

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（报批稿）
编 制 说 明

国家地质实验测试中心

二〇二二年九月八日

目录

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	2
第三节 主要编制人员.....	4
第四节 参加方法精密度协作试验的单位.....	4
第二章 标准编制原则和确定主要内容的论据.....	6
第一节 标准编制的主要原则.....	6
第二节 确定标准主要内容依据.....	6
第三章 主要试验（或验证）的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果	9
第一节 硼量测定的重要性.....	9
第二节 硼元素相关分析方法综述.....	9
第三节 样品测定方法的确定.....	10
第四节 样品的选择及消解条件实验.....	11
第五节 仪器工作条件的选择.....	16
第六节 方法检出限.....	30
第七节 分析方法质量参数的确定（方法室内精密度确定和准确度协作试验）	31
第八节 技术经济论证.....	36
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比	37
第五章 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系.....	38
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	39
第七章 标准作为强制性或推荐性标准的建议.....	40
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	41
第九章 废止现行有关标准的建议.....	42
第十章 其他应予说明的事项.....	43

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

编 制 说 明

第一章 工作简况

第一节 任务来源

该标准的任务来源于 NQI 专项《国家质量基础的共性技术研究与应用》中的项目课题《典型产业链资源循环利用关键技术标准研究》中的“重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究”的工作内容“锗、硼、锡三种矿石的标准分析方法研究”中的标准方法之一：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。任务书编号：总 2016YFF0201604, 工作内容编码：2016YFF0201604-3。

根据《重要矿产和土地资源节约综合利用标准研究》课题任务书和实施方案要求本项工作是制定国家标准方法。上报国标方法后，国家标准委员会认为，本标准报批地质矿产行业标准方法比较合适，随后在自然资办发〔2019〕49 号文《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》中，列入国标委/部标准制修订计划，标准计划号 201913012。

第二节 编制过程

本项工作由 2016 年 6 月开始启动，根据《重要矿产和土地资源节约综合利用标准研究》课题任务书和实施方案要求，子任务《锶、硼、锡三种矿石的标准分析方法研究》的主要研究内容为研制以下 5 个有关锶、硼、锡三种矿石的标准方法：

(1)《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫量的测定 混合熔剂半熔-重量法》

(2)《锶矿石化学分析方法 第 3 部分：钙、镁、钠、钾、磷量的测定 混和酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

(3)《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

(4)《锡石化学分析方法钴、镍、铜、铋、钽、铅、钍、铀和稀土元素量测定 碘化铵除锡-封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

(5)《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》

通过方法试验研究最终制定了《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》标准方法，本部分为标准方法的编制说明。

按照工作部署，2017 年 11 月完成了方法试验研究工作，包括 6 个协作试验用样品的采集和制备、均匀性检验、样品前处理方法的选择、用不同原理测试方法对结果进行比对验证、样品的前处理条件研究等，编制了标准分析方法草案。

2017 年 12 月选择了地质行业 10 家有相关测试经验的并且有资质的实验室，发放了协作试验样品，2018 年 6 月至 9 月对 10 家实验室提交的实验数据进行统计分析，确定分析方法重复性限与再现性限，于 2018 年 10 月完成了标准方法文本和标准编制说明征求意见稿。

2018 年 11 月至 12 月，起草组采用发放征求意见函的方式，将征求意见函、标准方法文本、标准方法编制说明向国内地矿、冶金、有色等相关行业单位发出征求意见。

2019 年 1 月~3 月，根据专家的意见，对征求意见稿进行了修改完善，形成了标准送审稿和编制说明。

2019 年 6 月 21 日至 23 日，全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织委员在北京召开标准审查会，对国家地质实验测试中心提交的“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”（送审稿）进行审查。审查结论为“同意通过审查，修改完善后作为自然资源部行业标准申报 ”。

2019 年 7 月至 2020 年 3 月，标准起草人根据会议纪要和标准审查专家纪录表上专家提出的意见，对标准方法（送审稿）修改完善后形成了报批稿。

2020 年 11 月至 2022 年 9 月，标准起草人根据全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试技术委员会的修改意见，对标准方法（报批稿）进一步修改完善。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表 1。

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	王蕾	本科	分析化学	高级工程师	19 年	制定项目设计书，指导方法试验、组织方法精密度协作试验与数据统计分析，标准文本及编制说明修改审查
2	孙红宾	本科	分析化学	工程师	17 年	方法试验和方法验证工作。
3	于汀汀	硕士	应用化学	工程师	6 年	方法试验和方法验证工作。
4	马生凤	硕士	环境矿物学	正高级高工	17 年	参与部分方法试验
5	孙德忠	本科	分析化学	教授级高工	28 年	项目负责人，组织方法精密度协作试验，标准文本及编制说明修改审查
6	屈文俊	博士	化学分析	研究员	30 年	指导方法试验，组织方法精密度协作试验。

第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 10 家单位，均为地质行业实验室，代表着地质行业的实验室的平均测试水平。

- (1) 江苏省地质调查研究院
- (2) 山东省地质测试研究院
- (3) 国土资源部武汉矿产资源监督检测中心（湖北省地质实验测试中心）
- (4) 成都市地质调查中心实验与分析实验室
- (5) 河北省地矿中心实验室
- (6) 中国地质调查局西安地质调查中心

- (7) 中国地质调查局南京地质调查中心
- (8) 浙江省地质矿产研究所（国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）
- (9) 湖南省地质测试研究院（国土资源部长沙矿产资源监督检测中心）
- (10) 国家地质实验测试中心

第二章 标准编制原则和确定主要内容的论据

第一节 标准编制的主要原则

研制的标准方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析技术先进，有助于先进技术方法的推广应用；考虑多元素同时测定，提高工作效率降低使用成本。

第二节 确定标准主要内容依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定，我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准：标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循 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》的规定编写。方法标准还要参照 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》等国家标准进行编写，尽量做到编写的标准合乎规范。

本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

1、方法检出限是指特定分析方法中，分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 12 个实验室全流程试剂空白，按照方法附录中规定的仪器条件，将仪器调整到最

佳状态，连续测定值的 3 倍标准偏差乘以稀释因数所相当的分析物浓度。

2、方法定量限（测定范围下限）是指特定分析方法中，分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度，也就是说其置信度要比方法检出限更高，就是测定范围的下限。目前采用 12 个实验室全流程试剂空白，连续测定值的 10 倍标准偏差乘以稀释因数所相当的分析物浓度，作为定量分析下限的估计值。

3、方法测定范围上限一般是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液，按照方法中规定的实验条件，测定硼元素特征谱线的强度—浓度校准曲线，测定该实验条件下被测物质符合 Beer 定律的浓度范围，通过线性回归方程一次拟合度检验，本方法线性范围的评价参数为曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.9995$ 。测定上限的浓度是一般根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数并参照硼矿石样品中的硼常规含量确定的。

4、精密度和正确度是通过按照 GB/T 6379.1—2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义》的要求，邀请了 10 个实验室参加方法准确度协作试验，将 6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室，要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供 4 个独立分析数据，然后根据 GB/T 6379.2—2004《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》来对数据统计，计算出各元素重复性标准差 S_r 和重复性限 r 、再现性标

准差 S_R 和再现性限 R 、以及它们和含量水平 m 之间的函数关系式。正确度是依据 GB/T 6379.4-2006 《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》计算出测量方法的偏倚 δ 。

第三章 主要试验（或验证）的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

第一节 硼量测定的重要性

硼是一种典型的非金属元素。硼在自然界中只以化合物形式存在，但在地壳中分散状态的硼却分布广泛，而且是地表水、地下水、岩浆喷气、矿泉水和所有岩层的气液包裹体中所具有的元素。硼也是非常分散的、典型的亲石元素，广泛分布于各种成因、不同类型的岩石中。硼矿物几乎在地质旋回的所有阶段都可以形成，从岩浆作用到表生作用，在内生条件和外生条件下均可以形成工业富集。硼和硼的化合物在玻璃、冶金、医药、搪瓷、油漆、日用化工、农业以及国防尖端工业等部门都是不可缺少的。因此，准确测定硼矿石中的主成矿元素硼的含量，为硼矿床的开发利用和选冶工艺研究，品位和储量评价以及有效地集约节约开发利用相关矿产资源提供有力的技术支撑和技术储备。

第二节 硼元素相关分析方法综述

现有标准方法和文献报道表明，硼的测定方法很多，如中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2956.3-2001《硼镁矿石中三氧化二硼含量的测定 容量法》，是用氢氧化钠标准滴定液滴定，后来又发展了分光光度法、离子选择电极法、极谱法等，这些经典的分析方法，尽管

分析结果准确可靠,但操作繁冗,样品用量大,污染环境,成本亦高。具有灵敏度高、精密度好、具备多元素同时分析特点的电感耦合等离子体质谱及光谱等现代化的分析仪器,目前已经成为国际地质分析实验室的主流。ICP-MS 和 ICP-AES 作为地质分析行业的支柱技术,近年来在岩石、土壤、水系沉积物、植物、天然水等常规地质环境样品中的多元素的分析中已经发挥了重要作用。近年来电感耦合等离子体光谱法测定样品中的硼量得到了广泛应用。关雄俊等用磷酸、硝酸、氢氟酸、盐酸, ICP-AES 测定了岩石、土壤样品中的硼,检出限 0.8 ng/mL。姜杰等用硝酸高压密闭消解,用电感耦合等离子体光谱对食品中的硼含量进行测定。结果表明,方法在 0 mg/L~10 mg/L 范围内呈良好线性,线性系数为 0.99999,方法检出限为 0.44 mg/kg,6 次测定的相对标准偏差小于 4%。这些方法为硼元素的准确测定提供了借鉴,但所测定的含量大多较低。目前,测定高含量硼的方法还不多见。

第三节 样品测定方法的确定

矿物矿石类样品分析目前的行业及国家标准分析方法大多数还是上世纪七八十年代所颁布的,所规定的主要还是经过化学手段分离后采用重量法、容量法、比色法测定等经典的方法,使用的还是原子吸收光谱仪、火焰光度计、极谱仪等上世纪五六十年代发展起来的分析仪器。这些经典的分析方法,尽管分析结果可靠,但分析流程冗长,另外在分析过程中除使用常规的酸碱之外还需使用大量的其它化学

试剂，不仅不利于环保，同时这些方法还是单元素测定，分析效率较低。

电感耦合等离子体光谱仪（ICP-AES）是目前广泛使用的多元素现代分析仪器，在地质样品分析中一直发挥着重要作用，在矿物矿石类样品分析中也有一些实际应用，但还没有充分发挥其潜力，有些实验室还是采用经典的化学分析方法。主要原因是在于分析方法滞后，缺少相应的标准方法。本标准的建立弥补了这方面的空白。

本标准方法的硼矿石样品经硝酸和氢氟酸在高压封闭溶样器中分解完全后定容。样品溶液用带耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定，建立了一种可快速、方便、准确且适用于硼矿石样品中硼含量测定的方法。

第四节 样品的选择及消解条件实验

中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2956.3-2001《硼镁矿石中三氧化二硼含量的测定 容量法》，该方法将试样用盐酸溶解，用碳酸钙分离干扰物质，加入甘露醇或转化糖作硼酸的强化剂，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。此方法操作繁琐，试剂用量较大，且对于三氧化二硼含量大于 25%的试样，须用离子交换法分离。本项目拟利用封闭压力酸溶法，配以氢氟酸进样系统，建立一种可快速、方便、准确且适用于硼矿石样品中硼含量测定的方法。

1、样品的选择

自然界中，硼矿分布很广，已知含硼矿物约 150 余种，其中主

要矿物如表 2。目前，能加工利用的主要是沉积变质岩型的硼镁矿床和盐湖型固体富硼矿。

我国硼矿主要分布在辽宁、吉林、湖北、西藏和青海，以辽宁硼矿资源最多，占 41%。目前，已经发布的硼矿石国家标准物质非常少，只有一个冶金行业标准物质硼镁铁矿（YSB1674-05），硼含量为 1.75%，不能满足实验需求。项目组分别从辽宁宽甸（硼镁石），天津蓟县（锰方硼石），青海（盐湖型固体硼矿）采集了共 10 个样品。样品信息见表 3。同时，对所采集样品的硼量进行了测定，结果见表 4。考虑到样品类型及含量范围，从中选取 5 个样品和 1 个标准物质作为实验研究对象。

