	893	942	32	26	72	112	314
IIS2-B07	Cr	77	94	6	4	11	42	116
IIS2-C10	Cr	124	115	23	9	25	29	80
IIS2-C11	Cr	19	18	16	3	7	5	15
IIS2-C12	Cr	125	100	29	24	68	43	120
IIS2-C13	Cr	1 037	944	25	45	127	145	405
IIS2-D15	Cr	114	130	6	14	40	38	107
IIS2-D16	Cr	1 365	1 100	15	86	242	701	1 963

^a m is the arithmetic mean of test results.

^b v is the expected value.

^c N is the number of accepted results.

^d s(r) is the repeatability standard deviation.

^e r is the repeatability limit.

^f s(R) is the reproducibility standard deviation.

^g R is the reproducibility limit.

Table A.4 – Statistical data from IIS4

Sample	Parameter	m ^a mg/kg	v ^b mg/kg	N ^c	s(r) ^d mg/kg	r ^e mg/kg	s(R) ^f mg/kg	R ^g mg/kg
IIS4A-04	Cd	176,1	183	21	5,09	14,25	14,85	41,57
IIS4A-05	Cd	104,4	100	15	2,61	7,30	19,04	53,32
IIS4A-07	Cd	21,8	19,6	6	1,22	3,42	3,33	9,34
IIS4A-08	Cd	105,0	137	3	2,00	5,60	–	–
IIS4A-04	Pb	15,3	15,7	18	0,70	1,96	2,23	6,25
IIS4A-05	Pb	1 033,5	954,3	15	12,74	35,66	101,70	284,76
IIS4A-07	Pb	15,0	14	6	0,36	1,02	1,82	5,08
IIS4A-08	Pb	77,3	98	3	1,15	3,23	–	–
IIS4A-04	Hg	31,3	33	21	1,27	3,56	5,38	15,06
IIS4A-05	Hg	63,5	63	15	1,24	3,47	9,72	27,23
IIS4A-07	Hg	4,8	5	6	0,29	0,81	0,25	0,69
IIS4A-08	Hg	10,0	24	3	0,00	0,00	–	–
IIS4A-04	Cr	42,0	47	18	2,48	6,95	9,18	25,69
IIS4A-05	Cr	16,3	16	12	1,76	4,92	3,59	10,06
IIS4A-07	Cr	18,5	20	6	3,40	9,53	3,80	10,64
IIS4A-08	Cr	102,0	100	3	1,00	2,80	–	–
IIS4A-04	Br	996,2	938	21	15,91	44,54	72,76	203,74
IIS4A-05	Br	24,1	25	15	0,89	2,50	7,33	20,53
IIS4A-07	Br	97,1	96	9	1,95	5,46	2,01	5,62
IIS4A-08	Br	670,7	770	3	4,04	11,32	–	–

^a m is the arithmetic mean of test results.

^b v is the expected value.

^c N is the number of accepted results.

^d s(r) is the repeatability standard deviation.

^e r is the repeatability limit.

^f s(R) is the reproducibility standard deviation.

^g R is reproducibility limit.

Annex B (informative)

Practical examples of screening with XRF

B.1 Introductory remark

This Part 3-1 of IEC 62321 outlines XRF (X-ray fluorescence) screening as a method to determine the presence or absence of restricted substances in electrotechnical products. XRF is a useful technique to study the chemical content of electrotechnical products and in deciding which parts should be disjointed further and which do not require further disjointment and testing.

B.2 XRF instrumentation

XRF instrumentation is available in many different configurations, from those which can analyse large, bulk samples in a defined measurement position to those that have the ability to isolate and analyse small objects within a complex sample, such as a surface mounted component on an assembled PWB.

Laboratory XRF instrumentation (both energy dispersive, ED-XRF, and wavelength dispersive, WD-XRF) typically offers the highest excitation power, but not the ability to measure small objects in complex samples. Generally, samples are ground into a homogeneous powder and transferred to a special sample cup prior to measurement. This class of instrumentation is very useful for screening and quantifying raw materials such as polymers before moulding.

Another class of XRF instruments is characterized by a collimated excitation X-ray beam, the so-called small-spot and micro-spot XRF analysers, that allow screening of much smaller samples than the typical laboratory XRF equipment. The size of the area analysed on a sample may vary from 0,1 mm² to approximately 10 mm². Some of these instruments have the ability to measure both the composition and thickness of multi-layer samples if their structure is known.

Finally, portable hand-held XRF instrumentation exists that offers the highest versatility of sampling and therefore can be used for in-situ screening and analysis under different circumstances. These instruments allow measurement of samples of any size and shape, since the analyser is placed on the sample rather than the sample being extracted from the object and placed on the instrument. The typical spot size of hand-held portable XRF instruments ranges in diameter from about 3 mm to 10 mm, which in some instances may be too large for the analysis of small objects.

All three configurations of XRF analysers discussed here offer detection limits acceptable for screening.

B.3 Factors affecting XRF results

B.3.1 General

When using XRF analytical techniques there are several factors that may affect the quality of the results, some of which are listed below:

- it is essential that the sample being analysed is homogeneous for quantitative results to be reliable;
- it is necessary to ensure that only the area of interest on the sample is confined within the measurement area (window) of the analyser;
- it is essential to understand

- a) the depth of penetration of excitation X-rays, and
- b) the depth from which fluorescence X-rays can be observed in the analysed material in order to correctly interpret the results obtained;
- when analysing multilayer samples, dedicated software should be used that will properly account for both thickness and composition of each layer.

B.3.2 Examples of screening with XRF

The following examples illustrate how XRF screening can be used to determine the compliance status of various samples and how the results of screening may affect further sampling decisions.

B.3.2.1 AC power cord

Figure B.1 below shows one end of the AC power cord. On visual inspection of the cord, three separate sections can be distinguished which are marked with arrows. These sections were also selected as samples (locations to be tested) for screening with XRF. Table B.1 summarizes the screening of the product.

Table B.1 – Selection of samples for analysis of AC power cord

Section identified	Material	Elements monitored	Probability of presence	Select for analysis
Plastic insulation of cable	Polymer	Pb, Br, Sb ^a	High	Yes
Plastic body of plug	Polymer	Pb, Br, Sb ^a	High	Yes
Metal prongs	Metal alloy	Cu, Zn, (Pb)	Moderate	Yes

^a Presence of bromine (Br) and antimony (Sb) could indicate the use of a restricted brominated flame retardant.

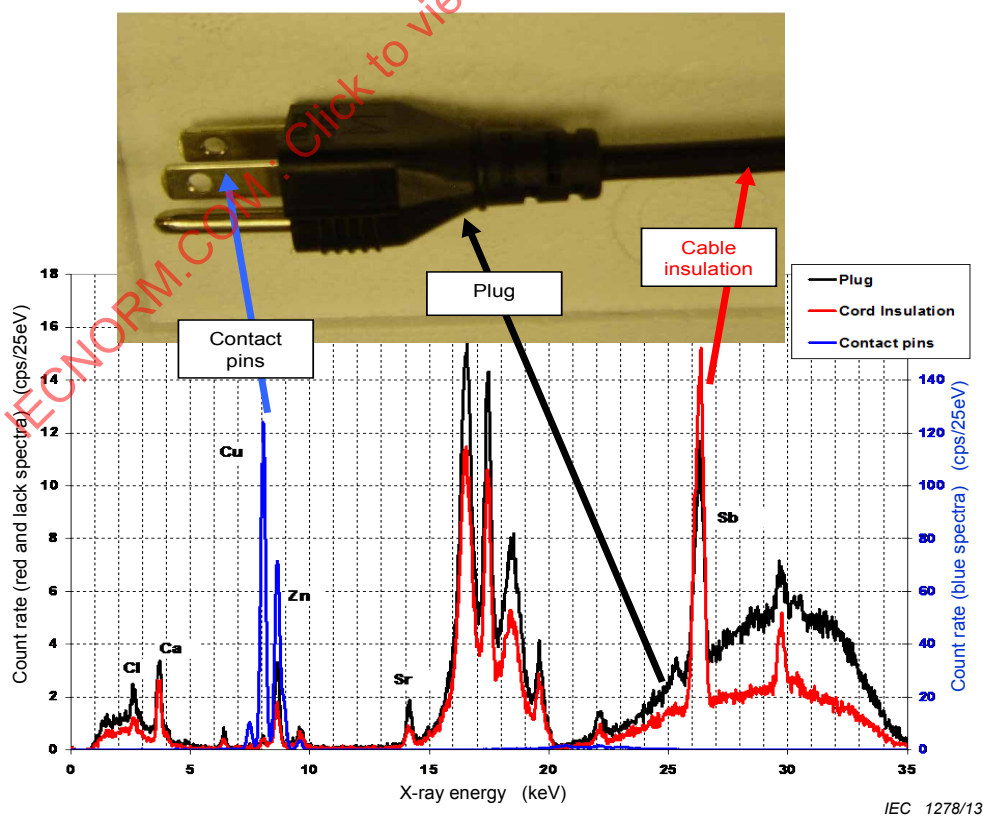


Figure B.1 – AC power cord, X-ray spectra of sampled sections

The three sampling areas were selected, based on the probability of presence of the restricted substance supported by the knowledge of product construction. For example, polymers used for plugs tend to contain high concentrations (in the per cent range) of Pb. The X-ray spectra excited in each "sample" are shown in Figure B.1. Neither in cord insulation nor in plug polymer were any of the certain substances of interest found during the test. There are calcium (Ca), strontium (Sr), zinc (Zn), and antimony (Sb) present in both the cable insulation and plug. The plug also shows the presence of chlorine (Cl), which may suggest PVC as a plug material. However, in neither of these two parts were Pb or Br detected. The connecting pins are made of nickel-plated brass. Up to this point in the sampling and screening process the cable is regarded as being "below level". The cord therefore needs to be disassembled (in this case destructively) and its parts tested for the presence of Pb on internal solder points of the wires to the connecting pins. The insulation of each individual wire in the cable should also be tested.

B.3.2.2 Serial RS232 cable

This example, illustrated in Figure B.2, shows a printer cable that contains a restricted substance at the level exceeding the allowable limit. In this case the cable insulation contained 2 500 mg/kg of Pb, while the plug contained 7 600 mg/kg Pb. These results, obtained without any disassembly of the product, rendered it non-compliant because of the excessive Pb content, thus effectively eliminating the need for further analysis. For forensic reasons, e.g. to determine the root cause of the contamination in the manufacturing process, it could be advantageous to further sample and analyse the cable.

