

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12687-3-1:2020

IEC 62321-3-1:2013

Xuất bản lần 1

**XÁC ĐỊNH MỘT SỐ CHẤT
TRONG SẢN PHẨM KỸ THUẬT ĐIỆN –
PHẦN 3-1: SÀNG LỌC –
CHÌ, THỦY NGÂN, CADIMI, CROM TỔNG VÀ BROM TỔNG
SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HUỖNH QUANG TIA X**

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

HÀ NỘI – 2020

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu	4
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tài liệu viện dẫn	7
3 Thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt	7
4 Nguyên tắc	8
5 Dụng cụ đo, thiết bị và vật liệu	10
6 Thuốc thử.....	10
7 Lấy mẫu	10
8 Quy trình thử nghiệm	11
9 Tính toán	16
10 Độ chụm	17
11 Kiểm soát chất lượng	23
12 Các trường hợp đặc biệt	24
13 Báo cáo thử nghiệm	24
Phụ lục A (tham khảo) – Các vấn đề thực tế của phương pháp phân tích sàng lọc bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF) và giải thích các kết quả	26
Phụ lục B (tham khảo) – Các ví dụ thực tế của phương pháp phân tích sàng lọc bằng XRF	33
Thư mục tài liệu tham khảo.....	43

Lời nói đầu

TCVN 12667-3-1:2020 hoàn toàn tương đương với IEC 62321-3-1:2013;

TCVN 12667-3-1:2020 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/E1 *Máy điện và khí cụ điện* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 12667 (IEC 62321), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện*, gồm có các phần sau:

- TCVN 12667-1:2020 (IEC 62321-1:2013), Phần 1: Giới thiệu và tổng quan
- TCVN 12667-2:2020 (IEC 62321-2:2013), Phần 2: Tháo dỡ, tháo rời và chuẩn bị mẫu bằng cơ khí
- TCVN 12667-3-1:2020 (IEC 62321-3-1:2013), Phần 3-1: Sàng lọc – Chì, thủy ngân, cadimi, crom tổng và brom tổng sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang tia X
- TCVN 12667-3-2:2020 (IEC 62321-3-2:2020), Phần 3-2: Sàng lọc – Flo, clo, brom trong polyme và chất điện tử sử dụng sắc ký ion hóa ngọn lửa (C-IC)
- TCVN 12667-4:2020 (IEC 62321-4:2017), Phần 4: Thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử sử dụng CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES và ICP-MS

Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện –

Phần 3-1: Sàng lọc – Chì, thủy ngân, cadimi, crom tổng và brom tổng sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang tia X

Determination of certain substances in electrotechnical products –

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

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả việc phân tích sàng lọc của năm chất, cụ thể là chì (Pb), thủy ngân (Hg), cadimi (Cd), crom tổng (Cr) và brom tổng (Br) trong các vật liệu đồng nhất được tìm thấy trong sản phẩm kỹ thuật điện, bằng cách sử dụng kỹ thuật phân tích của phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF).

Tiêu chuẩn này áp dụng cho các polyme, kim loại và vật liệu gốm. Phương pháp thử nghiệm có thể áp dụng cho nguyên liệu, vật liệu riêng biệt được lấy từ sản phẩm và các hỗn hợp "đồng nhất" từ hai vật liệu trở lên. Việc sàng lọc một mẫu được thực hiện bằng cách sử dụng bất kỳ loại máy đo phổ XRF nào, miễn là nó có các đặc tính tính năng được quy định trong phương pháp thử nghiệm này. Không phải tất cả các loại máy đo phổ XRF đều phù hợp đối với tất cả kích cỡ và hình dạng của mẫu. Cần cẩn thận lựa chọn thiết kế máy đo phổ thích hợp đối với mục đích liên quan.

Tính hiệu quả của phương pháp thử nghiệm này đã được kiểm chứng đối với các chất dưới đây khi chúng nằm trong các vật liệu nền khác nhau và trong dải hàm lượng như quy định trong các bảng từ Bảng 1 đến Bảng 5.

Bảng 1 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với chì trong các vật liệu

Chất/ nguyên tố	Chì									
	Đơn vị đo	Môi chất/vật liệu thử nghiệm								
		ABS ^a	PE ^b	Thép hợp kim thấp	AL, hợp kim Al- Si	Chất hàn không chì	PWB được xay ^c	Thủy tinh pha lê	PVC ^d	Polyolefin
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm	mg/kg	15,7 đến 954	14. đến 108	30 ^e	190 đến 930	174	22 000 đến 23 000	240 000	390 đến 665	380 đến 640

^a Acrylonitrin butadien styren.
^b Polyethylene.
^c Bảng mạch in.
^d Polyvinyl clorua.
^e Hàm lượng chì này đã không được phát hiện bởi các thiết bị tham gia thử nghiệm.

Bảng 2 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với thủy ngân trong các vật liệu

Chất/nguyên tố	Thủy ngân		
	Đơn vị đo	Môi chất/vật liệu thử nghiệm	
		ABS ^a	PE ^b
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm	mg/kg	100 đến 942	4 đến 25

^a Acrylonitrin butadien styren.
^b Polyethylene.

Bảng 3 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với cadimi trong các vật liệu

Chất/nguyên tố	Cadimi			
	Đơn vị đo	Môi chất/vật liệu thử nghiệm		
		Chất hàn không chì	ABS ^a	PE ^b
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm	mg/kg	3 ^c	10 đến 183	19,6 đến 141

^a Acrylonitrin butadien styren.
^b Polyethylene.
^c Hàm lượng chì này đã không được phát hiện bởi các thiết bị tham gia thử nghiệm.

Bảng 4 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với crom tổng trong các vật liệu

Chất/nguyên tố	Crom					
	Đơn vị đo	Môi chất/vật liệu thử nghiệm				
		ABS ^a	PE ^b	Thép hợp kim thấp	AL, hợp kim Al-Si	Thủy tinh
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm	mg/kg	16 đến 944	16 đến 115	240	130 đến 1 100	94
^a Acrylonitrin butadien styren. ^b Polyethylene.						

Bảng 5 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với brom tổng trong các vật liệu

Chất/nguyên tố	Brom			
	Đơn vị đo	Môi chất/vật liệu thử nghiệm		
		HIPS ^c , ABS ^a	PC/ABS ^d	PE ^b
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm	mg/kg	25 đến 118 400	800 đến 2 400	96 đến 808
^a Acrylonitrin butadien styren. ^b Polyethylene. ^c Polystyren chịu va đập cao. ^d Polycarbonat và hỗn hợp ABS.				

Các chất này trong vật liệu nền tương tự, khi có hàm lượng nằm ngoài dải hàm lượng quy định, vẫn có thể được phân tích theo phương pháp thử này; tuy nhiên, tính hiệu quả không được thiết lập trong tiêu chuẩn này.

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu không ghi năm công bố thì áp dụng bản mới nhất (kể cả các sửa đổi).

TCVN 9595-1 (ISO/IEC Guide 98-1), *Độ không đảm bảo đo – Phần 1: Giới thiệu về trình bày độ không đảm bảo đo*

TCVN 12667-1 (IEC 62321-1), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 1: Giới thiệu và tổng quan*

TCVN 12667-2 (IEC 62321-2), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 2: Tháo dỡ, tháo rời và chuẩn bị lấy mẫu bằng cơ khí*

3. Thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt

Đối với mục đích của tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt cho trong TCVN 12667-1 (IEC 62321-1) và TCVN 12667-2 (IEC 62321-2).

4 Nguyên tắc

4.1 Tổng quan

Khái niệm "sàng lọc" đã được xây dựng để giảm khối lượng mẫu thử nghiệm. Được thực hiện như một công đoạn đi trước cho bất kỳ một phép phân tích thử nghiệm nào, mục tiêu chính của sàng lọc là nhanh chóng xác định được bộ phận hoặc phần của một sản phẩm đã sàng lọc:

- có chứa một chất nhất định ở hàm lượng cao hơn đáng kể so với giá trị hoặc các giá trị được chọn làm tiêu chí và do đó có thể được coi là không chấp nhận được.
- có chứa một chất nhất định ở hàm lượng thấp hơn đáng kể so với giá trị hoặc các giá trị được chọn làm tiêu chí và do đó có thể được coi là chấp nhận được.
- có chứa một chất nhất định ở hàm lượng gần với giá trị hoặc các giá trị được chọn làm tiêu chí khi tất cả các sai số về đo lường có thể có và hệ số an toàn được xem xét mà không thể đưa ra quyết định kết luận về sự không tồn tại hoặc tồn tại chấp nhận được của một chất nhất định và do đó, có thể yêu cầu một hành động tiếp theo bao gồm cả việc phân tích thêm bằng cách sử dụng các quy trình thử nghiệm kiểm tra xác nhận.

Phương pháp thử nghiệm này được thiết kế đặc biệt để sàng lọc đối với chì, thủy ngân, cadimi, crom và brom (Pb, Hg, Cd, Cr, Br) trong các vật liệu đồng nhất, xuất hiện ở hầu hết các sản phẩm kỹ thuật điện. Trong các trường hợp điển hình, phép đo XRF cung cấp thông tin về khối lượng tổng của từng nguyên tố có mặt trong mẫu nhưng không xác định được các dạng hợp chất hoặc trạng thái hóa trị của các nguyên tố này. Do đó, phải đặc biệt chú ý khi sàng lọc đối với crom và brom vì kết quả chỉ phản ánh sự tồn tại crom tổng và brom tổng. Sự có mặt của Cr(VI) hoặc chất chậm cháy có thành phần brom như PBB hoặc PBDE phải được xác nhận bằng một quy trình thử nghiệm kiểm tra xác nhận. Khi áp dụng phương pháp này cho các thiết bị điện tử "nguyên bản", mà về bản chất thiết kế của chúng là không đồng nhất thì cần phải cẩn thận khi giải thích các kết quả. Tương tự, việc phân tích Cr trong các lớp phủ có thể sẽ khó khăn do sự tồn tại của Cr trong vật liệu nền và/hoặc do không đủ độ nhạy đối với Cr trong các lớp phủ thông thường rất mỏng (vài trăm nm).

Có thể thực hiện phân tích sàng lọc bằng một trong hai biện pháp:

- không phá hủy – bằng cách phân tích trực tiếp mẫu "nguyên bản";
- phá hủy – bằng cách áp dụng một hoặc nhiều bước chuẩn bị mẫu trước khi phân tích.

Trong trường hợp sau, người sử dụng phải áp dụng quy trình về chuẩn bị mẫu như được mô tả trong TCVN 12667-2 (IEC 62321-2). Phương pháp thử này sẽ hướng dẫn người sử dụng chọn cách tiếp cận thích hợp để thể hiện mẫu.

4.2 Nguyên tắc thử nghiệm

Mẫu đại diện của đối tượng cần thử nghiệm được đặt vào buồng đo hoặc lên trên ống chuẩn trực của máy đo phổ huỳnh quang tia X. Ngoài ra, cửa sổ/ống chuẩn trực của máy phân tích XRF di động, cầm

tay, được đặt trực tiếp trên bề mặt của đối tượng cần thử nghiệm. Máy phân tích chiếu sáng mẫu bằng chùm tia X trong thời gian đo được chọn trước và khi đó mẫu sẽ lần lượt được kích thích bởi các tia X đặc trưng của các nguyên tố cần xác định trong nó. Cường độ của các tia X đặc trưng này được đo và chuyển đổi sang tỷ lệ khối lượng hoặc hàm lượng của các nguyên tố trong mẫu thử bằng cách sử dụng đường chuẩn đã xây dựng trong máy phân tích.

Nguyên tắc cơ bản của phương pháp đo phổ XRF, cũng như các mặt thực hành trong lấy mẫu đối với phương pháp này, được đề cập chi tiết trong [1, 2 và 3].

4.3 Chú dẫn giải thích

Để đạt được mục đích, phương pháp thử này phải cung cấp sự nhận biết nhanh và rõ ràng về các nguyên tố được quan tâm. Phương pháp thử phải cung cấp độ chính xác tối thiểu mà đôi khi được mô tả là bán định lượng, nghĩa là độ không đảm bảo tương đối của một kết quả thường là 30 % hoặc tốt hơn ở mức độ tin cậy là 68 %. Một số trường hợp sử dụng có thể chấp nhận độ không đảm bảo tương đối cao hơn, phụ thuộc vào nhu cầu của họ. Mức đặc tính này cho phép người sử dụng phân loại các mẫu vật liệu để tiến hành thử nghiệm bổ sung. Mục đích chính là thu nhận thông tin cho việc quản lý rủi ro.

Phương pháp thử này được thiết kế để cho phép các máy đo phổ XRF có các thiết kế, độ phức tạp và khả năng khác nhau đều có thể được sử dụng cho phép phân tích sàng lọc. Tuy nhiên, công năng của các loại máy đo phổ XRF khác nhau bao trùm một phạm vi rộng đến mức một số sẽ tương đối không đáp ứng đủ về độ chọn lọc và độ nhạy trong khi số còn lại thì có thể đáp ứng trên mức cần thiết. Một số máy đo phổ cho phép thực hiện phép đo dễ dàng trong dải rộng về hình dạng và kích cỡ mẫu, trong khi một số máy khác, đặc biệt là các bộ WDXRF dùng trong nghiên cứu, thì lại không có tính linh hoạt đối với các loại mẫu thử.

