

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXX.1—XXXX

硼矿石化学分析方法  
第1部分：硼含量的测定 封闭酸溶-电感  
耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of boron ores—Part 1: Determination of  
boron—Pressurized Acid Digestion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission  
Spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施



## 目 次

前 言 .....	II
引 言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 试验条件 .....	1
6 试剂和材料 .....	1
7 仪器设备 .....	2
8 试样 .....	2
9 试验步骤 .....	2
10 试验数据处理 .....	3
11 精密度 .....	3
12 正确度 .....	3
13 质量保证和控制 .....	4
附 录 A （资料性） 仪器参考工作条件.....	5
参 考 文 献 .....	6

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》给出的规定起草。

本文件为DZ/T XXXX《硼矿石化学分析方法》的第1部分，DZ/T XXXX已经发布了以下部分：

——第1部分：硼含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：氯含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱间接测定法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：王蕾、孙红宾、于汀汀、马生凤、孙德忠、屈文俊。

## 引 言

硼是一种用途广泛的化工原料，主要用于生产硼砂、硼酸和硼的各种化合物。硼的用途超过300种，其中玻璃工业、陶瓷工业、洗涤剂和农用化肥四个领域约占全球硼消费量的近九成。我国硼资源的主要消费领域是玻璃保温绝热材料、清洁剂、织物玻璃纤维、硼硅酸盐玻璃、绝缘纤维素等，其他在冶金、农业、医药等方面都有应用。

我国硼矿资源丰富，世界排名第四，主要有辽宁沉积变质型硼矿、江苏矽卡岩型硼矿、青藏高原盐湖型沉积硼矿，还有一些储量小的锰方硼石矿等。随着国民经济的发展，我国硼消费量迅速增长，这加速了上游硼矿石的开发利用。进而提高了对硼矿石标准分析方的需求。

现行硼矿石化学都采用容量法、比色法、重量法等经典分析方法，为了提高硼矿石化学分析方的灵敏度、准确度和分析效率，需引入现代大型仪器分析技术。

DZ/T XXXXX拟由两个部分构成：

——第1部分：硼含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于建立封闭酸溶，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硼含量的分析方法；

——第2部分：氯含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱间接测定法。目的在于建立硝酸-硝酸银溶矿，电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定氯含量的方法。

DZ/T XXXXX通过封闭溶矿、硝酸银沉淀氯离子方法，结合灵敏度高、精密度好、抗干扰能力强等特点的电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测技术，实现了对硼矿石中硼、氯的测定，大大降低了检测成本，提高了工作效率。

本文件的两个部分明确了硼矿石样品的分解和测定条件，确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数。让分析人员测定硼矿石时有据可依，从而为硼矿石硼、氯元素的准确测定提供可靠的质量保证，为硼矿资源调查、以及相关矿产品的开发利用以及硼矿品位和储量评价提供有力的技术支撑。



# 硼矿石化学分析方法

## 第 1 部分：硼含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法

**警示**——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关规定的条件。

### 1 范围

本文件规定了封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硼矿石中硼含量。

本文件适用于硼镁矿、硼镁铁矿、锰方硼石、盐湖型固体硼矿中硼含量的封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

方法检出限为0.002 %，测定范围0.006 %~11.0 %。

### 2 规范性引用文件

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

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

JJG 768 发射光谱仪检定规程

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 原理

试样经硝酸、氢氟酸在高压封闭溶样器中分解完全后定容。将试样溶液经氢氟酸进样系统雾化后由载气引入氩等离子体炬焰中，硼元素的原子被激发发出特征光谱，在一定浓度范围内，试样中硼元素的浓度与其特征谱线的强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度来计算试样中硼含量。