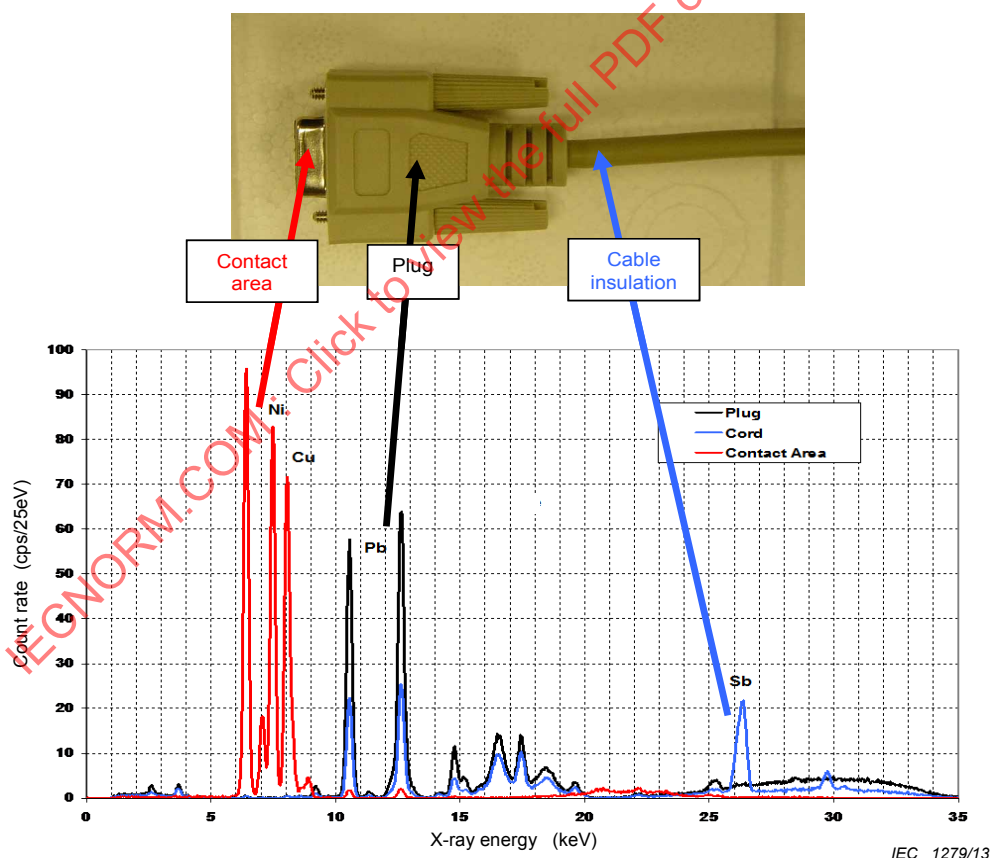
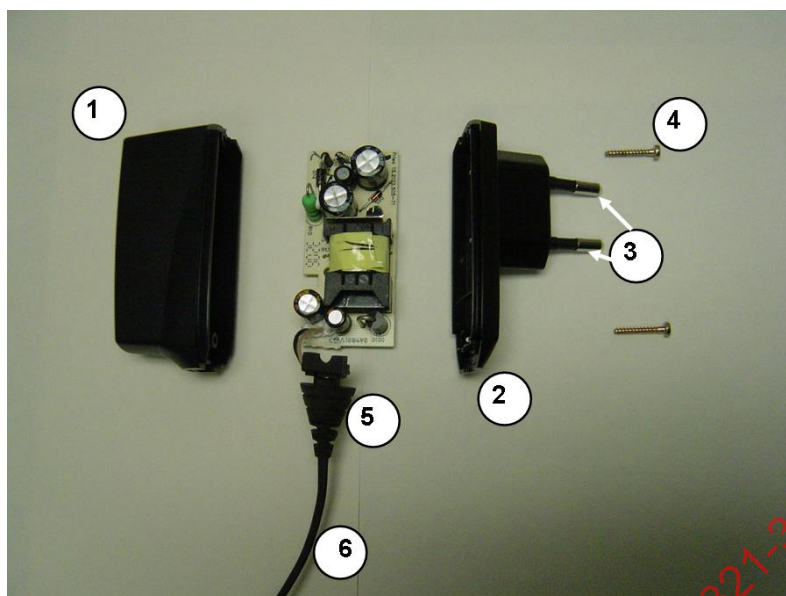


Figure B.2 – RS232 cable and its X-ray spectra

B.3.2.3 Cell phone charger

Figures B.3 and B.4 show a partially disassembled AC charger for a cell phone. As is shown in Table B.2, there are at least ten different areas (parts) available for direct sampling.

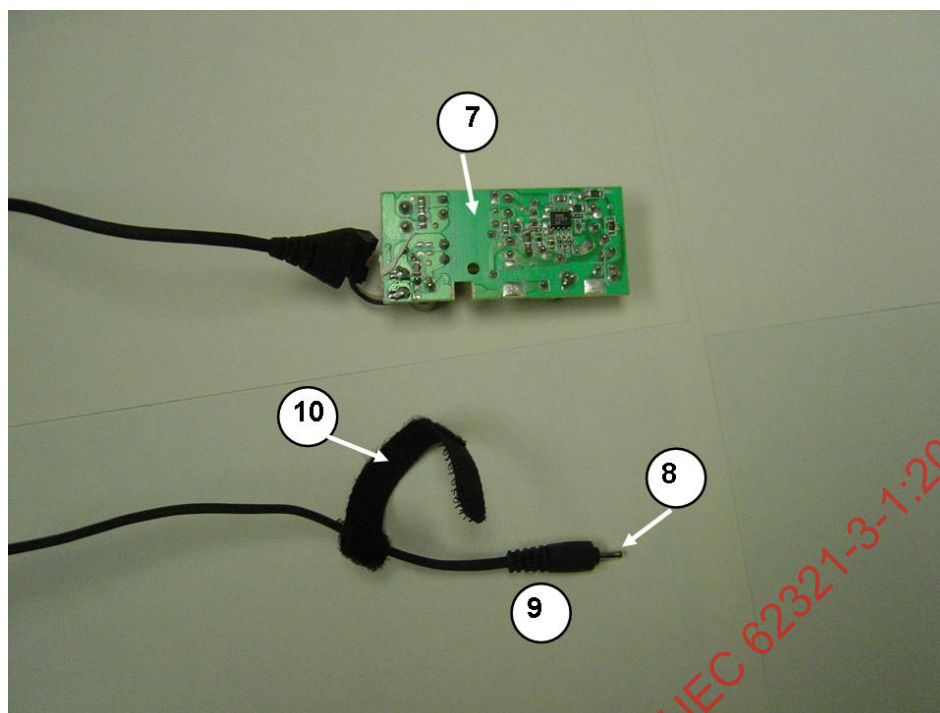


IEC 1280/13

Figure B.3 – Cell phone charger shown partially disassembled

**Table B.2 – Selection of samples (testing locations) for analysis after visual inspection
– Cell phone charger**

Sample number	Section identified	Material	Monitored elements	Probability of presence	Select for test?
1	Plastic black cover	Polymer	Pb, Br, Sb ^a	Moderate	Yes
2	Plastic plug base	Polymer	Pb, Br, Sb ^a	Moderate	Yes
3	Contact pins	Metal	Br, Cu, Zn, (Pb)	Low	Yes
4	Screws	Metal	Cr ^b , Cd	High	Yes
5	Grommet	Polyurethane rubber (?)	Pb, Br, Sb ^a	Moderate	Yes
6	Cable insulation	Polyurethane rubber (?)	Pb, Br, Sb ^a	Moderate	Yes
7	PWB	Composite	Br	High	Yes
8	Contact tip	Metal	Pb, Cr ^b	Low	Yes
9	Plug insulation	Polyurethane rubber (?)	Pb, Br, Sb ^a	Moderate	Yes
10	Touch-and-close strap	Synthetic fibre	Cr ^b , Sb ^a	?	Yes
^a Presence of bromine (Br) and antimony (Sb) could indicate the use of a restricted brominated flame retardant.					
^b Presence of chromium (Cr) could indicate the usage of restricted hexavalent chromium (Cr ⁶⁺).					



IEC 1281/13

Figure B.4 – PWB and cable of cell phone charger

The case of the cell phone charger is very educational. Firstly, the charger can be sampled and analysed without disassembly. When its case was analysed (sample 1 in Figure B.3) prior to disassembly, it showed, depending on location, between 2 600 mg/kg to 7 000 mg/kg of Br. If analysis was stopped there, it might be concluded that confirmatory analysis of charger case for flame retardants was required. However, only two screws need to be removed to open this device, so the first step of disassembly is very easy. When sample 1 was measured after disassembly it showed no Br content. Sample 7 was then analysed. It is a section of the PWB board with no components, which can therefore be directly analysed with the XRF analyser. Actual analysis of this sample showed 5,5 % Br, which necessitates further analysis for flame retardants. Similarly, the transformer located on the other side of PWB pictured in Figure B.4, showed 8,9 % bromine. This example illustrates how after simple disassembly, it was possible to determine that it is not the plastic case of the charger but the PWB board and transformer that contain Br compounds. Note that even when analysing without disassembly, it was possible to determine elevated levels of Br in the whole product.

B.3.2.4 Testing a printed wiring board

Testing the printed wiring board presents the challenge of analysing a small electronic surface mount component on a PWB populated with a number of other small, but different parts.

Normally, the excitation X-ray beam is collimated within the instrument and this collimation defines the area of the sample which is measured by the system. Figures B.5a and B.5b show the measurement area resulting from two different collimators when attempting to analyse a single solder joint on a PWB. In the case of a large diameter collimator (Figure B.5a) the measurement spot is larger than the sample itself and the results of this measurement will include some content of the solder, the PWB, the metal track on the board and the component itself. In the case of the small diameter collimator (Figure B.5b) the measurement area is small enough that only the solder will contribute to the measurement.

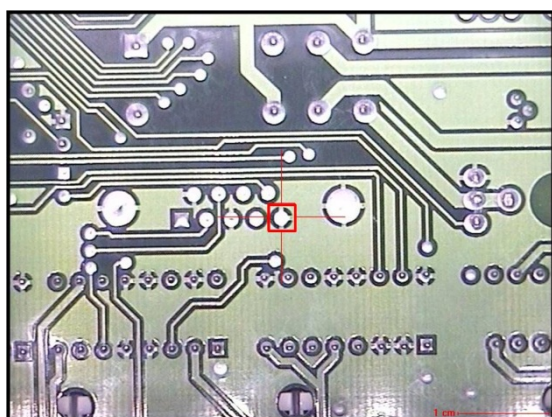


Figure B.5a – Spot from large collimator

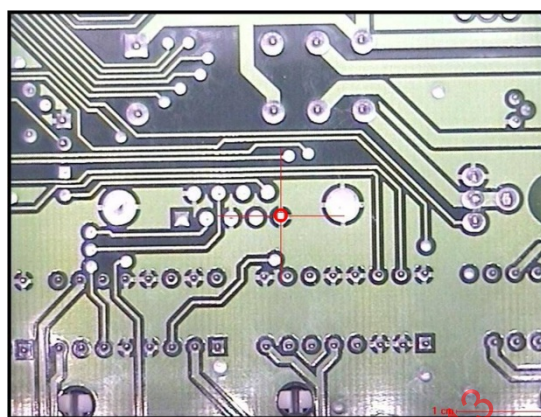


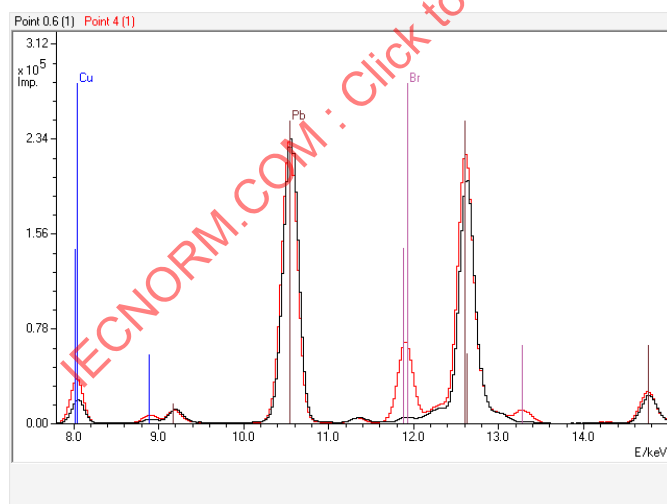
Figure B.5b – Spot from small collimator

IEC 1282/13

Figure B.5 – Analysis of a single solder joint on a PWB

This example illustrates the importance of matching the size of the measuring area of the instrument with the size of the analysed object (sample).