Khi đã biết mức tính năng yêu cầu ở trên và sự đa dạng về công năng của các loại máy đo phổ XRF có khả năng thực hiện các phép đo thì các yêu cầu về chỉ dẫn kỹ thuật cho các quy trình đo sàng lọc sẽ thấp hơn đáng kể so với trong phương pháp phân tích định lượng hiệu năng cao khi mà độ không đảm bảo đo là không đáng kể.

Phương pháp thử này dựa trên khái niệm về hệ thống đo dựa trên tính năng. Thiết bị đo, việc chuẩn bị mẫu và hiệu chuẩn được quy định trong tiêu chuẩn này nằm trong phạm vi tương đối thông dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là đưa thành tài liệu tất cả các quy trình được triển khai trong phòng thí nghiệm để sử dụng cho phương pháp thử này. Người sử dụng phải thiết lập quy trình bằng văn bản đối với tất cả các trường hợp được chỉ rõ trong phương pháp này bằng thuật ngữ "hướng dẫn công việc".

Người sử dụng phương pháp thử nghiệm này phải đưa thành tài liệu tất cả các loại máy đo phổ và tham số tính năng có liên quan.

CẢNH BÁO 1 Người sử dụng phương pháp thử XRF phải được huấn luyện về cách sử dụng máy đo phổ XRF và các yêu cầu lấy mẫu có liên quan.

CẢNH BÁO 2 Tia X nguy hiểm cho con người. Phải thận trọng khi vận hành thiết bị theo như hướng dẫn an toàn mà nhà chế tạo cung cấp và cả các quy định về sức khỏe và an toàn nghề nghiệp tại nước sở tại.

5 Dụng cụ đo, thiết bị và vật liệu

5.1 Máy đo phổ XRF

Máy đo phổ XRF gồm nguồn kích thích tia X, phương tiện tạo mẫu có thể sử dụng lại, bộ phát hiện tia X, bộ xử lý số liệu và hệ thống điều khiển [4, 5 và 6]:

- a) nguồn kích thích tia X – Thường sử dụng ống tia X hoặc nguồn đồng vị phóng xạ;
- b) bộ phát hiện tia X (hệ thống phát hiện) – Được sử dụng để chuyển đổi năng lượng photon tia X sang xung điện tương ứng có biên độ tỷ lệ với năng lượng photon.

5.2 Vật liệu và dụng cụ

Tất cả các vật liệu được sử dụng để chuẩn bị mẫu đối với phép đo XRF không được có biểu hiện nhiễm bẩn, đặc biệt là không chứa các chất cần phân tích trong phương pháp thử này. Điều này có nghĩa rằng tất cả các vật liệu mài, dung môi, chất trợ dung, v.v... không được chứa Pb, Hg, Cd, Cr và/hoặc Br với hàm lượng có thể phát hiện được.

Các dụng cụ được sử dụng trong xử lý mẫu phải được lựa chọn để giảm thiểu sự nhiễm bẩn bởi chính các chất phân tích của phương pháp thử này cũng như bởi bất kỳ các bất kỳ nguyên tố nào khác. Mọi quy trình được sử dụng để làm sạch dụng cụ không được đưa thêm tạp chất.

6 Thuốc thử

Thuốc thử, nếu có, phải thuộc loại dùng cho phân tích đã được thừa nhận và không được chứa Pb, Hg, Cd, Cr và/hoặc Br với hàm lượng có thể phát hiện được.

7 Lấy mẫu

7.1 Quy định chung

Trách nhiệm của người sử dụng phương pháp thử này là xác định mẫu thử bằng cách sử dụng các hướng dẫn công việc đã được ghi thành tài liệu. Người sử dụng có thể lựa chọn để xác định mẫu thử theo một số cách, thông qua phương pháp không phá hủy mà trong đó phần cần đo được xác định bằng vùng quan sát của máy đo phổ, hoặc bằng phương pháp phá hủy mà trong đó phần vật liệu cần đo được lấy ra khỏi phần thân lớn hơn của nó và cũng được đo như vậy, hoặc phá hủy và chuẩn bị mẫu bằng cách sử dụng một quy trình xác định nào đó.

7.2 Phương pháp không phá hủy

Người sử dụng phương pháp thử này phải:

- a) thiết lập vùng được quan sát bằng máy đo phổ và đặt mẫu thử vào vùng đó, thận trọng để chắc chắn rằng các phổ huỳnh quang tia X từ phần vật liệu không thuộc mẫu thử đã được chỉ định sẽ không được phát hiện. Thông thường, khu vực được quan sát bởi máy đo quang phổ là một phần của mặt phẳng được mô tả bởi hình dạng và đường biên của cửa sổ đo của thiết bị đo. Vùng của mẫu thử được quan sát bằng máy đo phổ phải là vùng bằng phẳng. Bất kỳ sai lệch so với yêu cầu về vùng bằng phẳng này phải được ghi lại;
- b) cần đảm bảo rằng khả năng lặp lại về mặt hình học của phép đo và khoảng cách giữa máy đo phổ và phần mẫu thử phải được thiết lập;
- c) ghi lại các bước được thực hiện để thu được phần mẫu thử khi tháo dỡ từ một vật thể lớn hơn.

7.3 Phương pháp phá hủy

Các điểm dưới đây phải được tính đến trong phương pháp phá hủy:

- a) người sử dụng phải tạo ra và tuân thủ tài liệu hướng dẫn công việc để thu được phần mẫu thử đối với phương pháp phá hủy, vì thông tin này là rất quan trọng để giải thích chính xác kết quả đo;
- b) quy trình tạo ra mẫu đo dạng bột phải đảm bảo vật liệu có kích thước hạt đã biết hoặc được kiểm soát. Trong các trường hợp các hạt có thành phần hóa học, pha hoặc hỗn hợp khoáng chất khác nhau thì điều quan trọng là phải giảm kích thước của chúng một cách thích đáng để giảm thiểu hiệu ứng hấp thụ vi sai.
- c) đối với một quy trình tạo ra mẫu vật liệu đo được hòa tan trong chất nền dạng lỏng thì khối lượng và đặc tính vật lý của vật liệu được hòa tan phải được kiểm soát và ghi lại. Dung dịch thu được phải đồng nhất hoàn toàn. Phải có hướng dẫn để xử lý phần mẫu không hòa tan nhằm đảm bảo cho sự giải thích đúng đắn về kết quả đo được. Phải cung cấp hướng dẫn về việc thể hiện phần mẫu thử trong dung dịch trên máy đo phổ tia X theo cách có thể lặp lại, ví dụ như cần cung cấp cụ thể cấu tạo và kích thước của một tế bào chứa mẫu đo dạng chất lỏng;
- d) đối với một quy trình tạo ra vật liệu mẫu đo bằng việc nung chảy hoặc ép viên rắn, khối lượng và đặc tính vật lý của vật liệu mẫu phải được kiểm soát và ghi lại. Chất rắn thu được (viên được tạo ra từ việc nung chảy hoặc ép) phải đồng nhất hoàn toàn. Phải có hướng dẫn để xử lý các phần mẫu không được trộn lẫn nhằm đảm bảo sự giải thích đúng đắn về kết quả đo được.

8 Quy trình thử nghiệm

8.1 Quy định chung

Quy trình thử nghiệm này bao gồm sự chuẩn bị máy đo phổ tia X, sự chuẩn bị và gắn phần mẫu thử và hiệu chuẩn. Một số hướng dẫn được trình bày trong các điều khoản chung do sự đa dạng của thiết bị

XRF cũng như sự đa dạng lớn hơn của phòng thí nghiệm và mẫu thử mà phương pháp thử này sẽ được áp dụng. Tuy nhiên, phải tuân thủ theo quy tắc chính được áp dụng không có ngoại lệ đối với tất cả các máy đo phổ và phương pháp phân tích; điều đó có nghĩa là hiệu chuẩn và phép đo mẫu được thực hiện trong cùng điều kiện và sử dụng cùng quy trình chuẩn bị mẫu.

Do phạm vi rộng của các thiết kế máy đo phổ XRF và kèm theo phạm vi rộng về khả năng phát hiện nên điều quan trọng là phải hiểu được giới hạn của thiết bị được chọn. Một số thiết kế có thể không có khả năng phát hiện hoặc xác định chính xác thành phần cấu tạo của mẫu có diện tích rất nhỏ hoặc rất mỏng. Do đó, điều bắt buộc là người sử dụng phải thiết lập một cách cẩn thận và ghi lại rõ ràng tính năng của phương pháp thử được thực hiện trong phòng thí nghiệm của họ. Mục tiêu là ngăn ngừa các kết quả thử nghiệm âm tính giả.

8.2 Chuẩn bị máy đo phổ

Chuẩn bị máy đo phổ như sau:

- a) bật nguồn thiết bị và chuẩn bị vận hành theo sổ tay hướng dẫn của nhà chế tạo. Cho phép thiết bị ổn định theo hướng dẫn mà nhà chế tạo thiết lập hoặc hướng dẫn làm việc trong phòng thí nghiệm;
- b) đặt các điều kiện đo đến các điều kiện tối ưu được thiết lập trước đó bởi nhà chế tạo hoặc phòng thí nghiệm.

Rất nhiều thiết bị đo có sẵn trên thị trường đã được tối ưu hóa và cài đặt sẵn đối với một ứng dụng cụ thể và do đó, bước này có thể không cần thiết. Mặt khác, phòng thí nghiệm cần thiết lập điều kiện làm việc tối ưu đối với từng hiệu chuẩn. Việc lựa chọn cần được thực hiện để tối ưu hóa độ nhạy và giảm thiểu độ nhiễu của quang phổ. Các điều kiện kích thích có thể thay đổi do vật liệu, chất phân tích và đường năng lượng tia X. Bảng 6 đưa ra danh sách các đường năng lượng tia X phân tích được khuyến cáo. Việc cài đặt hệ thống phát hiện tối ưu hóa nhằm hài hòa giữa độ nhạy và độ phân giải năng lượng. Hướng dẫn thường có thể được tìm thấy trong sổ tay hướng dẫn và trong tài liệu về máy đo phổ tia X [1, 2 và 3].

Bảng 6 – Đường năng lượng tia X được khuyến cáo đối với từng chất phân tích riêng rẽ ^a

Chất phân tích	Đường ưu tiên	Đường thứ cấp
Chì (Pb)	L ₂ -M ₄ (Lβ ₁)	L ₃ -M _{4,5} (Lα _{1,2})
Thủy ngân (Hg)	L ₃ -M _{4,5} (Lα _{1,2})	
Cadimi (Cd)	K-L _{2,3} (Kα _{1,2}) ^b	
Crom (Cr)	K-L _{2,3} (Kα _{1,2})	
Brom (Br)	K-L _{2,3} (Kα _{1,2})	K-M _{2,3} (Kβ _{1,3})

^a Các lựa chọn đường năng lượng tia X khác có thể cung cấp tính năng thỏa đáng. Tuy nhiên, khi quyết định các đường phân tích khác thì cần có sự chú ý về khả năng nhiễu quang phổ từ các nguyên tố khác tồn tại trong mẫu (ví dụ như BrKα trên đường PbLα hoặc AsKα trên đường PbLα; xem Điều A.2 b) về các ví dụ điển hình hơn).

^b Thực tế, K-L_{2,3} (Kα_{1,2}) nghĩa là trên thực tế có hai bước chuyển mức năng lượng sang vỏ K, tức là bước một từ vỏ L₂ tạo ra tia X Kα₂ và bước hai từ vỏ L₃ mà vỏ này tạo ra tia X Kα₁. Tuy nhiên, do cả hai mức năng lượng này quá gần nhau nên máy đo phổ tán xạ năng lượng không thể phân biệt chúng và do đó chúng được phân tích như một năng lượng Kα_{1,2} kết hợp.

8.3 Phân mẫu thử

Việc tạo ra phân mẫu thử được mô tả trong Điều 7.

Trong trường hợp chuẩn bị mẫu bằng phương pháp phá hủy, đo khối lượng và kích thước của phân mẫu thử như yêu cầu bởi phương pháp hiệu chuẩn và hướng dẫn làm việc được thiết lập bởi phòng thí nghiệm để đảm bảo việc lấy mẫu có thể lặp lại. Vị trí của phân mẫu thử cũng phải được ghi lại về nguồn gốc của nó trên sản phẩm kỹ thuật điện.

8.4 Kiểm tra xác nhận về tính năng của máy đo phổ

Tính năng của máy đo phổ phải được kiểm tra xác nhận như sau:

a) Người sử dụng phải cung cấp bằng chứng khách quan về tính năng của phương pháp được thực hiện trong phòng thí nghiệm của họ. Điều này là cần thiết để người sử dụng và khách hàng của họ hiểu được giới hạn của phương pháp và đưa ra quyết định về việc sử dụng các kết quả phân tích. Các vấn đề quyết định liên quan đến tính năng của phương pháp là:

- độ nhạy đối với từng chất phân tích;
- độ phân giải quang phổ;
- giới hạn phát hiện;
- giới hạn vùng đo;
- khả năng lặp lại của việc chuẩn bị mẫu và phép đo;
- độ chính xác của hiệu chuẩn, phải được kiểm tra theo Điều 10.

