

硼矿石化学分析方法
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

Methods for chemical analysis of boron ores Part 2: Determination of chlorine content—Indirect inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(报批稿)

— XX — XX 发布

XXXX — XX — XX 实施

目 次

前 言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试验条件	1
5 试剂或材料	1
6 仪器设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	2
8.1 空白试验	2
8.2 验证试验	2
8.3 样品分解	3
8.4 校准系列溶液的配制	3
8.5 测定	3
8.6 标准曲线的绘制	3
9 试验数据处理	3
10 精密度	4
11 正确度	4
12 质量保证与控制	4
附 录 A（资料性） 仪器工作条件	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》的规定起草。

本文件是DZ/T XXX的《硼矿石化学分析方法》的第2部分。DZ/T XXX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/TC 93）归口。

本文件起草单位：中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所。

本文件主要起草人：倪文山、高小飞、姚明星、孙启亮、毛香菊、张宏丽、肖芳、郭晓瑞。

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 and 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、准确性和分析效率，需引入现代大型仪器分析技术。DZ/T XXX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 XXX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

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定硼矿石中氯含量。
本文件适用于硼矿石中氯含量的测定。
方法检出限为0.011%，测定范围：0.11%~12.52%。

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 6682-2008 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 14505-2010 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 原理

Ag^+ 与 Cl^- 反应生成白色 AgCl 沉淀，其反应方程式： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ 。加入过量的 AgNO_3 溶液与样品溶液中氯离子形成 AgCl 沉淀，从而定量沉淀了样品溶液中氯。将样品溶液定容后，经进样系统雾化后由载气引入氩等离子体炬焰中，溶液中剩余的 Ag^+ 被激发发出特征光谱，在一定浓度范围内，样品中 Ag^+ 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样品溶液中 Ag^+ 的浓度，从而间接地计算出硼矿石中氯的含量。

4 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应符合 JJG 768 的相关要求。

5 试剂或材料

警示——硝酸银及其溶液具有腐蚀性，破坏皮肤组织，注意切勿接触皮肤及衣服！

除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，所用纯水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 硝酸银。

5.2 基准硝酸银: $w(\text{AgNO}_3) \geq 99.95\%$ 。

5.3 硝酸 ($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

5.4 硝酸银溶液 [$\rho(\text{AgNO}_3)=6.00 \text{ g/L}$]:称取 6.000 g 硝酸银(5.1)于 250 mL 玻璃烧杯中,加入 100 mL 水和 10 mL 硝酸 (5.3), 搅拌完全溶解后移入 1000 mL 棕色容量瓶中,并用水洗烧杯,清洗液也移入容量瓶中,用水定容,摇匀。

5.5 银标准溶液 [$\rho(\text{Ag})=1.000 \text{ mg/mL}$]:称取 0.1575 g 基准硝酸银 (5.2) 于 100 mL 玻璃烧杯中,加入 20 mL 水和 2 mL 硝酸 (5.3), 搅拌完全溶解后移入 100 mL 棕色容量瓶中,并用水洗烧杯,清洗液也移入容量瓶中,用水定容,摇匀。

5.6 氩气 [$\rho(\text{Ar}) \geq 99.99\%$]

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪: 凡达到表 1 所列指标的电感耦合等离子体发射原子光谱仪在仪器最佳工作条件下均可选用。仪器参考工作条件参见附录 A 表 A.1, 银的测定用谱线波长、级数和扣背景位置参见附录 A 表 A.2。

表1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪分辨率指标要求

波长	分辨率
200 nm	<0.005 nm
400 nm	<0.009 nm
600 nm	<0.012 nm

注: 波长变化范围为175nm~1050nm。

6.2 分析天平: 感量为 0.1 mg。

6.3 电热板: 最高温度 $\geq 280^\circ\text{C}$ 。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定, 样品的粒径应小于 0.097 mm。

7.2 样品应在 60°C 干燥 2 h, 置于干燥器中, 冷却至室温。

7.3 样品: 按表 2 称取样品, 精确至 0.0001 g。

表2 称样量

氯的质量分数/%	样品量/g
0.11~1.00	0.3
1.00~3.00	0.2
3.00~12.52	0.1

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一瓶试剂，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品分析同类型，含量相近的标准物质。

8.3 样品分解

8.3.1 将样品（7.3）置于 100 mL 玻璃烧杯中，加少量水润湿样品，加入 10 mL 硝酸（5.3）并准确加入 10.0 mL 硝酸银溶液（5.4），盖上表面皿，轻轻摇匀使试样分散均匀，将烧杯置电热板上加热至沸 5 min 左右，取下冷却至室温。