Note that, in the case of large diameter collimation (Figure B.5a), the instrument analysed part of the PWB, which highlights the problem of the influence of sample thickness on the measured results. Since the material of the PWB is less absorbing for X-rays of Pb, for example, than for solder, the PWB thickness will affect the measured results for Pb. Usually, it would take at least 5 mm of PWB material so that its thickness does not affect the assay for Pb. On the other hand, when using small diameter collimator, the whole measuring area is confined to only the solder joint. Since solder is usually much thicker than the so-called "infinite thickness" for Pb and Sn, the measured result for Pb will be accurate. This is further illustrated in Figure B.6 by spectra of the two measurements and their respective elemental results.



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

Small spot: black spectrum

Large spot: red spectrum

IEC 1283/13

Figure B.6 – Spectra and results obtained on printed circuit board with two collimators

B.3.2.5 XRF mapping of elements

Some XRF instruments are equipped with an option which allows the collection of elemental maps. These instruments can capture and record the photographic image of the sample such as for example a PWB, and then create X-ray intensity maps which show the presence and concentration of measured substances (elements) at each scanned point on the sample. By merging the original photographic image of the sample with the intensity map or maps, it is

possible to understand the distribution of particular substances (elements) within the sample. Such information, when combined with the structure of the sample, is extremely useful to determine whether the restricted substances are present in an exempt application or not.

In the case of PWBs, the part with the highest probability of presence of restricted substances is the solder. When using substance mapping, the results are shown in Figure B.7. The main concern is whether the Pb found on the board is exempt or not. The bottom part of Figure B.7 shows the combined map of Pb and Sn. Pb is marked in green while Sn is red.

The quantitative results of the analysis of the PWB at spots (1) and (2) are reported in Table B.3. At spot (1), Pb is present with Sn ($Pb/(Sn + Pb) = 85\%$) which suggests that Pb is contained in a high temperature solder which may be exempt from restrictions. At spot (2), Pb is present not with Sn, but with other elements such as silicon (Si) and titanium (Ti) which, when combined with the photograph, may suggest that Pb is contained in glass or a ceramic. It should be noted that when a restricted substance is identified on the map, it could point to the presence of a restricted use, an exempt use or even both restricted and exempt uses in one component, as is sometimes found with Pb. Further assessment is needed to determine the actual situation.

While very useful, XRF mapping is not a rapid procedure. The maps presented in this example were obtained with an instrument featuring an X-ray beam of 50 kV and diameter of 100 μm . The scan of one side of the board of 100 mm by 50 mm took 1 500 s.

Meaningful results can be obtained with this procedure only if the optimum geometry of measurement can be assured. If the sample cannot be moved into the “focus” of the analyser, the sample may have to be disjoined to perform a meaningful analysis.

Table B.3 – Results of XRF analysis at spots (1) and (2) as shown in Figure B.6

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

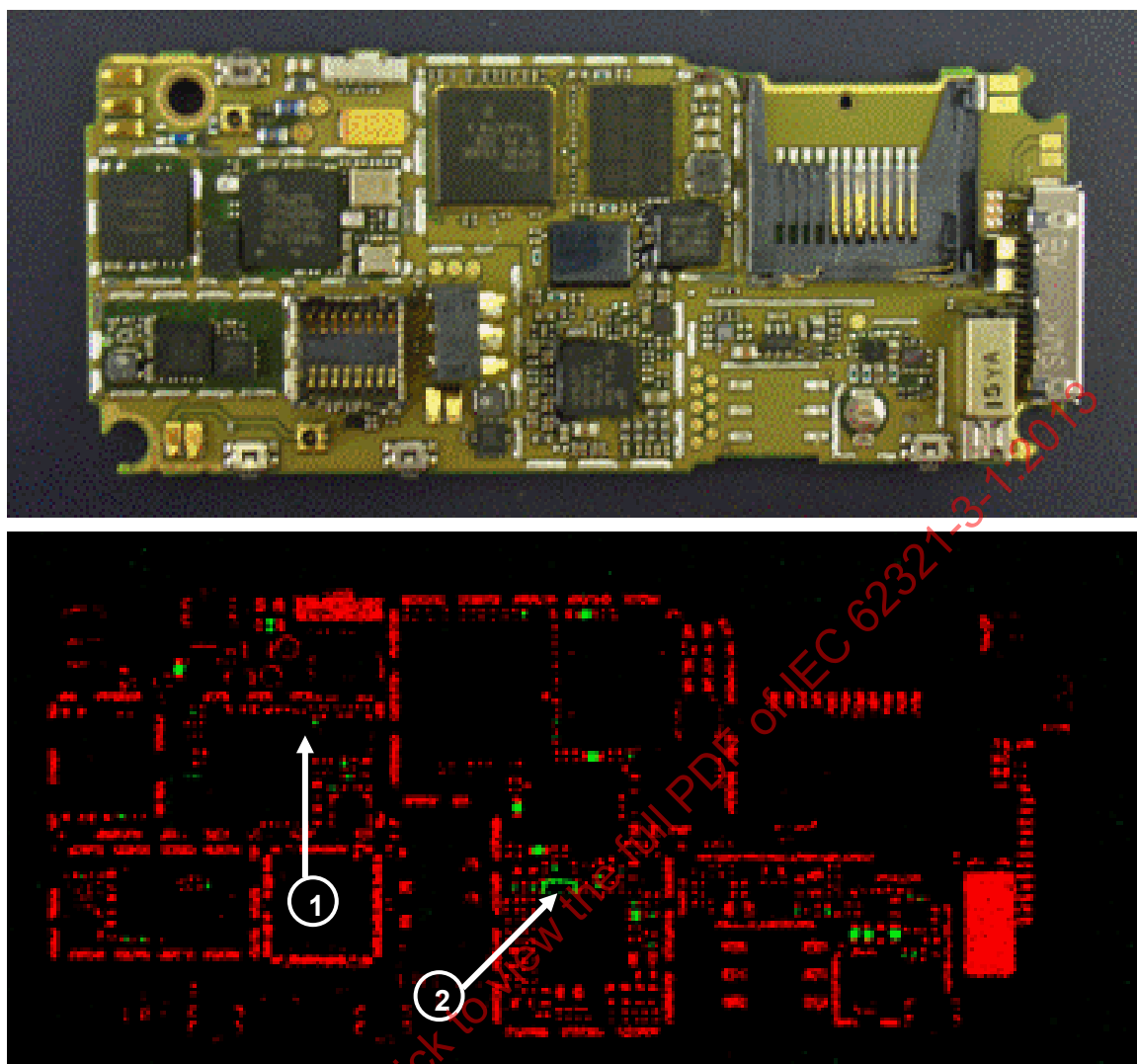
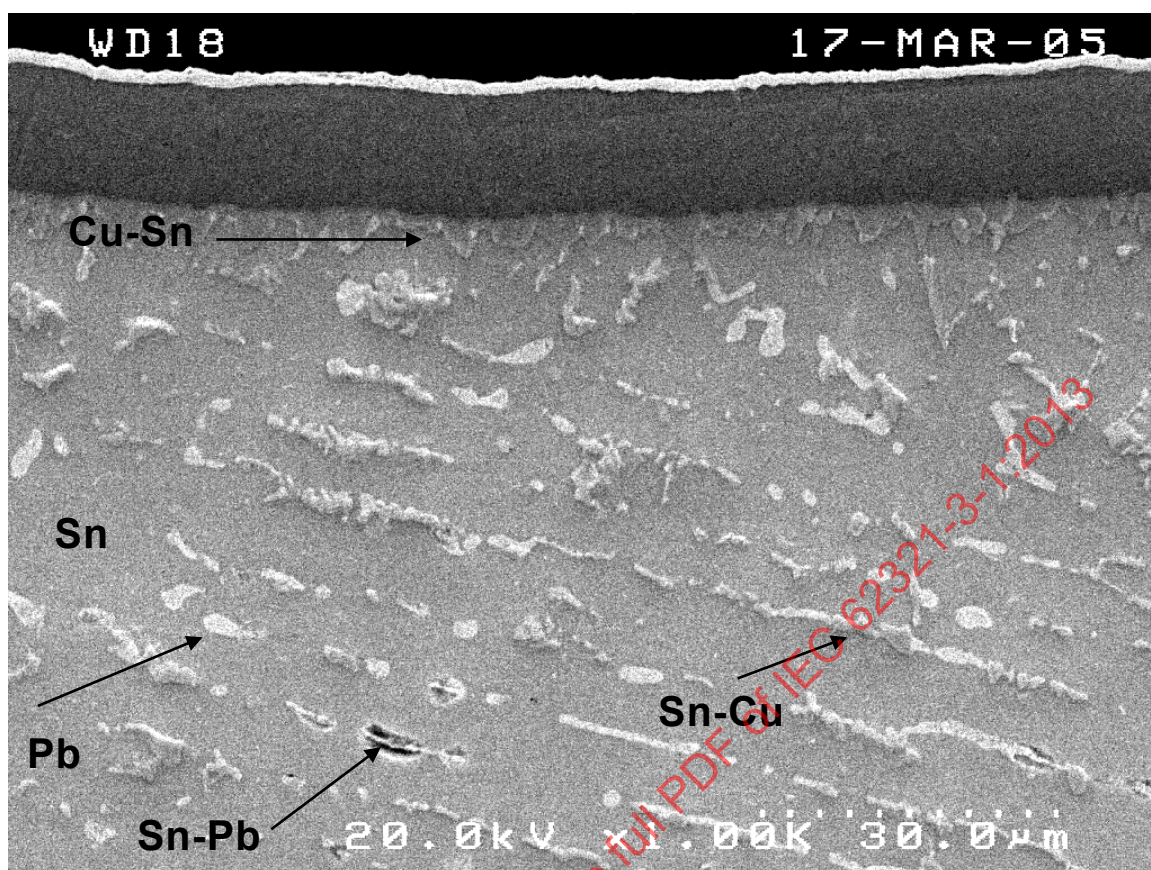


Figure B.7 – Examples of substance mapping on PWBs

IEC 1284/13

NOTE on the SEM-EDX method

This method is mentioned here only for completeness and to draw attention to the existence of this tool. Scanning electron microscopy – energy dispersive XRF (SEM-EDX) makes use of the characteristic X-rays generated by the electron beam in an electron microscope. Since electrons have a very short penetration depth into solid matter, the SEM-EDX is typically a qualitative tool at best. This technique analyses the material only on the very surface of the sample. The principal advantage of SEM-EDX is that it can be used to screen very small (micrometre size) samples and determine the presence of substances in very small volumes. Figure B.8 shows a cross-section of a SAC alloy (tin-silver-copper, Sn-Ag-Cu) solder ball contaminated by Pb solder. The Pb is clustered in small intermetallic domains in a bulk of Sn alloy. SEM-EDX is a very sophisticated method which may only be used by very well trained and experienced personnel, typically an XRF scientist.