表 2 硼的主要矿物

矿物名称	矿物分子式	$w(B_2O_3) \times 10^{-2}$
硼镁石	$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$	38.4-41.38
遂安石	$Mg_2B_2O_5$	38.2-46.34
板硼钙石	$CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O$	37.03
方硼石	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.1
硼钾镁石	$KMg_2B_{12}O_{16}(OH)_{10} \cdot 4H_2O$	56.92
水方硼石	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	47.31-50.53
钠硼解石	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	41.30-42.95
柱硼镁石	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	41.95-42.46
硼砂	$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$	36.51
硼镁铁矿	$(Mg,Fe)_2Fe[BO_3]O_2$	17.02-18.26
硬硼钙石	$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot 3H_2O$	50.81
硅硼钙石	$CaBSiO_4(OH)$	21.8
库水硼镁石	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$	36.41-37.32
章氏硼镁石	$MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$	39.58-40.77
天然硼酸	H_3BO_3	56.30
白硼钙石	$4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$	49.80
氟硼镁石	$Mg_3(BO_3)(F,OH)_3$	16.0
镁硼石	$Mg_3[BO_3]_2$	36.5
锰方硼石	$Mn_3B_7O_{13}Cl$	49.1

表 3 样品信息

采样编号	采样地点	样品类型
B1	辽宁宽甸	硼镁矿

采样编号	采样地点	样品类型
B2	天津蓟县	锰方硼石
B3	辽宁宽甸	硼镁矿 ⁺
B4	辽宁宽甸	硼镁矿 ⁺
B5	辽宁宽甸	硼镁矿 ⁺
B6	辽宁宽甸	硼镁矿 ⁺
B7	青海大柴旦盐湖	盐湖型固体硼矿 ⁺
B8	青海大柴旦盐湖	盐湖型固体硼矿 ⁺
B9	青海大柴旦盐湖	盐湖型固体硼矿 ⁺

表 4 采集样品测定结果

采样编号	$w(B) \times 10^{-2}$
B1	11.0
B2	1.53
B3	0.61
B4	7.87
B5	7.43
B6	3.06
B7	0.27
B8	0.071
B9	0.055

2、溶样温度及时间的比较

试验以采集的样品 B1 为研究对象，加入同等酸量，以 20 ℃、4 h 为间隔段，采用本方法对样品进行测定，实验结果见表 5。结果表明，样品在 190 ℃、20 h 即分解完全，但考虑到样品的复杂性，保证样品能够充分被分解，所以确定溶矿温度为 190 ℃、溶矿时间为 24 h。

表 5 溶样温度及时间实验

单位为百分数

温度 \ 时间	16 h	20 h	24 h
130 ℃	9.86	9.74	9.82
150 ℃	10.05	10.23	10.36
170 ℃	10.34	10.72	10.73
190 ℃	10.56	10.81	10.83

3、溶样时间和试剂用量的选择

试验以冶金行业标准物质硼镁铁矿（YSB 1674-05）为研究对

象，以 190 ℃溶矿温度为基础，重点考察溶矿时间和试剂用量对样品分解效果的影响，固定其他相关实验条件，改变消解时间和试剂用量，表 6 的测定结果表明：190 ℃，1.0 mL HNO₃、0.5mL HF 分解 12 h，样品即可分解完全，且测定结果与标准物质的认定值吻合。考虑到样品的复杂性和测定酸度，确定最终的消解条件为：190 ℃，2.0 mL HNO₃、2.0mL HF，分解 24 h。

表 6 溶样时间和试剂用量对测定结果的影响

溶矿时间	溶矿温度	试剂用量（mL）		标准值	硼的测定值
h	（℃）	HNO ₃	HF	%	%
12	190	1	0.5	1.75	1.77
			1		1.77
			2		1.77
24			0.5		1.74
			1		1.77
			2		1.75
36			0.5		1.78
			1		1.74
			2		1.75

4、不同称样量结果比较

以含量最高的样品 NBFB-1 为试验对象，分别称取 25 mg、50 mg、100mg、200mg 样品，按本标准方法进行样品分解试验，结果见表 7，可以看出，称样量 25~100 mg，结果值准确，称样量 200 mg 时，结果偏低。将 200 mg 样品用酸量增大一倍后，结果准确。考虑取样代表性和用酸量，试验称样量确定为 0.1000 g。

表 7 不同称样量结果对比

样品名称	称样量 mg	用酸量 mL	稀释因数	B %
BK-HF		2 mL HF 2 mL HNO ₃	1000	0.001
湘 264	100			2.70
NBFB-1	25			10.82
NBFB-1	50			10.83
NBFB-1	100			10.82
NBFB-1	200			10.15

样品名称	称样量 mg	用酸量 mL	稀释因数	B %
NBFB-1	200	4 mL HF、 4 mL HNO ₃		10.89

5、不同试验方法结果对比

地质样品的硼与硅稳定结合，大部分硼矿样品能被酸分解，在蒸发驱赶 HF 时形成 BF₃ 或 BCl₃ 挥发损失，李冰等用 H₃PO₄ 对 B 加以保护，但对含量高的硼矿样品保护不完全，结果偏低，见表 8。沉淀分离-酸碱中和容量法（岩石矿物分析 第四版 第二分册 27.3.1）是常用检测方法，以碳酸钠熔融，氢氧化钠标准溶液滴定，结果可靠（见表 9），过程冗长，不易操作。

表 8 本法与 H₃PO₄ 方法对比数据

单位为百分数

样品名称	B	
	本法	H ₃ PO ₄
BK	0.002	0.002
湘 264	2.71	1.10
	2.71	
NBFB-1	10.72	2.91
NBFB-4	3.02	1.01

表 9 本法与容量法方法对比数据

单位为百分数

样品名称	B	
	本法	容量法
BK	0.002	0.05
GBW03132	8.81	8.92
	8.87±0.11	
NBFB-1	10.85	10.9
NBFB-3	7.75	7.80

6、样品加和结果

采用硅酸盐样品加和方法对本试验数据进行了验证，结果见表 10，结果表明除 NBFB-2、NBFB-5 样品没有加和上，其它样品加和结果符合 DZ/T 0130.3-2006 要求，从而验证了样品结果的准确度。

NBFB-2 是锰方硼石样品 ($\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$), NBFB-5 样品中含 SO_3 , 不适用于此方法进行加和。

表 10 样品加和结果

单位为百分数

检测 编号	Al_2O_3	CaO	TFe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	B_2O_3	LOI	加和
NBFB-1	0.68	3.50	6.32	0.36	37.50	0.39	0.03	0.06	2.81	0.05	34.78	12.98	99.46
NBFB-2	3.73	7.82	2.03	2.30	4.47	21.78	0.07	0.10	26.03	0.14	4.77	22.92	96.15
NBFB-3	1.51	3.40	5.06	0.90	37.20	0.29	0.08	0.63	16.42	0.05	24.83	9.81	100.18
NBFB-4	0.06	1.91	0.40	0.01	46.30	0.08	0.04	0.04	5.29	0.00	9.60	36.14	99.87
NBFB-5	2.88	15.19	1.03	0.81	18.39	0.05	3.49	0.04	16.47	0.13	0.87	37.87	97.22

第五节 仪器工作条件的选择

本实验使用的是 Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), 使用耐氢氟酸的氧化铝中心管、雾化器和 Scott 雾室。仪器工作参数为: ICP 射频功率 1250 W, 辅助气流量 0.2 L/min, 冷却气流量 13.0 L/min, 载气流量 0.5 L/min, 氩气吹扫光路系统, 溶液提升量 1.5 mL/min。

1、RF 功率的选择

固定载气 0.6 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, Plasma 流量 15 L/min, 设定不同功率值 (见表 11), 用 50 $\mu\text{g/g}$ 硼标准溶液进行测定, 结果表明 (见图 1), 随着功率的增高, 硼元素强度也随之增大。考虑到仪器使用情况, 功率设定为 1250 W。

表 11 不同功率值与强度关系

功率 W	强度		
	B 208.889	B 249.677	B 249.772
1350	8307.5	851668.6	1771065.9
1250	7969.6	816774.8	1696468.6
1150	7445.2	760849.5	1579412.6

1050	6711.8	694001.5	1440021.6
950	6054.7	619370	1295067.7

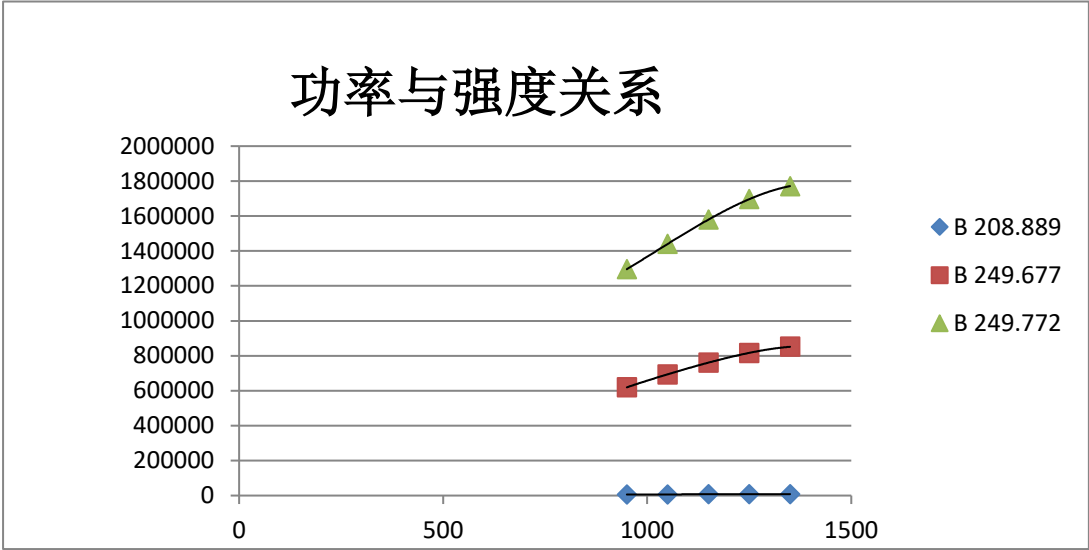


图 1 不同功率值与强度关系不同功率值与强度关系

2、辅助气选择

固定载气 0.6 L/min，功率 1000 W，Plasma 流量 15 L/min，设定不同辅助气流量值（见表 12），用 50 μg/g 硼标准溶液进行测定，结果表明（见图 2），辅助气流量对强度的影响不是很大。考虑到仪器使用情况，辅助气流量设定为 0.2 L/min。

表 12 不同辅助气流量值与强度关系

辅助气 L/min	强度		
	B 208.889	B 249.677	B 249.772
0	8484.5	880948.5	1829049.1
0.1	7755.9	785868.7	1633579.3
0.2	7798.2	784974.2	1606656.4
0.3	7810.2	802549.9	1668703