8.3.2 用水清洗表面皿，将溶液移入 100 mL 棕色容量瓶中，用水清洗烧杯杯壁，清洗液也移入容量瓶中，用水定容，摇匀，此为样品溶液（8.3.2）。

8.3.3 分取 10 mL 样品溶液（8.3.2）于 100 mL 棕色容量瓶中，加入 1 mL 硝酸（5.3），用水定容，摇匀，此为样品测定溶液（8.3.3）。

8.4 校准系列溶液的配制

用银标准溶液（5.5）按表3配制校准溶液系列，分别置于一组100 mL容量瓶中，加入1 mL硝酸（5.3），用水稀释至刻度，摇匀。

表3 银校准溶液系列

单位为 $\mu\text{g/mL}$

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
银	0	5	10	20	30	40

8.5 测定

8.5.1 启动仪器并调节至最佳工作状态（参见附录 A 表 A.1），仪器启动后至少稳定 30min。

8.5.2 建立分析方法，选择元素和波长（参见附录 A 表 A.2），编制样品分析表。

8.5.3 分别测量校准溶液（8.4）、样品待测溶液（8.3.3）、空白试验溶液（8.1）、标准物质溶液（8.2）中银的谱线强度值。

8.6 标准曲线的绘制

以校准溶液系列中银的质量浓度值为横坐标，对应银的谱线强度值为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得样品待测溶液（8.3.3）相应的银元素的浓度值。

9 试验数据处理

样品中氯的含量以质量分数 $w(\text{Cl})$ 计，数值以百分数（%）表示时，按下式计算：

$$w(Cl) = \frac{(\rho_0 - \rho_{Ag}) \times V}{m_s \times D} \times \frac{M(Cl)}{M(Ag)} \times 10^{-4}$$

式中：

ρ_0 ——空白试验（8.1）中银的质量浓度的数值，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_{Ag} ——样品测定溶液（8.3.3）中银的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——待测溶液体积（8.3.3）的数值，单位为毫升(mL)；

m_s ——样品（7.3）质量的数值，单位为克(g)；

D ——溶液分取系数；

$M(Cl)$ ——氯的摩尔质量，数值为35.45，单位为克每摩尔(g/mol)；

$M(Ag)$ ——银的摩尔质量，数值为107.87，单位为克每摩尔(g/mol)。

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

10 精密度

10.1 11个实验室对7个不同含量水平的硼矿石样品中氯元素分别在重复条件下进行4次测定，结果统计得到的方法精密度数据见表4。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果，在表4给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限（ r ）的情况不超过5%，重复性限（ r ）按表4所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果，在表4给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限（ R ）的情况不超过5%，再现性限（ R ）按表4所列方程式计算。

表4 方法精密度

单位为%

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
氯	1.54~5.88	$r=0.0546+0.0310 m$	$R=0.073+0.080 m$

注：本精密度数据是由11个实验室7个水平的样品进行试验确定。

11 正确度

在实验室内对7个氯不同含量的硼矿石进行加标回收实验，结果见表5。

表5 方法加标回收率实验

氯含量/%

样品	氯含量	加标量	测定总量	回收率
ZZJC-1	1.96	2.00	3.92	98
ZZJC-2	2.18	2.00	4.24	103
ZZJC-3	4.56	5.00	9.66	102
ZZJC-4	5.36	5.00	10.16	96
ZZJC-5	5.88	5.00	11.08	104
B-10	2.13	3.00	5.23	103
B-11	1.54	3.00	4.52	99

12 质量保证与控制

12.1 通过对实验测试人员、样品、检测设备及耗材以及实验记录等环节的质量控制加强实验室内部测试质量管理。

12.2 在测试过程，采用空白实验、重复分析、实验室间比对、加标回收等方法进行质量控制。

12.3 每批样品需要进行平行样品分析；平行样品的分析数量和分析结果应符合 DZ/T 0130.3 中平行样品的质量要求。

12.4 每测定 10 个样品后，需要测定标准物质溶液或校准标准溶液，测定结果的相对偏差小于 5%，否则需重新绘制校准工作曲线。

12.5 每次样品分析应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应大于 0.9995。

附 录 A
(资料性)
仪器工作条件

仪器参考工作指标，见表A.1。

表A.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作参考条件

参数	设定值
功率(W)	1150
冷却气流量(L/min)	14.0
辅助气流量(L/min)	0.50
雾化器压力(psi)	31.0
积分时间(s)	10
试液提升量(mL/min)	1.85

元素测定选用波长、扣背景位置，见表A.2。

表A.2 银元素测定选用波长、级次和扣背景位置

元素	波长 (nm)	级次	扣背景位置	
			左	左
银	328.068	102	扣	扣