

国际标准

电子电器产品中特定物质的检测-

第一部分：介绍与概述

上海铸金分析仪器有限公司

电话：021-36400739，56653018

国际电工委员会

价格代码 **Q**

ICS 13.020; 43.040.10

ISBN 978-2-83220-815-1

警告！确保你获得的此份出版物来自于权威出版机构。

目录

| | |
|---|----|
| 前言 | 3 |
| 简介 | 5 |
| 1 范围 | 6 |
| 2 引用标准..... | 6 |
| 3 术语、定义和简写..... | 6 |
| 3.1 术语和定义..... | 6 |
| 3.2 简写..... | 8 |
| 4 测试方法-概述..... | 8 |
| 4.1 应用范围 | 8 |
| 4.2 样品..... | 9 |
| 4.3 测试方法-流程图..... | 9 |
| 4.4 质量确认和控制..... | 12 |
| 4.5 空白溶液..... | 12 |
| 4.6 基体调节..... | 12 |
| 4.7 检出限(LOD)和量化限值(LOQ) | 12 |
| 4.8 测试报告..... | 13 |
| 4.9 可选择的测试方法..... | 13 |
| 附录 A（附加内容）检出限(LOD)或方法检出限(MDL)-计算示例..... | 14 |
| 参考文献..... | 16 |
| 图表 1 测试方法的流程图..... | 10 |
| 表格 1-标准的筛选与确认检测元素的过程的概述——前处理..... | 11 |
| 表格 1-标准的筛选与确认检测元素的过程的概述——物质类型..... | 12 |
| 表格 A.1 实验结果..... | 14 |
| 表格 A.2 t 值表..... | 14 |
| 表格 A.3 计算结果..... | 15 |

上海铸金分析仪器有限公司
 电话：021-36400739，56653018

国际电工委员会

电子电气产品中某些物质的测定

第 1 部分

前言

- 1) 国际电工委员会 (IEC) 是一个世界性的标准化组织, 它是由各个国家的电工委员会组成。IEC 的目的是在电子电气领域内标准化有关的所有问题促进国际间合作。为了实现这一目标和其它的活动, IEC 公开出版国际标准、技术规范、技术报告、公开发行人规范 (PAS) 和指导 (此后均称作“IEC 出版物”)。它们的制订工作委托给技术委员会; 任何国家对此项目感兴趣的 IEC 委员会均可参与制订工作。与 IEC 相关联的国际组织、政府组织或非政府组织也可以参与制订工作。IEC 同国际标准化组织 (ISO) 根据双方签立的协议, 进行密切的合作。
- 2) IEC 对技术问题的正式决定或协议, 就近来说, 就是相关的议题在国际范围内达成共识, 因为每个技术委员会有感兴趣的来自各个国家 IEC 委员会的代表。
- 3) IEC 发行的出版物以推荐的形式在国际范围使用, 在这种意义上, 它被 IEC 各国委员会所接受。IEC 虽然做出各种合理的努力以确保出版物技术内容的准确性, 但却对它们如何被使用或终端使用者的误解不承担责任。
- 4) 为了在国际程度上达到一致, IEC 各国委员会担负着在它们的国家和地区性出版物中最大程度地公开应用 IEC 出版物。任何 IEC 出版物与相应的国家或地区性出版物之间的差异应在结尾部分予以清楚说明。
- 5) IEC 不提供标识程序以证明符合性, 因此, 当任何产品宣称符合 IEC 某一标准时, IEC 不负有责任。
- 6) 所有使用者必须确保他们获得的本出版物为最新版本。
- 7) 任何人身伤害、财产损失或其它任何性质的损失, 无论是直接还是间接的, 或是花费 (包括法定费用), 及由此出版物产生的花费、使用或依赖此出版物产生的花费, 或是其它的 IEC 出版物, IEC 或它的主管、雇员、服务人员、机构包括独立的专家、技术委员会的成员和各个国家的 IEC 委员会不需要承担责任。
- 8) 需要注意到本出版物中引用到的参考标准, 参考标准的使用与正确运用本出版物是密不可分的。
- 9) 需要注意到本 IEC 出版物的某些部分可能会涉及到著作权的问题, IEC 并不负责鉴别这种著作权相关的问题。