Với sự đa dạng của các loại máy đo phổ và phần mềm hệ điều hành kết hợp, có thể chấp nhận việc người sử dụng thu nhận thông tin này trong phòng thí nghiệm của riêng họ bằng cách sử dụng các quy trình của riêng họ hoặc bằng một dịch vụ được cung cấp bởi nhà chế tạo. Điều quan trọng là phải có được sự kiểm tra xác nhận về máy đo phổ và hiệu năng của phương pháp khi phương pháp được thực hiện. Có thể thu được bằng chứng về việc duy trì hiệu năng thông qua việc sử dụng biểu đồ kiểm soát hoặc bằng cách lặp lại các phép đo và việc tính toán được tiến hành ngay tại thời điểm thực hiện phép đo.

- b) Độ nhạy của máy đo phổ được sử dụng như một số liệu về ưu điểm để so sánh các máy đo phổ và để đảm bảo việc hiệu chuẩn là có ý nghĩa.
- c) Độ phân giải quang phổ là quan trọng để đảm bảo đường phổ chất phân tích và các đường quang phổ nhiễu được xử lý chính xác trong việc thu thập dữ liệu và trong hiệu chuẩn. Đối với mục đích của tiêu chuẩn này, hiệu chỉnh các đường chòm lên nhau được coi là một phần của hiệu chuẩn máy đo phổ.
- d) Giới hạn phát hiện LOD phải được thiết lập đối với từng chế độ đặt điều kiện làm việc được sử dụng trong phương pháp thử bằng cách sử dụng Công thức (1) dưới đây:

$$LOD = 3\sigma \quad (1)$$

trong đó

LOD là giới hạn phát hiện (LOD) đối với chất phân tích đã cho được tính bằng đơn vị hàm lượng;

σ là độ lệch chuẩn của các kết quả xác định nhiều lần bằng cách sử dụng vật liệu trắng. Độ lệch chuẩn thường được ước lượng bằng cách sử dụng số lượng nhỏ các lần xác định (nhưng không nhỏ hơn bảy), và được ký hiệu là s (ước lượng ngẫu nhiên của độ lệch chuẩn, σ) được thay thế cho σ .

Giới hạn phát hiện là tham số quyết định để người sử dụng biết và có thể đưa ra quyết định máy đo phổ đó có hay không làm việc được ở điều kiện cho phép để phát hiện chất cần phân tích ở các mức đủ thấp hơn so với các giới hạn vật chất cho phép [7,8 và 9]. Giới hạn phát hiện là một hàm số của quy trình đo mà vật liệu là một phần quan trọng. Nếu quá trình đo thay đổi khi vật liệu bị thay đổi thì giới hạn phát hiện cũng có thể thay đổi. Về hiệu năng tối ưu, giới hạn phát hiện phải bằng hoặc nhỏ hơn 30 % so với giới hạn hoạt động của chính phòng thí nghiệm, nó được thiết lập để cung cấp rủi ro tối đa có thể chấp nhận được về sự không phù hợp.

- e) Giới hạn vùng đo là quan trọng để đảm bảo rằng vùng quan sát được nhận biết đối với từng máy đo phổ và các phụ kiện của nó, từ đó xác định cường độ, hình dạng và vị trí của chùm tia X. Trong nhiều trường hợp, cường độ, hình dạng và vị trí của chùm tia giúp xác định phần của mẫu thử. Phòng thí nghiệm hoặc nhà chế tạo phải cung cấp phương tiện để xác định cường độ, hình dạng chùm tia và nhận biết vị trí của chùm tia trên phần mẫu thử.
- f) Khả năng tái lập của việc chuẩn bị mẫu và phép đo là tham số quan trọng để chứng minh rằng phương pháp thử có sự kiểm soát thống kê. Nếu việc chuẩn bị mẫu phá hủy được thực hiện trước phép đo thì khả năng tái lập phải được thử nghiệm, bao gồm cả việc chuẩn bị mẫu, nếu không phải thử nghiệm khả năng tái lập của phép đo trên cùng một mẫu. Khả năng tái lập được biểu diễn bằng độ lệch chuẩn của tối thiểu bảy phép đo của một mẫu được chuẩn bị khi áp dụng điều kiện làm việc tối ưu của máy đo phổ. Khả năng tái lập phải được đo đối với từng chất phân tích trong một phần mẫu thử có chứa hàm lượng chất phân tích lớn hơn năm lần giới hạn phát hiện được ước lượng ở 8.4 d).
- g) Tiêu chuẩn kiểm soát chất lượng được sử dụng để kiểm tra xác nhận rằng phương pháp ở trạng thái được kiểm soát. Nếu khả năng tái lập của tiêu chuẩn kiểm soát chất lượng được chọn thay đổi nhiều hơn giá trị tái lập được kỳ vọng đối với hàm lượng nào đó (giá trị chấp nhận thu được từ Điều 10) thì quy trình được coi là ngoài tầm kiểm soát và thiết bị đo cần được hiệu chuẩn lại trước khi thực hiện bất kỳ phân tích thêm.

CHÚ THÍCH: Không phải tất cả các chất nền hiện nay đều có các mẫu tham chiếu thích hợp có sẵn để sử dụng làm mẫu kiểm soát chất lượng. Đối với trường hợp như vậy, thông thường là sử dụng các mẫu có đặc tính tốt trong nội bộ.

8.5 Thử nghiệm

Đặt phần mẫu thử vào vị trí đúng vị trí đối với phép đo bằng máy đo phổ XRF. Nếu cần, thiết lập môi trường khí quyển được yêu cầu trong buồng của máy đo phổ và để tự ổn định.

Các phép đo thường được thực hiện trong một môi trường không khí. Tuy nhiên, nếu cần phải đo các nguyên tố nhẹ như S, Al, v.v. thì có thể sẽ tốt hơn khi phép đo được thực hiện trong môi trường khí quyển chân không hoặc môi trường khí heli.

Đo phần mẫu thử bằng cách đếm đủ số lượng tia X để xác định được độ không đảm bảo thống kê bằng phương pháp đếm nhỏ hơn độ lệch chuẩn tương đối được thiết lập cho khả năng tái lập của phép đo (xem 8.4). Các cài đặt của máy đo phổ XRF đối với phân tích phần mẫu thử, phải giống với các cài đặt được sử dụng cho phép đo đường chuẩn.

8.6 Hiệu chuẩn

Phương pháp phân tích phải được hiệu chuẩn có tính đến các ảnh hưởng của chất nền và các ảnh hưởng khác tác động vào việc xác định mật độ của bức xạ huỳnh quang. Các ảnh hưởng này được thảo luận chi tiết trong Điều A.2.

Có hai tùy chọn hiệu chuẩn chính trong phép đo phổ XRF:

- Các phương pháp tham số cơ bản sử dụng nguyên tố nguyên chất, hợp chất nguyên chất, hỗn hợp các hợp chất hoặc mẫu chuẩn có thành phần chất nền được xác định rõ làm chất hiệu chuẩn. Vì với tất cả các hiệu chuẩn XRF, độ chính xác có thể được kỳ vọng cải thiện khi các chất hiệu chuẩn càng giống với các mẫu cần phân tích.
- Hiệu chuẩn theo kinh nghiệm (truyền thống) sử dụng mô hình dựa trên các hệ số ảnh hưởng đã có được từ dữ liệu theo kinh nghiệm thu được với một tập hợp các chất hiệu chuẩn tương tự như các ẩn số hoặc có được bằng cách sử dụng phương pháp tham số cơ bản.

Tư vấn thủ các hướng dẫn trong sổ tay của nhà chế tạo khi lựa chọn các tùy chọn hiệu chuẩn có sẵn trong phần mềm hệ điều hành.

Tùy thuộc vào thiết bị đo, người sử dụng có thể hoặc không cần thực hiện hiệu chuẩn. Có một số thiết bị đo thương mại đã được tối ưu hóa, hiệu chuẩn và cài đặt trước đối với các ứng dụng cụ thể. Các thiết bị đo này không yêu cầu hiệu chuẩn bởi người phân tích.

Việc lựa chọn các chất hiệu chuẩn phụ thuộc một phần vào sự lựa chọn mô hình hiệu chuẩn. Đối với các lựa chọn theo kinh nghiệm, các chất hiệu chuẩn phải có thành phần cấu tạo tương tự như chất nền với vật liệu cần phân tích. Trong trường hợp này, số lượng chất hiệu chuẩn tối thiểu đối với phương pháp theo kinh nghiệm là $2(n+2)$, trong đó, n là số lượng chất phân tích. Trong một bộ các chất hiệu chuẩn, hàm lượng nguyên tố phải nằm trong dải hàm lượng được kỳ vọng trong các mẫu và chúng phải biến đổi một cách độc lập với nhau. Nếu hiệu chuẩn bao gồm nhiều nguyên tố trong một dải rộng về hàm lượng thì có thể cần một số lượng lớn mẫu hiệu chuẩn.

TCVN 12667-3-1:2020

Phương pháp hiệu chuẩn các tham số cơ bản có thể làm giảm đáng kể số lượng các mẫu hiệu chuẩn. Phần mềm thông số cơ bản cho phép người sử dụng hiệu chuẩn độ nhạy của từng nguyên tố bằng cách sử dụng các nguyên tố và hợp chất nguyên chất. Thay vì sử dụng các nguyên tố nguyên chất hoặc các chất là chất hiệu chuẩn, phần mềm thường sẽ cho phép sử dụng một số lượng nhỏ các mẫu chuẩn gần giống với mẫu thực tế hơn. Các cải tiến về phương pháp bao gồm việc sử dụng bức xạ tán xạ để hiệu chỉnh đối với một chất nền cụ thể nào đó hoặc các ảnh hưởng do hình dạng và cấu trúc mẫu.

9 Tính toán

Các tính toán dưới đây phải được thực hiện khi cần thiết nếu sử dụng phương pháp thử này:

a) Trong các thiết bị hiện đại, các phép tính thường được thực hiện tự động bằng phần mềm hệ điều hành của máy đo phổ. Nếu việc tính toán được thực hiện bằng tay thì các thuật toán và tất cả các tham số phải được quy định trong hướng dẫn làm việc đối với phương pháp thử nghiệm. Việc tính toán kết quả đối với từng chất phân tích, theo phần trăm khối lượng, hay trong từng phần mẫu thử được thực hiện bằng cách sử dụng mô hình hiệu chuẩn đã được thiết lập với từng loại mẫu.

b) Nếu phần mẫu thử đã được chuẩn bị bằng cách pha loãng thì kết quả của mẫu thử ban đầu được tính bằng việc sử dụng hệ số pha loãng thích hợp.

Ước lượng độ không đảm bảo của các kết quả bằng cách sử dụng một trong các phương pháp dưới đây và so sánh kết quả với hàm lượng lớn nhất cho phép của chất phân tích trong vật liệu.

c) Phương pháp ưu tiên là tạo ra một khuôn khổ về độ không đảm bảo đo đối với từng hiệu chuẩn được thực hiện trong phương pháp thử. Khuôn khổ độ không đảm bảo phải tuân thủ theo TCVN 9595-1 (ISO/IEC Guide 98-1). Thể hiện ước lượng độ không đảm bảo đo mở rộng ở mức độ tin cậy 95 %.

Đây là một sự đơn giản hóa để chỉ định độ không đảm bảo đo là một số bội số của độ lệch chuẩn lặp lại được của việc xác định lặp lại. Trong một số trường hợp nhất định, phép đo XRF có thể quá chính xác dẫn đến độ không đảm bảo đo được ước lượng quá nhỏ để có thể bao hàm tất cả các nguyên nhân gây lỗi. Cách tiếp cận này bỏ qua sự đóng góp quan trọng từ chất hiệu chuẩn, mô hình toán học được sử dụng để phù hợp đường cong hiệu chuẩn và khả năng đưa ra sai lệch trong quá trình chuẩn bị mẫu. Hơn nữa, định nghĩa khuôn khổ về độ không đảm bảo đo nằm ngoài phạm vi của tiêu chuẩn này.

d) Nếu điều thực tế không cho phép hoặc không thể thực hiện việc xác định một khuôn khổ về độ không đảm bảo đo thích hợp, chuẩn bị cho từng chất phân tích i , thì việc ước lượng độ không đảm bảo mở rộng U_i , phải bao gồm một hệ số an toàn được biểu diễn bằng phân số của hàm lượng lớn nhất cho phép của chất phân tích i . Thực tế, điều này là để xác định khoảng tin cậy xung quanh giá trị hàm lượng lớn nhất cho phép của chất phân tích, có thể được sử dụng nhằm đưa ra các quyết định liên quan đến sự cần thiết đối với thử nghiệm bổ sung. Khái niệm về hệ số an toàn và hướng dẫn về việc lựa chọn nó được thảo luận chi tiết trong Điều A.3.

10 Độ chụm

10.1 Quy định chung

Tóm tắt chi tiết về các kết quả thu được trong các nghiên cứu liên phòng thử nghiệm quốc tế 2 và 4 (IIS2 và IIS4) đối với từng chất và vật liệu được thử nghiệm khi sử dụng XRF được liệt kê trong các bảng từ Bảng A.3 đến Bảng A.7. Chỉ các kết quả này là cơ sở cho các kết luận về hiệu năng của phương pháp.

Các kết luận chung dưới đây có thể được đưa ra, dựa trên kết quả được tóm tắt trong bảng và phân tích dữ liệu từ IIS2 và IIS4.