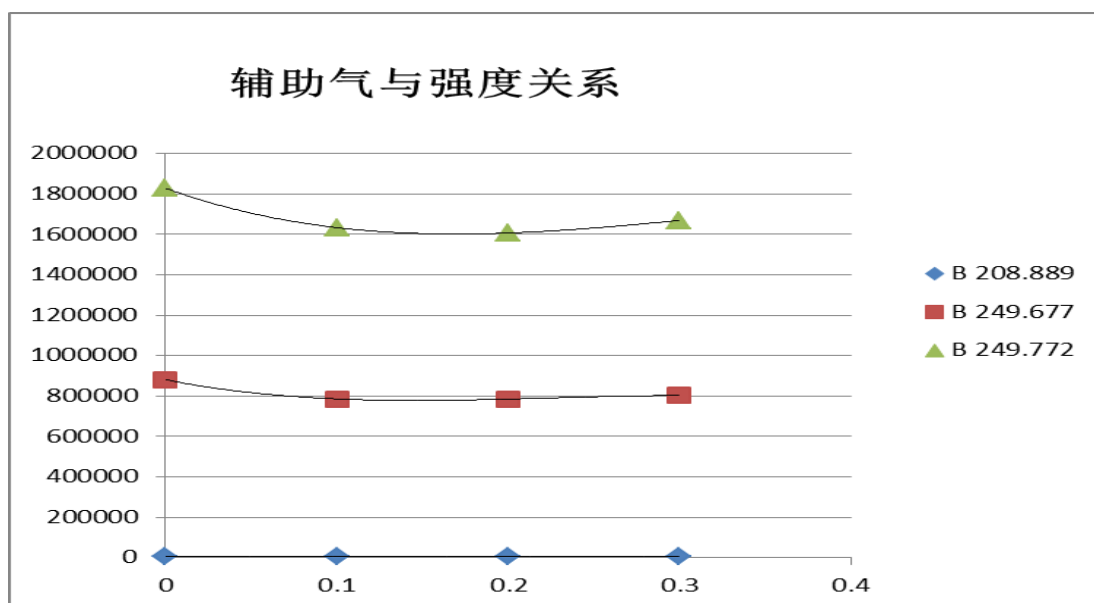


图 2 不同辅助气流量值与强度关系

3、载气压力选择

固定功率 1250W,辅助气流量 0.2 L/min,Plasma 流量 15 L/min,设定不同载气流量值(见表 13),用 50 μ g/g 硼标准溶液进行测定,结果表明(见图 3),在载气为 0.5 L/min 时,硼元素强度最高,因此,载气流量设为 0.5 L/min。

表 13 不同载气流量值与强度关系

载气 L/min	back pressure(kpa)	强度		
		B 208.889	B 249.677	B 249.772
0.4	137	4359	456586	963816.7
0.5	196	8450	888591.3	1856656
0.6	249	7765.9	808657.5	1681278
0.7	306	5924.1	631270.3	1314460
0.8	364	4222.6	440012	907143.1

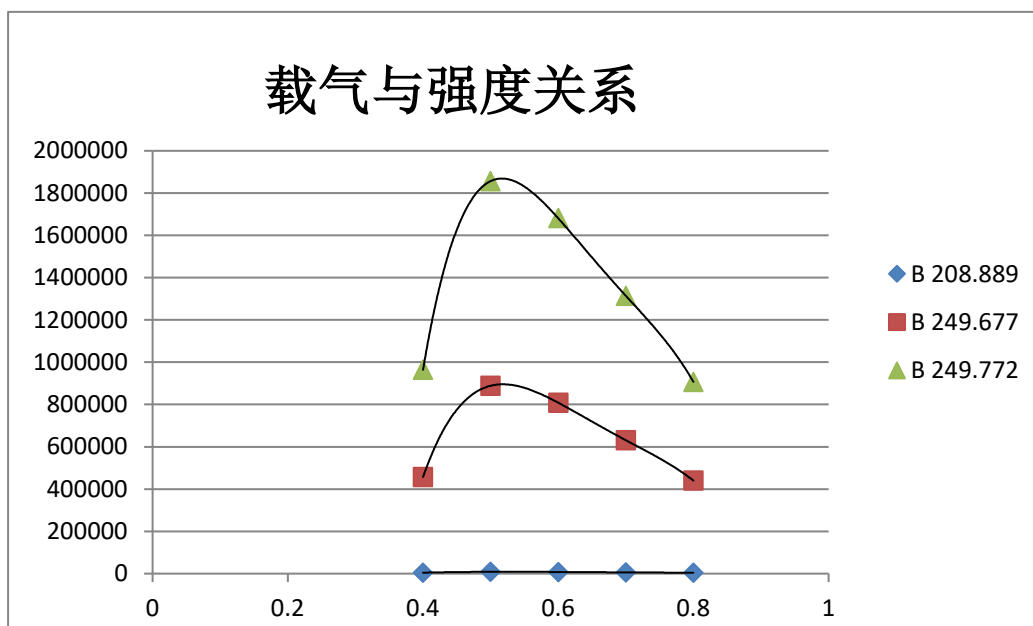


图 3 不同辅助气流量值与强度关系

4、冷却气流量选择

固定载气 0.6 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 功率 1250 W, 设定不同冷却气流量值 (见表 14), 用 50 μ g/g 硼标准溶液进行测定, 结果表明 (见图 4), 冷却气流量 13 L/min, 硼元素强度最大。因此, Plasma 流量设定为 13 L/min。

表 14 不同冷却气流量值与强度关系

冷却气流量 L/min	强度		
	B 208.889	B 249.677	B 249.772
11	9445.3	962585.1	2003958
12	9480.9	971491.7	2019669
13	9896.6	998936	2073639
14	9392.6	977675	2030084
15	9097.7	942278.1	1957164
16	8937.5	913945.3	1895817
17	8715.5	908661.3	1884434
18	8417.2	857280.8	1777742

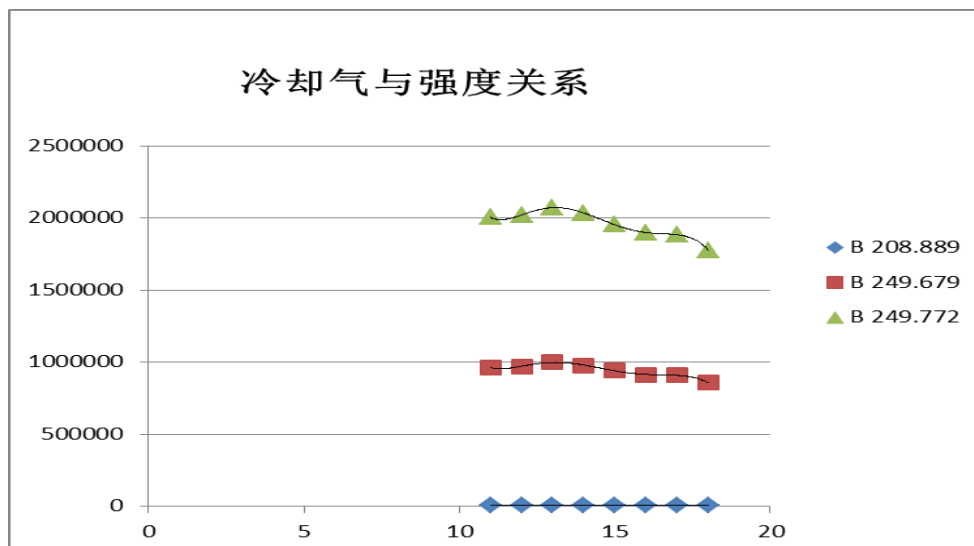


图 4 不同冷却气流量值与强度关系

5、谱线干扰研究

硼矿石的主要类型有硼镁矿、硼镁铁矿、锰方硼石、盐湖固体硼矿等，这些类型的样品多含有硅、镁、锰、铁、钠等元素。实验研究了上述元素在 ICP-AES 中对硼元素的干扰情况（见表 15），图 5~图 19 显示，这些元素对硼元素没有明显干扰。