国际标准 IEC 62321 由 IEC 技术委员会 TC 111: 电子电气产品与系统的环境标准化制订。

IEC 62321:2008 第一个版本是一个“独立”的标准, 包括简介, 测试方法的概述, 机械样品制备以及各种测试方法条款。

此 IEC 62321-1 第一版是对 IEC 62321 的局部置换, 在结构上修改和替换条款 1 至 4。

在 IEC 62321 系列的后续部分将逐步取代 IEC 62321:2008 相应条款，直到所有的内容都出版。然而，这些条款还没有作为一个独立的文件重新出版，因此 IEC 62321:2008 仍然有效。

本标准的内容基于以下文件：

| | |
|-------------|-------------|
| FDIS | 投票报告 |
| 111/295FDIS | 111/306/RVD |

有关本标准投票通过的全部信息可以从以上表中的投票报告找到。

本出版物根据 ISO/IEC 指导第 2 部分起草。

IEC 62321 的所有系列文件都可以在 IEC 的网站标题“电器产品中的特定物质的测定”下找到。

委员会决定在数据库中与此相关的出版物的内容在修订期限之前将维持不变，此日期显示在 IEC 的网站：“<http://webstore.iec.ch>”中可以找到。此期限后，本出版物将会被：

- 重新确认
- 废除
- 由修订版取代
- 修订

上海铸金分析仪器有限公司

重要提示——此出版物的封面上“内有颜色”的标识指出，内有颜色的内容对于正确的理解其内容是有用处的。因此使用者应该用彩色打印机打印此文档。

简介

电子电气产品广泛使用对环境产生的影响，已经越来越多地引起了人们的关注。导致了世界是许多国家修改法律法规以影响电子电气产品中废弃物、物质和能源的使用。

电子电气产品中某些物质，如：铅（Pb）、汞（Hg）、镉（Cd）、六价铬（Cr(VI)）和它们的化合物，另外加上两种溴化阻燃剂多溴联苯（PBB）和多溴联苯醚（PBDE），这些物质在当前的和提案的地方法规是被限制使用的。

因此，IEC62321 系列文件提供了检测方法，让电器工业能够在全世界一致的基础上确定所检测电器产品中特定物质的含量。

第一版的 IEC62321:2008 是一份“独立的”标准，它提供了一份介绍、一份检测方法的大纲、一份机械样品的制备、以及许多检测方法条目。

新版的 IEC62321 系列文件的结构包括：

—电器产品中特定物质的测定——第一部：介绍和概括。

—电器产品中特定物质的测定——第二部：拆分、分解以及机械样品的制备。

剩余章节中，每一章节指定出一种物质的筛选与确认的检测方法。

警告-任何使用本国际标准的人员应熟悉一般的实验室操作。此标准没有列举出所有与使用此文件相关的安全问题。使用者有责任建立适当的安全和健康的操作规范来确保符合所在国的规定条件。

电工产品中一特定物质的检测

第一部分：介绍和概述

1 范围

此部分的 IEC62321 将样品作为加工和测量的物体。样品的性质和以及获取样品的规则是由进行检测的实体来确定的，而不是由此标准确定。

注意：样品的选择或许会影响检测的结果。

此份标准提供了获取样品的拆分步骤指导，但没有确定或指定：

- 为获取样品拆分样品的程度
- “一个单位”或“同材质”样品的定义
- 符合评价步骤

注意：进一步的确认步骤指导可以在 IEC/TR 62476 [2] 中找到。

2 引用标准

以下参考文件对于本文件的应用是密不可分的。对于注明日期的参考文件，所引用的版本适用于本标准。对于未注明日期的参考文件，所引用的参考文件的最新版本（所括修正案）适用于本标准。

ISO78-2:1999,化学—标准设计—Part 2: 化学分析方法

ISO/IEC 17025, 检测和校准实验室能力的通用要求

3 术语，定义和缩写

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件

3.1.1 分析物

被检测的物质

3.1.2 电子件

用在电气或电子设备的材料，但不是金属或塑料(例如陶瓷)或者是多组分物质但不能被拆分为均质材料
例如 电阻、电容、二极管、集成电路、混合电路、专用集成电路、绕组器件、继电器以及他们的原材料。