- a) Việc đánh giá kết quả và hiệu năng phương pháp có thể chỉ là sự rời rạc do việc thiếu mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) để bao hàm toàn bộ các dải hàm lượng và loại vật liệu được yêu cầu.
- b) Do số lượng giới hạn của CRM sẵn có, không phải tất cả các phòng thử nghiệm đều thử nghiệm tất cả các mẫu; do đó, các kết quả không phải luôn có thể so sánh trực tiếp. Ngoài ra, một vài mẫu của cùng một vật liệu ở dạng hạt hoặc dạng mảnh trong khi các mẫu khác ở dạng chất rắn ví dụ như các tấm.
- c) Các mẫu đã được phân tích "như đã nhận" nghĩa là không cần phải chuẩn bị mẫu.
- d) Độ chụm được báo cáo bởi các phòng thí nghiệm riêng rẽ đối với các kết quả riêng rẽ thường nhỏ hơn nhiều so với 5 % độ lệch chuẩn tương đối (RSD).
- e) Các phòng thí nghiệm tham gia được sử dụng các phương pháp hiệu chuẩn khác nhau, ví dụ như theo kinh nghiệm, chuẩn hóa Compton và phương pháp dựa trên các tham số cơ bản.
- f) Bắt buộc hiệu năng của phương pháp phải được nghiên cứu và thử nghiệm thêm trong quá trình nghiên cứu liên phòng.

10.2 Chi

Độ không chính xác trung bình của việc xác định Pb trong polyme ở hàm lượng cao hơn 100 mg/kg, tốt hơn $\pm 13\%$ giá trị tương đối và độ không chụm tốt hơn $\pm 19\%$ giá trị tương đối. Ở hàm lượng Pb là 10 mg/kg, độ không chính xác và độ không chụm tương ứng là $\pm 30\%$ giá trị tương đối và $\pm 70\%$ giá trị tương đối. Trong các hợp kim Al, độ không chính xác và độ không chụm nhỏ hơn tương ứng $\pm 10\%$ và $\pm 25\%$ giá trị tương đối. Pb ở hàm lượng là 174 mg/kg trong hợp kim cơ bản là thiếc (ví dụ như chất hàn không chì) đã tạo ra các kết quả nằm trong dải từ 60 mg/kg đến 380 mg/kg. Không phát hiện ra Pb có hàm lượng là 30 mg/kg trong hợp kim thép.

Các kết quả đối với PWB được nghiên chỉ ra khả năng không đồng nhất của vật liệu là nguồn gốc của độ không chụm và độ không chính xác lớn của các kết quả.

TCVN 12667-3-1:2020

10.3 Thủy ngân

Độ không chính xác trung bình về việc xác định Hg trong polyme ở mức thấp hơn hoặc bằng 1 000 mg/kg, tốt hơn $\pm 10\%$ giá trị tương đối trong khi độ không chụm tốt hơn $\pm 25\%$ giá trị tương đối. Vật liệu dạng hợp kim không được thử nghiệm về Hg.

10.4 Cadimi

Độ không chính xác trung bình của việc xác định Cd trong polyme ở mức lớn hơn hoặc bằng 100 mg/kg, tốt hơn $\pm 10\%$ giá trị tương đối và độ không chính xác là tốt hơn $\pm 15\%$ giá trị tương đối. Ở mức Cd có hàm lượng 20 mg/kg, độ không chính xác thay đổi từ $\pm 10\%$ đến $\pm 50\%$ giá trị tương đối và độ không chụm thay đổi từ 20 % đến 100 % giá trị tương đối. Mọi thiết bị đo không phát hiện ra mức Cd có hàm lượng 3,3 mg/kg trong hợp kim với thiếc.

10.5 Crom

Độ không chính xác trung bình của việc xác định Cr tổng trong polyme ở thấp hơn hoặc bằng 115 mg/kg được quan sát tốt hơn 17 % giá trị tương đối trong khi độ không chụm là khoảng $\pm 30\%$ giá trị tương đối. Đối với mức hàm lượng tương tự trong thủy tinh, độ không chính xác và độ không chụm đối với Cr tổng tương ứng tốt hơn so với $\pm 20\%$ giá trị tương đối và 35 % giá trị tương đối. Trong các hợp kim nhôm, ở mức Cd là 1 100 mg/kg, độ không chính xác và độ không chụm lần lượt là $\pm 10\%$ giá trị tương đối và tốt hơn $\pm 41\%$ giá trị tương đối.

10.6 Brom

Căn cứ vào CRM, độ không chính xác trung bình về việc xác định hàm lượng Br tổng trong polyme ở mức bằng hoặc thấp hơn 1 000 mg/kg là tốt hơn $\pm 10\%$ giá trị tương đối và độ lệch chuẩn tốt hơn $\pm 13\%$ giá trị tương đối. Ở hàm lượng Br tăng 10 % thì độ không chính xác là tốt hơn $\pm 25\%$ giá trị tương đối và độ không chụm là khoảng $\pm 30\%$ giá trị tương đối. Các kết quả sau này phản ánh sự không phù hợp của việc hiệu chuẩn theo kinh nghiệm đối với hàm lượng Br cao. Điều này cũng xác nhận thực tế là việc hiệu chuẩn thiết bị đo được tối ưu hóa đối với hàm lượng chất phân tích thấp (ví dụ như từ 0 mg/kg đến 1 500 mg/kg) có thể không chính xác đối với hàm lượng lớn hơn một hoặc hai bậc về độ lớn. Tuy nhiên, tất cả các thiết bị đo đều đánh dấu hàm lượng Br lớn hơn 1 000 mg/kg là không phù hợp.

Nói chung, độ không chính xác và độ không chụm của việc phân tích đối với tất cả năm nguyên tố là tốt hơn 20 % giá trị tương đối đối với hàm lượng cao hơn 100 mg/kg trong các polyme và các hợp chất nhôm.

10.7 Tuyên bố về độ lặp lại đối với năm chất được thử nghiệm được phân loại theo loại vật liệu được thử nghiệm

10.7.1 Quy định chung

Khi các giá trị của hai kết quả thử nghiệm độc lập riêng rẽ, thu được bằng cách sử dụng cùng phương pháp, trên vật liệu thử nghiệm giống nhau, trong cùng phòng thí nghiệm, do cùng người vận hành, sử

dùng cùng thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, nằm trong dải giá trị trung bình được đưa ra dưới đây, thì sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm thu được không được vượt quá giới hạn về độ lặp lại r được suy ra từ phép nội suy tuyến tính từ dữ liệu dưới đây trong nhiều hơn 5 % trường hợp.

10.7.2 Vật liệu: ABS (acrylonitrile butadiene styrene), dạng hạt và tấm

Tham số	Vật liệu			
	1	2	3	4
Hàm lượng brom (mg/kg)	25	938	116 800	118 400
r , (mg/kg)	2,5	44,54	9 093	11 876
Hàm lượng cadimi (mg/kg)	10	94	100	183
r , (mg/kg)	5	19	7,3	14,25
Hàm lượng crom (mg/kg)	16	47	100	944
r , (mg/kg)	4,92	6,95	68	127
Hàm lượng thủy ngân (mg/kg)	33	63	100	942
r , (mg/kg)	3,56	3,47	17	72
Hàm lượng chì (mg/kg)	15,7	100	954,3	945
r , (mg/kg)	1,96	18	35,66	192

10.7.3 Vật liệu: PE (polyethylene mật độ thấp), dạng hạt

Tham số	Vật liệu			
	1	2	3	4
Hàm lượng brom (mg/kg)	96	98	77	808
r , (mg/kg)	5,46	12	11,32	42
Hàm lượng cadimi (mg/kg)	19,6	22	137	141
r , (mg/kg)	3,42	8	5,6	33
Hàm lượng crom (mg/kg)	18	20	100	115
r , (mg/kg)	7	9,53	2,8	25
Hàm lượng thủy ngân (mg/kg)	5	5	24	25
r , (mg/kg)	0,81	2	0	11
Hàm lượng chì (mg/kg)	14	14	98	108
r , (mg/kg)	1,02	4	3,23	16

10.7.4 Vật liệu: PC/ABS (hỗn hợp polycarbonat và ABS), dạng hạt

Tham số	Vật liệu	
	1	2
Hàm lượng brom, (mg/kg)	800	2 400
r, (mg/kg)	30	100

10.7.5 Vật liệu: HIPS (polystyren chịu va đập)

Tham số	Vật liệu	
	1	2
Hàm lượng brom, (mg/kg)	99 138	100 050
r, (mg/kg)	20 766	12 629

10.7.6 Vật liệu: PVC (polyvinyl clorua), ở dạng hạt

Hàm lượng chì, (mg/kg)	390-665
r, (mg/kg)	67

10.7.7 Vật liệu: Polyolefin, ở dạng hạt

Hàm lượng chì, (mg/kg)	380-640
r, (mg/kg)	16

10.7.8 Vật liệu: Thủy tinh pha lê

Hàm lượng chì, (mg/kg)	240 000
r, (mg/kg)	12 070

10.7.9 Vật liệu: Thủy tinh

Hàm lượng crom, (mg/kg)	94
r, (mg/kg)	11

10.7.10 Vật liệu: Chất hàn không chì, mảnh

Hàm lượng chì, (mg/kg)	174
r, (mg/kg)	39

10.7.11 Vật liệu: Hợp kim Si/Al, dạng mảnh

Hàm lượng chì, (mg/kg)	930
r, (mg/kg)	204

Hàm lượng crom, (mg/kg)	1 100
r, (mg/kg)	242

10.7.12 Vật liệu: Hợp kim nhôm đúc, dạng mảnh

Hàm lượng chì, (mg/kg)	190
r, (mg/kg)	60

Hàm lượng crom, (mg/kg)	130
r, (mg/kg)	40

10.7.13 Vật liệu: PCB – Bảng mạch in được nghiền nhỏ hơn 250 μ m

Hàm lượng chì, (mg/kg)	23 000
r, (mg/kg)	2 562

10.8 Tuyên bố về độ tái lập đối với năm chất cần thử nghiệm được phân loại bằng kiểu vật liệu thử nghiệm**10.8.1 Quy định chung**

Khi các giá trị của hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ, thu được bằng cách sử dụng cùng phương pháp trên vật liệu thử nghiệm giống nhau, ở phòng thí nghiệm khác nhau, bởi người vận hành khác nhau, sử dụng thiết bị khác nhau, nằm trong dải giá trị được nêu ở dưới, thì chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả sẽ không lớn hơn giới hạn tái lập R được suy ra từ phép nội suy tuyến tính từ dữ liệu dưới đây trong hơn 5 % các trường hợp.

10.8.2 Vật liệu: ABS (acrylonitrile butadiene styrene), dạng hạt và tấm

Tham số	Vật liệu			
	1	2	3	4
Hàm lượng brom (mg/kg)	25	938	116 800	118 400
R, (mg/kg)	20,53	203,74	83 409	94 258
Hàm lượng cadimi (mg/kg)	10	94	100	183
R, (mg/kg)	6	83	53,32	41,57
Hàm lượng crom (mg/kg)	16	47	100	944
R, (mg/kg)	10,06	25,69	120	405
Hàm lượng thủy ngân (mg/kg)	33	63	100	942
R, (mg/kg)	15,06	27,23	44	314
Hàm lượng chì (mg/kg)	15,7	100	954,3	945
R, (mg/kg)	6,25	56	284,76	475

10.8.3 Vật liệu: PE (polyethylene tỷ trọng thấp), dạng hạt

Tham số	Vật liệu			
	1	2	3	4
Hàm lượng brom (mg/kg)	96	98	770	808
R, (mg/kg)	5,62	40	–	340
Hàm lượng cadimi (mg/kg)	19,6	22	137	141
R, (mg/kg)	9,34	13	–	57
Hàm lượng crom (mg/kg)	18	20	100	115
R, (mg/kg)	15	10,64	–	80
Hàm lượng thủy ngân (mg/kg)	5	5	24	25
R, (mg/kg)	0,69	4	–	14
Hàm lượng chì (mg/kg)	14	14	98	108
R, (mg/kg)	5,08	28	–	59

10.8.4 Vật liệu: PC/ABS (hỗn hợp polycacbonnat và ABS), dạng hạt

Tham số	Vật liệu	
	1	2
Hàm lượng brom, (mg/kg)	800	2 400
R, (mg/kg)	253	1 309

10.8.5 Vật liệu: HIPS (polystyren chịu va đập)

Tham số	Vật liệu	
	1	2
Hàm lượng brom, (mg/kg)	99 138	100 050
R, (mg/kg)	106 216	102 804

10.8.6 Vật liệu: PVC (polyvinyl clorua), dạng hạt

Hàm lượng chì, (mg/kg)	390-665
R, (mg/kg)	443

10.8.7 Vật liệu: Polyolefin, dạng hạt

Hàm lượng chì, (mg/kg)	380-640
R, (mg/kg)	209

10.8.8 Vật liệu: Thủy tinh pha lê

Hàm lượng chì, (mg/kg)	240 000
R, (mg/kg)	182 314

10.8.9 Vật liệu: Thủy tinh

Hàm lượng crom, (mg/kg)	94
R, (mg/kg)	83

10.8.10 Vật liệu: Chất hàn không chì, mảnh

Hàm lượng chì, (mg/kg)	174
R, (mg/kg)	155

10.8.11 Vật liệu: Hợp kim Si/Al, dạng mảnh

Hàm lượng chì, (mg/kg)	930
R, (mg/kg)	790

Hàm lượng crom, (mg/kg)	1 100
R, (mg/kg)	1 963

10.8.12 Vật liệu: Hợp kim nhôm đúc, dạng mảnh

Hàm lượng chì, (mg/kg)	190
R, (mg/kg)	153

Hàm lượng crom, (mg/kg)	130
R, (mg/kg)	107

10.8.13 Vật liệu: PCB – Bảng mạch in được nghiền nhỏ hơn 250 μm

Hàm lượng chì, (mg/kg)	23 000
R, (mg/kg)	14 173

11 Kiểm soát chất lượng**11.1 Độ chính xác của hiệu chuẩn**

Các bước dưới đây phải được thực hiện để công nhận độ chính xác của hiệu chuẩn:

- a) Độ chính xác của từng hiệu chuẩn phải được công nhận bằng cách phân tích một hoặc nhiều mẫu chuẩn đại diện cho từng vật liệu được sử dụng khi thực hiện phương pháp thử này. Mức hàm lượng chất phân tích trong mẫu chuẩn phải nằm trong một bậc về độ lớn của các giá trị lớn nhất cho phép đối với chất phân tích trong vật liệu. Một cách lý tưởng, vật liệu chuẩn phải có khả năng được xếp ở giá trị lớn nhất cho phép.