表 15 干扰元素及其浓度

单位为微克每毫升

元素	浓度
SiO ₂	100
Na	1000
Mn	1000
Fe	1000
Mg	1000

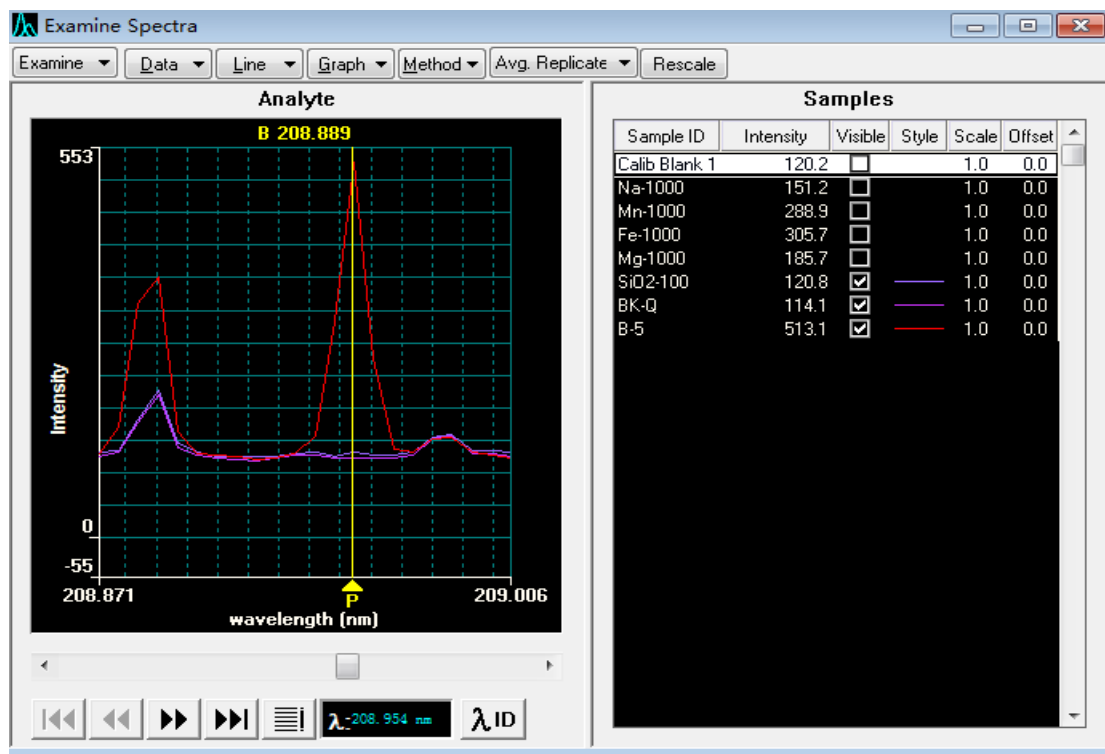


图 5 SiO₂对 B208.889 的背景图

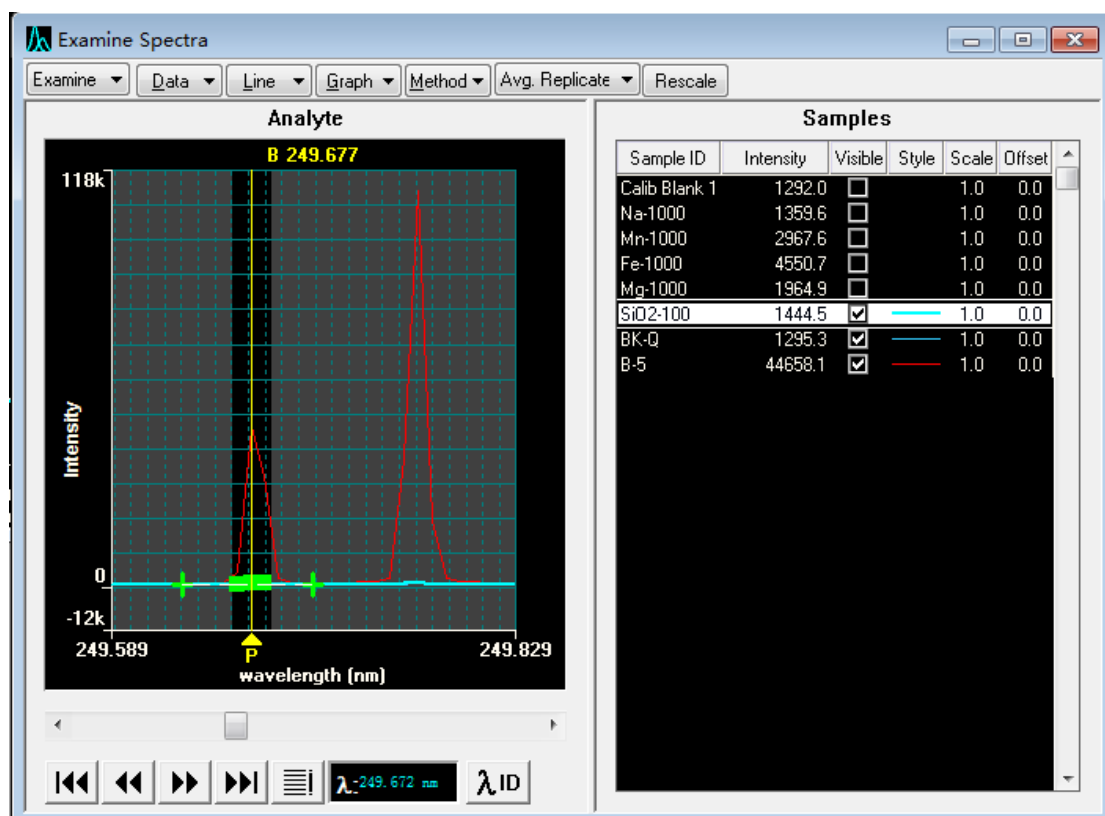


图 6 SiO₂对 B249.677 的背景图

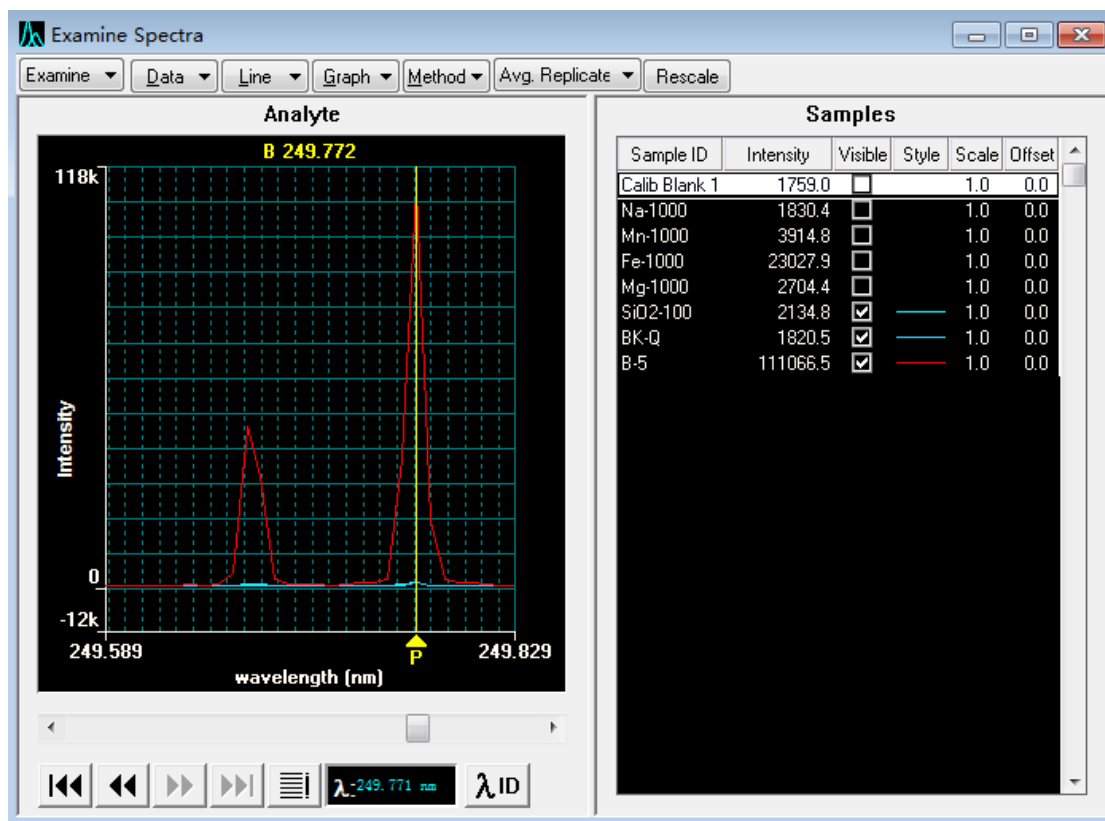


图 7 SiO₂背景图

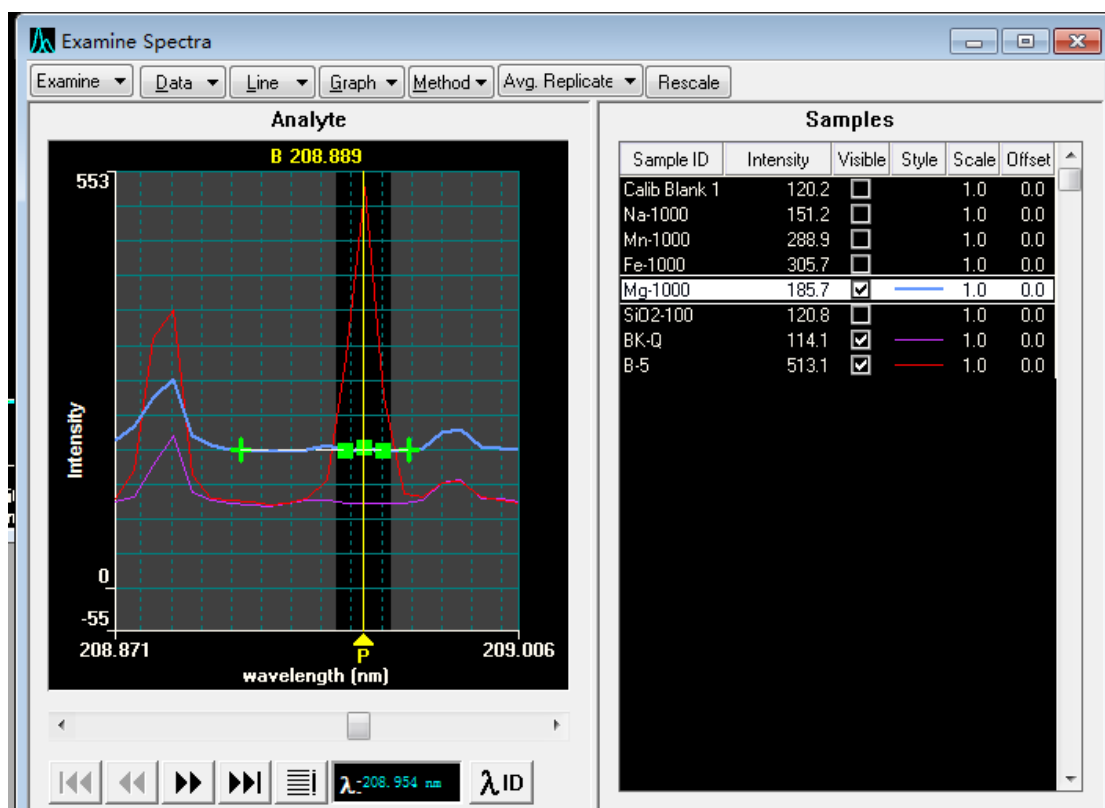


图 8 Mg-1000 背景图

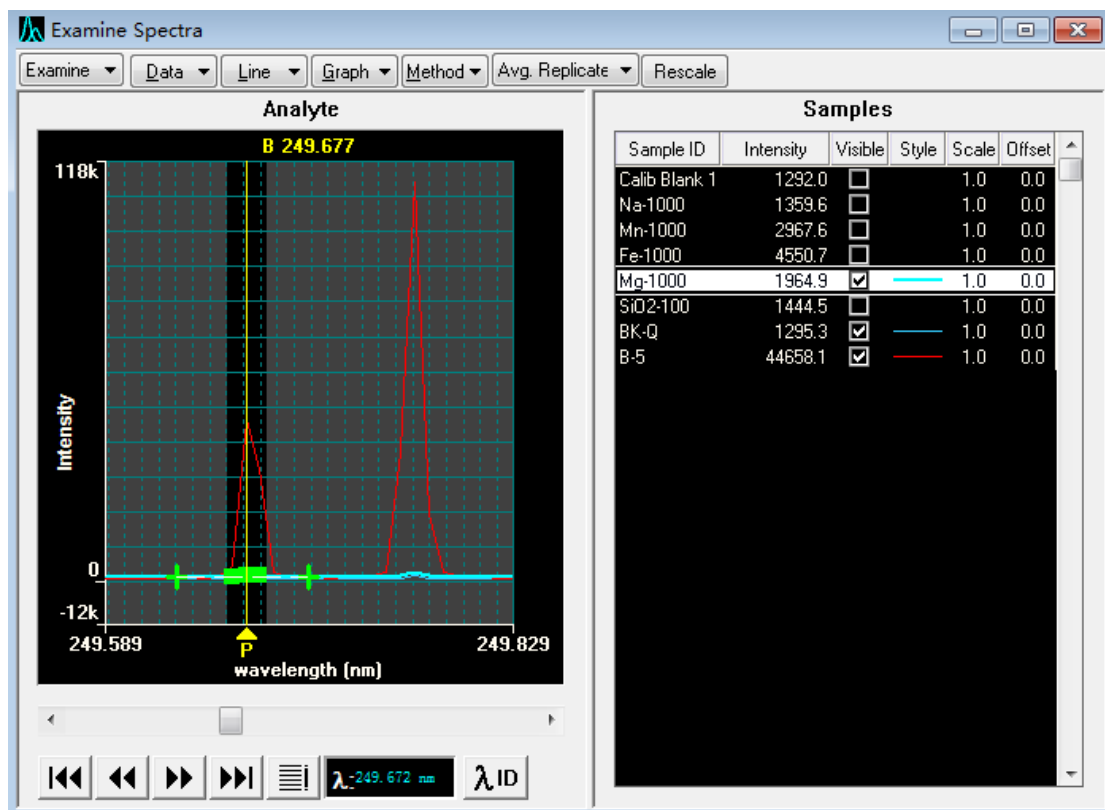


图 9 Mg-1000 背景图

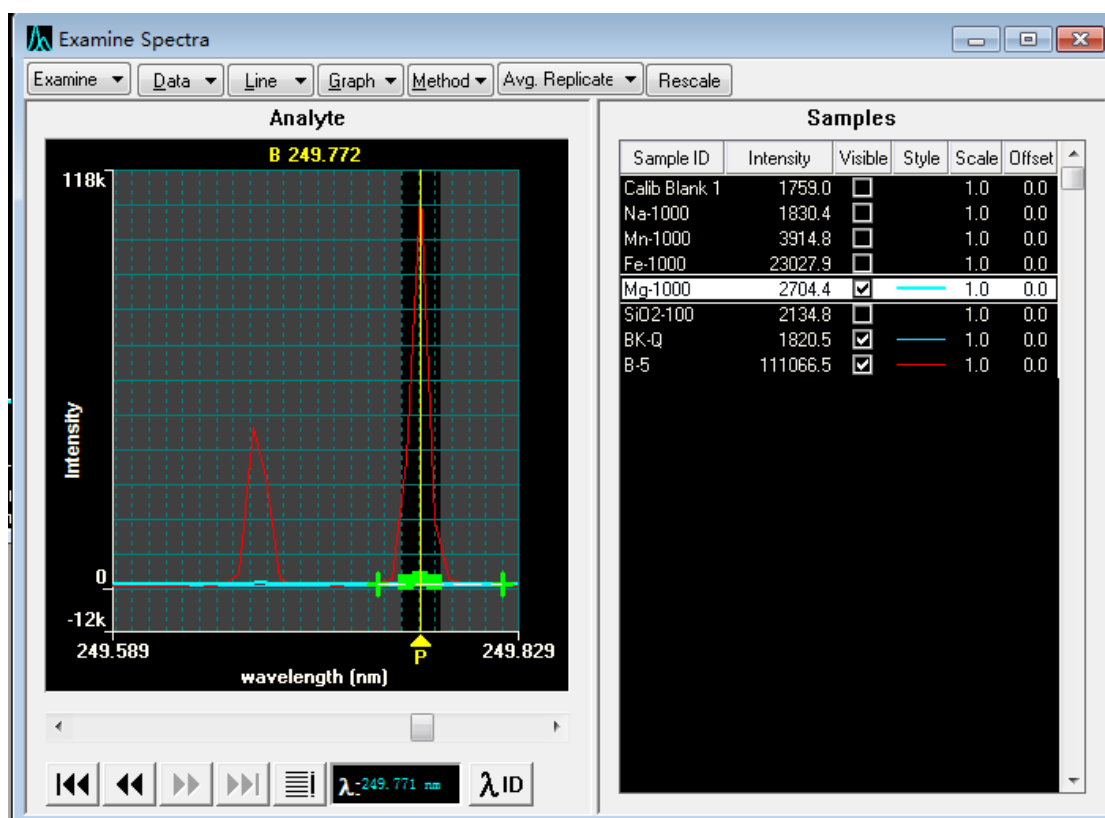


图 10 Mg-1000 背景图

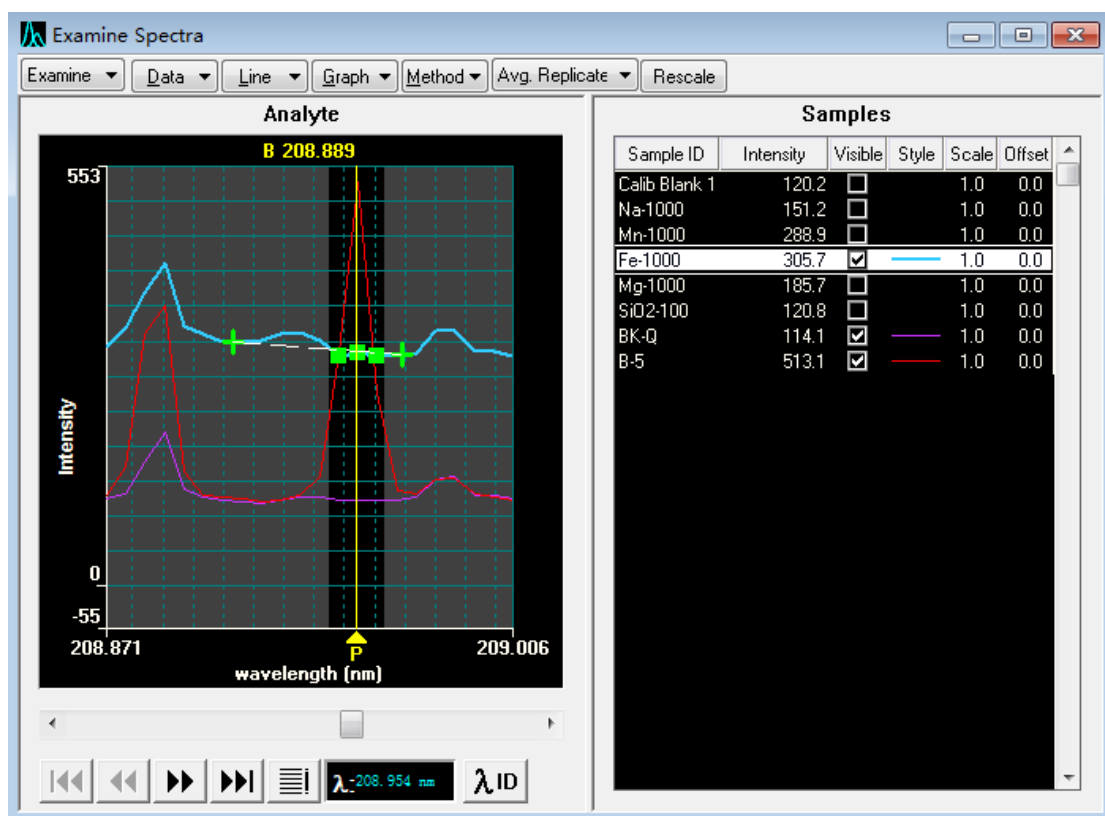


图 11 Fe-1000 背景图

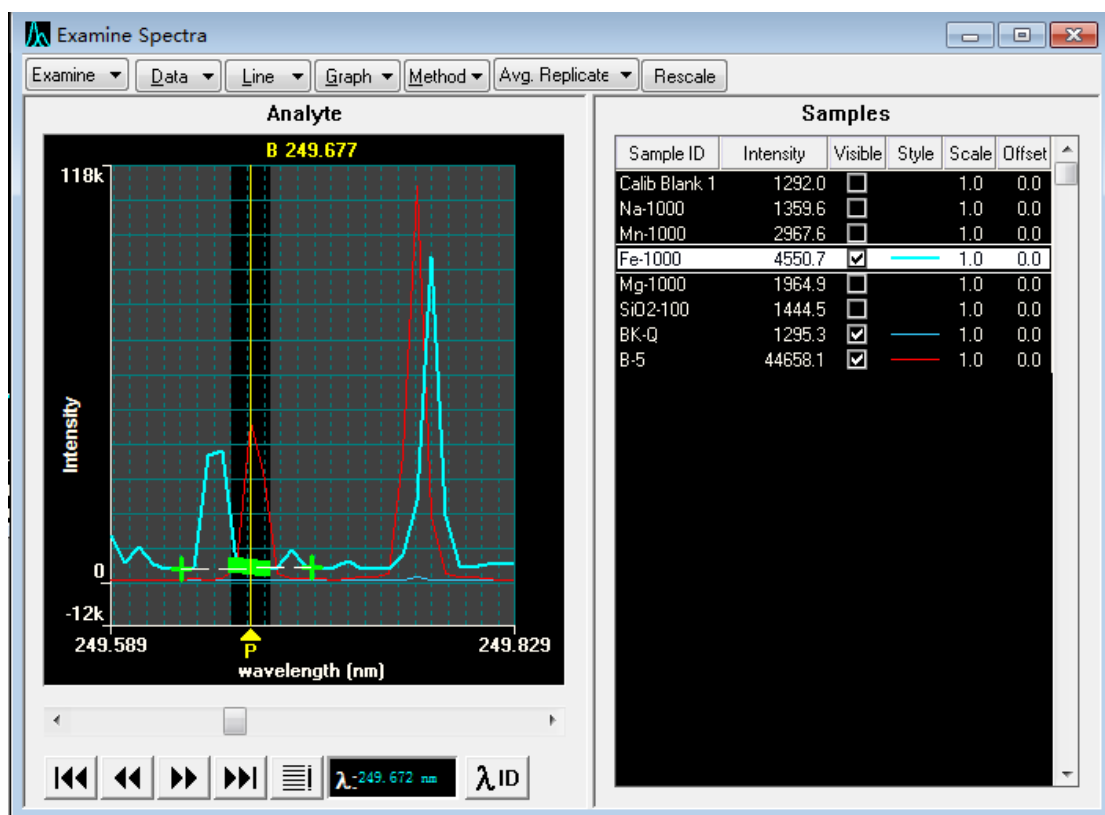


图 12 Fe-1000 背景图

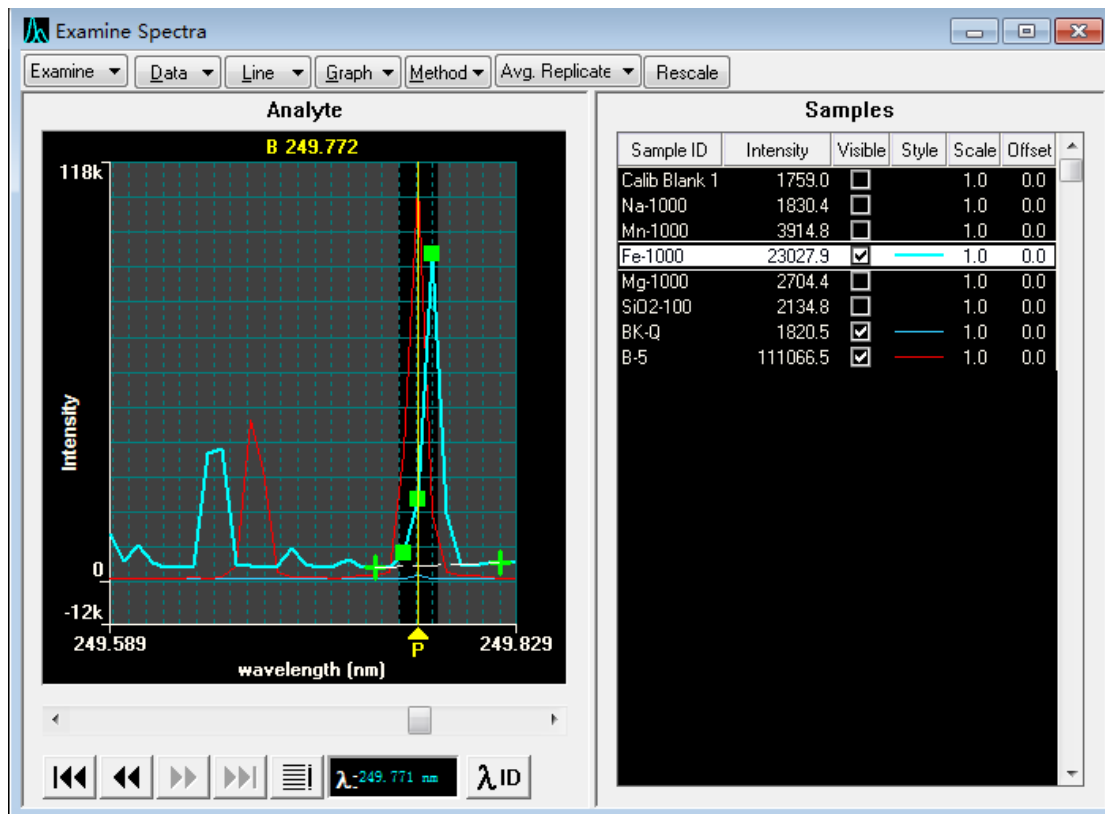


图 13 Fe-1000 背景图

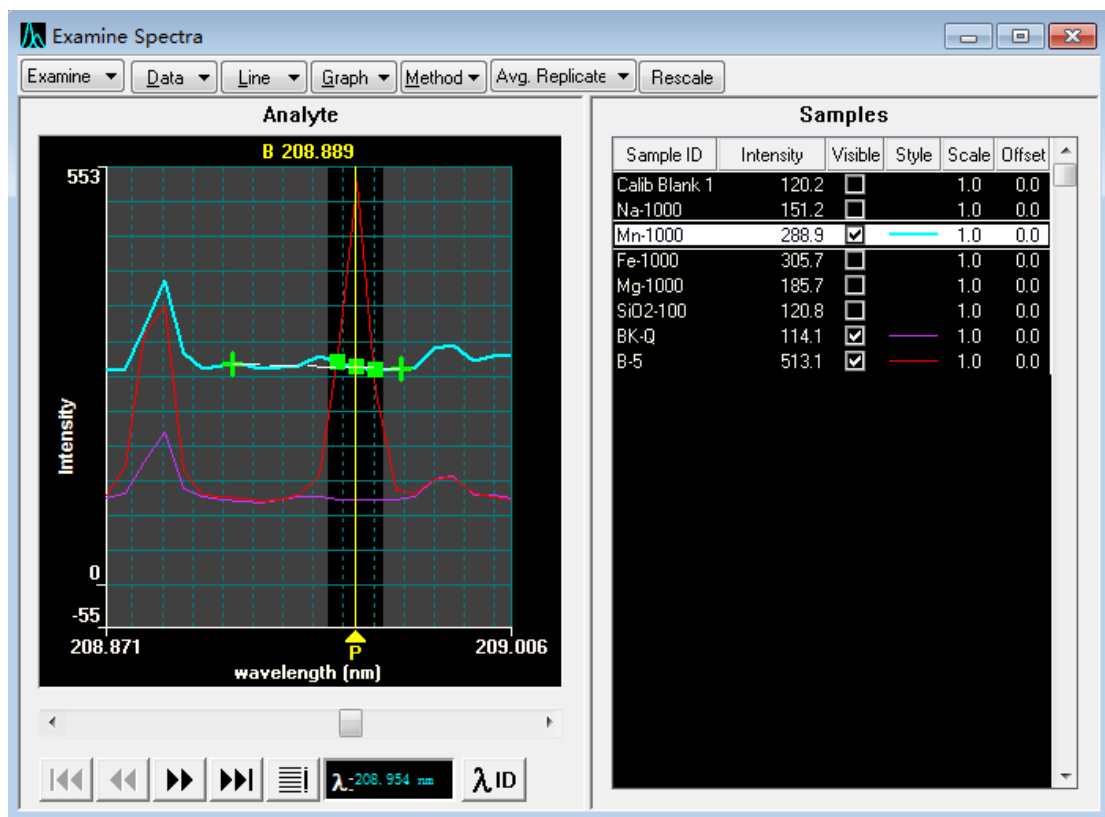


图 14 Mn-1000 背景图

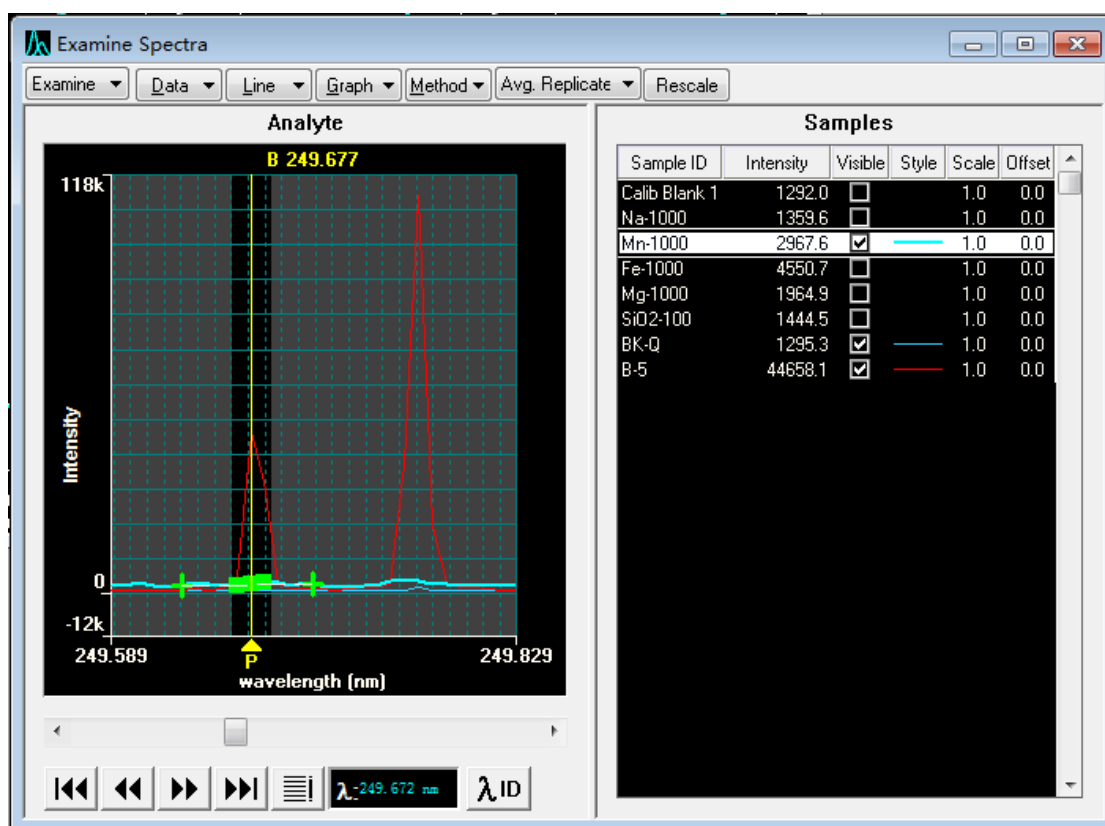