### 5 试验条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件符合JJG 768规定的环境条件及其相关要求。

### 6 试剂和材料

**警示**——氢氟酸有毒并有腐蚀性，操作时应戴防腐手套，防止与皮肤接触。

本文件除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级水，所使用器皿和设备应无硼干扰。

#### 6.1 硝酸（ $\rho=1.42$ g/mL）。

- 6.2 氢氟酸 ( $\rho=1.16 \text{ g/mL}$ )。
- 6.3 硝酸-氢氟酸混合溶液 (2+2+96)：2 份硝酸 (6.1)、2 份氢氟酸 (6.2) 和 96 份水混合，存放于塑料瓶中。
- 6.4 硝酸溶液 (5+95)：5 份硝酸 (6.1) 和 95 份水混合，存放于塑料瓶中。
- 6.5 硼标准溶液 [ $\rho(\text{B})=1.000 \text{ mg/mL}$ ]：准确称取经  $40 \text{ }^\circ\text{C}\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 2 小时的高纯硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 1.14389 g 于石英烧杯中，用水溶解后移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后转入聚丙烯瓶密封储存；也可用市售有证单元素标准溶液。
- 6.6 硼校准溶液  
用硼标准溶液 (6.5) 按表 1 配制校准标准溶液系列，介质为硝酸-氢氟酸混合溶液 (6.3)。

表1 硼校准溶液系列

单位为微克每毫升

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
硼	0	5	10	20	50	100	150	200

- 6.7 氩气 [ $\phi(\text{Ar}) \geq 99.996 \%$ ]。

## 7 仪器设备

- 7.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。
- 7.2 分析天平：感量 0.1 mg。
- 7.3 密封溶样罐：防腐铝合金或不锈钢外套，聚四氟乙烯内罐，容积为 15 mL。
- 7.4 电热恒温鼓风干燥箱：最高工作温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ，控温精度  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 7.5 试验所用仪器设备经过检定或校准合格，并在有效期内。

## 8 试样

- 8.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，加工试样的粒径应小于  $74 \text{ } \mu\text{m}$ 。
- 8.2 试样应在  $60 \text{ }^\circ\text{C}\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$  预干燥 2 h，盐湖类试样预干燥 8 h 以上，置于干燥器中，冷却至室温。
- 8.3 称取 0.1 g 试样，精确至 0.1 mg，此为试验用试样。

## 9 试验步骤

### 9.1 空白试验

随同试样进行双份空白试验，所用试剂应取自同一瓶，加入同等的量。

### 9.2 验证试验

随同试样分析基体相近、含量相近的国家标准物质。

### 9.3 试样分解

- 9.3.1 将试样 (8.3) 置于聚四氟乙烯内罐 (7.3) 中，加入 2.0 mL 硝酸 (6.1)、2.0 mL 氢氟酸 (6.2)，盖上聚四氟乙烯上盖，套上外套，拧紧密封。将密封溶样罐放入干燥箱 (7.4) 中，于  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 24 h。
- 9.3.2 冷却后打开钢套，取出聚四氟乙烯内罐，将溶液移入 25 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀，此为试样溶液。
- 9.3.3 分取 2.50 mL 试样溶液 (9.3.2) 置于 10 mL 聚丙烯比色管中，用水稀释至刻度摇匀，此为上机测定溶液。

### 9.4 测定

- 9.4.1 启动仪器并调节至最佳工作状态 (参见附录 A 表 A.1)，仪器启动并至少稳定 30 min。
- 9.4.2 建立分析方法，选择元素和波长 (参见附录 A 表 A.2)，编制试样分析表。
- 9.4.3 校准曲线的绘制：以校准溶液系列 (6.6) 中硼元素的浓度值为横坐标，谱线测定强度值为纵坐



标, 绘制校准曲线。校准曲线每点数据采集至少 3 次, 取平均值。从校准曲线上查得试样测定溶液中硼元素的浓度值。

9.4.4 每批试样测定时, 同时测定空白试验 (9.1)、验证试验 (9.2) 溶液。

9.4.5 两次测定间隔用硝酸溶液 (6.4) 清洗系统。

## 10 试验数据处理

试样中硼的含量以质量分数  $w(B)$  计, 数值以百分数 (%) 表示, 按下列公式计算:

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0) V_0 V}{m V_1 \times 10000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho$ —— 试样测定溶液 (9.3.3) 中硼的质量浓度的数值, 单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$\rho_0$ —— 空白试验溶液 (9.1) 中硼的质量浓度的数值, 单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$V_0$ —— 试样溶液 (9.3.2) 总体积的数值, 单位为毫升 (mL);

$V$ —— 试样测定溶液 (9.3.3) 体积的数值, 单位为毫升 (mL);

$m$ —— 试验用试样 (8.3) 质量的数值, 单位为克 (g);

$V_1$ —— 分取试样溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL)。

所得结果按 GB/T 14505 表示为: XX.XX %、X.XX %、0.XXX %、0.0XX %。

## 11 精密度

11.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法, 得到封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硼矿石硼含量的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 2 和参见表 3 相关部分。