TCVN 12667-3-1:2020

- b) Các kết quả của phép đo vật liệu chuẩn phải được tính toán và biểu diễn theo Điều 9, kể cả ước lượng về độ không đảm bảo đo.
- c) Áp dụng thử nghiệm độ chệch cho các kết quả và các giá trị được chứng nhận hoặc tham khảo được ấn định cho các mẫu chuẩn. Thử nghiệm độ chệch phải tính đến độ không đảm bảo đo của giá trị được ấn định.
Đối với hướng dẫn về thử nghiệm độ chệch, tham khảo [10] hoặc tài liệu tương tự.
- d) Nếu phát hiện ra độ chệch, việc hiệu chuẩn phải được hiệu chỉnh và sự công nhận được lặp lại.

11.2 Mẫu kiểm soát

Mẫu kiểm soát phải được chuẩn bị và sử dụng như dưới đây:

- a) Chỉ định một lượng vật liệu ổn định làm mẫu kiểm soát đối với từng phép hiệu chuẩn. Tốt nhất, mẫu này phải là chất rắn ở dạng tròn (viên).
- b) Chuẩn bị một phần mẫu thử của mẫu kiểm soát và đưa nó vào thử nghiệm bằng cách sử dụng từng hiệu chuẩn ngay khi chúng được công nhận. Thực hiện việc này tối thiểu bốn lần. Tính độ lệch trung bình và độ lệch chuẩn và sử dụng các giá trị này để thiết lập biểu đồ kiểm soát đối với từng chất phân tích trong mỗi hiệu chuẩn. Mẫu kiểm soát có thể được tạo ra bởi các nhà phân tích. Một số nhà chế tạo thiết bị đo cung cấp (các) mẫu kiểm soát cùng với thiết bị của họ.
- c) Tại các khoảng thời gian thích hợp, chuẩn bị một phần mẫu thử và đưa vào thử nghiệm, sử dụng từng hiệu chuẩn được thực hiện trong phương pháp thử. So sánh các kết quả với giới hạn trong biểu đồ kiểm soát. Nếu các kết quả vi phạm các nguyên tắc được chấp thuận để kiểm soát, làm ảnh hưởng phương pháp thử thì khắc phục sự cố và thực hiện thử nghiệm trên một mẫu kiểm soát mới.

12 Các trường hợp đặc biệt

Độ chụm được mô tả trong phương pháp thử nghiệm này có thể không đạt được ở một trong các trường hợp sau:

- a) các mẫu phân tích không đủ bằng phẳng hoặc đủ lớn để phủ lên dụng cụ đo của máy đo phổ;
- b) mẫu mỏng hoặc mẫu có nhiều lớp;
- c) mẫu không đồng nhất.

13 Báo cáo thử nghiệm

Kết quả của tất cả các thử nghiệm được thực hiện trên vật liệu phân tích phải được ghi lại trong báo cáo, gồm các nội dung dưới đây:

- thông tin cần thiết để nhận dạng rõ mẫu được thử nghiệm;
- ngày tháng năm và địa điểm thử nghiệm;
- viện dẫn số hiệu tiêu chuẩn này (TCVN 12667-3-1 (IEC 62321-3-1));

- quy trình thử nghiệm được sử dụng;
- các kết quả thử nghiệm và ước lượng độ không đảm bảo đo đối với từng chất phân tích;
- sự sai lệch bất kỳ so với quy trình quy định;
- bất kỳ sự không bình thường nào quan sát được trong quá trình thử nghiệm.

Phụ lục A

(tham khảo)

Các vấn đề thực tế của phương pháp phân tích sàng lọc bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF) và giải thích các kết quả

A.1 Lưu ý ban đầu

Phụ lục này cung cấp thông tin để hỗ trợ trong ứng dụng thực tế của phương pháp được mô tả ở trên. Một số nhà chế tạo có thể cung cấp một quy trình vận hành tiêu chuẩn (SOP) cùng với thiết bị đo. Tuân thủ theo khuyến cáo được nêu trong tài liệu sẽ đảm bảo cho người vận hành có được chất lượng kết quả phân tích tốt nhất có thể.

A.2 Hiệu ứng của chất nền và nhiễu

Theo hướng dẫn chung, người sử dụng phương pháp này được khuyến cáo rằng các giới hạn trong việc điều chỉnh đối với nhiễu phổ và thay đổi chất nền từ vật liệu này sang vật liệu khác có thể tác động đáng kể đến độ nhạy, giới hạn phát hiện hoặc độ chính xác về việc xác định đối với từng chất phân tích. Danh sách dưới đây bao gồm các vấn đề phổ biến nhất:

- a) Cường độ bức xạ đặc trưng của nguyên tố trong mẫu bị ảnh hưởng bất lợi do quá trình tán xạ của bức xạ kích thích, góp phần thêm vào phổ nền. Ngoài ra, hai ảnh hưởng chính xuất hiện:
 - 1) Hấp thụ bức xạ kích thích và bức xạ huỳnh quang do chất phân tích và các nguyên tố (chất nền) khác trong mẫu;
 - 2) Sự kích thích thứ cấp (tăng cường) của chất phân tích do các nguyên tố khác trong mẫu:
 - polyme: Trong các mẫu polyme, sự ảnh hưởng chất nền đến cường độ tia X đặc trưng của chất phân tích là do:
 - sự tán xạ (chủ yếu là không liên tục) của bức xạ sơ cấp, góp phần lớn vào phổ nền;
 - sự hấp thụ bức xạ huỳnh quang chủ yếu bởi Cl trong PVC do các nguyên tố phụ gia như Ca, Ti, Zn, Sn và do các nguyên tố như Br và Sb, có nguồn gốc từ trong chất chậm cháy;
 - sự kích thích thứ cấp do các nguyên tố như Sb, Sn và Br;
 - Một vài máy đo phổ WDXRF công suất cao (>500 W) có thể thay đổi bề mặt của một mẫu polyme nếu tiếp xúc với chùm tia X trong thời gian dài. Trong trường hợp này, phải luôn sử dụng một mẫu mới được chuẩn bị.
 - Kim loại: trong các mẫu kim loại, sự tán xạ của bức xạ sơ cấp không đóng vai trò quan trọng. Các hiệu ứng chất nền chủ yếu được gây ra bởi sự hấp thụ và kích thích thứ cấp. Các nguyên nhân này sẽ không giống nhau đối với từng chất nền kim loại. Danh sách dưới đây thể hiện một số nguyên tố điển hình trong các chất nền khác nhau:

- Hợp kim Fe: Fe, Cr, Ni, Mo, W;
- Hợp kim Al: Al, Mg, Si, Cu, Zn;
- Hợp kim Cu: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co;
- Hợp kim chất hàn: Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag;
- Hợp kim Zn: Zn, Al;
- Hợp kim kim loại quý: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn;
- Các kim loại khác như Ti, Mg.

– chất điện tử: Về nguyên tắc, tất cả các hiệu ứng được mô tả đối với polyme và kim loại.

b) Ngoài ra, cường độ bức xạ đặc trưng của nguyên tố trong mẫu có thể bị ảnh hưởng bởi các đường nhiễu từ các nguyên tố khác trong mẫu. Đối với các nguyên tố là mục tiêu của phương pháp đo, các ảnh hưởng này, thường gồm:

- Cd: khả năng nhiễu từ Br, Pb, Sn, Ag và Sb;
- Pb: khả năng nhiễu từ Br, As, Bi;
- Hg: khả năng nhiễu từ Br, Pb, Bi, Au và từ Ca và Fe nếu mẫu có chứa Ca và Fe ở hàm lượng cao;
- Cr: khả năng nhiễu từ Cl;
- Br: khả năng nhiễu từ Fe, Pb và Hg. Trong số ít xảy ra, có thể có nhiễu từ Al nếu đường Br α được lựa chọn để phân tích Br.

c) Ảnh hưởng của hiệu ứng chất nền đến LOD.

Bảng A.1 – Ảnh hưởng của thành phần cấu tạo chất nền đối với giới hạn phát hiện của một số nguyên tố được kiểm soát

Nguyên tố/ chất phân tích	Polyme nguyên chất	Polyme có $\geq 2\%$ Sb không có Br	Polyme có $\geq 2\%$ Br không có Sb
cadimi	A	$\sim A \rightarrow 2A$	$\geq 2A$
chì	B	$\sim 2B$	$\geq 3B$

CHÚ THÍCH 1: Nếu A và B là các giới hạn phát hiện (LOD) tương ứng đối với Cr và Pb, trong polyme nguyên chất thì LOD được kỳ vọng đối với các chất nền phức tạp hơn, được thể hiện bằng bội số của A và B như trong Bảng A.1.

CHÚ THÍCH 2: Thông tin trong Bảng A.1 được cung cấp chỉ là hướng dẫn; LOD thực tế đối với các chất phân tích mục tiêu được chỉ định cho từng thiết bị và điều kiện/tham số phân tích được sử dụng.

A.3 Giải thích các kết quả

Đối với từng chất phân tích, người phân tích phải chuẩn bị một khuôn khổ về độ không đảm bảo bằng sự ước lượng về độ không đảm bảo mở rộng, U được thể hiện ở mức tin cậy được lựa chọn. Sử dụng giá trị đối với U và mức cho phép lớn nhất L , của chất, người phân tích phải phân loại từng mẫu như sau:

- a) "THẤP HƠN GIỚI HẠN" – Nếu các kết quả, C_i , của phân tích định lượng đối với tất cả các chất phân tích là thấp hơn giá trị cần đạt, P_i , được tính bằng Công thức (A.1), kết quả đối với mẫu là "THẤP HƠN GIỚI HẠN".

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

trong đó "i" chỉ thị từng chất phân tích.

- b) "VƯỢT QUÁ GIỚI HẠN" – Nếu các kết quả, C_i , của phân tích định lượng đối với chất phân tích riêng rẽ bất kỳ cao hơn giá trị không đạt, F_i , được tính từ Công thức (A.2) thì kết quả đối với mẫu là "VƯỢT QUÁ GIỚI HẠN"

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

- c) "KHÔNG XÁC ĐỊNH" – Nếu kết quả, C_i , của phân tích định lượng đối với chất phân tích riêng rẽ bất kỳ trong một mẫu là ở mức trung gian giữa P_i và F_i thì thử nghiệm là "KHÔNG XÁC ĐỊNH" đối với mẫu đó.

CHÚ THÍCH 1: Nếu mức lớn nhất cho phép giới hạn PBB/PBDE và Cr(VI) tốt hơn Br và Cr thì ngoại trừ các xác định bằng XRF của Br và Cr. Nếu các kết quả định lượng đối với nguyên tố Br và/hoặc Cr là cao hơn so với giới hạn (đối với Br được tính toán dựa trên tỷ lệ hợp phần của Br trong hầu hết các đồng loại chung của PBB/PBDE) thì mẫu là "không xác định" và ngay cả khi các kết quả định lượng đối với tất cả các chất phân tích khác là "thấp hơn giới hạn".