图 15 Mn-1000 背景图

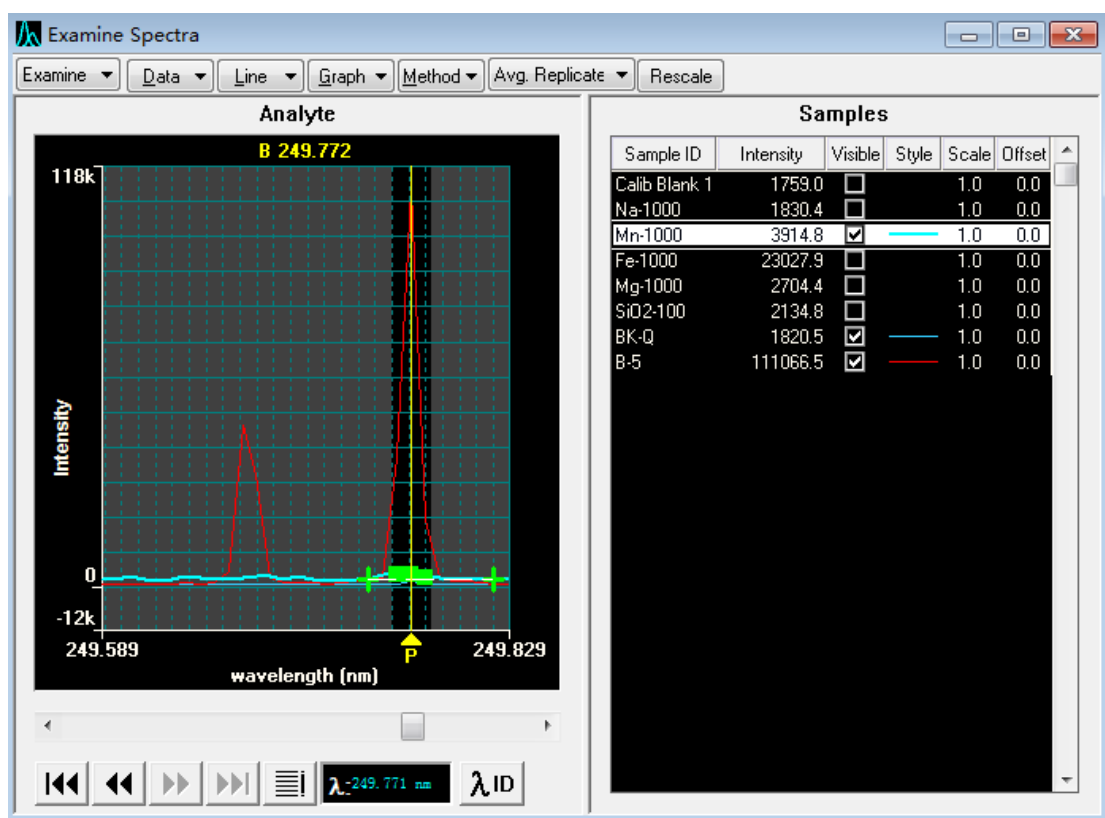


图 16 Mn-1000 背景图

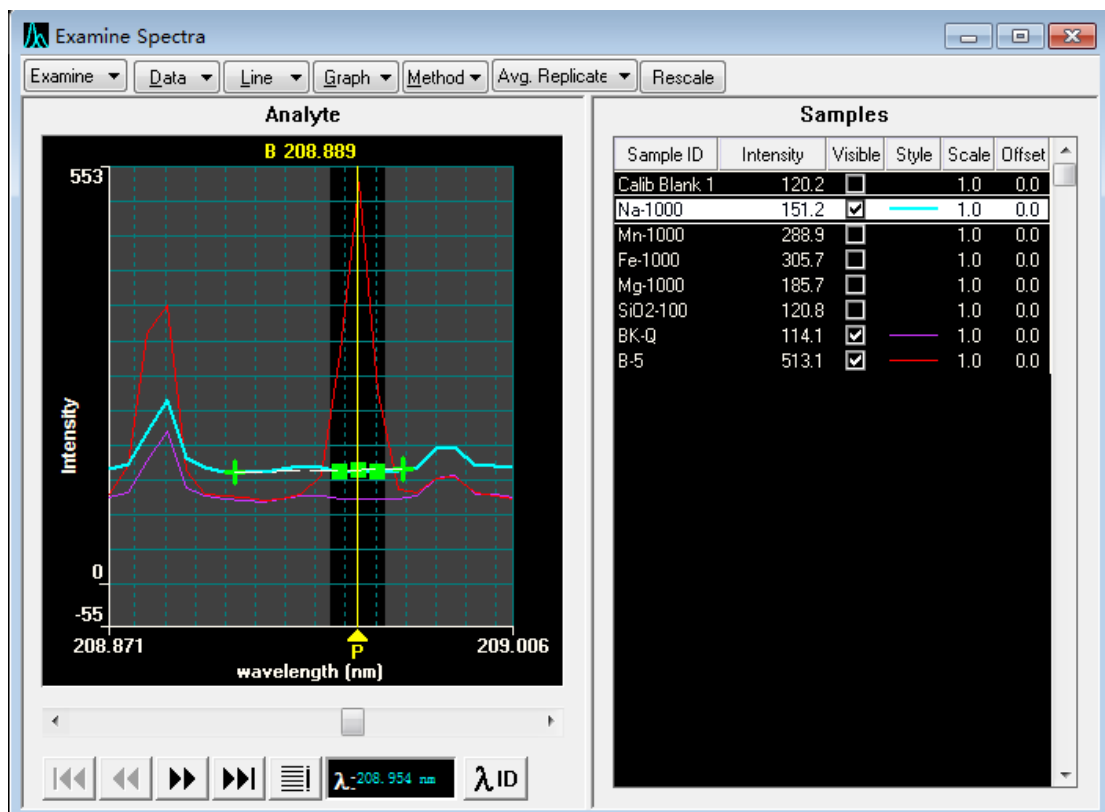


图 17 Na-1000 背景图

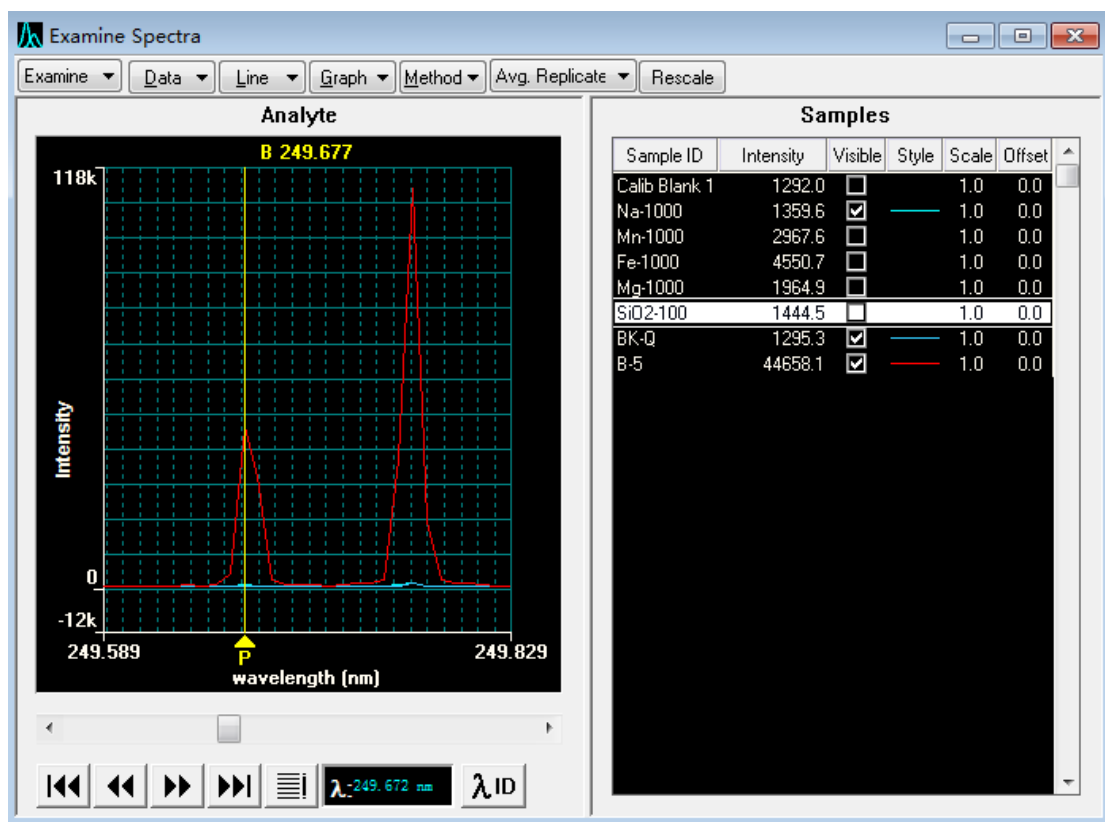


图 18 Na-1000 背景图

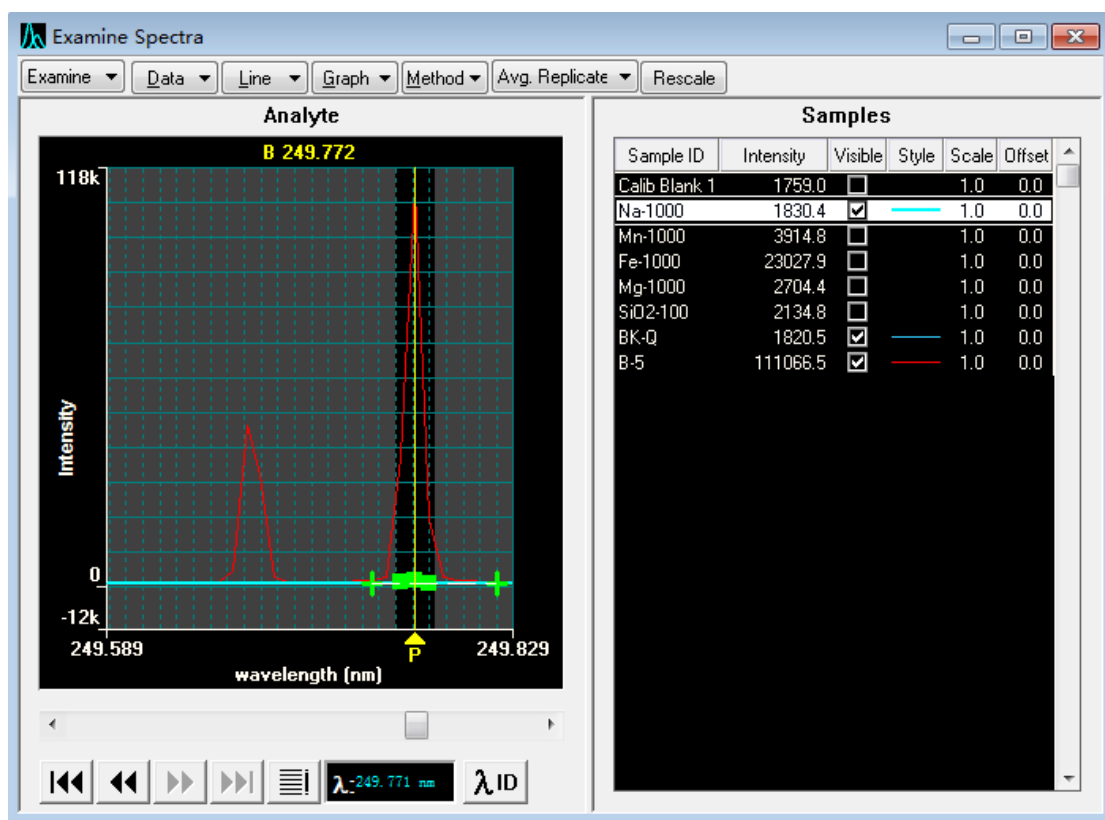


图 19 Na-1000 背景图

6、线性研究

本实验所用的 ICP-AES 中常用硼元素的测定线有三条，分别为 B208.889、B249.677、B249.772。配置硼元素浓度为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、20 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$ 、300 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液，建立工作曲线，均能有良好的线性关系（见图 20~22）。考虑到耐氢氟酸进样系统会降低仪器强度及样品浓度，选取 B249.677 为分析谱线。

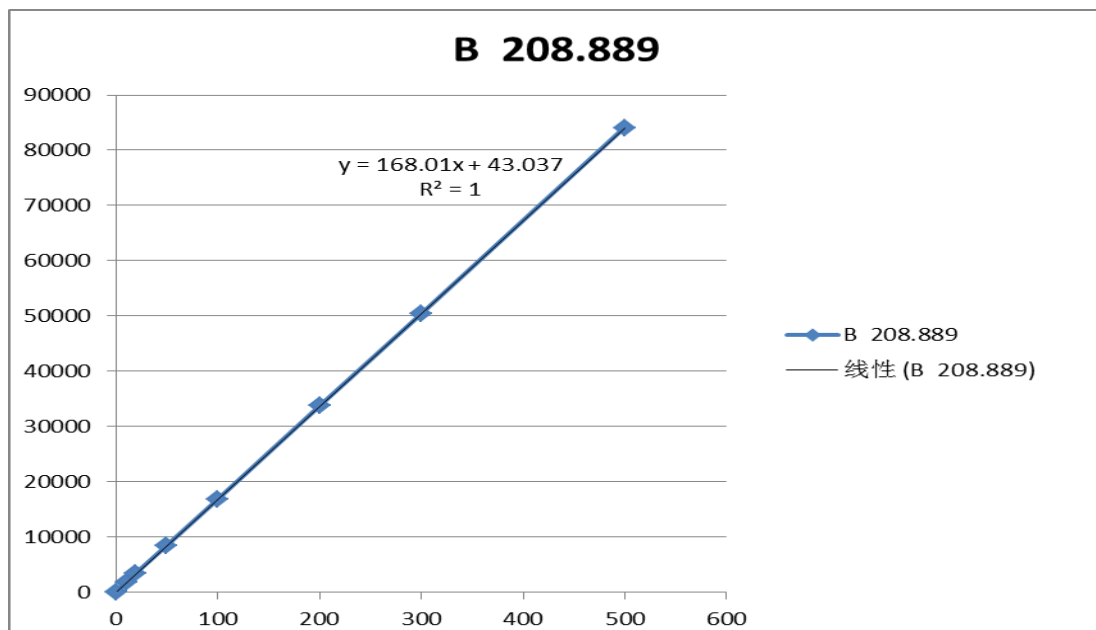


图 20 B208.889 线性关系图

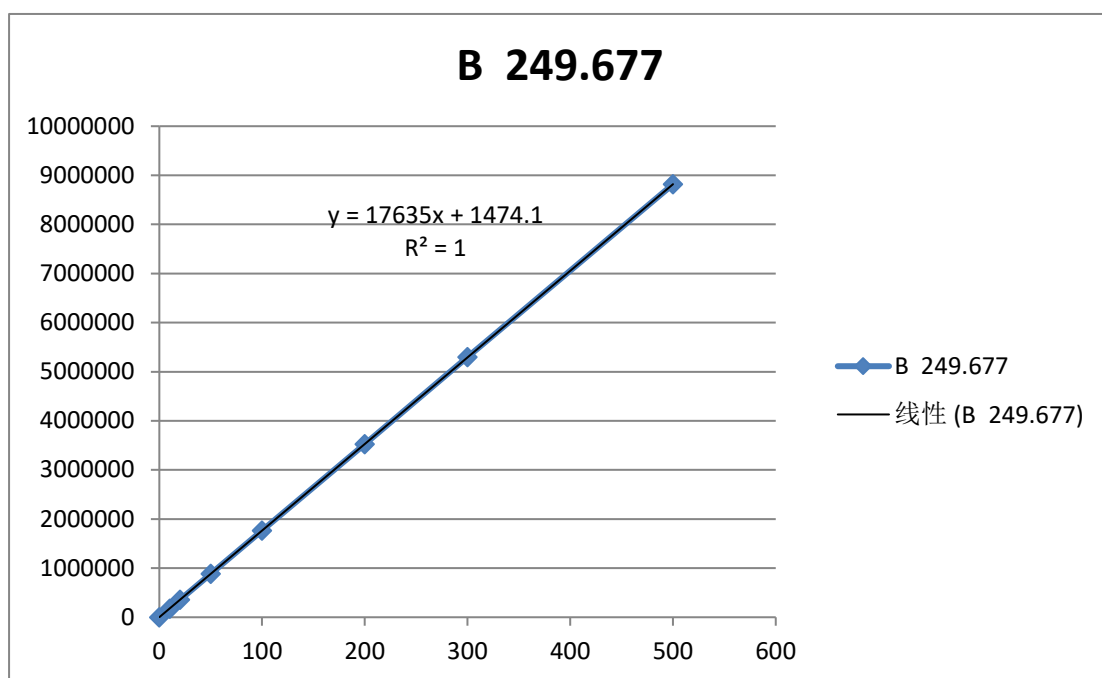


图 21 B249.677 线性关系图