IEC 1285/13

Figure B.8 – SEM-EDX image of Pb free solder with small intrusions of Pb (size = 30 μm)

Bibliography

- [1] BERTIN, E.P., *Principles and practices of X-ray spectrometric analysis*, 2nd Edition Plenum Press, N.Y.
- [2] BUHRKE, V.E., JENKINS, R., SMITH, DK., *A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis*, Wiley-VCHR
- [3] VAN GRIEKEN, R. and MARKOWICZ, A. *Handbook of X ray spectrometry*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc.
- [4] ASTM C 982-03, *Guide for selecting components for energy-dispersive X-ray fluorescence systems* (withdrawn in 2008)
- [5] ASTM C 1118-07, *Guide for selecting components for wavelength-dispersive X-ray fluorescence systems* (withdrawn in 2011)
- [6] ASTM E 1172-87, *Standard practice for describing and specifying a wavelength-dispersive X-ray spectrometer*
- [7] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis* (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 2002, vol. 74, no. 5, p. 835–855
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature in Evaluation of analytical methods including detection and quantification limits*, Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, no. 10, p. 1699-1723
- [10] BECKER, D. et al., *Use of NIST standard reference materials for decisions on performance of analytical chemical methods and laboratories*, National Institute of Standards and Technology (NIST) Special Publication 829, 1992

Additional non-cited references

- [11] ASTM E 1361-02, *Guide for correction of inter-element effects in X-ray spectrometric analysis*
- [12] ASTM E 1621-05, *Standard guide for X-ray emission spectrometric analysis*
- [13] ASTM E 1622-94, *Standard practice for correction of spectral line overlap in wavelength-dispersive X-ray spectrometry* (withdrawn in 2006)
- [14] ASTM F 2617-08, *Standard test method for identification and quantification of chromium, bromine, cadmium, mercury and lead in polymeric material using energy dispersive X ray spectrometry*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	45
INTRODUCTION	47
1 Domaine d'application	48
2 Références normatives	50
3 Termes, définitions et abréviations	50
4 Principe	50
4.1 Présentation	50
4.2 Principe de l'essai	51
4.3 Commentaires explicatifs	51
5 Appareillage, équipements et matériaux	52
5.1 Spectromètre XRF	52
5.2 Matériaux et outils	52
6 Réactifs	52
7 Échantillonnage	52
7.1 Généralités	52
7.2 Approche non destructive	53
7.3 Approche destructive	53
8 Procédure d'essai	53
8.1 Généralités	53
8.2 Préparation du spectromètre	54
8.3 Prise d'essai	54
8.4 Vérification des performances du spectromètre	54
8.5 Essais	56
8.6 Étalonnage	56
9 Calculs	57
10 Fidélité	57
10.1 Généralités	57
10.2 Plomb	58
10.3 Mercure	58
10.4 Cadmium	58
10.5 Chrome	59
10.6 Brome	59
10.7 Indication de répétabilité pour cinq substances soumises à essai triées par type de matériau soumis à essai	59
10.7.1 Généralités	59
10.7.2 Matériau: ABS (Acrylonitrile butadiène styrène) en granules et en plaques	60
10.7.3 Matériau: PE (polyéthylène faible densité), en granules	60
10.7.4 Matériau: PC/ABS (Mélange de polycarbonate et d'ABS), en granules	60
10.7.5 Matériau: HIPS (polystyrène choc)	61
10.7.6 Matériau: PVC (chlorure de polyvinyle), en granules	61
10.7.7 Matériau: Polyoléfine, en granules	61
10.7.8 Matériau: Cristal	61
10.7.9 Matériau: Verre	61
10.7.10 Matériau: Soudure sans plomb, copeaux	61

10.7.11 Matériau: Alliage Si/Al, copeaux	61
10.7.12 Matériau: Alliage d'aluminium coulé, copeaux	61
10.7.13 Matériau: PCB – Carte de circuit imprimé broyée à moins de 250 µm	62
10.8 Indication de reproductibilité pour cinq substances soumises à essai triées par type de matériau soumis à essai	62
10.8.1 Généralités	62
10.8.2 Matériau: ABS (Acrylonitrile butadiène styrène) en granules et en plaques	62
10.8.3 Matériau: PE (polyéthylène faible densité), en granules	62
10.8.4 Matériau: PC/ABS (Mélange de polycarbonate et d'ABS), en granules	63
10.8.5 Matériau: HIPS (polystyrène choc)	63
10.8.6 Matériau: PVC (chlorure de polyvinyle), en granules	63
10.8.7 Matériau: Polyoléfine, en granules	63
10.8.8 Matériau: Cristal	63
10.8.9 Matériau: Verre	63
10.8.10 Matériau: Soudure sans plomb, copeaux	63
10.8.11 Matériau: Alliage Si/Al, copeaux	63
10.8.12 Matériau: Alliage d'aluminium coulé, copeaux	64
10.8.13 Matériau: PCB – Carte de circuit imprimé broyée à moins de 250 µm	64
11 Contrôle de la qualité	64
11.1 Exactitude de l'étalonnage	64
11.2 Échantillons témoins	64
12 Cas particuliers	65
13 Rapport d'essai	65
Annexe A (informative) Aspects pratiques de la détection par spectrométrie par fluorescence X (XRF) et interprétation des résultats	66
Annexe B (informative) Exemples pratiques de détection par XRF	72
Bibliographie	82
Figure B.1 – Cordon d'alimentation en courant alternatif, spectre de rayons X des parties échantillonnées	74
Figure B.2 – Câble RS232 et son spectre de rayons X	75
Figure B.3 – Chargeur de téléphone portable représenté partiellement démonté	76
Figure B.4 – PWB et câble de chargeur de téléphone portable	77
Figure B.5 – Analyse d'un composant électronique à montage en surface sur une PWB	78
Figure B.6 – Spectres et résultats obtenus sur une carte de circuit imprimé avec deux collimateurs	79
Figure B.7 – Exemples de cartographie de substances sur des PWB	80
Figure B.8 – Image SEM-EDX de soudure sans Pb avec de petites intrusions de Pb (taille = 30 µm)	81
Tableau 1 – Plages de concentrations de plomb soumises à l'essai dans des matériaux	48
Tableau 2 – Plages de concentrations de mercure soumises à l'essai dans des matériaux	49
Tableau 3 – Plages de concentrations de cadmium soumises à l'essai dans des matériaux	49
Tableau 4 – Plages de concentrations de chrome total soumises à l'essai dans des matériaux	49

Tableau 5 – Plages de concentrations de brome total soumises à l'essai dans des matériaux.....	49
Tableau 6 – Raies de rayon X recommandées pour les analytes individuels ^a	54
Tableau A.1 – Effet de la composition de la matrice sur les limites de détection de certains éléments contrôlés	67
Tableau A.2 – Limites de détection en mg/kg pour les éléments réglementés dans diverses matrices.....	68
Tableau A.3 – Données statistiques d'IIS2	70
Tableau A.4 – Données statistiques d'IIS4	71
Tableau B.1 – Choix des échantillons pour analyser un cordon d'alimentation en courant alternatif.....	73
Tableau B.2 – Sélection d'échantillons (emplacements d'essai) pour analyse après inspection visuelle – Chargeur de téléphone portable	76
Tableau B.3 – Résultats d'analyse XRF aux spots (1) et (2) comme représenté à la Figure B.6.....	80

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DÉTERMINATION DE CERTAINES SUBSTANCES
DANS LES PRODUITS ÉLECTROTECHNIQUES –****Partie 3-1: Méthodes d'essai – Plomb, du mercure,
du cadmium, du chrome total et du brome total
par la spectrométrie par fluorescence X**

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de la CEI. La CEI n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de brevet. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 62321-3-1 a été établie par le comité d'études 111 de la CEI: Normalisation environnementale pour les produits et les systèmes électriques et électroniques.

Elle a le statut d'une norme horizontale conformément au Guide 108 de la CEI.

La première édition de la CEI 62321:2008 était un document séparé qui comprenait une introduction, une présentation des méthodes d'essai, la préparation mécanique d'échantillon, ainsi que différentes articles sur des méthodes d'essai.

Cette première édition de la CEI 62321-3-1 remplace en partie la CEI 62321:2008, faisant une révision structurelle et remplaçant, en général, l'Article 6 et l'Annexe D.

Les futures parties de la série CEI 62321 remplaceront, au feu et à mesure, les articles correspondant de la CEI 62321:2008. Cependant, et jusqu'au moment où toutes les parties seront publiées, la CEI 62321:2008 reste valable pour les articles pas encore publiées en tant que nouvelle partie.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
111/298/FDIS	111/308/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série CEI 62321, regroupées sous le titre général *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques*, peut être consultée sur le site web de la CEI.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

INTRODUCTION

L'utilisation largement répandue des produits électrotechniques a attiré une attention accrue concernant leur impact sur l'environnement. Dans de nombreux pays, cela a conduit à une adaptation des réglementations relatives aux déchets, aux substances et à la consommation d'énergie des produits électrotechniques.

L'utilisation de certaines substances (par exemple le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et les diphenyléthers polybromés (PBDE)) dans les produits électrotechniques est une source d'inquiétude dans la législation régionale actuelle et proposée.

L'objet de la série CEI 62321 est par conséquent de fournir, à une échelle mondiale cohérente, des méthodes d'essai qui permettront à l'industrie électrotechnique de déterminer les niveaux de certaines substances problématiques dans les produits électrotechniques.

AVERTISSEMENT – Il convient que les personnes utilisant la présente Norme internationale aient une bonne connaissance des pratiques normales de laboratoire. La présente norme ne prétend pas aborder tous les problèmes de sécurité éventuels associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de mettre en place les pratiques adéquates de sécurité et de santé, mais aussi d'assurer la conformité avec les conditions réglementaires nationales.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

Partie 3-1: Méthodes d'essai – Plomb, du mercure, du cadmium, du chrome total et du brome total par la spectrométrie par fluorescence X

Substance/ élément	Plomb									
Paramètre	Unité de mesure	Milieu/matériau soumis à l'essai								
		ABS ^a	PE ^b	Acier faible- ment allié	Al, Alliage Al-Si	Soud- ure sans plomb	PWB broyée ^c	Cristal	PVC ^d	Poly- oléfine
Concentration ou plage de concentration s vérifiées par essai	mg/kg	15,7 à 954	14 à 108	30 ^e	190 à 930	174	22 000 à 23 000	240 000	390 à 665	380 à 640

^a Acrylonitrile butadiène styrène.

^b Polyéthylène.

^c Carte de circuit imprimé.

^d Chlorure de polyvinyle.

^e Cette concentration en plomb n'était pas détectable par les instruments participant aux essais.

Tableau 2 – Plages de concentrations de mercure soumises à l'essai dans des matériaux

Substance/élément	Mercure		
Paramètre	Unité de mesure	Milieu/matériau soumis à l'essai	
		ABS ^a	PE ^b
Concentration ou plage de concentrations vérifiée par essai	mg/kg	100 à 942	4 à 25
^a Acrylonitrile butadiène styrène.			
^b Polyéthylène.			

Tableau 3 – Plages de concentrations de cadmium soumises à l'essai dans des matériaux

Substance/élément	Cadmium			
Paramètre	Unité de mesure	Milieu/matériau soumis à l'essai		
		Soudure sans plomb	ABS ^a	PE ^b
Concentration ou plage de concentrations vérifiée par essai	mg/kg	3 ^c	10 à 183	19,6 à 141
^a Acrylonitrile butadiène styrène.				
^b Polyéthylène.				
^c Cette concentration en cadmium n'était pas détectable par les instruments participant aux essais.				

Tableau 4 – Plages de concentrations de chrome total soumises à l'essai dans des matériaux

Substance/élément	Chrome					
Paramètre	Unité de mesure	Milieu/matériau soumis à l'essai				
		ABS ^a	PE ^b	Acier faiblement allié	Al, Alliage Al-Si	Verre
Concentration ou plage de concentrations vérifiée par essai	mg/kg	16 à 944	16 à 115	240	130 à 1 100	94
^a Acrylonitrile butadiène styrène.						
^b Polyéthylène.						