- Giá trị L được xác định bởi các giới hạn được sử dụng để đánh giá khả năng của vật liệu trong sản phẩm. Nếu vật liệu được liệt kê trong các giới hạn quản lý, ở dạng nguyên tố thì L phải được sử dụng trực tiếp từ các giới hạn quản lý. Nếu vật liệu được liệt kê trong các giới hạn quản lý, ở dạng hỗn hợp thì giá trị đối với L phải được tính toán bằng cách sử dụng hệ số phân tích trọng lượng đối với nguyên tố cần được xác định bằng XRF trong hỗn hợp hóa chất mục tiêu.
 - Giá trị U ở trên có nghĩa là ước lượng của độ không đảm bảo đo mở rộng được kết hợp với việc xác định bằng XRF của từng chất phân tích. Điều đó nghĩa là U là khác nhau đối với từng sự kết hợp của chất phân tích, quy trình chuẩn bị mẫu, hiệu chuẩn và máy đo phổ. Hướng dẫn về việc ước lượng độ không đảm bảo đo có thể thu được từ TCVN 9595-1 (ISO/IEC Guide 98-1).
- d) Nếu điều kiện thực tế không cho phép hoặc không thể thực hiện một khuôn khổ về độ không đảm bảo đo thích hợp thì giá trị của độ không đảm bảo đo mở rộng U_i có thể được thiết lập bằng tổng của độ lặp lại của người phân tích và độ không đảm bảo đo tương đối được thể hiện bằng hệ số an toàn bằng với 30 % giá trị lớn nhất cho phép của hàm lượng chất phân tích (50 % đối với vật liệu tổ hợp). Đối với mục đích của phương pháp thử này, giá trị hệ số an toàn 30 % (50 % đối với vật liệu tổ hợp)

đã được chấp thuận và khuyến cáo qua sự đồng thuận giữa các chuyên gia trong lĩnh vực. Tuy nhiên, người sử dụng phương pháp thử này có thể lựa chọn (các) hệ số an toàn khác dựa trên kinh nghiệm và sự hiểu biết về vật liệu được thử nghiệm.

e) Bảng A.2 đưa ra ví dụ về phương án giải thích các kết quả tại các giới hạn mẫu và hệ số an toàn đã cho.

**Bảng A.2 – Giới hạn sàng lọc tính bằng mg/kg
đối với các nguyên tố quy định trong các chất nền khác nhau**

Nguyên tố	Polyme	Kim loại	Vật liệu tổ hợp
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	$BL \leq (700-3\sigma) < X$ $< (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (70-3\sigma) < X$ $< (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$ $< (1\ 500+3\sigma) \leq OL$
Br	$BL \leq (300-3\sigma) < X$	Không áp dụng	$BL \leq (250-3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$

- Tập hợp các giới hạn chung đối với các chất quan tâm đã được thừa nhận đối với mục đích của ví dụ này. Giới hạn là 100 mg/kg đối với Cd và 1 000 mg/kg đối với Pb, Hg và Cr. Giới hạn đối với Br được tính dựa trên tỷ lệ lượng pháp của Br trong hầu hết nhóm các chất của PBB/PBDE và giới hạn của chúng là 1 000 mg/kg. "Giới hạn hoạt động" đối với phương pháp này đã được thiết lập cho mục đích của quy trình sàng lọc này với ngưỡng an toàn là 30 % (50 % đối với vật liệu tổ hợp).
- Việc xác định "THẤP HƠN GIỚI HẠN" (BL) hoặc "VƯỢT QUÁ GIỚI HẠN" (OL) sẽ được thiết lập tương ứng (50 % đối với vật liệu tổ hợp) nhỏ hơn hoặc lớn hơn ở 30 % giới hạn. Ký hiệu "X" đánh dấu vùng cần điều tra thêm.
- Thuật ngữ "3σ" biểu diễn độ lặp lại của người phân tích tại giới hạn hoạt động, trong đó σ được xác định là độ lệch chuẩn của kết quả thu được trên một mẫu điển hình với hàm lượng các chất quy định gần bằng giới hạn quan tâm (xem thử nghiệm kiểm tra xác nhận tính năng máy đo phổ 8.4 d). Độ lặp lại được thể hiện với thuật ngữ mức độ tin cậy "3σ" 99,7 % hơn là mức tin cậy chung được phổ biến "2σ" 95 %. Mức tin cậy 99,7 % cho phương pháp tạo ra "các lỗi âm tính giả" ít hơn.

Do đó, và theo thỏa thuận ở Điều A.3, độ không đảm bảo đo mở rộng, U_i , đối với ba ví dụ trên có thể được viết như sau:

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

hoặc

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

trong đó 0,3 và 0,5 tương ứng là hệ số an toàn 30 % và 50 %. Do đó, nếu, ví dụ như giới hạn lớn nhất cho phép, L_i , của chất được đặt ở 100 mg/kg thì Công thức (A.1) sẽ là:

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

và Công thức (A.2) sẽ là:

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

Đây là các biểu thức chính xác đối với các giới hạn chấp nhận cho Cd trong polyme và kim loại được liệt kê trong Bảng A.2. Các giới hạn chấp nhận khác thu được theo cách thức tương tự.

Giới hạn phát hiện của thiết bị đo cần ở dưới "giới hạn hoạt động" và được áp dụng theo 8.4 d).

Việc sử dụng hệ số an toàn là trường hợp đơn giản hóa quá mức một phần là do trên thực tế, trong hầu hết các trường hợp, độ không đảm bảo tương đối là một hàm của hàm lượng. Điển hình, độ không đảm bảo đo tương đối tăng nhanh do hàm lượng chất phân tích giảm. Chất cần phân tích được cảnh báo không phải để giải thích hệ số an toàn 30 % là độ không đảm bảo đo tương đối của các kết quả xác định. Chất cần phân tích cũng được cảnh báo để đánh giá lại hệ số an toàn nếu giới hạn phát hiện lớn hơn tương đối là 20 % so với hàm lượng lớn nhất cho phép, hoặc nếu hàm lượng lớn nhất cho phép bị giảm.

A.4 Dữ liệu thống kê của IIS2 và IIS4 đối với phương pháp XRF

Các phòng thí nghiệm tình nguyện tham gia vào nghiên cứu liên phòng thử nghiệm quốc tế IIS2 và IIS4 để xác định hiệu năng của phương pháp thử. Các mẫu được sử dụng trong nghiên cứu là CRM (vật liệu chuẩn được chứng nhận) được cho tặng, các mẫu nghiên cứu có thành phần cấu tạo đã biết và các mẫu thực được phân tích theo quy trình được mô tả trong phương pháp thử nghiệm này. Thiết bị được sử dụng trong các thử nghiệm này được xếp loại từ ED-XRF hoặc WD-XRF dùng cho phòng thí nghiệm, từ thiết bị phân tích để bàn đến các máy phân tích XRF di động và cầm tay. Các mẫu được phân tích "như thực tế". Tất cả các mẫu được công nhận là đồng nhất, mặc dù giả định này chỉ có hiệu lực đối với mẫu CRM. Vấn đề còn được bỏ ngỏ nhất là tính đồng nhất của các mẫu của bảng mạch in bị nghiền (F20 và F21).

Dữ liệu thống kê được tính theo ISO 5725-2 [7]. Một số giá trị tái lập không được cung cấp do số lượng các kết quả được chấp nhận thấp.

Bảng A.3 – Dữ liệu thống kê từ IIS2

Mẫu	Tham số	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 là trung bình số học của các kết quả thử nghiệm.

^b v là giá trị kỳ vọng.

^c N là số lượng kết quả được chấp nhận.

^d s(r) là độ lệch chuẩn của độ tái lập.

^e r là giới hạn độ lặp lại.

^f s(R) là độ lệch chuẩn của độ tái lập.

^g R là giới hạn độ tái lập.

Bảng A.4 – Dữ liệu thống kê từ IIS4

Mẫu	Tham số	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 là trung bình số học của các kết quả thử nghiệm.
^b v là giá trị kỳ vọng.
^c N là số lượng kết quả được chấp nhận.
^d s(r) là độ lệch chuẩn của độ tái lập.
^e r là giới hạn độ lặp lại.
^f s(R) là độ lệch chuẩn của độ tái lập.
^g R là giới hạn độ tái lập.

Phụ lục B

(tham khảo)

Các ví dụ thực tế của phương pháp phân tích sàng lọc bằng XRF

B.1 Lưu ý ban đầu

Tiêu chuẩn này đề cập đến việc phân tích sàng lọc bằng XRF (huỳnh quang tia X) như một phương pháp để xác định sự tồn tại và không tồn tại các chất bị hạn chế trong sản phẩm kỹ thuật điện. XRF là một công nghệ hữu ích để nghiên cứu hàm lượng hóa chất của sản phẩm kỹ thuật điện và quyết định việc các bộ phận nào cần được tháo rời thêm và không yêu cầu tháo rời và thử nghiệm thêm.

B.2 Thiết bị đo XRF

Thiết bị đo XRF có sẵn với nhiều cấu hình khác nhau từ các cấu hình có thể phân tích mẫu thô to ở một vị trí đo được chỉ định đến các cấu hình có khả năng tách biệt và phân tích các vật thể nhỏ nằm trong một mẫu phức hợp, ví dụ như bề mặt được gắn kính kiện trên một PWB lắp ráp.

Thiết bị đo XRF phòng thí nghiệm (cả tán xạ năng lượng, ED-XRF và tán xạ chiều dài bước sóng, WD-XRF) cung cấp công suất kích thích cao nhất nhưng không có khả năng đo đối với các vật thể nhỏ trong các mẫu phức hợp. Nói chung, các mẫu được nghiền thành dạng bột đồng nhất và được chuyển vào một cốc đựng mẫu đặc biệt trước khi đo. Loại thiết bị đo này rất hữu ích để sàng lọc và xác định số lượng các mẫu thô như polyme trước khi đúc.

Các loại thiết bị đo XRF khác được đặc trưng bởi một chùm tia X chuẩn trực kích thích, còn được gọi là bộ phân tích XRF điểm nhỏ và vi điểm, cho phép sàng lọc các mẫu nhỏ hơn nhiều so với thiết bị XRF phòng thí nghiệm điển hình. Kích thước của vùng được phân tích trên một mẫu có thể thay đổi từ 0,1 mm² đến xấp xỉ 10 mm². Một số thiết bị đo này có khả năng đo cả thành phần cấu tạo và chiều dày của các mẫu nhiều lớp nếu biết được kết cấu của mẫu.

Kết luận là, thiết bị đo XRF di động cầm tay hiện hành cung cấp tính linh hoạt cao nhất của việc lấy mẫu và do đó có thể được sử dụng để sàng lọc tại hiện trường và phân tích ở các trường hợp khác nhau. Thiết bị này cho phép đo mẫu ở kích thước và hình dạng bất kỳ vì máy phân tích được đặt trên mẫu thay vì mẫu được tách khỏi vật thể và đặt trên thiết bị đo. Dải kích thước điểm điển hình của thiết bị đo XRF di động cầm tay có đường kính nằm trong khoảng từ 3 mm đến 10 mm, trong đó một số khoảng có thể quá lớn đối với việc phân tích các vật thể nhỏ.

Cả ba cấu hình của máy phân tích XRF được thảo luận ở đây đưa ra các giới hạn phát hiện có thể chấp nhận được dùng để thực hiện phương pháp phân tích sàng lọc.

B.3 Các hệ số ảnh hưởng đến kết quả của XRF

B.3.1 Quy định chung

Khi sử dụng các kỹ thuật phân tích XRF, có một vài hệ số có thể ảnh hưởng chất lượng kết quả, một vài trong số chúng được liệt kê dưới đây:

- điều cần thiết là mẫu được phân tích là đồng nhất để cho kết quả định lượng đáng tin cậy;
- cần đảm bảo rằng chỉ vùng quan tâm trên mẫu được giới hạn trong vùng (cửa sổ) đo của máy phân tích;
- điều cần thiết là phải hiểu
 - a) chiều sâu xuyên qua của tia X kích thích, và
 - b) chiều sâu từ huỳnh quang tia X có thể quan sát được trong vật liệu cần phân tích để giải thích chính xác kết quả thu được;
- khi phân tích mẫu nhiều lớp, phải sử dụng phần mềm chuyên dụng để giải thích hợp lý về cả chiều dày và thành phần cấu tạo của từng lớp.

B.3.2 Các ví dụ về sàng lọc bằng XRF

Các ví dụ dưới đây mô phỏng cách sàng lọc bằng XRF có thể được sử dụng để xác định trạng thái phù hợp của các mẫu khác nhau và cách thức mà các kết quả sàng lọc ảnh hưởng đến việc quyết định lấy thêm mẫu.

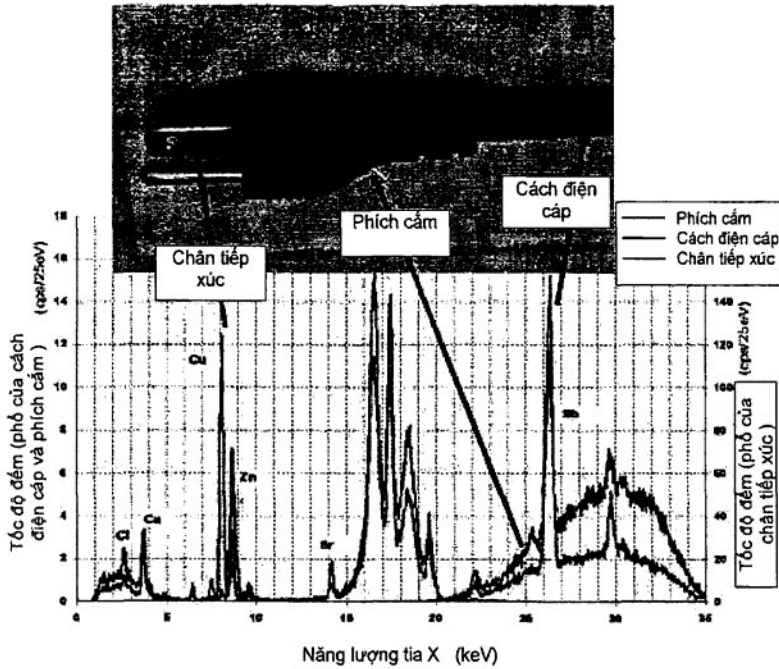
B.3.2.1 Dây nguồn AC

Hình B.1 dưới đây thể hiện một đầu của dây nguồn AC. Với quan sát bằng mắt thường về dây nguồn, có thể phân biệt ba phần riêng rẽ được đánh dấu bằng các mũi tên. Các phần này cũng đã được chọn là mẫu (vị trí cần thử nghiệm) để sàng lọc bằng XRF. Bảng B.1 tóm tắt việc sàng lọc của sản phẩm.