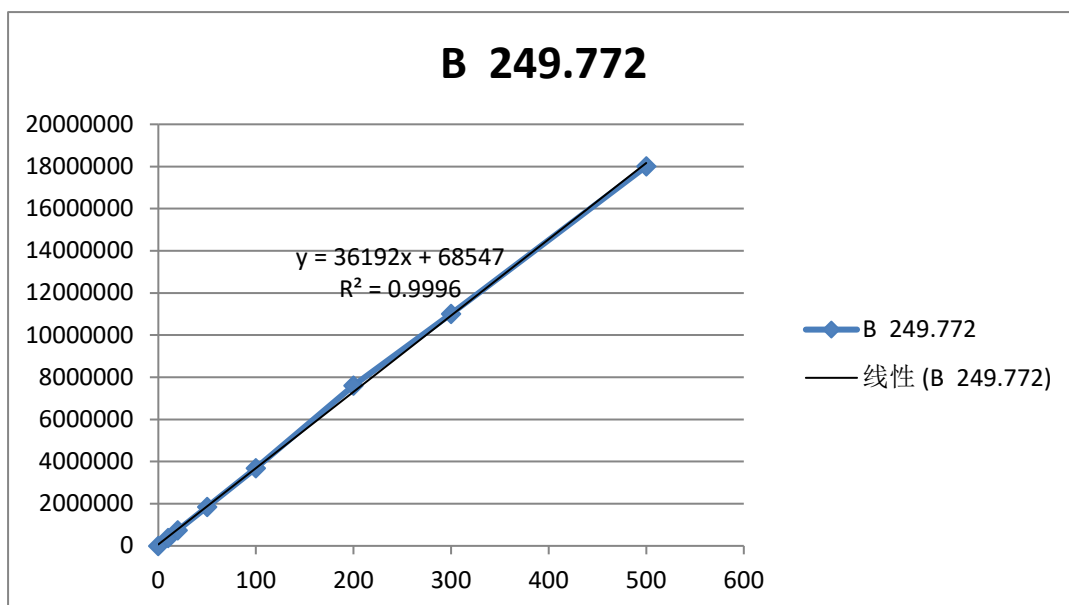


图 22 B249.772 线性关系图

第六节 方法检出限

方法检出限是用方法流程空白 11 次测定结果的 3 倍标准偏差计算，在 1000 稀释倍数条件下的计算求得，结果见 16。

表 16 方法检出限

单位为微克每克

检测编号	B
BK1	10.04
BK2	7.26
BK3	10.57
BK4	3.93
BK5	10.92
BK6	4.93
BK7	17.13
BK8	3.29
BK9	19.0
BK10	14.8
BK11	15.8
标准偏差	5.48
方法检出限	16.4

注：方法检出限是用方法流程空白 11 次测定结果的 3 倍标准偏差计算，在 1000 稀释倍数条件下的计算求得，是附录 C 所列仪器条件测定。

第七节 分析方法质量参数的确定（方法室内精密度确定和准确度协作试验）

1、方法精密度协作试验样品的选择和制备

根据 GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第一部分：总则与定义，用于方法准确度试验的物料必须满足代表性、均匀性和较大的水平变化范围。现有硼矿石国家标准物质很少，只有硼镁铁矿（YSB1674-05），三氧化二硼含量为 5.65%。考虑到方法的适用范围，项目组在辽宁省丹东市宽甸满族自治县、天津蓟县和青海盐湖硼矿床分别进行了样品采集。样品类型包括硼镁矿、硼镁铁矿、锰方硼石和盐湖固体硼矿，确定了不同水平范围的准确度实验样品六件，样品全部以密码的形式下发到十家地质系统内实验室，提出了准确度实验要求，要求每个样品每家实验室提供四个独立分析数据。