3.1.3 现场可换单元

使用普通工具就容易拆除（机械拆分）的部件、元器件或次级组件。

注 1：“易于拆除”是指用普通工具进行如旋拧或分离等动作，而不包括对设备造成不可还原的破坏。

[IEC 114:2005, 定义 3.7][3]

3.1.4 基体

以某种形式或状态嵌入或附着分析物的物质或混合物

3.1.5 性能评价体系

对计划或项目中的数据需求、要求后限制进行规定的一套体系，它可以作为选择合适方法的准则，合适的方法是基于成本效益来满足那些需求。

注 1：该规范可以以规范、技术指南文件、许可证、工作计划或者强制命令的形式发布。

3.1.6 精密度

在规定的条件下，独立测量结果间的一致程度

3.1.7 标准物质

一种材料，其特性值充分的稳定和一致，以适用于测量或检验的标称性能

3.1.8 重复性

重复性条件下的精密度

[ISO 5725-1: 1994, 定义3.13]

3.1.9 再现性

再现性条件下的精密度

[ISO 5725-1: 1994, 定义3.17]

3.1.10 筛选

检测物质是否存在于产品的典型部分或是截面中的分析程序，与标准值是相对的

注 1：如果筛选方法产生的结果并不是很确定，则需增加分析或是采用后续的行动确保得出

3.2 缩略语

- AAS 原子吸收光谱法
- C-IC 燃烧离子色谱法
- CV-AAS 冷蒸汽原子吸收光谱法
- CV-AFS 冷蒸气原子荧光光谱法
- EPA 环境保护署
- FRU 现场可换单元
- GC-MS 气质联用仪
- GLP 良好实验规范
- HPLC-UV 高效液相色谱-紫外光谱
- IC 离子色谱
- IAMS 离子质谱法
- ICP-MS 电感耦合等离子体质谱法
- ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱法
- IS 内标
- IUPAC 国际纯粹与应用化学联合会
- LOD 检出限
- LOQ 定量限
- MDL 方法检出限
- PBB 多溴联苯
- PBDE 多溴联苯醚
- PBMS 基于性能的评价体系
- PWB 印刷电路板
- QC 质量控制
- UV-VIS 紫外可见分光光度计
- XRF X射线荧光光谱仪

上海铸金分析仪器有限公司
电话：021-36400739，56653018

4 测试方法-概述

4.1 应用范围

测试限用物质浓度的测试方法其内容分成两个重要的步骤：

- 分析测试程序
- 实验室执行

建立和验证分析测试方法，以确保他们适合被应用到他们所设计的目的上。在适用的情况下，每种测试方法都和ISO 78-2 一一对应：

- 序
- 前言
- 标题

- 提醒
- 范围
- 引用标准
- 定义

- 原理
- 化学反应
- 试剂和材料
- 仪器
- 抽样
- 程序
- 计算结果
- 精密度
- 质量控制和保证
- 特殊事项
- 测试报告
- 附录
- 参考文献

由于实验室可以按照其他来源的测试方法和标准来执行测试程序，因此本标准不覆盖实验室执行部分。实验室的执行步骤包括合适的质量保证措施和有效验证原理，该原理将实验室所使用的仪器的分析方法性能文件化。强烈建议实验室获得质量保证体系如优良实验室操作（GLP）和/或取得类似的国际或国家体系的认证（如ISO 17025）。