11.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表 2 给出的水平范围内, 超过重复性限 ( $r$ ) 的情况不超过 5 %, 重复性限 ( $r$ ) 按表 2 所列方程式计算。

11.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表 2 给出的水平范围内, 超过再现性限 ( $R$ ) 的情况不超过 5 %, 再现性限 ( $R$ ) 按表 2 所列方程式计算。

表2 方法精密度

单位为百分数

元素	范围或水平 $m$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
硼	0.27~10.86	$r=0.0357m^{0.6753}$	$R=0.056m^{0.5194}$

注: 精密度数据是依据 GB/T 6379.2, 由 10 家实验室对 5 个含量水平试样分别在重复性条件下测定 4 次, 对数据统计剔除离群值后计算得到。

## 12 正确度

按 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4 规定的方法, 得到封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硼矿石中硼含量的测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚, 统计结果见表 3。

表3 硼矿石硼量测定的重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	NBFB-1	NBFB-2	NBFB-3	NBFB-4	NBFB-5	YSB1674-05
参加实验室数 ( $P$ )	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 ( $p$ )	10	9	10	9	9	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) / %	10.86	1.48	7.74	2.99	0.269	1.77
认定值 ( $\mu$ ) / %	—	—	—	—	—	1.75±0.047
重复性标准差 ( $S_r$ ) / %	0.056	0.023	0.056	0.032	0.005	0.012
重复性变异系数 / %	0.52	1.56	0.72	1.07	1.89	0.68

表3 硼矿石硼量测定的重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果 (续)

统计参数	水 平					
	NBFB-1	NBFB-2	NBFB-3	NBFB-4	NBFB-5	YSB1674-05
重复性限 ( $r$ ) /%	0.157	0.064	0.156	0.037	0.014	0.034
再现性标准差 ( $S_R$ ) /%	0.063	0.025	0.069	1.24	0.011	0.021
再现性变异系数 /%	0.58	1.71	0.89	0.090	4.00	1.21
再现性限 ( $R$ ) /%	0.177	0.071	0.193	0.104	0.030	0.060
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	—	—	—	—	—	0.019
( $\delta - AS_R^a$ ) /%	—	—	—	—	—	0.008
( $\delta + AS_R^a$ ) /%	—	—	—	—	—	0.031
相对误差 (RE) /%	—	—	—	—	—	1.10

<sup>a</sup>  $AS_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间。

### 13 质量保证和控制

13.1 每批试样分析，应同时进行 2 个空白试验、20 %~30 %的平行试验分析（当试样数量不超过 5 个时，应进行 100 %的平行试验分析）和 1 或 2 个同矿种标准物质验证试验。

13.2 试样分析过程中，应避免玻璃器皿对硼元素的污染。

13.3 空白试验结果不得高于分析方法的定量限。

13.4 新配制的标准溶液应转移至经过酸洗、干净的聚丙烯瓶中保存，并定期检查其稳定性。配制浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  及以上的校准标准溶液，0  $^{\circ}\text{C}$ ~5  $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存，有效期 6 个月；稀释至其他适当浓度时，0  $^{\circ}\text{C}$ ~5  $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存，有效期 1 个月。

13.5 校准曲线一次拟合的相关系数  $\gamma \geq 0.9995$ 。

13.6 重复性条件下，两次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的重复性限  $r$ ；再现性条件下，不同实验室的单个测定结果的绝对差应小于表 2 给出的再现性限  $R$ 。否则应查找原因，纠正错误后，重新进行试验分析。

附 录 A  
(资料性)  
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体原子发射光谱仪为例, 仪器参考工作条件见表A. 1; 硼测定选用波长见表A. 2。

表A. 1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

参 数	设定值
ICP功率/ (W)	1250
冷却气流量/ (L/min)	13. 0
辅助气流量/ (L/min)	0. 20
雾化气流量/ (L/min)	0. 50
试样提取量/ (mL/min)	1. 50
进样系统	氢氟酸进样系统

表A. 2 分析谱线波长

元素	波长 (nm)
硼	249. 677

### 参 考 文 献

- [1] DZ/T 0130. 3-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物试样化学成分分析.
  - [2] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析[M]. 第三分册, 第四版. 北京:地质出版社, 2011. 1.
-