Bảng B.1 – Lựa chọn mẫu để phân tích dây nguồn AC

Phần được nhận dạng	Vật liệu	Các nguyên tố được giám sát	Xác suất tồn tại	Lựa chọn để phân tích
Cách điện bằng chất dẻo của cáp	Polyme	Pb, Br, Sb ^a	Cao	Có
Phần thân bằng chất dẻo của phích cắm	Polyme	Pb, Br, Sb ^a	Cao	Có
Chân cắm kim loại	Hợp kim kim loại	Cu, Zn, (Pb)	Trung bình	Có

^a Sự tồn tại của brom (Br) và antimon (Sb) có thể chỉ ra việc sử dụng chất chậm cháy có chứa brom bị hạn chế.

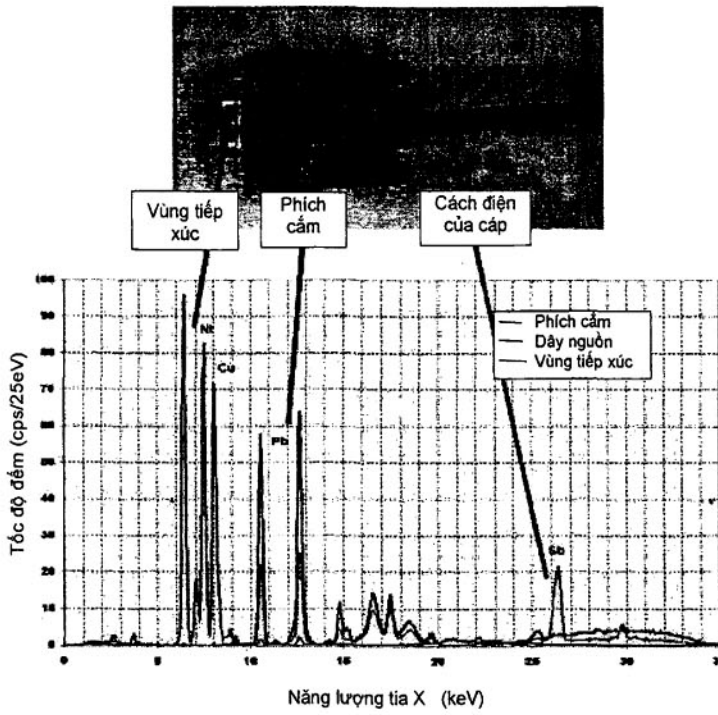


Hình B.1 – Dây nguồn AC, phổ tia X của các phần được lấy mẫu

Eta vùng lấy mẫu đã được lựa chọn, dựa vào xác suất tồn tại chất bị hạn chế thông qua sự hiểu biết về kết cấu sản phẩm. Ví dụ như, polyme được sử dụng cho phích cắm thường hay chứa hàm lượng cao (trong dải phần trăm) Pb. Phổ tia X được kích thích ở từng “mẫu” như thể hiện trên Hình B.1. Trong cả cách điện dây nguồn và các phích cắm polyme đều có chất quan tâm được tìm thấy trong quá trình thử nghiệm. Có canxi (Ca), strontim (Sr), kẽm (Zn) và antimon (Sb) tồn tại trong cả cách điện cáp và phích cắm. Phích cắm thể hiện sự tồn tại của clorua (Cl), có thể đề xuất PVC là vật liệu của phích cắm. Tuy nhiên, Pb hoặc Br đều được phát hiện trong cả hai bộ phận này. Các chân kết nối được làm bằng đồng phủ niken. Cho đến điểm này trong quy trình lấy mẫu và sàng lọc, cáp được coi là có “mức thấp hơn”. Do đó, dây nguồn cần được tháo dỡ (trong trường hợp phá hủy) và các phần của nó được thử nghiệm về sự tồn tại của Pb trên các mối hàn bên trong của dây đến các chân kết nối. Cách điện của từng sợi dây riêng rẽ trong cáp cũng phải được thử nghiệm.

B.3.2.2 Cáp seri RS232

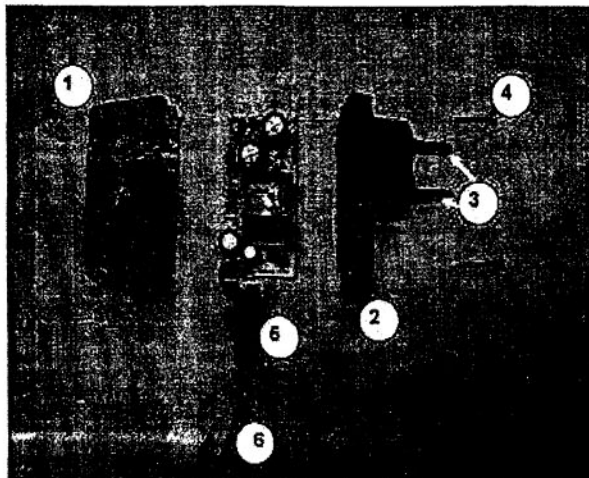
Ví dụ này được mô phỏng trên Hình B.2, cho thấy cáp máy in có chứa chất bị hạn chế ở mức vượt quá giới hạn cho phép. Trong trường hợp này, cách điện của cáp chứa 2 500 mg/kg Pb trong khi phích cắm chứa 7 600 mg/kg Pb. Các kết quả này, thu được mà không cần tháo dỡ sản phẩm, đã làm cho cáp máy in không phù hợp do hàm lượng Pb quá mức, do đó thực sự không cần phân tích thêm. Đối với các lý do về pháp lý, ví dụ như để xác định nguyên nhân căn nguyên của việc nhiễm bẩn trong quy trình chế tạo, điều này có thể là có lợi cho việc lấy mẫu và phân tích thêm đối với cáp.



Hình B.2 – Cáp RS232 và phổ tia X của cáp

B.3.2.3 Sạc điện thoại di động

Hình B.3 và Hình B.4 thể hiện bộ sạc AC được tháo dỡ từng phần đối với một điện thoại di động. Như thể hiện trong Bảng B.2, có tối thiểu mười vùng (phần) khác nhau có sẵn để lấy mẫu trực tiếp.

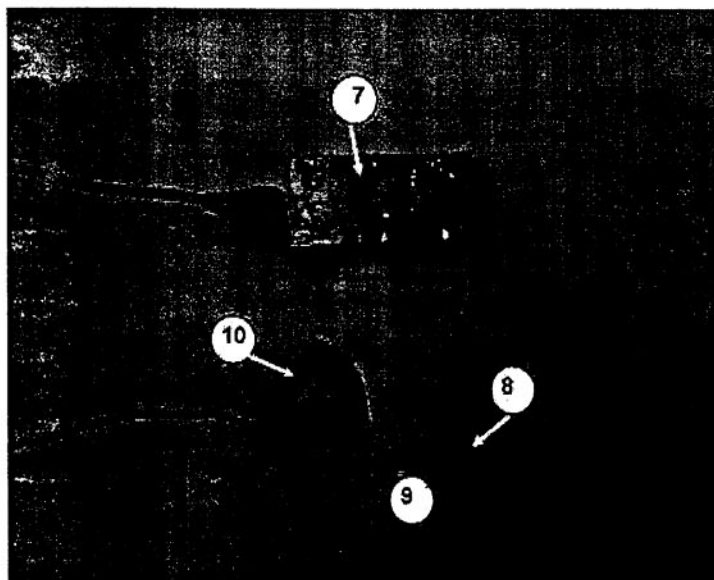


Hình B.3 – Sạc điện thoại di động được biểu diễn tháo dỡ từng phần

Bảng B.2 – Lựa chọn mẫu (vị trí thử nghiệm) cho phân tích sau khi kiểm tra bằng mắt –
Bộ sạc điện thoại di động

Số đánh trên mẫu	Phần được nhận dạng	Vật liệu	Nguyên tố được giám sát	Xác suất tồn tại	Lựa chọn để thử nghiệm?
1	Vỏ đen bằng chất dẻo	Polyme	Pb, Br, Sb ^a	Trung bình	Có
2	Đế phích cắm bằng chất dẻo	Polyme	Pb, Br, Sb ^a	Trung bình	Có
3	Chân tiếp xúc	Kim loại	Br, Cu, Zn, (Pb)	Thấp	Có
4	Vít	Kim loại	Cr ^b , Cd	Cao	Có
5	Vòng cách điện	Cao su polyurethan?	Pb, Br, Sb ^a	Trung bình	Có
6	Cách điện của cáp	Cao su polyurethan?	Pb, Br, Sb ^a	Trung bình	Có
7	PWB	Hợp chất	Br	Cao	Có
8	Đầu tiếp xúc	Kim loại	Cr ^b , Cd	Thấp	Có
9	Cách điện của phích cắm	Cao su polyurethan?	Pb, Br, Sb ^a	Trung bình	Có
10	Đai giữ	Sợi tổng hợp	Cr ^b , Sb ^a	?	Có

^a Sự tồn tại brom (Br) và antimon (Sb) có thể chỉ ra việc sử dụng chất chậm cháy có chứa brom bị hạn chế.
^b Sự tồn tại của crom (Cr) có thể chỉ ra việc sử dụng crom hóa trị sáu bị hạn chế (Cr⁶⁺).



Hình B.4 – PWB và cáp của bộ sạc điện thoại di động

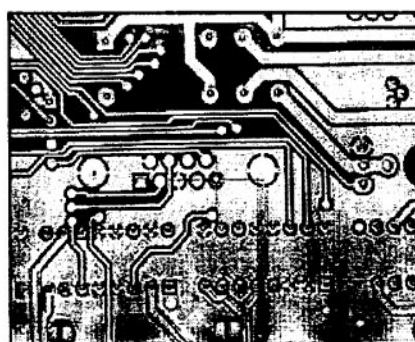
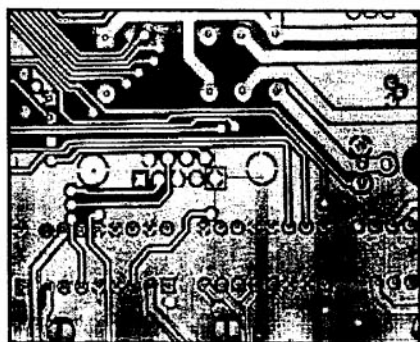
Trường hợp của bộ sạc điện thoại di động là rất trực quan. Đầu tiên, bộ sạc có thể được lấy mẫu và phân tích mà không cần tháo dỡ. Khi phân tích trường hợp này (Mẫu 1 trên Hình B.3) trước khi tháo dỡ,

nó cho thấy, phụ thuộc vào vị trí, hàm lượng Br nằm trong khoảng 2 600 mg/kg đến 7 000 mg/kg. Nếu việc phân tích được dừng lại ở đây thì có thể kết luận rằng phải phân tích chứng thực vỏ bọc đối với chất làm chậm cháy. Tuy nhiên, chỉ cần tháo hai vít để mở thiết bị do đó bước tháo dỡ đầu tiên là rất dễ dàng. Khi mẫu 1 đã được đo sau khi tháo dỡ, nó cho thấy không có hàm lượng Br. Sau đó phân tích mẫu số 7. Nó là một phần của bảng PWB mà không có linh kiện, do đó có thể phân tích trực tiếp bằng máy phân tích XRF. Việc phân tích thực tế của mẫu này cho thấy 5,5 % Br, đòi hỏi phải phân tích thêm đối với chất chậm cháy. Tương tự, biến áp được đặt ở phía bên kia của PWB trên Hình B.1, cho thấy có 8,9 % brom. Ví dụ này mô phỏng cách sau khi tháo dỡ đơn giản, có thể xác định rằng nó không phải là vỏ bọc chất dẻo của bộ sạc mà bảng PWB và biến áp có chứa các hợp chất Br. Lưu ý rằng ngay cả khi phân tích mà không cần tháo dỡ, vẫn có khả năng xác định mức Br tăng cao trong toàn bộ sản phẩm.

B.3.2.4 Thử nghiệm bảng mạch in

Thử nghiệm bảng mạch in đi dây thể hiện những khó khăn trong việc phân tích linh kiện điện tử nhỏ loại gắn bề mặt trên PWB được phân bố cùng với một lượng lớn các bộ phận nhỏ khác nhau.

Thông thường, chùm tia X kích thích được chuẩn trực trong thiết bị đo và việc chuẩn trực này xác định vùng mẫu được đo bởi hệ thống. Hình B.5a và Hình B.5b thể hiện kết quả vùng đo từ hai ống chuẩn trực khác nhau khi cố gắng phân tích một điểm hàn đơn trên một PWB. Trong trường hợp của một ống chuẩn trực có đường kính lớn (Hình B.5a), điểm đo lớn hơn so với bản thân mẫu và kết quả của phép đo này sẽ bao gồm một số nội dung về chất hàn, PWB, đường dẫn kim loại trên bảng mạch và bản thân linh kiện. Trong trường hợp của ống chuẩn trực có đường kính nhỏ (Hình B.5b), vùng đo chỉ đủ cho phần chất hàn sẽ tham gia vào phép đo.