4.2 样品

电话：021-36400739，56653018

本文件所提到的样品是指根据方法去测定限用物质浓度的被处理和测试的对象。样品可以是聚合物、金属或电子装置。

实际测试时如何取得样品应该由执行测试方法的组织考虑标准文件的要求并加以规定。

注：此组织可以是委托工作的实体或执行工作的组织。在实际中，要求者和分析者将会对所取的样品达成协议。

组织可以决定制备均质材料的样品。对于此类样品，这类测试方法特别适合于金属或聚合物。

组织可以决定制备的样品是电子元件或电子组合件或是区域可替换单元（FRU）。对于这一类的样品，为电子装置提供的测试方法就特别适合。

4.3 测试方法—流程图

图 1 描述了确定电子技术产品中限制物质含量的测试程序的流程。

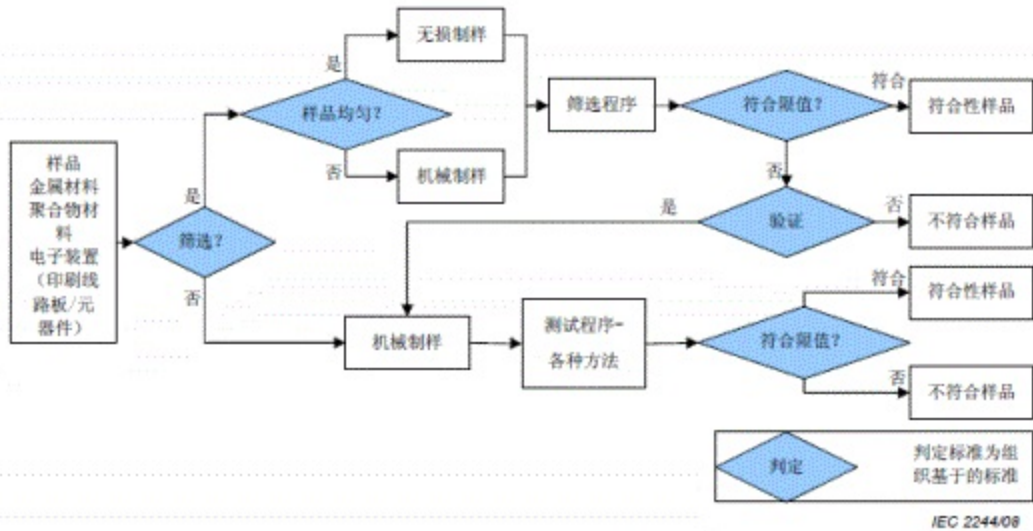


图 1-测试方法流程图

在获取样品后，无论是采取筛选测试程序还是使用多种测试方法的验证测试程序，都必须做出判断。

使用筛选评价某些物质(如铅、镉、六价铬等)在电气和电子设备中的存在被广泛用。筛选提供了一个方便的方法来评估样品中某些物质的存在或含量。筛选采用的是定性或半定量的方法。在某些情况下，筛选被用于直接定量实际很难分析物质(如六价铬)。

根据筛选结果，可能需要采取其他分析方法来确定待测物质的存在或含量。这些附件的分析方法被称为验证方法。

虽然x射线荧光光谱法(XRF)是最常用的筛选方法，但不局限于这个分析测量技术。本标准的使用者可以采用多个测量技术以达到筛选的目的。

以筛选六价铬为例，可以通过使用XRF无损分析总铬的测量方法。同样的，总铬的分析可用ICP进行化学测试。无论测量方法是否可以有效地评估出六价铬的存在或含量，六价铬的浓度都不可以大于总铬的浓度。

同样，可以通过使用XRF无损分析或是C-IC方法测试总溴。无论测量方法是否可以有效的评估出样品中PBBs或PBDEs的存在或含量，总溴都与构成这些化合物的成分有关。

以上两个例子中，还需要在检测总元素含量的基础上附加检测方法（例如 UV-VIS 法或 GC-MS 法）去确认六价铬或 PBB/PBDE 的存在或含量

因此，谨慎的分析师可以有效地使用不同的筛选程序实现相同的结果。

筛选过程可以通过直接测量样品(无损样品制备)或破坏样品使其均匀(机械样品制备)。这是根据样品的均匀性进行判断的。一个典型的样品筛选，其中的许多均匀材料(如聚合物、合金、玻璃)可以进行无损分析，而对于其他更复杂的样品(如现场可换单元)，则机械制样可能是一个适当的解决方案。机械制样同样适用于筛选和验证测试程序。