Tableau 5 – Plages de concentrations de brome total soumises à l'essai dans des matériaux

Substance/élément	Brome			
Paramètre	Unité de mesure	Milieu/matériau soumis à l'essai		
		HIPS ^c , ABS ^a	PC/ABS ^d	PE ^b
Concentration ou plage de concentrations vérifiée par essai	mg/kg	25 à 118 400	800 à 2 400	96 à 808
^a Acrylonitrile butadiène styrène.				
^b Polyéthylène.				
^c Polystyrène choc.				
^d Mélange de polycarbonate et d'ABS.				

Ces substances présentes dans des supports similaires, hors des plages de concentrations spécifiées, peuvent être analysées conformément à la présente méthode d'essai; cependant, les performances correspondantes n'ont pas été établies pour la présente norme.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 62321-1, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 1: Introduction et présentation*¹

CEI 62321-2, *Détermination de certaines substances dans les produits électrotechniques – Partie 2: Démontage, désassemblage et préparation mécanique de l'échantillon*¹

Guide ISO/CEI 98-1, *Incertitude de mesure – Partie 1: Introduction à l'expression de l'incertitude de mesure*

3 Termes, définitions et abréviations

Pour les besoins du présent document, les termes, définitions et abréviations donnés dans la CEI 62321-1 et la CEI 62321-2 s'appliquent.

4 Principe

4.1 Présentation

Le concept de «détection» a été élaboré pour diminuer le nombre d'essais. Exécutée comme prédécesseur de toute autre analyse d'essai, le principal objectif de la détection est de déterminer rapidement si la partie ou section détectée d'un produit:

- contient une certaine substance à une concentration significativement supérieure à sa ou ses valeurs choisies comme critère et peut donc être estimée comme inacceptable;
- contient une certaine substance à une concentration significativement inférieure à sa ou ses valeurs choisies comme critère et peut donc être estimée comme acceptable;
- contient une certaine substance à une concentration suffisamment proche de la valeur ou des valeurs choisies comme critère que lorsque l'on considère toutes les erreurs de mesure et facteurs de sécurité possibles, aucune décision définitive ne peut être prise concernant l'absence ou la présence acceptable d'une certaine substance, et une action de suivi peut donc être nécessaire, incluant une analyse complémentaire utilisant des modes opératoires d'essai de vérification.

La présente méthode d'essai est conçue spécifiquement pour la détection du plomb, du mercure, du cadmium, du chrome et du brome (Pb, Hg, Cd, Cr, Br) dans les matériaux uniformes qui sont à la base de la plupart des produits électrotechniques. De manière générale, la spectrométrie XRF fournit des informations sur la quantité totale de chaque élément présent dans l'échantillon, mais n'identifie pas les composés ou les états de valence des éléments. Par conséquent, la détection du chrome et du brome doit faire l'objet d'une attention toute particulière, car les résultats refléteront uniquement la présence de chrome total et de brome total. La présence de Cr(VI) ou de retardateurs de flamme bromés PBB ou PBDE doit être confirmée par une procédure d'essai de vérification. Lorsqu'on applique cette méthode à des produits électroniques «en l'état» qui, de par la nature de leur conception, ne

¹ À publier.

sont pas uniformes, l'interprétation des résultats doit faire l'objet d'une attention toute particulière. De la même manière, l'analyse du Cr dans des couches de conversion peut être difficile du fait de la présence de Cr dans le matériau de substrat et/ou du fait d'une sensibilité insuffisante au Cr dans des couches de revêtement de conversion généralement très fines (plusieurs centaines de nm).

L'analyse de détection peut être de deux sortes:

- non destructive – par analyse directe de l'échantillon «en l'état»;
- destructive – en appliquant une ou plusieurs phases de préparation de l'échantillon avant analyse.

Dans ce dernier cas, l'utilisateur doit appliquer la procédure de préparation des échantillons décrite dans la CEI 62321-2. Cette méthode d'essai guide l'utilisateur dans le choix de la bonne approche de présentation de l'échantillon.

4.2 Principe de l'essai

L'éprouvette représentative de l'objet soumis à essai est disposée dans la chambre de mesure ou sur l'ouverture de mesure du spectromètre par fluorescence X. En variante, une fenêtre/ouverture de mesure d'un analyseur de XRF portatif manuel est placée au même niveau que la surface de l'objet soumis à essai. L'analyseur éclaire l'éprouvette pendant un temps de mesure sélectionné à l'avance avec un faisceau de rayons X qui excite lui-même les rayons X caractéristiques des éléments de l'éprouvette. Les intensités de ces rayons X caractéristiques sont mesurées et converties en fractions ou concentrations massiques des éléments dans l'échantillon soumis à essai en utilisant une configuration d'étalonnage mise en œuvre dans l'analyseur.

Les fondements de la spectrométrie XRF, ainsi que les aspects pratiques de l'échantillonnage pour XRF, sont traités en détail dans les références [1, 2 et 3].

4.3 Commentaires explicatifs

Pour atteindre cet objectif, la méthode d'essai doit permettre une identification rapide et univoque des éléments intéressants. Elle doit présenter, au minimum, un niveau d'exactitude parfois décrit comme semi-quantitatif, ce qui signifie une incertitude relative d'un résultat qui est normalement de 30 % ou plus pour un niveau de confiance défini de 68 %. Certains utilisateurs peuvent tolérer une incertitude relative plus élevée en fonction de leurs besoins. Ce niveau de performance permet à l'utilisateur de trier des matériaux pour des essais supplémentaires. L'objectif général est d'obtenir des informations pour les besoins de la gestion du risque.

Cette méthode d'essai est conçue pour que les analyses de détection puissent être effectuées avec des spectromètres XRF de tous les modèles, complexités et capacités existants. Cependant, les capacités des différents spectromètres XRF couvrent une gamme telle que certains sont relativement inadaptés du point de vue de leur sélectivité et de leur sensibilité, tandis que d'autres sont plus qu'appropriés. Certains spectromètres mesurent facilement une vaste plage de formes et de tailles d'échantillon alors que d'autres, notamment les appareils WDXRF utilisés pour la recherche, seront très limités en termes de prises d'essai.

Étant donné le niveau de performances requises défini ci-dessus et la grande diversité des spectromètres XRF capables d'effectuer des mesures utiles, les exigences posées par la spécification des procédures sont considérablement moins drastiques que pour une méthode d'essai haute performance de détermination quantitative nécessitant de faibles niveaux d'incertitude.

Cette méthode d'essai repose sur le concept d'un système de mesure basé sur les performances. La présente norme spécifie l'appareillage, la préparation des échantillons et l'étalonnage en des termes relativement généraux. Il incombe à l'utilisateur de documenter

l'ensemble des procédures élaborées par le laboratoire appliquant cette méthode d'essai. L'utilisateur doit élaborer une procédure écrite pour tous les cas abordés par cette méthode sous le nom «d'instructions de travail».

L'utilisateur de cette méthode d'essai doit documenter tous les paramètres de performance pertinents des spectromètres et des méthodes.

AVERTISSEMENT 1 Les personnes utilisant la méthode d'essai XRF doivent être formées à l'emploi des spectromètres XRF et aux exigences associées de l'échantillonnage.

AVERTISSEMENT 2 Les rayons X sont dangereux pour l'homme. Un soin tout particulier doit être apporté au fonctionnement de l'équipement conformément aux instructions de sécurité du fabricant et à la réglementation locale applicable en matière de santé et de sécurité au travail.

5 Appareillage, équipements et matériaux

5.1 Spectromètre XRF

Un spectromètre XRF comporte une source d'excitation à rayons X, un moyen de présentation reproductible de l'échantillon, un détecteur de rayons X, un processeur de données et un système de commande [4, 5 et 6]:

- a) source d'excitation à rayons X – Un tube à rayons X ou des sources radio-isotopes sont communément utilisés;
- b) détecteur de rayons X (sous-système de détection) – Dispositif utilisé pour convertir l'énergie d'un photon de rayons X en une impulsion électrique correspondante d'une amplitude proportionnelle à l'énergie du photon.

5.2 Matériaux et outils

Tous les matériaux utilisés pour la préparation des échantillons pour les mesures XRF doivent être exempts de contamination, plus spécifiquement par les analytes de cette méthode d'essai. Ceci signifie que tous les matériaux de broyage, solvants, flux, etc. ne doivent contenir aucune quantité détectable de Pb, Hg, Cd, Cr et/ou Br.

Les outils utilisés pour la manipulation des échantillons doivent être choisis de manière à limiter la contamination des échantillons par les analytes de la présente méthode d'essai ainsi que par d'autres éléments éventuels. Les procédures éventuelles utilisées pour nettoyer les outils ne doivent introduire aucun contaminant.

6 Réactifs

Les réactifs, s'il y a lieu, doivent être d'une qualité analytique reconnue et ne doivent contenir aucune teneur détectable en Pb, Hg, Cd, Cr et/ou Br.

7 Échantillonnage

7.1 Généralités

Il est de la responsabilité de l'utilisateur de la présente méthode d'essai de définir l'échantillon pour essai à l'aide des instructions de travail documentées. L'utilisateur peut choisir de définir l'échantillon pour essai de diverses manières, soit par une approche non destructive selon laquelle la prise à mesurer est définie par la surface de vision du spectromètre, soit par une approche destructive selon laquelle la prise à mesurer est extraite du corps du matériau de plus grande surface, et mesurée dans l'état ou détruite et préparée sur la base d'une procédure définie.

7.2 Approche non destructive

L'utilisateur de cette méthode d'essai doit:

- a) déterminer la surface observée par le spectromètre et placer l'échantillon dans cette zone en s'assurant qu'aucun rayon X fluorescent ne sera détecté dans des matériaux autres que la prise d'essai définie. La zone observée par le spectromètre est habituellement une section d'un plan délimité par la forme et la limite de la fenêtre de mesure de l'instrument. La zone de l'échantillon d'essai observé par le spectromètre doit être plate. Tout écart par rapport à l'exigence d'une zone plate doit être documenté;
- b) s'assurer de définir une géométrie de mesure reproductible à une distance reproductible entre le spectromètre et la prise d'essai;
- c) documenter toutes les mesures prises pour le désassemblage d'un objet plus grand afin d'obtenir une prise d'essai.

7.3 Approche destructive

Les éléments suivants doivent être pris en compte dans le cadre de l'approche destructive:

- a) l'utilisateur doit élaborer et appliquer une instruction de travail documentée applicable à la destruction de la prise d'essai, dans la mesure où cette information est déterminante pour une interprétation correcte des résultats des mesures;
- b) une procédure de pulvérisation doit produire un matériau présentant une granulométrie connue ou maîtrisée. Dans les cas où les particules présentent des compositions chimiques, de phase ou minéralogiques différentes, il est très important de réduire suffisamment leur taille afin de réduire au minimum les effets d'absorption différentielle;
- c) lorsque la procédure utilisée donne lieu à un matériau dissous dans une matrice liquide, la quantité et les caractéristiques physiques du matériau à dissoudre doivent être maîtrisées et documentées. La solution résultante doit être complètement homogène. Des instructions doivent être données concernant les prises non dissoutes afin d'assurer une interprétation correcte des résultats des mesures. Des instructions doivent être données concernant la présentation de la prise d'essai de la solution au spectromètre à rayons X de manière reproductible, c'est-à-dire dans un récipient de liquide de construction et de dimensions spécifiées;
- d) lorsque la procédure utilisée donne lieu à un matériau fondu ou comprimé dans une matrice solide, la quantité et les caractéristiques physiques du matériau à dissoudre doivent être maîtrisées et documentées. Le solide qui en résulte (pastille fondue ou comprimée) doit être complètement uniforme. Des instructions doivent être données concernant les prises non dissoutes afin d'assurer une interprétation correcte des résultats des mesures.