按 GB/T 6379.2—2004《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》和 GB/T 6379.4-2006《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》的要求对实验数据进行统计。

方法精密度试验样品编号见表 17，验证样品各元素的标准值见表 18，尽量选择硼矿石中硼含量覆盖较大的水平范围（0.27～10.86%）。

表 17 精密度协作试验样品编号表

采样编号	精密度协作试验样品编号	样品类型
B1	NBFB-1	硼镁矿
B2	NBFB-2	锰方硼石
B4	NBFB-3	硼镁矿
B5	NBFB-4	硼镁矿
B7	NBFB-5	盐湖固体硼矿
标准物质	NBFB-6	硼镁铁矿

表 18 准确度协作试验样品各成分的标准值

元素	单位	NBFB-1	NBFB-2	NBFB-3	NBFB-4	NBFB-5	NBFB-6
B	%	10.77-11.03	1.44-1.53	7.70-7.80	2.93-3.06	0.256-0.289	1.74-1.79

用于精密度协作试验的样品必须经过均质化处理，以保证试验样品的均匀性不至于影响准确度。为此，对采集的 5 个拟作为精密度试验的样品进行了均匀性检验。均匀性检验参考 CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》进行：将每个样品分成 11 份，每份称取 2 个样品，对方法试验的目标元素（B）进行测试。采用单因子方差分析，分别计算样品间的均方 MS_1 和样品内的均方 MS_2 ，计算统计量 F ，若 F 小于 F 临界值，则样品是均匀的。