Hình B.5a – Điểm từ ống chuẩn trực đường kính lớn

Hình B.5b – Điểm từ ống chuẩn trực đường kính nhỏ

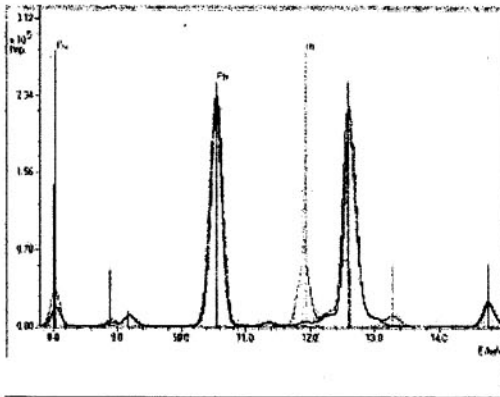
Hình B.5 – Phân tích một mối hàn đơn trên PWB

Ví dụ này mô phỏng sự quan trọng về sự phù hợp kích cỡ của vùng đo trên thiết bị đo với kích thước của vật cần đo (mẫu).

Lưu ý rằng trong trường hợp chuẩn trực có đường kính lớn (Hình B.5a), thiết bị đo đã phân tích bộ phận của PWB, đưa ra vấn đề ảnh hưởng về chiều dày mẫu trên kết quả đo được. Do vật liệu của PWB hấp thụ ít đối với tia X của Pb, ví dụ như ít hơn so với chất hàn nên chiều dày của PWB sẽ ảnh hưởng đến

các kết quả đo đối với Pb. Thông thường, cần tối thiểu 5 mm vật liệu PWB sao cho chiều dày của nó không làm ảnh hưởng đến thí nghiệm dành cho Pb. Mặt khác, khi sử dụng ống chuẩn trực đường kính nhỏ, toàn bộ vùng đo chỉ được xác nhận cho mỗi hàn. Do chất hàn thường dày hơn nhiều so với "chiều dày vô hạn" đối với Pb và Sn nên kết quả đo được đối với Pb sẽ là chính xác. Điều này được mô phỏng thêm trên Hình B.6 bằng phổ của hai phép đo và các kết quả tương ứng của chúng.

Điểm 0,6(1) Điểm 4(1)



Thí nghiệm	Điểm nhỏ	Điểm lớn
Cu tính bằng %	1,5	2,5
Br tính bằng %		3,4
Sn tính bằng %	65,2	43,5
Pb tính bằng %	31,9	22,6

Điểm nhỏ: Phổ màu đen

Điểm lớn: Phổ màu đỏ

Hình B.6 – Phổ và các kết quả thu được về bảng mạch in với hai ống chuẩn trực

E.3.2.5 Ánh xạ XRF của các nguyên tố

Một vài thiết bị đo XRF được trang bị lựa chọn để thu thập thành ảnh xạ cơ bản. Các thiết bị này có thể lấy được và ghi lại hình ảnh chụp của mẫu như ví dụ về PWB, và sau đó tạo ra các ảnh xạ cường độ tia X thể hiện sự tồn tại và hàm lượng của các chất đo được (nguyên tố) ở từng điểm quét trên mẫu. Bằng cách hợp nhất hình ảnh chụp nguyên bản về mẫu với ánh xạ cường độ, có thể hiểu được sự phân bố của các chất (nguyên tố) cụ thể trong mẫu. Với thông tin như vậy, khi kết hợp với kết cấu của mẫu, sẽ là rất hữu ích để xác định xem các chất bị hạn chế có tồn tại trong đơn yêu cầu miễn phân tích hay không.

Trong trường hợp của PWB, phần có xác suất tồn tại cao nhất của các chất bị hạn chế là chất hàn. Khi sử dụng ánh xạ, kết quả được thể hiện trên Hình B.7. Mỗi quan tâm chính là Pb được tìm thấy trên bảng mạch có được miễn trừ hay không. Phần dưới cùng của Hình B.7 thể hiện ánh xạ kết hợp của Pb và Sn. Pb được đánh dấu bằng màu xanh trong khi Sn là màu đỏ.

Kết quả định lượng của phép phân tích PWB tại các điểm (1) và (2) được báo cáo trên Bảng B.3. Tại điểm (1), Pb tồn tại cùng với Sn ($Pb/(Sn + Pb) = 85\%$) cho thấy rằng Pb được chứa trong chất hàn nhiệt độ cao có thể được loại trừ khỏi các quy định hạn chế. Tại điểm (2), Pb không tồn tại cùng Sn nhưng với các nguyên tố khác như silicon (Si) và titanium (Ti) khi được kết hợp với ảnh chụp, có thể thấy rằng Pb có trong thủy tinh hoặc gốm. Cần lưu ý rằng khi một chất bị hạn chế được nhận dạng trên bản đồ ánh xạ thì có thể chỉ ra được sự của việc sử dụng chất bị hạn chế, hay sử dụng ở điều kiện miễn giảm hoặc

TCVN 12667-3-1:2020

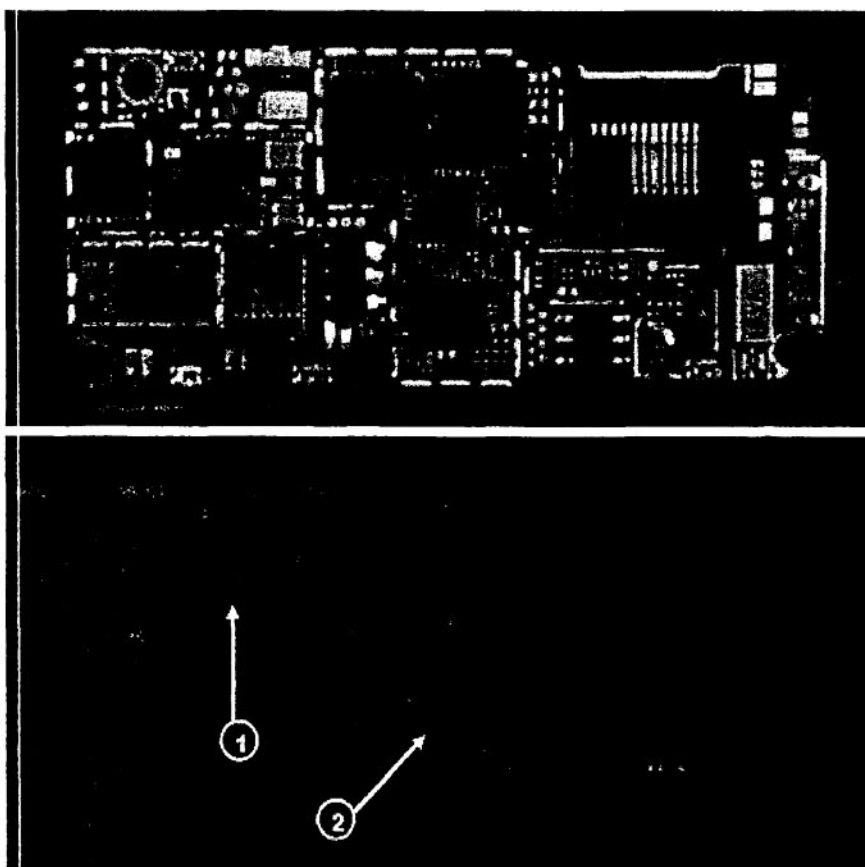
thậm chí là cả hai trong một linh kiện vì đôi khi Pb được tìm thấy. Việc đánh giá thêm là cần thiết để xác định trạng thái thực tế.

Mặc dù rất hữu ích nhưng ánh xạ XRF không phải là một quá trình nhanh chóng. Các ánh xạ thể hiện trong ví dụ này đã thu được bằng thiết bị đo có chùm tia X là 50 kV và đường kính là 100 μm . Với việc quét một mặt của bảng mạch có kích thước 100 mm x 50 mm mất 1 500 s.

Chỉ có thể thu được các kết quả có ý nghĩa với quy trình này nếu việc xác định hình học tối ưu của phép đo có thể được bảo đảm. Nếu mẫu không thể di chuyển trong "tiêu điểm" của thiết bị phân tích thì mẫu có thể phải được tháo rời để thực hiện phép phân tích một cách có ý nghĩa.

Bảng B.3 – Các kết quả phân tích XRF tại các điểm (1) và (2) như thể hiện trên Hình B.6

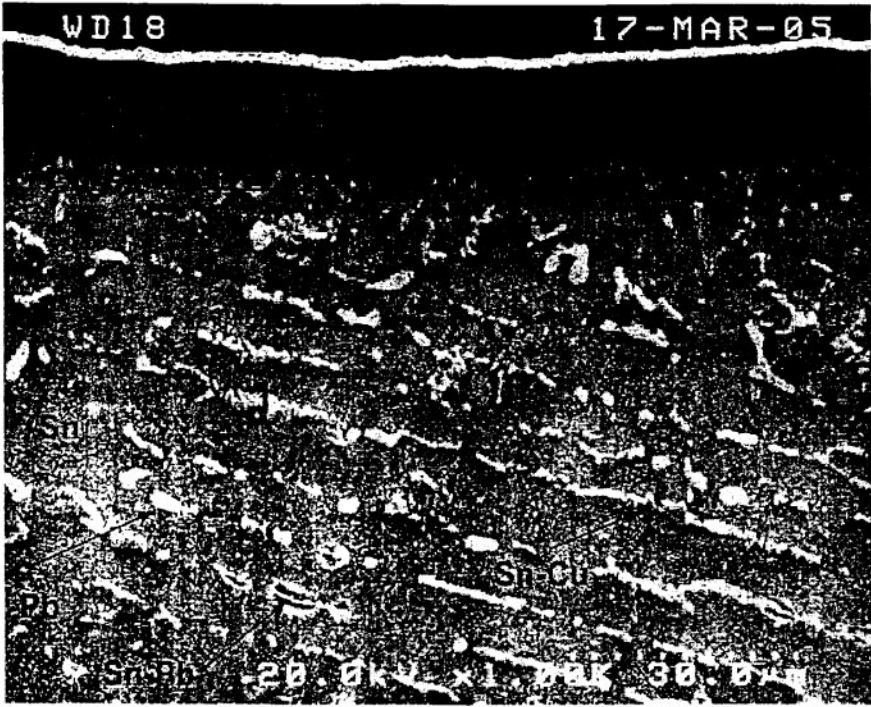
Điểm	Si %	Cu %	Zn %	Sn %	Pb %	Ti %	Fe %
1	5,2	18,6	43	6,25	35,98	-	-
2	6,5	1,7	3,9	-	-	3,9	1,2



Hình B.7 – Ví dụ về tán xạ chất trên PWB

CHÚ THÍCH về phương pháp SEM-EDX (Hiện vi điện tử quét-phổ tán xạ năng lượng tia X)

Phương pháp này được đề cập ở đây chỉ dùng cho việc hoàn thiện và hướng sự chú ý đến sự tồn tại của dụng cụ này. Hiện vi điện tử quét – đo phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM-EDX) tạo ra việc sử dụng tia X đặc trưng được tạo ra bởi chùm điện tử trong hiện vi điện tử. Do các điện tử có khả năng xuyên vào chất rắn với chiều sâu rất ngắn nên SEM-EDX thường là dụng cụ định tính tốt nhất. Kỹ thuật này chỉ phân tích vật liệu trên chính bề mặt của mẫu. Ưu điểm chính của SEM-EDX là nó có thể được sử dụng để sàng lọc các mẫu rất nhỏ (kích cỡ micromét) và xác định sự tồn tại của các chất ở thể tích rất nhỏ. Hình B.8 thể hiện mặt cắt của bóng hàn hợp kim SAC (thiếc-bạc-đồng, Sn-Ag-Cu) bị nhiễm bẩn bởi chất hàn chứa Pb. Pb được tập trung thành các miền liên kim loại nhỏ trong một khối hợp kim Sn. SEM-EDX là phương pháp rất tinh vi, chỉ có thể được sử dụng bởi người được đào tạo và có kinh nghiệm rất tốt, điển hình là nhà khoa học về XRF.



Hình B.8 – Hình ảnh Sem-EDX về chất hàn không Pb với các vụn chèn có Pb (kích cỡ = 30 μm)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Bertin, E.P., *Principles and practices of Xray spectrometric analysis*, 2nd Edition Plenum Press, N.Y.
- [2] BUHRKE, VE., JENKINS, R., SMITH, DK., *A practical guide for the preparation of specimens for X ray fluorescence and X-ray diffraction analysis*, Wiley-VCHR
- [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 (XRF) Systems* (Withdrawn in 2008)
- [5] ASTM C 1118-07, *Guide for Selecting Components for Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF) Systems* (Withdrawn in 2011)
- [6] ASTM E 1172-87, *Standard Practice for Describing and Specifying a Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometer*
- [7] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn*
- [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] BECKED, 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

Bổ sung các tiêu chuẩn không được viện dẫn

- [11] ASTM E 1361-02, *Guide for Correction of Interelement Effects in X-Ray Spectrometric Analysis*
- [12] ASTM E 1621-05, *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*