8 Procédure d'essai

8.1 Généralités

Le mode opératoire couvre la préparation du spectromètre à rayons X, la préparation et le montage des prises d'essai ainsi que l'étalonnage. Certaines instructions sont données en termes généraux du fait de la grande variété d'équipements XRF et de l'extrême diversité des échantillons de laboratoire et d'essai auxquels cette méthode d'essai s'applique. Une règle cardinale s'appliquant sans exception à l'ensemble des spectromètres et des méthodes d'analyse doit toutefois être suivie; cette règle veut que l'étalonnage et les mesures des échantillons soient effectués dans les mêmes conditions et en appliquant les mêmes procédures de préparation des échantillons.

Du fait de la grande variété des modèles de spectromètres XRF et de la gamme concomitante de capacités de détection, il est important de comprendre les limites de l'instrument choisi. Certains modèles peuvent s'avérer incapables de détecter ou de déterminer avec précision la composition d'échantillons de très petite surface ou très fins. Il est par conséquent impératif que les utilisateurs définissent avec le plus grand soin et documentent clairement les

performances de la méthode d'essai telle qu'elle est appliquée dans leurs laboratoires. Un des objectifs recherchés est d'éviter les résultats d'essai négatifs erronés.

8.2 Préparation du spectromètre

Préparer le spectromètre de la manière suivante:

- mettre l'instrument en marche et le préparer conformément au manuel du fabricant. Laisser l'instrument se stabiliser selon les directives données par le fabricant ou les instructions de travail du laboratoire;
- établir les conditions de mesure au niveau optimal précédemment déterminé par le fabricant ou le laboratoire.

De nombreux instruments disponibles sur le marché étant déjà optimisés et pré-réglés pour une application particulière, il est par conséquent possible que cette opération ne soit pas nécessaire. Dans le cas contraire, il convient que le laboratoire précise les conditions optimales d'utilisation pour chaque étalonnage. Il convient que les choix effectués permettent l'optimisation de la sensibilité et la réduction des interférences spectrales. Les conditions d'excitation peuvent varier avec le matériau, l'analyte et l'énergie des raies de rayons X. Une liste des raies de rayons X recommandées pour les analytes est donnée dans le Tableau 6. Il convient que les réglages du système de détection permettent d'établir un compromis optimal entre la sensibilité et la résolution de l'énergie. En général, des instructions sont données dans le manuel de l'instrument et dans la littérature portant sur la spectrométrie des rayons X [1, 2 et 3].

Tableau 6 – Raies de rayon X recommandées pour les analytes individuels^a

Analyte	Raie préférentielle	Raie secondaire
Plomb (Pb)	$L_2-M_4 (L\beta_1)$	$L_3-M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$
Mercuré (Hg)	$L_3-M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$	
Cadmium (Cd)	$K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})^b$	
Chrome (Cr)	$K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	
Brome (Br)	$K-L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	$K-M_{2,3} (K\beta_{1,3})$

^a D'autres choix de raies de rayon X peuvent permettre d'obtenir des performances appropriées. Toutefois, il convient que le choix de raies d'analyse alternatives tienne compte des interférences spectrales potentielles des autres éléments présents dans l'échantillon (par exemple BrK α sur des raies PbL α ou AsK α sur des raies PbL α ; voir l'Article A.2 b) pour d'autres exemples types).

^b K-L $_{2,3}$ (K $\alpha_{1,2}$) signifie qu'il existe effectivement deux transitions à l'enveloppe K, à savoir l'une provenant de l'enveloppe L $_2$ qui génère les rayons K α_2 X, et l'autre provenant de l'enveloppe L $_3$ qui génère les rayons K α_1 X. Toutefois, les deux sources d'énergie étant très proches, les spectromètres de dispersion de l'énergie ne peuvent pas les différencier. Celles-ci sont donc analysées en tant qu'énergie K $\alpha_{1,2}$ combinée.

8.3 Prise d'essai

L'élaboration d'une prise d'essai est décrite à l'Article 7.

Dans le cas d'une préparation destructive de l'échantillon, mesurer la masse et les dimensions de la prise d'essai conformément à la méthode d'étalonnage et à l'instruction de travail établie par le laboratoire pour s'assurer de la reproductibilité de l'échantillonnage. L'emplacement de la prise d'essai doit également être documenté en relation avec son origine sur le produit électrotechnique.

8.4 Vérification des performances du spectromètre

Les performances du spectromètre doivent être vérifiées de la manière suivante:

- a) Les utilisateurs doivent fournir des preuves objectives des performances de la méthode mise en œuvre dans leurs laboratoires. Ceci est nécessaire pour permettre aux utilisateurs et à leurs clients de comprendre les limites de la méthode et de prendre les décisions nécessaires en fonction des résultats des analyses. Les aspects déterminants permettant l'évaluation des performances de la méthode sont les suivants:

- sensibilité pour chaque analyte;
- résolution spectrale;
- limite de détection;
- démonstration de l'aire mesurée;
- répétabilité de la préparation et de la mesure de l'échantillon;
- précision de l'étalonnage, qui sera vérifiée conformément à l'Article 10.

Étant donnée la diversité des spectromètres et des logiciels d'exploitation associés, il est admis que les utilisateurs obtiennent ces informations dans leurs propres laboratoires, selon leurs propres procédures ou sous forme d'une prestation de service du fabricant. Il est important de vérifier le spectromètre et les performances de la méthode au moment de sa mise en œuvre. La preuve du maintien des performances peut être obtenue en s'aidant de diagrammes de contrôle ou en reproduisant les mesures et les calculs effectués lors de la mise en œuvre.

- b) La sensibilité du spectromètre est utilisée comme indice de comparaison des spectromètres ainsi que pour s'assurer qu'un étalonnage probant est possible.
- c) La résolution spectrale est importante pour s'assurer que l'analyte et les raies spectrales interférentes sont traités correctement lors du recueil des données et de l'étalonnage. Pour les besoins de la présente norme, la correction des raies en chevauchement est considérée faire partie intégrante de l'étalonnage du spectromètre.
- d) Pour chaque ensemble de conditions de fonctionnement de la méthode d'essai, la limite de détection, LOD, doit être estimée en utilisant l'Équation (1) ci-dessous:

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

où

LOD est la limite de détection (LOD) pour un analyte donné, exprimée en unités de concentration;

σ est l'écart-type des résultats de multiples déterminations obtenues à l'aide d'un témoin. L'écart-type est habituellement estimé à partir d'un petit nombre (sept au minimum) de déterminations dans lesquelles le symbole, s (estimation non biaisée de l'écart-type, σ) remplace σ .

La limite de détection constitue un paramètre important qui indique à l'utilisateur si le spectromètre fonctionne dans des conditions permettant la détection d'un analyte à des niveaux suffisamment inférieurs aux limites admises pour les substances, et pouvant se révéler utiles pour prendre les décisions qui s'imposent [7, 8 et 9]. La limite de détection constitue une fonction du processus de mesure dont le matériau constitue une partie significative. Si le processus de mesure change avec le matériau, les limites de détection peuvent également changer. Pour des performances optimales, il convient que la limite de détection soit inférieure ou égale à 30 % des limites d'action propres du laboratoire retenues pour un niveau maximal admissible de risque de non-conformité;

- e) La démonstration de l'aire mesurée est importante pour s'assurer que la surface observée est connue dans le cas d'un spectromètre équipé d'éventuels accessoires de définition de la dimension, de la forme et de la localisation du faisceau de rayons X. Dans de nombreux cas, la dimension, la forme et la localisation du faisceau définissent la prise d'essai. Le laboratoire ou le fabricant doit prévoir un moyen de définition de la dimension et de la forme du faisceau et d'identification de sa localisation sur la prise d'essai;
- f) La répétabilité de la préparation et de la mesure de l'échantillon constitue un paramètre important pour démontrer que la méthode d'essai fait l'objet d'une maîtrise statistique. Si une préparation destructive de l'échantillon précède la mesure, la répétabilité doit être vérifiée par essai, y compris la préparation des échantillons. Dans le cas contraire, la

répétabilité de la mesure doit être vérifiée par essai sur le même échantillon. La répétabilité correspond à l'écart-type d'au moins sept mesures sur un échantillon préparé, effectuées dans des conditions optimales de fonctionnement du spectromètre. La répétabilité doit être mesurée pour chaque analyte sur une prise d'essai contenant une concentration d'analyte supérieure à cinq fois la limite de détection estimée en 8.4 d);

- g) On utilise une norme de contrôle de la qualité pour vérifier que la méthode est contrôlée. Si la répétabilité de la norme de contrôle de la qualité choisie varie plus que la valeur de répétabilité attendue pour cette concentration (valeur d'acceptation obtenue d'après l'Article 10) on estime alors que la procédure est hors de contrôle et il convient de réétalonner l'instrument avant d'exécuter toute autre analyse.

NOTE Des échantillons de référence actuellement appropriés peuvent être disponibles pour être utilisés comme échantillons de QC, mais pas pour toutes les matrices. Il est de pratique courante d'utiliser des échantillons personnels bien caractérisés dans de tels cas.

8.5 Essais

Placer la prise d'essai en position correcte pour effectuer la mesure à l'aide du spectromètre XRF. Si nécessaire, établir l'atmosphère requise dans la chambre du spectromètre et la laisser se stabiliser.

Les mesures sont en général réalisées à la pression atmosphérique. Cependant, il peut être avantageux de les effectuer dans le vide ou dans l'hélium si les éléments à mesurer sont légers, par exemple le soufre, l'aluminium, etc.

Mesurer la prise d'essai en recueillant un nombre suffisant de comptes de rayons X pour atteindre une incertitude statistique de comptage inférieure à l'écart-type relatif établi pour assurer la répétabilité des mesures (voir 8.4). Les paramètres du spectromètre XRF utilisés pour l'analyse de la prise d'essai doivent être identiques à ceux utilisés pour les mesures d'étalonnage.

8.6 Étalonnage

La méthode d'analyse doit être étalonnée en tenant compte des effets de la matrice et des autres effets ayant une influence sur la détermination de l'intensité du rayonnement de la fluorescence. Ces effets sont expliqués plus en détail à l'Article A.2.

Il existe deux options principales d'étalonnage pour la spectrométrie XRF:

- Les approches des paramètres fondamentaux utilisant tous les éléments purs d'étalonnage, composés purs, mélanges de composés ou matériaux de référence avec des compositions matricielles bien définies. Comme avec tous les étalonnages XRF, l'exactitude est susceptible de s'améliorer lorsque les étalons sont de plus en plus semblables aux échantillons à analyser.
- Étalonnage empirique (classique) utilisant un modèle basé sur des coefficients d'influence déterminés soit d'après des données empiriques obtenues avec une série d'étalonnants similaires aux inconnues, soit déterminés en utilisant une approche de paramètres fondamentaux.

Suivre les directives du manuel du fabricant pour choisir les options d'étalonnage disponibles dans le logiciel d'exploitation.

L'utilisateur, en fonction de l'instrument, peut ou non être obligé d'effectuer un étalonnage. Il existe, dans le commerce, un certain nombre d'instruments déjà optimisés, étalonnés et préréglés pour des applications spécifiques. Il n'est pas nécessaire que l'analyste procède à l'étalonnage de ces instruments.