每个样品的测试平均值： $\bar{x}_i = \sum_{j=1}^2 x_{ij} / 2$

全部样品测试的总平均值： $\bar{x} = \sum_{i=1}^{11} \bar{x}_i / 11$

样品间平方和： $SS_1 = \sum_{i=1}^{11} 2(\bar{x}_i - \bar{x})^2$ 均方： $MS_1 = \frac{SS_1}{(11-1)}$

样品内平方和： $SS_2 = \sum_{i=1}^{11} \sum_{j=1}^2 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$ 均方： $MS_2 = \frac{SS_2}{(22-11)}$

统计量： $F = \frac{MS_1}{MS_2}$

式中： $\bar{x}_i$ —组内平均值， $\bar{x}$ —总平均值。

分析统计结果见表 19。检验结果表明，用于精密度协作试验的样品是均匀的。

表 19 均匀性检验结果

单位为微克每克

B					
样品编号	B1	B2	B3	B4	B5
1-1	111400	15127	78000	29340	2631
1-1	109900	15158	75940	29730	2573
1-2	111900	14998	74320	30500	2554
1-2	111600	15203	78260	32200	2736
1-3	107800	15007	76800	31520	2661
1-3	107700	15156	78500	30990	2785
1-4	110500	15303	76680	32100	2691
1-4	107200	15174	81190	30250	2715
1-5	110300	14912	79960	31140	2718
1-5	112200	15024	78010	29870	2738
1-6	109100	15005	75640	29330	2567
1-6	111700	15277	80090	27980	2691
1-7	111300	14986	80360	30770	2644
1-7	107700	15176	82950	30850	2573
1-8	110400	15133	80560	32570	2680
1-8	110000	14891	79030	29450	2621
1-9	112300	15254	80350	31010	2480
1-9	109800	15292	78250	29730	2571
1-10	110800	14905	79440	30830	2544
1-10	109400	15125	82280	30280	2413
1-11	107000	15242	74630	29790	2570
1-11	110600	14928	79470	31870	2499
平均值(X)	110027	15103	78669	30550	2621
单元数	11	11	11	11	11
最小值(min)	107000	14891	74320	27980	2413
最大值(max)	112300	15303	82950	32570	2785
标准偏差(S)	1659.082	134.0411	2315.448	1116.466	92.598
相对偏差(RSD%)	1.51	0.89	2.94	3.65	3.53
单元间方差 S ₁ ²	2885364	17157.75	5681101	1308190	13502.43
单元内方差 S ₂ ²	2631818	18702.73	5070568	1190409	4873.682
F 实测值	1.09634	0.91739	1.12041	1.09894	2.853625
F _{0.01(v1,v2)}	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
F _{0.05(v1,v2)}	2.85	2.85	2.85	2.85	2.77

2、方法正确度（精密度、准确度）试验的组织与实施

按照 GB/T 6379.1-2004 的要求，邀请了 10 家实验室参加方法准确度协作试验，6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室（实验

室代码和名称见表 20)，每个实验室的实验人员依据提供的分析方法（送审稿），按照 GB/T 6379.2-2004 的要求对所接受的精密度试验样品要求测试的元素提供 4 个独立分析数据，给每个参加试验的实验室只提供所测定成分的含量范围。

表 20 方法精密度协作试验实验室

代码	单位名称
1	江苏省地质调查研究院
2	山东省地质测试研究院
3	国土资源部武汉矿产资源监督检测中心（湖北省地质实验测试中心）
4	成都市地质调查中心实验与分析实验室
5	河北省地矿中心实验室
6	中国地质调查局西安地质调查中心
7	中国地质调查局南京地质调查中心
8	浙江省地质矿产研究所（国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）
9	湖南省地质测试研究院(国土资源部长沙矿产资源监督检测中心)
10	国家地质实验测试中心

3、方法精密度协作试验数据统计分析

ICP-AES 测定硼量分析方法精密度协作试验数据汇总统计分析见表 21。

表 21 密闭酸溶法测定硼量精密度协作试验数据汇总

单位为百分数

实验室	水平					
	1	2	3	4	5	6
1	10.92	1.48	7.72	2.97	0.27	1.76
	10.94	1.48	7.70	2.96	0.28	1.76
	10.93	1.48	7.72	2.99	0.27	1.74
	10.94	1.48	7.72	2.98	0.28	1.74
2	10.79	1.34**	7.78	2.86*	0.26	1.82*
	10.78	1.33**	7.86	2.82*	0.26	1.82*
	10.79	1.34**	7.88	2.84*	0.26	1.79*
	10.84	1.34**	7.78	2.84*	0.25	1.83*
3	10.80	1.48	7.68	3.05	0.25	1.76
	10.88	1.52	7.57	3.06	0.25	1.80

实验室	水平					
	1	2	3	4	5	6
	11.01	1.48	7.56	2.98	0.26	1.78
	10.82	1.46	7.74	3.00	0.25	1.77
4	10.79	1.45*	7.78	2.96	0.27	1.76
	10.95	1.43*	7.77	2.93	0.27	1.76
	10.88	1.44*	7.79	2.98	0.27	1.77
	10.85	1.53*	7.75	3.01	0.28	1.77
5	10.88	1.49	7.74	2.95	0.28	1.76
	10.81	1.52	7.79	2.98	0.29	1.78
	10.85	1.47	7.73	3.04	0.28	1.78
	10.90	1.46	7.73	2.94	0.28	1.75
6	10.80	1.50	7.60*	2.98	0.25**	1.75
	10.80	1.50	7.77*	3.07	0.28**	1.75
	10.80	1.50	7.66*	2.99	0.26**	1.75
	10.80	1.50	7.86*	3.07	0.28**	1.76
7	10.88	1.44	7.78	2.98	0.27	1.78*
	10.87	1.45	7.75	2.98	0.27	1.78*
	10.88	1.45	7.78	2.98	0.27	1.78*
	10.88	1.45	7.78	2.98	0.27	1.78*
8	10.88	1.50	7.70	2.98	0.26	1.77
	10.90	1.46	7.75	2.95	0.27	1.78
	10.95	1.49	7.71	2.93	0.26	1.74
	10.86	1.51	7.73	3.00	0.27	1.77
9	10.85	1.51	7.72	3.04	0.28	1.75
	10.80	1.46	7.70	2.98	0.28	1.76
	10.96	1.45	7.74	3.02	0.28	1.76
	10.78	1.47	7.71	3.04	0.28	1.77
10	10.78	1.49	7.73	2.98	0.27	1.76
	10.77	1.48	7.76	3.01	0.28	1.77
	10.91	1.46	7.62	2.98	0.27	1.75
	10.94	1.47	7.78	2.99	0.26	1.76
注: **为离群值, *为歧离值, 离群值剔除, 歧离值仍参与计算。						

4、方法重复性限与再现性限

根据表 21 中水平值与 s_{rj} 、 s_{Rj} 的相关性, 通过加权回归, 建立重复性限 r 与再现性限 R 与水平 m 的数学关系见图 23, 精密度统计结果见表 22。

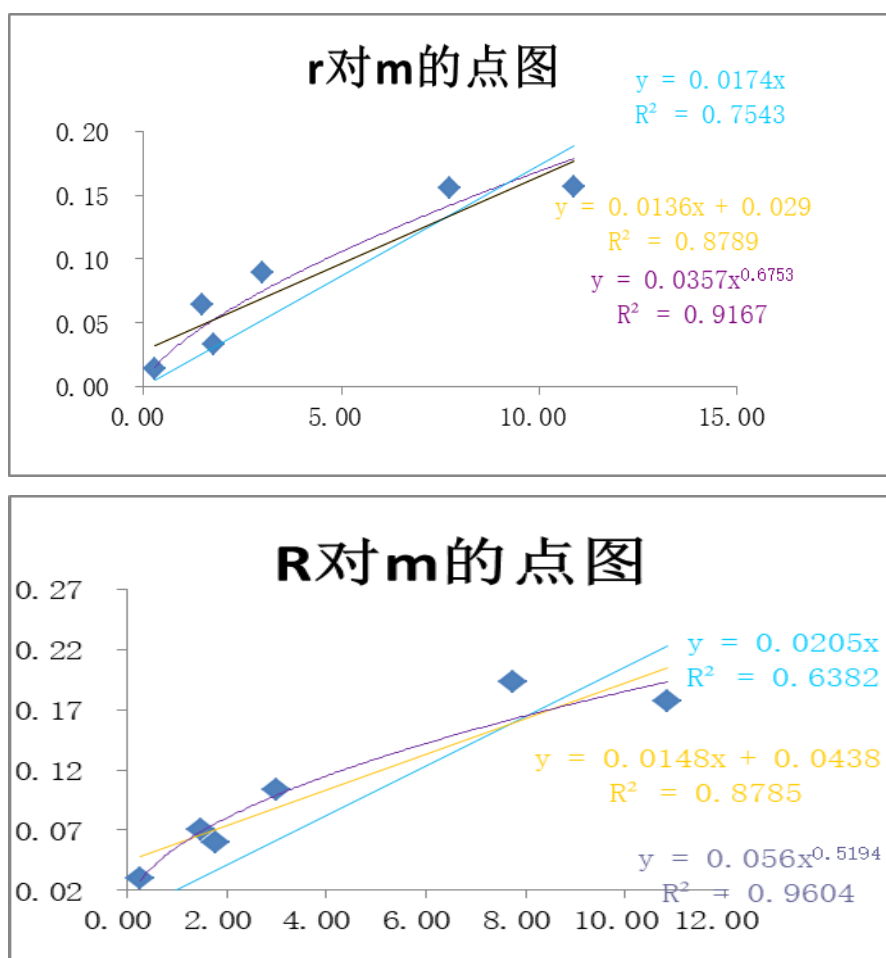


图 23 密闭酸溶法重复性限 (r) 与再现性限 (R) 与含量水平的关系

表 22 密闭酸溶法测定硼量的精密度

元素	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
B	0.27~10.86	$r=0.0357 m^{0.6753}$	$R=0.056 m^{0.5194}$
注：精密度数据是依据 GB/T6379.2，由 10 家实验室对 5 个含量水平样品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。			

第八节 技术经济论证

通过系统的方法试验研究、标准物质验证、加标回收试验和 8~9 个实验室参加的精密度协作试验，表明制定方法测量结果准确稳定。试验论证充分，技术可行。

方法使用中，只涉及常规的试剂、器皿、高压消解罐等，电感耦合等离子光谱仪在我国地质实验室也较为普及，方法灵敏度高、准确、快速，解决了硼矿石样品中硼量的快速准确测定，有良好的经济效益。

第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、 国外同类标准水平的对比

经检索，目前硼矿石的标准分析方法有：《中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2956.2~2956.8-2001》，其中 HG/T 2956.3 《硼镁矿石中三氧化二硼含量的测定 容量法》，该方法将试样用盐酸溶解，用碳酸钙分离干扰物质，加入甘露醇或转化糖作硼酸的强化剂，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。此方法操作繁琐，试剂用量较大，且对于三氧化二硼含量大于 25%的试样，须用离子交换法分离。这些标准仍然以经典的化学分析方法为主体，没有体现近十几年分析技术的进步和分析仪器水平的发展。与国内同类标准相比，将现代先进的分析检测技术 ICP-AES 用于硼矿石中硼量的分析检测，提高了分析方法灵敏度与准确度，代表了国内先进的分析检测技术。

第五章 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本标准在起草时遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律规定，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》的要求进行编写，与 HG/T 2956.3《硼镁矿石中三氧化二硼含量的测定 容量法》，互为补充，可以并存。

本部分是“DZ/T XXXX.1—201X 硼矿石化学分析方法”的新标准。

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

第七章 标准作为强制性或推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择采用本标准开展硼矿石样品中硼量成分分析，以加强对本标准的推广应用。

第九章 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

第十章 其他应予说明的事项

无。