验证测试程序通常是用来进一步确认筛选后待测物质的存在或含量(如确定筛选出来的总溴是否来自溴的重要化合物)。另外，验证测试程序可以进行独立的筛选过程

验证程序通常是在机械和化学制样后使用的各种测试方法，其根据待测物质和样品(可以是聚合物，金属或电子元件)进行调整。

表1和表2给出典型的筛选/验证测试方法概述，它详细描述了本标准中个别物质测试方法。

表1-典型的扫描和验证程序概述-准备

| 程序 | 样品制备 | 聚合物 | 金属 | 电子元件(印刷电路板、及其组分) |
|------|------|---|-------|------------------------------|
| 样品制备 | 无损分析 | 无需制样 | 无需制样 | 无需制样 |
| | 机械制样 | 研磨或粉碎 | 研磨或粉碎 | 研磨或粉碎 |
| | 化学制样 | 碱提取 酸消解 干灰化 有机溶剂提取 燃烧提取 热金汞齐 | 酸消解 | 碱提取 酸消解 有机溶剂提取 燃烧提取 |

上海铸金分析仪器有限公司
电话：021-36400739, 56653018

表2-典型的扫描和验证程序概述-物质类型

| 程序 | 物质类型 | 聚合物 | 金属 | 电子元件（印刷 电路板、及其组 分） |
|------|------------------------|---|------------|--------------------------|
| 分析测量 | 有机化合物 （例如多溴联苯 醚） | GC-MS IAMS HPLC-UV | NA | GC-MS IAMS HPLC-UV |
| | 溴元素 | XRF IC | NA | XRF IC |
| | 离子 （例如六价铬） | 比色法/UV-VIS | 比色法/UV-VIS | 比色法 |
| | 金属元素分析 （例如铅、镉） | XRF, AAS, CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES, ICP-MS | | |

在验证过程后，即可确定样品是否满足标准的限制要求。

4.4 质量保证与控制

在适用情况下，测试方法的质量保证和控制应包括质控样品的测试频率和验收标准。还应该包括确定检测限（LOD）和定量限（LOQ）。在适用情况下，检测限（LOD）和定量限（LOQ）的截面积应符合4.7中的描述。其他的质量控制方法还要包括方法空白、标准曲线、加标回收、内标法等。

4.5 空白溶液

在适用情况下，通过来源于多个实验室或等效机构的统计数据来支持单独测试方标准的精度条款的重复性和再现性报告。（见ISO 78 - 2:1999中的附录B）

4.6 基体调节

对于某些物质成分中以相对较低的浓度存在的物质，或是以相对较高浓度存在的化合物，还是构成样品主要成分，对这些样品的分析程序经常取决于其材料或基体。因此，测试程序应该根据被测试的材料进行调节，通常是加入合适的空白和基体调节校正样品，或是通过一个将分析物从附着的材料中或主要的基体中分离出来的预处理步骤。电子装置中主要的材料种类（或基体）是聚合物，大多数情况下，掺有许多添加剂的技术聚合物可进一步被喷上涂料或涂层。金属类如各种各样的合金，和电子装置。对于不同的电子元件样品，基体调节是不同的。

4.7 检出限（LOD）和定量限（LOQ）

检出限 (LOD) 或方法检测限 (MDL), 用其最简单的形式, 它经常被描述在一给定的测量系统中在测试样品中分析物最低的能够被可靠地与零分别开来的含量或浓度。

仪器的检出限代表仪器将低浓度的分析物与空白或标准溶液的“零”浓度区分开来的能力, 通常被制造商

-13-

62321-1 © IEC:2013

用来证明系统的测量能力 (例如: 原子吸收光谱仪)。当仪器检出限有用的时候, 它们通常比代表着整个分析方法测量过程的检出限要低得多。

完整分析方法检出限测定的最合适的方法是通过仪器测试重复样、独立测试低浓度或经过整个测试程序, 包括样品消解或萃取的增加样品基体 (例如: 塑料)。建议适合此分析的最少为6 个重复样和浓度为评估的方法检测限3~5 倍浓度的分析物。整个测试程序的全部方法检测限由重复样的标准偏差乘以合适的系数得到。国际理论和应用化学联合物 (IUPAC) 建议对至少为6 个重复样的系数为3。美国环境保护署 (US EPA) 使用的为单方向的置信水平, 因子等于为重复样的数量和置信水平下所选取的student t 值。(例如: 在95%的置信水平下6 个重复样的 $t=3.36$)。