Le choix des étalons dépend en partie du choix du modèle d'étalonnage. Pour les options empiriques, les étalons doivent être semblables, par la composition de la matrice, aux matériaux à analyser. Avec ce scénario, le nombre minimal d'étalons pour une méthode

empirique est $2(n+2)$, où n est nombre d'analytes. Dans l'ensemble d'étalons, les concentrations d'éléments doivent couvrir la plage de concentrations attendue pour les échantillons et doivent varier indépendamment les uns des autres. Si l'étalonnage couvre de nombreux éléments sur une vaste plage de concentrations, un nombre élevé d'échantillons d'étalonnage peut se révéler nécessaire.

Une approche d'étalonnage par les paramètres fondamentaux peut réduire significativement le nombre d'échantillons correspondants. Le logiciel des paramètres fondamentaux permet à l'utilisateur d'étalonner la sensibilité de chaque élément en utilisant des éléments et des composés purs. Le logiciel, en remplacement des substances ou éléments purs comme étalons, permet normalement l'emploi d'un petit nombre de matériaux de référence plus semblables aux échantillons réels. La méthode peut être améliorée en utilisant un rayonnement dispersé pour corriger certains effets de la matrice ou de la morphologie de l'échantillon.

9 Calculs

Les calculs suivants doivent être effectués si nécessaire, lorsque cette méthode d'essai est utilisée:

- a) Les calculs, dans les instruments actuels, sont généralement effectués automatiquement par le logiciel du système d'exploitation du spectromètre. Si les calculs doivent être faits à la main, les algorithmes et tous les paramètres doivent alors être spécifiés dans les instructions opérationnelles de la méthode d'essai. Calculer le résultat pour chaque analyte, en pourcentage par masse, dans chaque prise d'essai en utilisant le modèle d'étalonnage établi pour le type d'échantillon.

- b) Si la prise d'essai a été préparée par dilution, calculer le résultat sur la base de l'échantillon pour essai d'origine en appliquant le facteur de dilution approprié.

Estimer l'incertitude des résultats en utilisant une des méthodes suivantes et comparer le résultat à la concentration maximale admise d'analyte dans le matériau.

- c) La méthode préférentielle consiste à créer un bilan d'incertitude pour chaque étalonnage effectif de la méthode d'essai. Le bilan d'incertitude doit être conforme au Guide ISO/CEI 98-1. Exprimer l'incertitude estimée élargie au niveau de confiance de 95 %.

Il est trop simple de résumer l'incertitude à un multiple de l'écart type de répétabilité de déterminations répétées. Dans certaines circonstances, les mesures XRF peuvent être beaucoup trop précises, ce qui donne une incertitude estimée trop faible pour couvrir toutes les sources d'erreur. Cette approche ne tient pas compte de l'importante contribution des étalons, du modèle mathématique utilisé pour établir la courbe d'étalonnage, ainsi que du potentiel d'introduction d'une erreur systématique pendant la préparation des échantillons. Par ailleurs, la définition du bilan d'incertitude ne relève pas du domaine d'application de la présente norme;

- d) S'il est peu pratique ou impossible d'effectuer un bilan d'incertitude convenable, préparer pour chaque analyte, i , l'estimation de l'incertitude étendue, U_i , qui doit inclure un facteur de sécurité exprimé sous forme de la fraction de la concentration maximale admise de l'analyte, i . Dans la pratique, ceci revient à définir un intervalle de confiance autour de la valeur de concentration maximale admise de l'analyte, qui peut être utilisée comme base de décision eu égard à la pertinence éventuelle d'essais supplémentaires. Le concept de facteur de sécurité et les directives relatives à son choix sont expliqués en détails à l'Article A.3.

10 Fidélité

10.1 Généralités

Le résumé détaillé des résultats obtenus par des études internationales interlaboratoires 2 et 4 (IIS2 et IIS4) pour chaque substance et matériau soumis à essai en utilisant la XRF est

indiqué dans les Tableaux A.3 à A.7. Seuls ces résultats doivent être utilisés comme base pour les éventuelles conclusions relatives aux performances de la méthode.

Les conclusions générales suivantes peuvent être tirées sur la base des résultats résumés dans les tableaux et de l'analyse des données des études IIS2 et IIS4:

- a) L'évaluation des résultats et des performances de la méthode ne peut être que fragmentaire du fait du manque de matériaux de référence certifiés (MRC) permettant de couvrir pleinement les gammes requises de concentrations et de types de matériaux.
- b) Du fait de la quantité limitée de MRC disponibles, tous les laboratoires n'ont pas soumis à l'essai tous les échantillons; en conséquence, les résultats ne sont pas toujours directement comparables. De plus, certains échantillons du même matériau se présentaient sous forme granulaire ou de copeaux, tandis que d'autres étaient sous forme solide, par exemple de plaques.
- c) Les échantillons ont été analysés «en l'état», ce qui signifie que la méthode n'impliquait aucune préparation d'échantillons.
- d) Les niveaux de fidélité rapportés par les différents laboratoires pour des résultats particuliers étaient en général bien inférieurs à un écart-type relatif (ETR) de 5 %.
- e) Les laboratoires participants ont utilisé diverses méthodes d'étalonnage, telles que les méthodes empiriques, les méthodes de normalisation Compton et d'autres méthodes basées sur les paramètres fondamentaux.
- f) Il est impératif que les performances de la méthode fassent encore l'objet de recherches et d'essais dans le cadre d'études de comparaison interlaboratoires.

10.2 Plomb

Le défaut d'exactitude moyen de la détermination du plomb dans les polymères au-dessus d'un niveau de 100 mg/kg était inférieur à une valeur relative de ± 13 % et l'imprécision était inférieure à une valeur relative de ± 19 %. À une concentration de plomb de 10 mg/kg, les valeurs relatives de défaut d'exactitude et d'imprécision étaient respectivement de ± 30 % et de ± 70 %. Pour les alliages d'aluminium, les défauts d'exactitude et d'imprécision avaient respectivement une valeur inférieure à ± 10 % et à ± 25 %. Une concentration de plomb de 174 mg/kg dans un alliage d'étain (exemple de la soudure sans plomb) a donné des résultats allant de 60 mg/kg à 380 mg/kg. Une teneur de 30 mg/kg de plomb dans un acier allié n'a pas été détectée.

Les résultats correspondant aux cartes de circuits imprimés broyées font ressortir une non homogénéité possible du matériau comme étant la source d'une grande imprécision et des défauts d'exactitude des résultats.

10.3 Mercure

Le défaut d'exactitude moyen de la détermination du mercure dans les polymères à une concentration d'au plus 1 000 mg/kg, était inférieur à une valeur relative de ± 10 % tandis que l'imprécision était inférieure à une valeur relative de ± 25 %. Aucun alliage n'a été soumis à l'essai pour le mercure.

10.4 Cadmium

Le défaut d'exactitude moyen de la détermination du cadmium dans les polymères à une concentration d'au moins 100 mg/kg, était d'une valeur relative de ± 10 % tandis que l'imprécision était inférieure à une valeur relative de ± 15 %. Pour un niveau de Cd de 20 mg/kg, le défaut d'exactitude variait d'une valeur relative de ± 10 % à ± 50 %, tandis que l'imprécision variait d'une valeur relative de 20 % to 100 %. Un niveau de cadmium de 3,3 mg/kg dans un alliage d'étain n'a été détecté par aucun instrument.

10.5 Chrome

Il a été observé un défaut d'exactitude moyen de détermination du Cr total dans des polymères à une concentration inférieure à 115 mg/kg, d'une valeur relative de 17 % tandis que l'imprécision était à une valeur relative d'environ ± 30 %. Pour un niveau de concentration similaire dans le verre, les défauts d'exactitude et d'imprécision du Cr total étaient respectivement d'une valeur relative inférieure à ± 20 % et 35 %. Dans les alliages d'aluminium, à une concentration de chrome de 1 100 mg/kg, les défauts d'exactitude et d'imprécision étaient respectivement d'une valeur relative de ± 10 % et inférieure à ± 41 %.

10.6 Brome

Les analyses effectuées sur les MRC montrent que le défaut d'exactitude moyen de la détermination de la concentration de brome total dans des polymères d'au plus 1 000 mg/kg était inférieur à une valeur relative de ± 10 %, et l'écart type était inférieur à une valeur relative de ± 13 %. Pour des concentrations en brome élevées de 10 %, les défauts d'exactitude étaient inférieurs à une valeur relative de ± 25 % et les défauts d'imprécision étaient une valeur relative d'environ ± 30 %. Ces derniers résultats reflètent l'inadéquation des étalonnages empiriques pour des concentrations élevées de brome. Ceci confirme également que l'étalonnage de l'instrument optimisé pour de faibles concentrations d'analyte (par exemple de 0 mg/kg à 1 500 mg/kg) peut ne pas être précis pour des concentrations supérieures d'un ou deux ordres de grandeur. Toutefois, toutes les concentrations en brome marquées des instruments supérieures à 100 mg/kg sont non conformes.

En général, les défauts d'exactitude et d'imprécision de l'analyse pour l'ensemble des cinq éléments étaient inférieurs à une valeur relative de ± 20 % pour des concentrations supérieures à 100 mg/kg dans des polymères et des alliages d'aluminium.

10.7 Indication de répétabilité pour cinq substances soumises à essai triées par type de matériau soumis à essai

10.7.1 Généralités

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants obtenus en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même matériel dans un court intervalle de temps, appartiennent à la plage de valeurs moyennes citée ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus ne doit pas dépasser la limite de répétabilité r déduite par interpolation linéaire d'après les données suivantes dans plus de 5 % des cas.

10.7.2 Matériau: ABS (Acrylonitrile butadiène styrène) en granules et en plaques

Paramètre	Matériau			
	1	2	3	4
Teneur en brome, (mg/kg)	25	938	116 800	118 400
<i>r</i> , (mg/kg)	2,5	44,54	9 093	11 876
Teneur en cadmium (mg/kg)	10	94	100	183
<i>r</i> , (mg/kg)	5	19	7,3	14,25
Teneur en chrome (mg/kg)	16	47	100	944
<i>r</i> , (mg/kg)	4,92	6,95	68	127
Teneur en mercure (mg/kg)	33	63	100	942
<i>r</i> , (mg/kg)	3,56	3,47	17	72
Teneur en plomb (mg/kg)	15,7	100	954,3	945
<i>r</i> , (mg/kg)	1,96	18	35,66	192

10.7.3 Matériau: PE (polyéthylène faible densité), en granules

Paramètre	Matériau			
	1	2	3	4
Teneur en brome, (mg/kg)	96	98	770	808
<i>r</i> , (mg/kg)	5,46	12	11,32	42
Élément/matériau	1	2	3	4
Teneur en cadmium (mg/kg)	19,6	22	137	141
<i>r</i> , (mg/kg)	3,42	8	5,6	33
Teneur en chrome (mg/kg)	18	20	100	115
<i>r</i> , (mg/kg)	7	9,53	2,8	25
Teneur en mercure (mg/kg)	5	5	24	25
<i>r</i> , (mg/kg)	0,81	2	0	11
Teneur en plomb (mg/kg)	14	14	98	108
<i>r</i> , (mg/kg)	1,02	4	3,23	16

10.7.4 Matériau: PC/ABS (Mélange de polycarbonate et d'ABS), en granules

Paramètre	Matériau	
	1	2
Teneur en brome, (mg/kg)	800	2 400
<i>r</i> , (mg/kg)	30	100