对于某一给定的测量系统量化限值 (LOQ) 或评估量化限值通常被描述在日常的实验室操作条件下、在规定的精确度范围内或可接受的精确度限值内可以被可靠地检测出的最低浓度。可以接受的精确度限值通常被定义为10%的相对标准偏差或简单地表述为方法检测限的一固定的倍数 (2~10 倍)。

4.8 测试报告

测试实验室所完成的工作应该用一份报告准确, 清楚且毫不含糊地表达测试结果和其它相关信息。每份测试报告至少包含以下信息:

- 分析实验室的名称, 地址, 位置和实验人员姓名
- 收样日期和测试执行日期
- 报告的唯一识别方式 (例如: 序号) 和每一页的页码及总页数
- 样品的识别和描述, 包括对测试样品是由何种产品拆解得到的描述
- 参考本标准, 所使用的程序或等效性能程序 (包括消解方法和测试仪器)
- 检出限 (LOD) 和量化限值 (LOQ)
- 测试样品结果被表述为毫克/千克 (mg/kg)
- 可供选择的但在本标准中没有规定的细节及其它可能影响到测试结果的因素。任何的偏离本标准中规定的测试程序, 不论是否取得客户同意。

质量控制 (QC) 测试结果 (例如: 方法空白和基体添加等的结果, 等), 及在有所要求时, 应提供所使用的参考物质清单及其它们的来源。

报告发出后再进行修改报告或增加报告, 应在其中加以适当地注明“序列号为×××的测试报告的修正本/附件 (或以其它方式识别)”, 并且应当符合4.2 到4.6 中的相关要求。

4.9 可选择的测试方法

可选择的测试方法, 消解方法或分析技术, 也可以使用其它根据以性能为基础的量测系统标准对性能有效性加以证明的替代程序。量测系统标准在本程序的质量控制章节中有提到。任何偏离规定的程序都必须作出评估并在测试报告中予以记录。

附录 A
(参考)检出限 (LOD) 或方法检出限 (MDL) —
计算示例

一个 Cd 含量 ($\sim 9.5 \text{ mg/kg}$) 大约为 3-5 倍方法检出限 ($\sim 2 \text{ mg/kg}$) 的样品, 经过 9 次独立消解和定量后, 定量结果见表 A. 1

表 A. 1 — 实验结果

| 重复 (消解) 数量 | Cd 测试含量 (mg/kg) |
|------------|-----------------|
| 1 | 9.49 |
| 2 | 10.20 |
| 3 | 9.79 |
| 4 | 9.44 |
| 5 | 9.42 |
| 6 | 9.80 |
| 7 | 9.94 |
| 8 | 8.89 |
| 9 | 10.20 |

检出限 (LOD) 和方法检出限 (MDL) 是由适当的学生 t 值表 (t 统计量) 和表 A. 2 和 A. 1 所示的公式决定的。

表 A. 2-学生 t 值表 (t 统计量)

| 样品编号 | t 值 ($n-1, \alpha=0.99$) |
|------|----------------------------|
| 3 | 6.96 |
| 4 | 4.54 |
| 5 | 3.75 |
| 6 | 3.36 |
| 7 | 3.14 |
| 8 | 3.00 |
| 9 | 2.90 |
| 10 | 2.82 |

$$\text{LOD 或 MDL} = t \text{ 统计量} \times \text{标准偏差 (Sn-1)} \quad (\text{A. 1})$$

定量检出限 (LOQ) 或估计定量限被表示成为检出限 (LOD) 或方法检出限 (MDL) 的五倍, 见表 A. 3。

表 A. 3——计算结果

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 平均值 | 9.69mg/kg |
| t 统计量 (n-1, $\alpha=0.99$) | 2.90 |
| 标准偏差 (Sn-1) | 0.42mg/kg |
| 检出限或方法检出限 | 1.22mg/kg |
| 定量检出限@5x 方法检出限 | 6.09mg/kg |

根据计算结果, 适当的 LOD 约为 1.2mg/kg、LOQ 约为 6.0mg/kg。

上海铸金分析仪器有限公司
电话：021-36400739，56653018