10.7.5 Matériau: HIPS (polystyrène choc)

Paramètre	Matériau	
	1	2
Teneur en brome, (mg/kg)	99 138	100 050
<i>r</i> , (mg/kg)	20 766	12 629

10.7.6 Matériau: PVC (chlorure de polyvinyle), en granules

Teneur en plomb (mg/kg)	390-665
<i>r</i> , (mg/kg)	67

10.7.7 Matériau: Polyoléfine, en granules

Teneur en plomb (mg/kg)	380-640
<i>r</i> , (mg/kg)	16

10.7.8 Matériau: Cristal

Teneur en plomb (mg/kg)	240 000
<i>r</i> , (mg/kg)	12 070

10.7.9 Matériau: Verre

Teneur en chrome, (mg/kg)	94
<i>r</i> , (mg/kg)	11

10.7.10 Matériau: Soudure sans plomb, copeaux

Teneur en plomb (mg/kg)	174
<i>r</i> , (mg/kg)	39

10.7.11 Matériau: Alliage Si/Al, copeaux

Teneur en plomb (mg/kg)	930
<i>r</i> , (mg/kg)	204

Teneur en chrome (mg/kg)	1 100
<i>r</i> , (mg/kg)	242

10.7.12 Matériau: Alliage d'aluminium coulé, copeaux

Teneur en plomb (mg/kg)	190
<i>r</i> , (mg/kg)	60

Teneur en chrome (mg/kg)	130
<i>r</i> , (mg/kg)	40

10.7.13 Matériau: PCB – Carte de circuit imprimé broyée à moins de 250 µm

Teneur en plomb (mg/kg)	23 000
<i>r</i> , (mg/kg)	2 562

10.8 Indication de reproductibilité pour cinq substances soumises à essai triées par type de matériau soumis à essai

10.8.1 Généralités

Lorsque les valeurs de deux résultats d'essai uniques indépendants obtenues en utilisant la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans des laboratoires différents, par des opérateurs différents, utilisant un matériel différent dans un court intervalle de temps, appartiennent à la plage de valeurs citée ci-dessous, la différence absolue entre les deux résultats d'essai obtenus est inférieure ou égale à la limite de reproductibilité *R* déduite par interpolation linéaire d'après les données suivantes dans plus de 5 % des cas.

10.8.2 Matériau: ABS (Acrylonitrile butadiène styrène) en granules et en plaques

Paramètre	Matériau			
	1	2	3	4
Teneur en brome, (mg/kg)	25	938	116 800	118 400
<i>R</i> , (mg/kg)	20,53	203,74	83 409	94 258
Teneur en cadmium (mg/kg)	10	94	100	183
<i>R</i> , (mg/kg)	6	83	53,32	41,57
Teneur en chrome (mg/kg)	16	47	100	944
<i>R</i> , (mg/kg)	10,06	25,69	120	405
Teneur en mercure (mg/kg)	33	63	100	942
<i>R</i> , (mg/kg)	15,06	27,23	44	314
Teneur en plomb (mg/kg)	15,7	100	954,3	945
<i>R</i> , (mg/kg)	6,25	56	284,76	475

10.8.3 Matériau: PE (polyéthylène faible densité), en granules

Paramètre	Matériau			
	1	2	3	4
Teneur en brome, (mg/kg)	96	98	770	808
<i>R</i> , (mg/kg)	5,62	40	--	340
Teneur en cadmium (mg/kg)	19,6	22	137	141
<i>R</i> , (mg/kg)	9,34	13	--	57
Teneur en chrome (mg/kg)	18	20	100	115
<i>R</i> , (mg/kg)	15	10,64	--	80
Teneur en mercure (mg/kg)	5	5	24	25
<i>R</i> , (mg/kg)	0,69	4	--	14
Teneur en plomb (mg/kg)	14	14	98	108
<i>R</i> , (mg/kg)	5,08	28	--	59

10.8.4 Matériau: PC/ABS (Mélange de polycarbonate et d'ABS), en granules

Paramètre	Matériau	
	1	2
Teneur en brome, (mg/kg)	800	2 400
R, (mg/kg)	253	1 309

10.8.5 Matériau: HIPS (polystyrène choc)

Paramètre	Matériau	
	1	2
Teneur en brome, (mg/kg)	99 138	100 050
R, (mg/kg)	106 216	102 804

10.8.6 Matériau: PVC (chlorure de polyvinyle), en granules

Teneur en plomb (mg/kg)	390-665
R, (mg/kg)	443

10.8.7 Matériau: Polyoléfine, en granules

Teneur en plomb (mg/kg)	380-640
R, (mg/kg)	209

10.8.8 Matériau: Cristal

Teneur en plomb (mg/kg)	240 000
R, (mg/kg)	182 314

10.8.9 Matériau: Verre

Teneur en chrome (mg/kg)	94
R, (mg/kg)	83

10.8.10 Matériau: Soudure sans plomb, copeaux

Teneur en plomb (mg/kg)	174
R, (mg/kg)	155

10.8.11 Matériau: Alliage Si/Al, copeaux

Teneur en plomb (mg/kg)	930
R, (mg/kg)	790

Teneur en chrome (mg/kg)	1 100
R, (mg/kg)	1963

10.8.12 Matériau: Alliage d'aluminium coulé, copeaux

Teneur en plomb (mg/kg)	190
R, (mg/kg)	153

Teneur en chrome, (mg/kg)	130
R, (mg/kg)	107

10.8.13 Matériau: PCB – Carte de circuit imprimé broyée à moins de 250 µm

Teneur en plomb (mg/kg)	23 000
R, (mg/kg)	14 173

11 Contrôle de la qualité

11.1 Exactitude de l'étalonnage

L'exactitude de l'étalonnage doit être validée en se conformant aux étapes suivantes:

- L'exactitude de chaque étalonnage doit être validée par analyse d'un ou de plusieurs matériaux de référence représentatifs de chaque matériau utilisé dans l'application de cette méthode d'essai. Les niveaux de concentration d'analytes dans les matériaux de référence doivent se trouver dans les limites d'un ordre de grandeur des valeurs maximales admises pour l'analyte dans le matériau. Dans l'idéal, des matériaux de référence répondant aux valeurs maximales admises seront mis à disposition.
- Les résultats des mesures des matériaux de référence doivent être calculés et exprimés conformément à l'Article 9, y compris l'incertitude estimée.
- Soumettre les résultats et les valeurs certifiées ou de référence affectées aux matériaux de référence à un essai d'erreur systématique. L'essai d'erreur systématique doit tenir compte de l'incertitude de la valeur affectée.

Pour des instructions concernant les essais d'erreur systématique, se reporter à la publication spéciale 829 du National Institute of Standards and Technology [10] ou à des documents similaires.

- Si une erreur systématique est détectée, l'étalonnage doit être corrigé et la validation doit être répétée.

11.2 Échantillons témoins

Les échantillons témoins doivent être préparés et utilisés comme suit:

- Désigner une quantité de matériau stable pour servir d'échantillon témoin pour chaque étalonnage. Cet échantillon doit, de préférence, être solide et de forme circulaire (pastille).
- Préparer une prise d'essai de l'échantillon témoin et la soumettre à chacun des étalonnages dès qu'ils ont été validés. Répéter cette opération au moins quatre fois. Calculer l'écart moyen et l'écart type et utiliser ces valeurs pour tracer un diagramme de contrôle pour chaque analyte dans chaque étalonnage. Les analystes peuvent élaborer les échantillons témoins. Certains fabricants d'instruments fournissent un (des) échantillon(s) témoin(s) avec leurs équipements;
- À des intervalles de temps appropriés, préparer une prise d'essai d'échantillon témoin et la soumettre à un essai en appliquant chaque étalonnage utilisé dans la méthode d'essai. Comparer les résultats aux limites des diagrammes de contrôle. Si les résultats ne respectent pas les règles de contrôle établies, soumettre les méthodes d'essai à une recherche de défauts, corriger le problème et effectuer un essai sur un nouvel échantillon témoin.

12 Cas particuliers

La fidélité décrite dans cette méthode d'essai peut ne pas être obtenue dans l'un quelconque des cas suivants:

- a) analyse d'échantillons qui ne sont pas plats ou pas suffisamment grands pour recouvrir l'ouverture de mesure du spectromètre;
- b) échantillons minces ou échantillons multicouches;
- c) échantillons non uniformes.

13 Rapport d'essai

Les résultats de tous les essais réalisés sur les matériaux analysés doivent être enregistrés dans le rapport qui doit inclure les éléments suivants:

- informations nécessaires à une identification sans ambiguïté de l'échantillon soumis à essai;
- date, heure et emplacement de l'essai;
- référence à la présente norme (CEI 62321-3-1);
- la procédure d'essai utilisée;
- les résultats de l'essai et l'estimation de l'incertitude pour chaque analyte;
- tout écart par rapport à la procédure spécifiée;
- toute anomalie observée pendant l'essai.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62321-3-1:2013

Annexe A (informative)

Aspects pratiques de la détection par spectrométrie par fluorescence X (XRF) et interprétation des résultats

A.1 Remarques préliminaires

La présente annexe donne des informations générales d'aide à l'application pratique de la méthode décrite précédemment. Certains fabricants peuvent fournir une procédure normalisée d'utilisation (SOP) avec l'instrument. Le respect des recommandations contenues dans un tel document garantit à l'opérateur la meilleure qualité possible des résultats de l'analyse.

A.2 Effets de la matrice et des interférences

De manière générale, l'utilisateur de cette méthode est averti que des limites dues aux corrections des variations des interférences spectrales et de la matrice, d'un matériau à un autre, peuvent affecter significativement la sensibilité, la limite de détection ou l'exactitude de détermination de chaque analyte. La liste suivante présente les problèmes les plus courants:

- a) L'intensité du rayonnement caractéristique de l'élément dans l'échantillon est contrée par le processus de dispersion du rayonnement d'excitation qui contribue au bruit de fond spectral. De plus, deux effets majeurs se produisent:
 - 1) absorption du rayonnement d'excitation et du rayonnement de fluorescence par l'analyte et par les autres éléments (matrice) de l'échantillon;
 - 2) excitation secondaire (activation) de l'analyte par d'autres éléments de l'échantillon:
 - polymères: Dans les échantillons en polymères, l'influence de la matrice sur l'intensité caractéristique des rayons X de l'analyte est due à:
 - la dispersion (principalement incohérente) du rayonnement primaire, qui contribue grandement au bruit de fond spectral;
 - l'absorption du rayonnement de la fluorescence, principalement par le CI dans le PVC, par des éléments additifs comme le Ca, Ti, Zn, Sn, et par d'autres éléments tels que le Br et le Sb, qui trouvent leur origine dans les retardateurs de flammes;
 - l'excitation secondaire par des éléments comme le Sb, Sn et Br;
 - certains spectromètres WDXRF de grande puissance (>500 W) peuvent modifier de manière irréversible la surface d'un échantillon polymère exposé au faisceau de rayons X pendant de longues périodes de temps. Un échantillon neuf doit toujours être utilisé dans ce cas;
 - métaux: Dans les échantillons métalliques, la dispersion du rayonnement primaire, bien que présente, ne joue pas un rôle important. Les effets de la matrice ont pour principale origine l'absorption et les effets de l'excitation secondaire. Ces effets seront différents pour chaque matrice métallique. La liste suivante présente quelques éléments types composant les diverses matrices:
 - alliages de fer: Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W;
 - alliages d'aluminium: Al, mg, Si, Cu, Zn;
 - alliages de cuivre: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co;
 - alliages de soudure: Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag;
 - alliages de zinc: Zn, Al;
 - alliages de métaux précieux: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn;