

《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》（报批稿）
编制说明

标准起草单位：中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所

2021年9月10日

目 录

1 工作简况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 编制过程.....	1
2 标准编制原则和确定主要内容的依据.....	6
2.1 标准编制主要原则.....	6
2.2 标准主要内容的确定依据.....	7
3.主要试验的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济.....	14
3.1 仪器及实验内容.....	14
3.2 计算公式.....	20
按下式计算氯的质量分数(%):	20
对于含 Br 和 I 的特殊样品按下式计算氯的质量分数(%):	20
3.3 校准曲线与方法检出限.....	21
3.4 样品氯量分析结果.....	21
3.5 实验室内方法准确度.....	21
3.6 样品氯量加标回收实验.....	24
3.7 锰方硼石样品中硼等效氯的结果.....	24
3.8 精密度协作实验.....	25
3.9 方法实验验证结论.....	29
4 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况	29
5 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	30
6 重大分歧意见的处理经过和依据.....	30
7 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	30
8 贯彻标准的要求和措施建议.....	30
9 废止现行有关标准的建议.....	31
10 其它应予说明的问题.....	31

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

编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

《硼矿石化学分析方法 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》列入部标准制修订计划的文件名称及文号为:《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》(自然资办发【2019】)49 号文。标准计划号: 201913018。该标准研发是《典型产业链资源循环利用关键技术标准研究》项目的课题中一项任务。课题名称:《重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究》, 课题编号: 2016YFF0201604。课题承担单位中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 起止工作时间为 2016 年 6 月~2019 年 6 月。

1.2 编制过程

项目于 2016 年 5 月通过立项建议和实施方案评审, 并获得批准。按照标准制定工作程序要求, 成立了标准制定工作小组, 从 2016 年 9 月开始, 开展了标准方法验证试验, 编写方法初稿。2017 年 5 月 2 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组织委员在北京召开标准审查会, 对标准文本草案进行了立项审查。每个季度进行项目进展报告, 由聘请的专家对标准方法研制过程中存在的问题进行答疑。2017 年 8 月与选定的 8 家实验室签订了精密度协作试验的技术服务合同, 编写方法初稿和精密度协作试验作业指导书, 2017 年 10 月发放 5 个硼矿石样品进行氯分析方法精密度协作试验。2017 年 12 月 19 日召开标准初稿征求意见稿会议, 10 位分析化学专家对标准初稿提出修改意见。2018 年 5 月精密度协作试验数据全部收回, 6 月完成数据统计, 根据数据进行 r 和 R 计算。2018 年 3 月完成标准文本的征求意见稿。具体制定工作过程如下:

1.2.1 成立标准方法编写小组

按照合同和实施方案及标准制定工作程序的要求，成立了标准方法编写课题组，组长由高小飞担任，倪文山和姚明星为组员。小组成员都是多年从事电感耦合等离子体原子发射光谱测定工作的。按照分工，本部分标准方法制定和编制说明编写主要由倪文山负责。

1.2.2 资料收集工作

2016年9月，课题实施方案通过专家的评审，并开始实施；9~12月，查阅国内有关硼矿石中氯的分析方法资料。目前国内分析氯的分析方法主要有滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法和X荧光光谱法；测定硼矿石中氯的分析方法有1篇论文《电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定锰方硼石中氯》冶金分析，2013，33（5）：17-20；并无其它标准方法。国际上也没有查到硼矿石中氯的标准分析方法。

1.2.3 项目实施方案审查

按照国家质量基础的共性技术研究与应用（NQI）任务合同书（2016YFF0201604-2）的要求，编写了《电感耦合等离子体原子发射光谱法 硼矿石中氯的标准方法研制》工作实施方案；《典型产业链资源循环利用关键技术标准研究》和课题《重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究》组织专家对设计进行评审，根据专家意见对设计进行了修改，修改后上报，按照批准后的设计开展制定工作。

1.2.4 人员培训

按照课题组的总体安排，本课题小组人员多次参加标准编写培训。2017年3月30日小组成员在天津参加了课题组组织的标准方法编制培训；还参加了2017年9月26-27日在成都由全国国土资源标准化技术委员会组织的标准方法编制培训。通过培训了解了标准编写规则，包括《标准的结构和编写》（GB/T1.1-2009）、《标准化作业指南 第1部分：标准化和相关活动的通用术语》（GB/T20000.1-2014）、《标准编写规则 第2部分：符号标准》（GB/T20001.2-2015）、《标准编写规则 第3部分：信息分类编码》（GB/T20001.3-2001）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）和《分析化学术语》（GB/T14666-2003）等。

1.2.5 方法验证实验

从 2016 年 10 月起,课题组开展了标准方法验证试验和实验室内对比选择试验了样品分解方法;并对仪器条件参数进行了优化;进行了元素谱线选择、工作曲线线性范围、精密度、准确度试验、等效浓度试验和加标回收实验,确定拟定方法的质量参数。完成了方法试验条件的优选、优化及技术指标测试工作,编制了方法的标准文本草案。

1.2.6 精密度协作试验

从 2017 年 7 月起课题组陆续开始组织进行方法精密度协作试验工作,与选定的 8 个实验室签订了技术服务合同,起草了《硼矿石中氯分析方法精密度协作试验作业指导书》,8 月选用了 5 个硼矿石样品分别寄往 8 个实验室对不同浓度水平的氯进行方法精密度协作试验,至 2018 年 5 月全部精密度协作试验数据已经收回,然后根据 8 家实验室的精密度协作试验数据进行数理统计。

2017 年 1 月~2017 年 8 月,依照课题实施方案,收集国内外有关 ICP-AES 硼矿石中氯的分析方法应用文献和相关标准分析方法,在前人应用研究的基础上,对比选择试验了样品分解方法;并对仪器条件参数进行了优化;进行了元素谱线选择、工作曲线线性范围、精密度、准确度试验、等效浓度试验和加标回收实验,确定拟定方法的质量参数。完成了方法试验条件的优选、优化及技术指标测试工作,编制了方法的标准文本草案;期间每季度都进行工作进展季度会,邀请专家研讨标准制定过程中的问题,并提出优化方案。2017 年 9 月~至今,完成分析方法标准草案和精密度协作试验作业指导书的编写,向参加协作试验的 11 家实验室(见表 1)分发精密度协作试验样品,同时提供分析方法标准草案和精密度协作试验作业指导书。

表 1 11 家参加方法精密度协作试验的单位实验室

序号	单位
1	长春黄金研究院有限责任公司
2	长沙矿冶研究院有限责任公司
3	湖南地质测试研究院
4	西安地质调查中心
5	河南省岩矿测试中心
6	河南省有色地质勘查研究总院
7	中国地质科学院矿产综合利用研究所
8	有色金属桂林矿产地质测试中心
9	山东省地质科学研究所
10	河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查研究院实验室
11	河南化地工程检测技术有限公司

1.2.7 标准初稿征求意见

2017 年 12 月 14 日在郑州由课题组牵头单位组织一次汇报会请国内相关领域的 10 位专家进行会审，对标准文本和编制说明初稿提出意见。

1.2.8 编写方法和编制说明征求意见稿

在进行相关标准的收集和调研以及专家意见汇总的基础上，按照标准方法编写要求，依据标准制定修订的基本原则进行标准文本的征求意见稿编写。编写完成后，经课题组成员审核、校对，提出修改意见，编写人员根据意见逐条进行修改，编写成《硼矿石化学分析方法 氯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱间接测定法》征求意见稿，同时编制方法的编制说明征求意见稿，再次发给相关领域内专家进行征求意见。

1.2.9 编写送审稿

课题组将对专家的意见和建议进行了认真的归纳总结，对采纳的意见和建议在标准方法和编制说明中进行修改，对不采纳的意见和建议进行了说明。在此基础上最终编写成标准方法和编制说明的送审稿。

1.2.10 送审稿审查

2019 年 11 月 17 日，参加了由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组织的标准审查会，根据委员会专家对送审稿提出的意见，进一步进行了完善，于 2020 年 9 月形成报批稿。

1.2.11 根据新版 GB/T 1.1-2020 修改报批稿

2020年10月1日，新版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》开始实施，按照新要求对标准报批稿进行梳理规范。

1.2.12 标准方法起草单位和课题组成员

本标准负责起草单位：中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所

本标准主要起草人：倪文山、高小飞、姚明星、赵军伟、冯安生、毛香菊、张宏丽、肖芳

课题组成员及工作内容见表2：

表2 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	倪文山	本科	化学	高级工程师	18	负责方法试验研究和分析方法精密度协作试验数据统计分析，标准编制主要技术依据的确定。
2	高小飞	研究生	分析化学	工程师	12	制定项目实施方案，指导方法试验、组织方法精密度协作试验，标准文本及编制说明审查修改。
3	姚明星	本科	化学	工程师	19	参与方法试验和方法验证工作。
4	孙启亮	本科	化学	助理工程师	5	参与方法试验和方法验证工作。
5	毛香菊	博士	分析化学	高级工程师	9	参与方法试验和方法验证工作。
6	张宏丽	博士	分析化学	工程师	7	参与方法试验和方法验证工作。
7	肖芳	硕士	分析化学	工程师	9	参与方法试验和方法验证工作。
8	郭晓瑞	本科	化学	助理工程师	3	参与方法试验和方法验证工作。
9	王林	硕士	分析化学	工程师	12	参与方法验证工作。

2 标准编制原则和确定主要内容的依据

2.1 标准编制主要原则

分析方法标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠,有广泛的应用基础,同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

2.1.1 标准分析方法的适用性

本标准适用于硼矿石中氯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱间接测定法,测定范围为 $0.11\% \leq \omega(\text{Cl}) \leq 12.52\%$ 。

2.1.2 标准分析方法的先进性

传统的测定矿石材料样品中氯的方法一般采用分光光度法、滴定法、原子吸收光谱法和 X 荧光光谱法等。但分光光度法手续繁琐且只适合矿石中微量氯的测定,滴定法在调溶液 pH 为 6.5~10.5 时,锰方硼石 ($\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) 溶液中锰离子成棕色 MnO_2 沉淀严重干扰 K_2CrO_4 指示剂指示终点,故不适合测定锰方硼石中氯;原子吸收光谱法也应用在矿石样品中氯的测定,但原子吸收光谱法测定 Ag 的线性范围窄,不适合硼矿石中氯;X 荧光光谱法需要标准物质,故不适合测定硼矿石中氯。电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 在国内外已经广泛应用于岩石、土壤、沉积物和单矿物的分析中,其炬焰温度约为 6000~7000 °C,可以有效的激发 Ag 原子,具有灵敏度高、干扰少和线性范围宽等优点;从而可以间接测定硼矿石中氯;该方法样品前处理简单、省时省力,易于掌握。

2.1.3 标准分析方法可证实性

该方法通过分析条件验证试验、样品准确度(加标回收试验和硼等效氯的试验)和精密度试验等一系列基本测量为基础,求的分析结果相一致,这样的检测方法可超越时间和空间,并且检测数据的准确度统一在基本测量单位上,从而达到同一特性量值的分析数据在国际间也是准确一致的。因此,按照本分析方法确定的条件下进行的试验在准确度和精密度上都能得到证实。

2.1.4 标准分析方法编写的规范性

标准方法编制过程中,严格按照《标准化文件的结构和起草规则》(GB/T1.1-2020)、《标准化作业指南 第 1 部分:标准化和相关活动的通用术语》(GB/T20000.1-2014)、《标准编写规则 第 2 部分:符号标准》

(GB/T20001.2-2015)、《标准编写规则 第3部分：信息分类编码》(GB/T20001.3-2001)、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》(GB/T20001.4-2015)和《分析化学术语》(GB/T14666-2003)等编写。并按照《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T6379.2-2004/ISO5725-2:1994)和《测量方法与结果的准确度 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》(GB/T6379.4-2006)组织精密度协作试验及正确度验证。

2.2 标准主要内容的确定依据

2.2.1 检测范围

本方法是通过 ICP-AES 测定溶液中 Ag 的浓度进而间接计算出硼矿石中的氯含量。以 3 倍连续测定 11 次空白溶液所得到的标准偏差计算出本方法 Ag 的检出限为 0.033 $\mu\text{g/mL}$ ，对应氯的的检出限为：0.011 $\mu\text{g/mL}$ 。按 10 倍计算定量测定下限为 0.11%；根据加入的 10.0 mL AgNO_3 溶液（6 mg/mL）完全被氯沉淀，从而计算出氯的最高检测量为 12.52%，因此，确定氯的测定范围为： $0.11\% \leq \omega(\text{Cl}) \leq 12.52\%$ 。

2.2.2 精密度试验

根据 8 家实验室的精密度协作试验数据，按照《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T6379.2-2004/ISO5725-2:1994)中相关内容进行统计计算，计算出重复性标准差和再现性标准差。

2.2.3 准确度试验

2.2.3.1 加标回收试验

称取一定质量样品，按试验方法要求前处理，并根据样品中氯的含量相应加入氯的标准溶液，按照方法测定原样品中氯元素含量和加标后样品中氯元素含量，计算加标回收率，根据国家地质矿产行业标准 DZ/T 0130—2006 要求，回收率符合要求。

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{加标后样品中元素量} - \text{原样品中元素量}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

2.2.3.2 样品中硼等效于氯的浓度

测定出样品中 B 的含量，然后根据硼矿石 ($Mn_3B_7O_{13}Cl$) 的化学式计算出 Cl 的含量，再和测定的 Cl 相比较，结果一致。

2.2.4 试验用样品采集和制样

采集天津蓟县 5 个梯度含量的锰方硼石样品和青海大柴旦盐湖盐湖型固体硼矿 2 个梯度含量试验用样品经磨碎、过筛、混匀和缩分等步骤最后分别制成质量约为 500 克的试验用样品。

2.2.4.1 样品粒度

采用马尔文激光粒度仪(mastersize2000)分别测定编号为锰方硼石 ZZJC-1~锰方硼石 ZZJC-5 和盐湖硼矿 B10~盐湖硼矿 B11 的样品粒度分布，其粒度分布图分别见图 1~图 7，粒度分布表分别见表 3~表 9。7 个样品的平均粒度见表 10，根据中华人民共和国地质矿产行业标准 (DZ/T 0130-2006)，粒度符合要求。

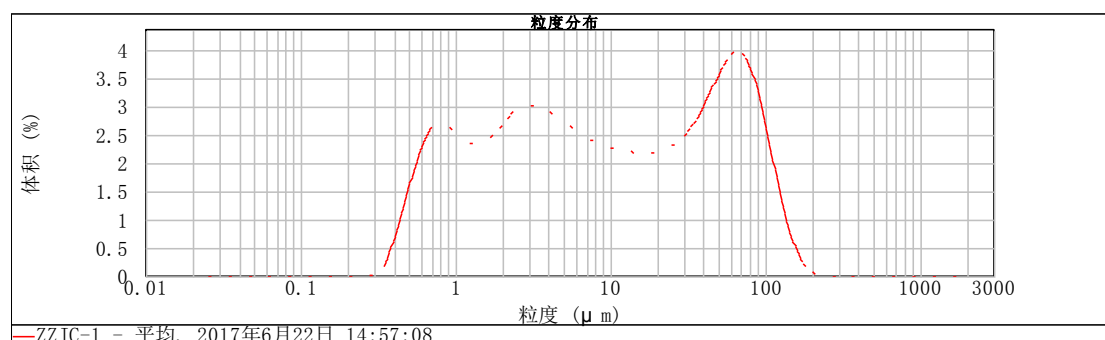


图 1 ZZJC-1 粒度分布图

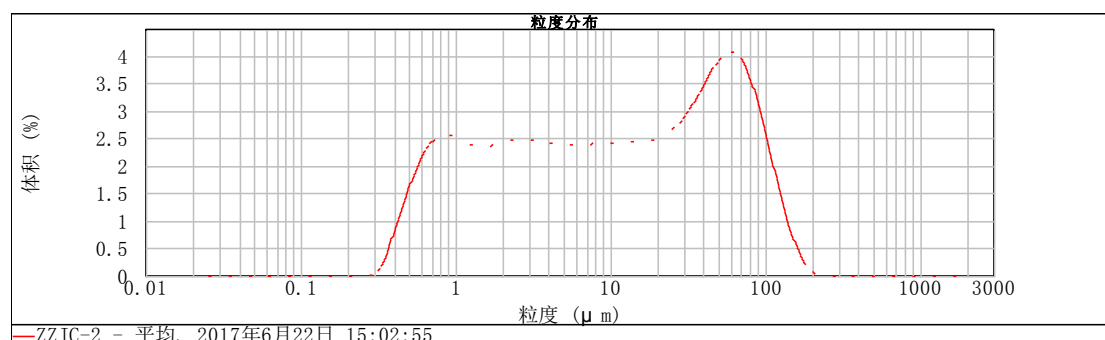


图 2 ZZJC-2 粒度分布图

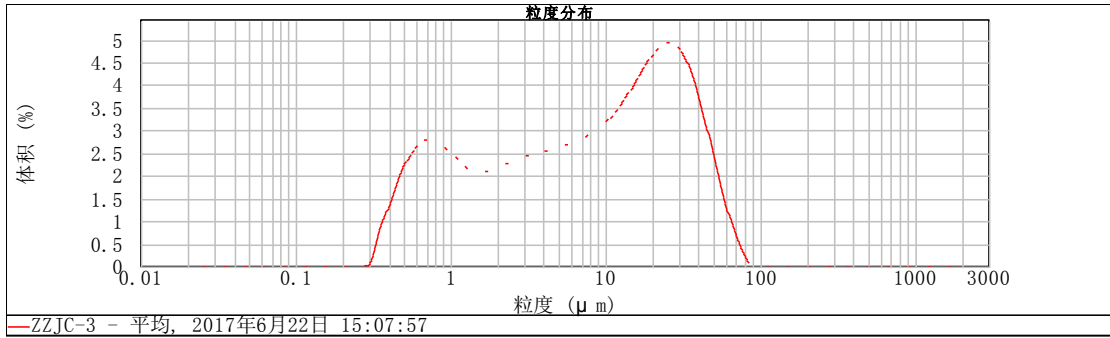


图3 ZZJC-3 粒度分布图

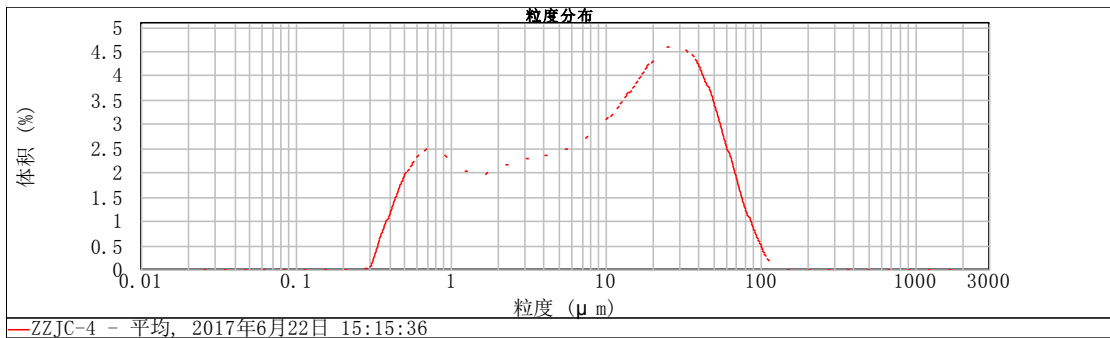


图4 ZZJC-4 粒度分布图

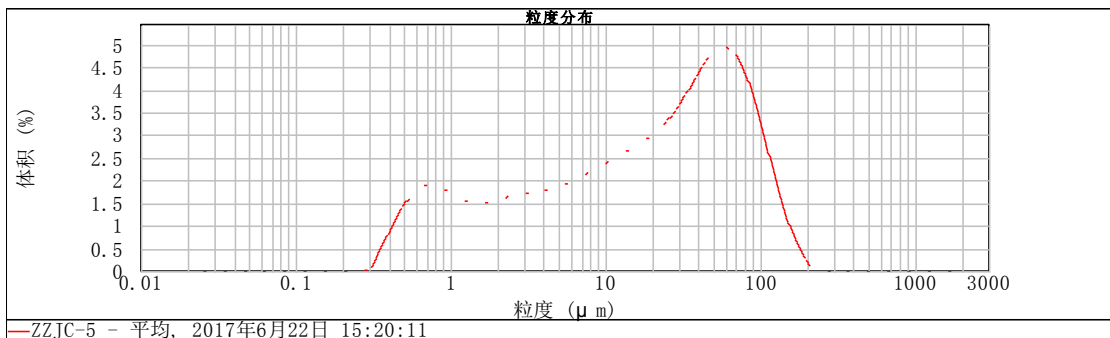


图5 ZZJC-5 粒度分布图

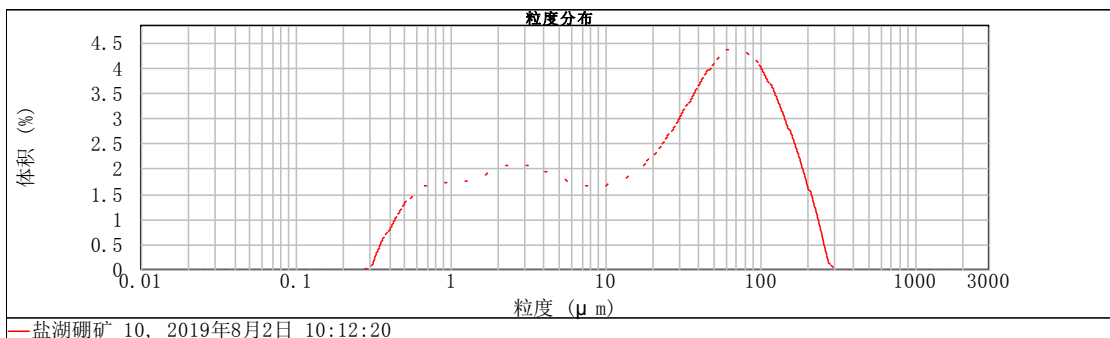


图6 B10 粒度分布图

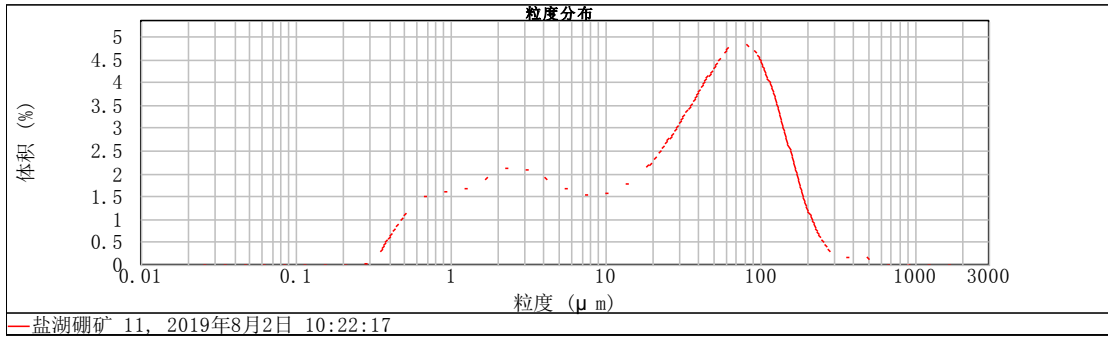


图 7 B11 粒度分布图

表 3 ZZJC-1 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	1.096	2.17	11.482	2.00	138.038	0.62	1445.440	0.00		
0.011	0.00	1.259	2.11	13.183	1.98	158.489	0.25	1659.587	0.00		
0.013	0.00	1.445	2.14	15.136	1.97	181.970	0.09	1905.461	0.00		
0.015	0.00	1.660	2.27	17.378	1.97	208.930	0.01	2187.762	0.00		
0.017	0.00	1.905	2.44	19.953	2.00	239.883	0.00	2511.886	0.00		
0.020	0.00	2.209	2.59	22.909	2.06	275.423	0.00	2884.032	0.00		
0.023	0.00	2.512	2.69	26.303	2.17	316.228	0.00	3311.311	0.00		
0.026	0.00	2.884	2.73	30.200	2.34	363.078	0.00	3801.894	0.00		
0.030	0.00	3.311	2.70	34.674	2.57	416.869	0.00	4365.158	0.00		
0.035	0.00	3.802	2.62	39.811	2.86	478.630	0.00	5011.872	0.00		
0.040	0.00	4.365	2.52	45.709	3.17	549.541	0.00	5754.399	0.00		
0.046	0.00	5.012	2.41	52.481	3.44	630.957	0.00	6606.934	0.00		
0.052	0.00	5.754	2.31	60.256	3.57	724.436	0.00	7585.776	0.00		
0.060	0.00	6.631	2.22	69.183	1.72	831.764	0.00	8709.636	0.00		
0.069	0.00	7.724	2.14	74.000	7.45	954.993	0.00	10000.000	0.00		
0.079	0.00	8.832	2.41	104.713	1.85	1096.478	0.00				
0.091	0.00	9.955	2.29	120.226	1.17	1258.925	0.00				
0.105	0.00	1.096	2.03	138.038		1445.440	0.00				

表 4 ZZJC-2 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	1.096	2.18	11.482	2.18	138.038	0.70	1445.440	0.00		
0.011	0.00	1.259	2.12	13.183	2.19	158.489	0.30	1659.587	0.00		
0.013	0.00	1.445	2.11	15.136	2.20	181.970	0.11	1905.461	0.00		
0.015	0.00	1.660	2.14	17.378	2.22	208.930	0.00	2187.762	0.00		
0.017	0.00	1.905	2.19	19.953	2.27	239.883	0.00	2511.886	0.00		
0.020	0.00	2.209	2.22	22.909	2.37	275.423	0.00	2884.032	0.00		
0.023	0.00	2.512	2.23	26.303	2.52	316.228	0.00	3311.311	0.00		
0.026	0.00	2.884	2.22	30.200	2.73	363.078	0.00	3801.894	0.00		
0.030	0.00	3.311	2.20	34.674	2.98	416.869	0.00	4365.158	0.00		
0.035	0.00	3.802	2.17	39.811	3.26	478.630	0.00	5011.872	0.00		
0.040	0.00	4.365	2.15	45.709	3.65	549.541	0.00	5754.399	0.00		
0.046	0.00	5.012	2.14	52.481	3.50	630.957	0.00	6606.934	0.00		
0.052	0.00	5.754	2.14	60.256	3.64	724.436	0.00	7585.776	0.00		
0.060	0.00	6.631	2.15	69.183	1.71	831.764	0.00	8709.636	0.00		
0.069	0.00	7.724	2.16	74.000	7.22	954.993	0.00	10000.000	0.00		
0.079	0.00	8.832	2.17	104.713	1.83	1096.478	0.00				
0.091	0.00	9.955	2.18	120.226	1.21	1258.925	0.00				
0.105	0.00	1.096	2.18	138.038		1445.440	0.00				

表 5 ZZJC-3 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	1.096	2.06	11.482	3.18	138.038	0.00	1445.440	0.00		
0.011	0.00	1.259	1.93	13.183	3.45	158.489	0.00	1659.587	0.00		
0.013	0.00	1.445	1.88	15.136	3.76	181.970	0.00	1905.461	0.00		
0.015	0.00	1.660	1.90	17.378	4.06	208.930	0.00	2187.762	0.00		
0.017	0.00	1.905	1.97	19.953	4.31	239.883	0.00	2511.886	0.00		
0.020	0.00	2.209	2.05	22.909	4.45	275.423	0.00	2884.032	0.00		
0.023	0.00	2.512	2.13	26.303	4.41	316.228	0.00	3311.311	0.00		
0.026	0.00	2.884	2.19	30.200	4.16	363.078	0.00	3801.894	0.00		
0.030	0.00	3.311	2.24	34.674	3.70	416.869	0.00	4365.158	0.00		
0.035	0.00	3.802	2.29	39.811	3.05	478.630	0.00	5011.872	0.00		
0.040	0.00	4.365	2.34	45.709	2.31	549.541	0.00	5754.399	0.00		
0.046	0.00	5.012	2.40	52.481	1.56	630.957	0.00	6606.934	0.00		
0.052	0.00	5.754	2.47	60.256	0.89	724.436	0.00	7585.776	0.00		
0.060	0.00	6.631	2.54	69.183	0.25	831.764	0.00	8709.636	0.00		
0.069	0.00	7.724	2.64	74.000	0.24	954.993	0.00	10000.000	0.00		
0.079	0.00	8.832	2.77	104.713	0.00	1096.478	0.00				
0.091	0.00	9.955	2.95	120.226	0.00	1258.925	0.00				
0.105	0.00	1.096	2.06	138.038		1445.440	0.00				

表 6 ZZJC-4 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	1.89	11.482	3.05	138.038	0.00	1445.440	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	1.79	13.183	3.28	158.489	0.00	1659.587	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	1.76	15.136	3.52	181.970	0.00	1905.461	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.79	17.378	3.76	208.930	0.00	2187.762	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.86	19.953	3.96	239.883	0.00	2511.886	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.93	22.909	4.11	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	2.00	26.303	4.17	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	2.02	30.200	4.12	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.030	0.00	0.316	0.02	3.311	2.05	34.674	3.93	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.035	0.00	0.363	0.46	3.802	2.12	39.811	3.61	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.040	0.00	0.417	0.91	4.365	2.16	45.709	3.16	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.046	0.00	0.479	1.38	5.012	2.21	52.481	2.62	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.052	0.00	0.550	1.77	5.754	2.29	60.256	2.03	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.060	0.00	0.631	2.06	6.607	2.39	69.183	1.77	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.069	0.00	0.724	2.23	7.586	2.51	74.000	2.11	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.079	0.00	0.832	2.16	8.710	2.67	104.713	0.19	1096.478	0.00		
0.091	0.00	0.955	2.02	10.000	2.85	120.226	0.05	1258.925	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		138.038		1445.440	0.00		

表 7 ZZJC-5 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	1.44	11.482	2.30	138.038	1.08	1445.440	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	1.36	13.183	2.40	158.489	0.61	1659.587	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	1.34	15.136	2.51	181.970	0.26	1905.461	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.37	17.378	2.63	208.930	0.06	2187.762	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.42	19.953	2.77	239.883	0.00	2511.886	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.47	22.909	2.96	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	1.52	26.303	3.19	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.026	0.00	0.275	0.02	2.884	1.55	30.200	3.48	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.030	0.00	0.316	0.34	3.311	1.58	34.674	3.79	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.035	0.00	0.363	0.70	3.802	1.61	39.811	4.10	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.040	0.00	0.417	1.07	4.365	1.65	45.709	4.34	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.046	0.00	0.479	1.37	5.012	1.71	52.481	4.46	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.052	0.00	0.550	1.59	5.754	1.78	60.256	4.41	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.060	0.00	0.631	1.70	6.607	1.87	69.183	4.07	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.069	0.00	0.724	1.72	7.586	1.98	74.000	8.90	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.079	0.00	0.832	1.65	8.710	2.08	104.713	2.39	1096.478	0.00		
0.091	0.00	0.955	1.54	10.000	2.19	120.226	1.70	1258.925	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		138.038		1445.440	0.00		

表 8 B10 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	1.56	11.482	1.57	138.038	2.63	1445.440	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	1.59	13.183	1.66	158.489	2.19	1659.587	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	1.65	15.136	1.77	181.970	1.68	1905.461	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.73	17.378	1.92	208.930	1.12	2187.762	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.81	19.953	2.11	239.883	0.51	2511.886	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.87	22.909	2.33	275.423	0.01	2884.032	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	1.87	26.303	2.58	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.026	0.00	0.275	0.02	2.884	1.89	30.200	2.86	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.030	0.00	0.316	0.35	3.311	1.83	34.674	3.14	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.035	0.00	0.363	0.66	3.802	1.76	39.811	3.42	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.040	0.00	0.417	0.95	4.365	1.69	45.709	3.66	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.046	0.00	0.479	1.19	5.012	1.62	52.481	3.85	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.052	0.00	0.550	1.48	5.754	1.56	60.256	3.95	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.060	0.00	0.631	1.37	6.607	1.52	69.183	1.93	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.069	0.00	0.724	1.54	7.586	1.50	74.000	9.55	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.079	0.00	0.832	1.56	8.710	1.50	104.713	3.38	1096.478	0.00		
0.091	0.00	0.955	1.56	10.000	1.52	120.226	3.04	1258.925	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		138.038		1445.440	0.00		

表 9 B11 粒度分布表

粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %	粒度 (μm)	范围内体积 %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	1.47	11.482	1.49	138.038	2.50	1445.440	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	1.52	13.183	1.60	158.489	1.85	1659.587	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	1.61	15.136	1.74	181.970	1.25	1905.461	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.73	17.378	1.93	208.930	0.77	2187.762	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.83	19.953	2.14	239.883	0.43	2511.886	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.90	22.909	2.39	275.423	0.24	2884.032	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	1.91	26.303	2.66	316.228	0.15	3311.311	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	1.91	30.200	2.94	363.078	0.14	3801.894	0.00
0.030	0.00	0.316	0.02	3.311	1.88	34.674	3.24	416.869	0.15	4365.158	0.00
0.035	0.00	0.363	0.19	3.802	1.81	39.811	3.55	478.630	0.12	5011.872	0.00
0.040	0.00	0.417	0.48	4.365	1.72	45.709	3.84	549.541	0.05	5754.399	0.00
0.046	0.00	0.479	0.75	5.012	1.62	52.481	4.10	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.052	0.00	0.550	0.99	5.754	1.53	60.256	4.29	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.060	0.00	0.631	1.32	6.607	1.46	69.183	4.67	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.069	0.00	0.724	1.40	7.586	1.41	74.000	5.15	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.079	0.00	0.832	1.43	8.710	1.38	104.713	5.71	1096.478	0.00		
0.091	0.00	0.955	1.44	10.000	1.38	120.226	6.39	1258.925	0.00		
0.105	0.00	1.096	1.42	11.482	1.42	138.038	7.15	1445.440	0.00		

表 10 平均粒度

样品编号	平均粒度 (μm)
ZZJC-1	8.361
ZZJC-2	10.63
ZZJC-3	8.493
ZZJC-4	10.66
ZZJC-5	20.54
B10	25.58
B11	29.09

2.2.4.2 样品 X 荧光半定量分析

运用 X 荧光光谱仪 (ZSX Primus II) 对 7 个样品进行了半定量测试, 结果见表 11。由表 11 可知: 7 个硼矿石样品含 Cl 约在 1.30%~2.96%, 样品均不含 I, Br 含量在 0.0012%~0.015%之内, 换算成对的等效含量为 0.0005%~0.0067%, 故 7 个硼矿石样品 Br 和 I 对 Cl 的干扰可以忽略不计。

表 11 X 荧光半定量分析 (%)

编号 元素	ZZJC-1	ZZJC-2	ZZJC-3	ZZJC-4	ZZJC-5	B10	B11
B ₂ O ₃	10.9	11.8	35.2	42.1	48.3	11.7	12.3
CO ₂	26.8	26.5	22.6	20.4	18.4	20.3	19.6

Na ₂ O	0.12	0.10	0.092	0.059	0.067	3.45	2.99
MgO	6.04	5.88	3.22	2.92	2.12	16.7	15.9
Al ₂ O ₃	4.98	5.01	2.42	1.94	1.47	0.65	0.63
SiO ₂	22.0	21.6	10.0	7.47	6.11	2.45	2.50
P ₂ O ₅	0.15	0.15	0.065	0.054	0.037	0.017	0.015
SO ₃	0.83	0.79	0.45	0.32	0.23	21.6	23.1
Cl	1.30	1.37	2.54	2.78	2.85	2.96	2.44
K ₂ O	2.47	2.44	0.93	0.63	0.50	0.32	0.28
CaO	8.15	7.80	2.84	2.04	1.50	17.5	18.3
TiO ₂	0.13	0.14	0.054	0.039	0.023	0.042	0.036
Cr ₂ O ₃	----	----	0.013	----	----	----	----
MnO	13.9	14.4	17.4	17.8	17.6	0.019	0.021
Fe ₂ O ₃	1.71	1.67	2.09	0.99	0.76	0.34	0.34
NiO	----	----	0.0024	----	----	----	----
CuO	----	----	0.0028	----	----	----	0.0013
ZnO	----	0.0023	0.0093	0.0015	----	0.0022	0.0016
Br	0.0085	0.0098	0.014	0.015	0.015	----	0.0012
SrO	0.0025	0.0024	0.0012	0.0009	----	0.058	0.051
Y ₂ O ₃	----	----	0.0012	0.0009	0.0010	----	----
ZrO ₂	0.0086	0.014	0.0031	0.0014	0.0013	----	----
MoO ₃	----	----	0.0012	----	----	----	0.0016
PbO	----	----	0.0042	----	----	----	----
N	0.28	----	----	0.32	----	0.47	0.38
As ₂ O ₃	0.0019	0.0017	----	0.0012	----	----	----
BaO	----	----	----	0.024	----	----	----
Rb ₂ O	0.012	0.012	----	----	----	----	0.0012
Nb ₂ O ₅	0.0015	----	----	----	----	----	----
F	0.14	----	----	----	----	1.42	1.15

另对编号为 B3、B5 和 B6 三个硼镁矿进行了 X 荧光半定量测试，Cl 含量分

别为：0.025%、0.026%和 0.0084%，均在定量检出限（0.11%）以下，不在本试验方法范围内。

2.2.5 分析方法选择依据

根据《矿产资源工业要求手册》，自然界中硼矿石约有 150 种，其中硼矿石是一种重要的非金属矿物，在工业和国防建设中有着广泛的用途。氯是少数几种组成锰方硼石的元素，测定氯往往可以确定锰方硼石矿物的含量。传统的测定矿石样品中氯的方法一般采用比色法、滴定法、原子吸收光谱法和 X 射线荧光光谱法等。但比色法手续繁琐且只适合矿石中微量氯的测定，滴定法在调节溶液酸度至 pH 6.5~10.5 时，锰方硼石样品溶液中锰离子成棕色 MnO_2 沉淀，严重干扰 K_2CrO_4 指示剂指示终点，故不适合测定锰方硼石中氯。原子吸收光谱法已应用在矿石样品中氯的测定，但原子吸收光谱法测定 Ag 的灵敏度很高，线性范围窄，不适合硼矿石中氯。X 射线荧光光谱法对标准物质要求非常严格，而硼矿石至今没有国家标准物质，故也不适合硼矿石中氯的分析。

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）炬焰温度约为 6000~7000 °C，可以有效激发 Ag 原子，具有灵敏度高、干扰少和线性范围宽等优点。本方法采用 HNO_3 和加入过量的 AgNO_3 溶液分解硼矿石，使银离子与样品溶液中氯离子定量形成白色 AgCl 沉淀，其反应方程式： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ 。以 328.068{102} nm 波长的光谱线作为分析线，运用 ICP-AES 测定了溶液中剩余的 Ag，从而间接地计算出硼矿石中氯的含量。

3.主要试验的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济

3.1 仪器及实验内容

3.1.1 仪器及工作条件

IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪（美国 Thermo Fisher 公司）。仪器工作条件见表 12。

表 12 仪器工作条件

仪器参数	数值
样品清洗时间/s	40
样品清洗速度 (mL/min)	1.85
试液提升量 (mL/min)	1.85
功率/W	1150
积分时间/s	10
冷却气 (L/min)	14
载气/psi	31.0
辅助气 (L/min)	0.5

3.1.2 试剂及标准溶液

银标准溶液： $\rho(\text{Ag}) = 1 \text{ mg/mL}$ ，称取 0.1575 g 基准试剂 AgNO_3 于 100 mL 玻璃烧杯中，加入 20 mL 水和 2 mL HNO_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，定容，摇匀。

氯标准溶液： $\rho(\text{Cl}) = 1 \text{ mg/mL}$ ，称取 0.1649 g 在 550 °C 灼烧恒重的基准试剂 NaCl 于 100 mL 玻璃烧杯中，加入 20 mL 水，搅拌完全溶解后移入 100 mL 容量瓶中，并用水洗烧杯，清洗液也移入容量瓶中，定容，摇匀。

AgNO_3 溶液： $\rho(\text{AgNO}_3) = 6 \text{ mg/mL}$ ，称取 6 g 分析纯试剂 AgNO_3 于 250 mL 玻璃烧杯中，加入 100 mL 水和 10 mL HNO_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，定容，摇匀。

HNO_3 分析纯试剂，水为去离子水。

3.1.3 样品分解

根据含量称取一定量的在 60 °C 烘干的矿石样品于 100 mL 玻璃烧杯中，加少量水润湿试样，加入 10 mL HNO_3 并准确加入 10.0 mL AgNO_3 溶液 (6 mg/mL)，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，用水清洗表面皿，将溶液移入 100 mL 棕色容量瓶中，用水清洗烧杯四壁，清洗液也移入容量瓶中，定容，摇匀，并随样品带两份空白，空白溶液也加入 10 mL HNO_3 和 10.0 mL AgNO_3 溶液 (6 mg/mL)，操作手续同样品一样。待溶液澄清，分取 10 mL 溶液于 100 mL 棕色容量瓶中，定容，摇匀，待

测。

3.1.4 标准溶液配制

分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 1 mg/mL 的银标准溶液于 5 个 100 mL 棕色容量瓶中，加入 1 mL HNO₃，定容，摇匀，配制成 ρ(Ag) 为 0.00 μg/mL、10.0 μg/mL、20.0 μg/mL、30.0 μg/mL 和 40.0 μg/mL 的标准溶液系列；在选定的仪器条件下测定光谱强度绘制校准曲线。

3.1.5 样品分解方法的确定

实验分别选择 4 种溶样体系分解试样：1 先加入 HNO₃ 加热溶解样品，然后再加入 AgNO₃ 再次加热溶解；2 先加入 HNO₃+H₂O₂ 加热溶解样品，然后再加入 AgNO₃ 再次加热溶解；3 同时加入 HNO₃+AgNO₃ 加热溶解样品；4 同时加入 HNO₃+H₂O₂+AgNO₃ 加热溶解样品。通过实验发现：1 和 2 两种溶解方法处理样品，即使在温度较低的情况下，氯也大部分挥发；3 和 4 两种溶解方法处理样品均可完全溶解并定量沉淀氯，同时加入 HNO₃+AgNO₃ 或同时加入 HNO₃+H₂O₂+AgNO₃ 加热溶解样品；可以快速的分解硼矿石，过量的 AgNO₃ 不仅起到完全沉淀 Cl⁻的作用，还起到助溶硼矿石的作用。因为 HNO₃ 溶解样品生成的 Cl⁻立刻与 Ag⁺反应生成白色 AgCl 沉淀，这就加速硼矿石向生成 Cl⁻方向反应从而起到了助溶的作用。AgCl 是一种凝乳状沉淀，其沉淀颗粒大小介于无定形沉淀和晶形沉淀之间，当加热溶解样品的时候恰好也对 AgCl 沉淀起到了凝聚作用，促进了沉淀与溶液的分离。为了节约试剂，故样品的溶解采用 HNO₃+AgNO₃ 溶液（结果见表 13）。

表 13 四种溶解方法硼矿石样品氯量分析结果(%)

样品	1	2	3	4
ZZJC-1	0.13	0.12	1.96	1.98
ZZJC-2	0.21	0.23	2.18	2.16
ZZJC-3	0.24	0.21	4.56	4.51
ZZJC-4	0.31	0.34	5.36	5.40
ZZJC-5	0.38	0.33	5.88	5.83
B10	0.19	0.21	2.13	2.15
B11	0.20	0.18	1.54	1.51

3.1.6 空白溶液配制方法

采用过量的 AgNO_3 溶液完全沉淀 Cl^- 的方法有两种。一种是 AgNO_3 溶液是用基准试剂 AgNO_3 配制且空白不加 AgNO_3 溶液，只要用 ICP-AES 测定样品溶液中剩余的 Ag^+ 就能计算出被沉淀的 Ag 含量，从而计算出样品中 Cl 含量；另一种是 AgNO_3 溶液是由分析纯试剂 AgNO_3 配制且空白加入与样品等量的 AgNO_3 溶液，用 ICP-AES 测出空白溶液中 Ag^+ 和样品溶液中剩余的 Ag^+ ，以空白溶液中 Ag^+ 含量减去样品溶液中剩余的 Ag^+ 含量就能计算出被沉淀的 Ag 含量，从而计算出样品中 Cl 含量。对比两种方法，第二种方法不需要价格较为昂贵的基准试剂 AgNO_3 ，且以空白溶液中的 Ag 含量减去样品溶液中剩余的 Ag 含量方式计算样品中 Cl 含量，空白与样品在同样的实验环境中处理并在同样的仪器参数下测定，实验产生的误差减少，故第二种方法优于第一种方法，本实验采用了第二种方法。

3.1.7 仪器参数的优化

在电感耦合等离子体发射光谱分析中，对仪器分析条件的优化目标主要是提高信噪比和稳定性。以 $\rho(\text{Ag}) = 10 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液优化仪器参数，保持样品清洗速度为 1.85 mL/min 、样品清洗时间 40 s 、进样速度为 1.85 mL/min 、冷却气 1.4 L/min 和积分时间 10 s 不变，主要优化仪器的功率、载气和辅助气。

保持载气 25.0 psi 和辅助气 1.0 L/min 不变，改变仪器功率，看标准溶液的发射光谱强度、背景强度和信号稳定性（4次测定光谱强度的相对标准偏差）；结果见表 14，综合考虑选择仪器功率为 1150W 。

表 14 仪器功率优化实验

功率/W	1000	1050	1100	1150	1200	1250
指标						
光谱强度 (Cts/S)	132.8	132.6	132.8	131.9	131.8	131.3
背景强度 (Cts/S)	9.38	10.49	11.53	12.92	14.01	15.80
信背比	14.2	12.6	11.5	10.2	9.41	8.31
RSD/%	0.35	0.42	0.47	0.11	0.21	0.34

保持仪器功率为 1150W 和辅助气 1.0 L/min 不变，改变仪器载气大小，看标准溶液的发射光谱强度、背景强度和信号稳定性（4次测定光谱强度的相对标

准偏差)；结果见表 15，综合考虑选择仪器载气为 31.0 psi。

表 15 仪器载气优化实验

载气/ psi	28.0	29.0	30.0	31.0	32.0	33.0
指标						
光谱强度 (Cts/S)	147.9	152.5	157.9	163.5	167.9	173.3
背景强度 (Cts/S)	11.67	11.02	10.61	10.76	10.09	9.62
信背比	12.7	13.8	14.9	15.2	16.6	18.0
RSD/%	0.31	0.19	0.40	0.10	0.22	0.18

保持仪器功率为 1150W 和载气 31.0 psi 不变，改变仪器辅助气大小，看标准溶液的发射光谱强度、背景强度和信号稳定性（4 次测定光谱强度的相对标准偏差）；结果见表 16，综合考虑选择仪器辅助气为 0.5 L/min。

表 16 仪器辅助气优化实验

辅助气 (L/min)	0	0.5	1.0	1.5
指标				
光谱强度 (Cts/S)	158.5	164.0	165.8	164.9
背景强度 (Cts/S)	12.22	11.73	10.37	10.50
信背比	13.0	14.0	16.0	15.7
RSD/%	0.42	0.081	0.45	0.42

3.1.8 分析线选择

根据在 Ag 各光谱谱线波长处观察到的样品中 Mn、B、Si、Al、Fe、Ti、K、Na、Ca 和 Mg 等常见共存元素的光谱干扰情况，以光谱线信背比和不受或尽可能少受光谱干扰为原则选择了 328.068{102} nm 波长光谱线作为 Ag 的分析线，ZZJC-1 样品溶液 $\lambda_{Ag}=328.068\{102\}$ nm 的光谱图见图 8，由此可见：左右背景均无干扰峰；进一步实验发现其它 6 个样品溶液光谱图与 ZZJC-1 相似。

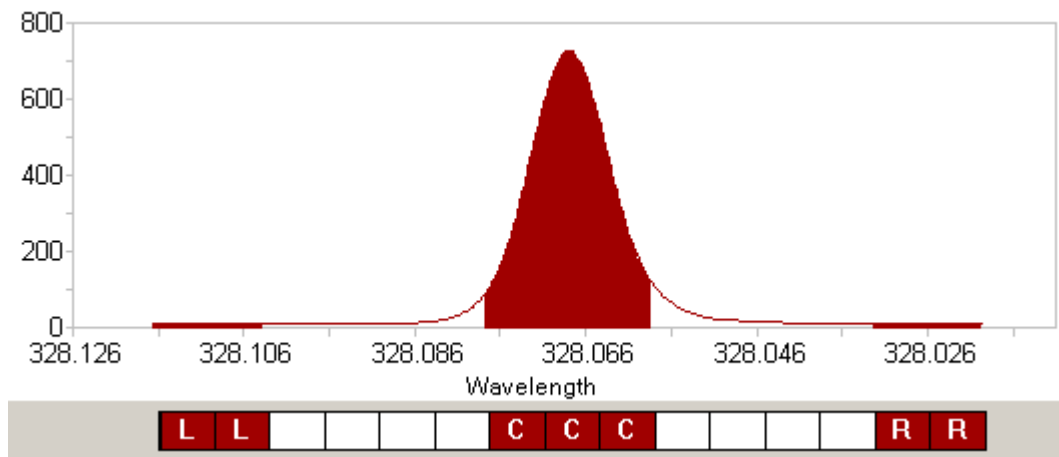


图 8 ZZJC-1 $\lambda_{Ag}=328.068\{102\}$ nm 的光谱图

3.1.9 样品溶液背景等效含量实验

表 17 等效浓度实验结果(%)

样品	氯含量	锰方硼石含量	背景干扰等效银含量	背景干扰等效氯含量
ZZJC-1	1.96	26.76	0.00066	0.00022
ZZJC-2	2.18	29.76	0.00068	0.00022
ZZJC-3	4.56	62.25	0.0012	0.00039
ZZJC-4	5.36	73.17	0.0030	0.00099
ZZJC-5	5.88	80.27	0.0018	0.00059

ZZJC-1~ZZJC-5 样品中除含锰方硼石以外还共存长石等其它类型矿物，故样品溶液中含 Mn、B、Si、Al、Fe、Ti、K、Na、Ca 和 Mg 等共存元素，为了研究这些共存元素在波长 328.068{102} nm 处对 Ag 产生的光谱干扰进行了等效含量实验：称取 0.100 0 在 60 °C 烘干的矿石样品于 100 mL 玻璃烧杯中，加少量水润湿试样，加入 10 mL HNO₃，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，用水清洗表面皿，将溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水清洗烧杯四壁，清洗液也移入容量瓶中，定容，摇匀，待溶液澄清，选择 328.068{102} nm 波长光谱线作为 Ag 的分析线，以 ICP-AES 测定共存元素光谱干扰对 Ag 的等效含量，再换算成对 Cl 的等效含量。实验结果见表 17。由表 17 可知：含锰方硼石在 26.76%~80.27% 的 ZZJC-1~ZZJC-5 号矿石样品中共存元素光谱干扰对 Ag 的等效含量为 0.00066%~0.0030%，换算成对 Cl 的等效含量为 0.00022%~0.00099%，ZZJC-1~ZZJC-5 号矿石样品中所测

定的 Cl 含量为 1.96%~5.88%，对比共存元素光谱干扰对 Cl 的等效含量与矿石样品中所测定的 Cl 含量，因此矿石样品中 Mn、B、Si、Al、Fe、Ti、K、Na、Ca 和 Mg 等共存元素对 Cl 测定的影响可以忽略不计。

3.1.10 干扰离子

Br⁻和 I⁻与 Ag⁺反应同样生成沉淀，所以本方法测得的结果实际上是 Cl、Br 和 I 含量的总和。采用 X 荧光光谱半定量分析（表 11），硼矿石和盐湖硼矿样品不含 I，Br 含量在 0.0012%~0.015%之内，换算成对 Cl 的等效含量为 0.0005%~0.0067%，故 Br 和 I 的干扰可以忽略不计。但对于含较高含量的 Br 和 I 的特殊样品，需要扣除 Br 和 I 的含量。

3.2 计算公式

按下式计算氯的质量分数(%)：

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

式中：

ρ_0 —— Cl 空白溶液中银的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

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

V —— 待测溶液体积，单位为毫升(mL)；

m_s —— 样品质量，单位为克(g)；

D —— 溶液分取系数；

$M(Cl)$ —— 氯的摩尔质量：35.45，单位为(g/mol)；

$M(Ag)$ —— 银的摩尔质量：107.87，单位为(g/mol)；

所得结果按 GB/T14505 表示为：0.XX%、X.XX%。

对于含 Br 和 I 的特殊样品按下式计算氯的质量分数(%)：

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

式中：

ρ_0 —— Cl 空白溶液中银的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

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

V —— 待测溶液体积，单位为毫升(mL)；

m_s —— 样品质量，单位为克(g)；

D —— 溶液分取系数；

$M(Cl)$ —— 氯的摩尔质量：35.45，单位为(g/mol)；

$M(Ag)$ —— 银的摩尔质量：107.87，单位为(g/mol)；

$w(Br)$ —— 样品中溴的含量，单位为(%)；

$M(\text{Br})$ ——溴的摩尔质量：79.90，单位为(g/mol)；
 $w(\text{I})$ ——样品中碘的含量，单位为(%)；
 $M(\text{I})$ ——碘的摩尔质量：126.90，单位为(g/mol)；
 所得结果按GB/T14505表示为：0.XX%、X.XX%。

3.3 校准曲线与方法检出限

线性回归方程为 $I(\text{Cts/S}) = 19.68\rho(\mu\text{g/mL}) + 0.014$ ，相关系数 $r=0.9999$ 。于 100 mL 棕色容量瓶中，加入 1 mL HNO_3 ，用水定容，摇匀，配制成检出限空白溶液，以 3 倍连续测定 11 次空白溶液所得到的标准偏差计算出本方法 Ag 的检出限为 0.033 $\mu\text{g/mL}$ ，对应氯的的检出限为：0.011% $\mu\text{g/mL}$ 。

3.4 样品氯量分析结果

按选定的实验方法与仪器条件进行实际样品分析，结果见表 18，4 次平行结果 RSD 在 0.22%~1.17%之间。

表 18 硼矿石样品氯量分析结果(%)

样品	氯含量 (%)	平均值(%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
ZZJC-1	1.95,1.96,1.98,1.96	1.96	0.013	0.66
ZZJC-2	2.18,2.18,2.16,2.18	2.18	0.010	0.46
ZZJC-3	4.56,4.58,4.56,4.56	4.56	0.010	0.22
ZZJC-4	5.37,5.32,5.36,5.39	5.36	0.029	0.54
ZZJC-5	5.89,5.86,5.89,5.87	5.88	0.015	0.26
B10	2.13,2.11,2.15,2.14	2.13	0.017	0.80
B11	1.56,1.55,1.53,1.52	1.54	0.018	1.17

3.5 实验室内方法准确度

依据《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分 岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130-2006)中规定的岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限数学模型：

$$Y_c = C \times (14.37X^{-0.1263} - 7.659)$$

式中：

Y_c -重复分析试样中某组分的相对偏差允许限，%；

X -重复分析试样中某组分平均质量分数，%；

C-某矿种某组分重复分析相对偏差允许限系数，经查为 1.00。

计算出 7 个硼矿石样品测定结果精密度均在合理范围内，结果见表 19。

表 19 硼矿石样品氯量分析结果准确度统计

样品	氯含量 (%)	平均值 (%)	Y_c 相对误差允许限 (%)	误差范围 (%)	是否合格
ZZJC-1	1.95,1.96,1.98,1.96	1.96	5.54	1.96±0.11	合格
ZZJC-2	2.18,2.18,2.16,2.18	2.18	5.36	2.18±0.12	合格
ZZJC-3	4.56,4.58,4.56,4.56	4.56	4.20	4.56±0.19	合格
ZZJC-4	5.37,5.32,5.36,5.39	5.36	3.97	5.36±0.21	合格
ZZJC-5	5.89,5.86,5.89,5.87	5.88	3.83	5.88±0.23	合格
B10	2.13,2.11,2.15,2.14	2.13	5.40	2.13±0.12	合格
B11	1.56,1.55,1.53,1.52	1.54	5.95	1.54±0.092	合格

硼矿石样品均匀性检验：从 7 个硼矿石样品不同位置分别取出 11 小份，每小份样品平行两次分析，其结果见表 20。由表 20 可知：样品结果相对标准偏差在 0.24%~1.31%，并且 F 检验法均在误差范围之内，证明样品的均匀性符合实验要求。

表 20 硼矿石样品均匀性检查结果

样品	氯含量 (%)	平均值 (%)	相对标准偏差 (%)	误差范围 (%)	F	$F_{0.01(v1,v2)}$ $F_{0.05(v1,v2)}$	是否合格
ZZJC-1	1.95,1.95,1.96,1.97, 1.95,1.95,1.94,1.95, 1.93,1.96,1.95,1.97, 1.96,1.97,1.97,1.95, 1.96,1.97,1.96, 1.98,1.97,1.96	1.96	0.60	1.96±0.11	1.38	4.54 2.85	合格
ZZJC-2	2.18,2.18,2.19,2.18, 2.19,2.18,2.20,2.17, 2.18,2.17,2.17,2.	2.18	0.40	2.18±0.12	0.48	4.54	合格

	18,2.18,2.18,2.18,2.17,2.17,2.17,2.17,2.19,2.17,2.19					2.85	
ZZJC-3	4.56,4.56,4.56,4.56,4.55,4.55,4.57,4.54,4.55,4.53,4.53,4.54,4.56,4.57,4.55,4.57,4.56,4.56,4.55,4.56,4.55,4.55	4.55	0.25	4.56± 0.19	1.88	4.54 2.85	合格
ZZJC-4	5.35,5.36,5.36,5.36,5.34,5.35,5.35,5.35,5.33,5.35,5.36,5.37,5.37,5.37,5.36,5.35,5.37,5.36,5.36,5.33,5.38,5.37	5.36	0.24	5.36± 0.21	2.92	4.54 2.85	合格
ZZJC-5	5.85,5.87,5.85,5.85,5.86,5.87,5.85,5.85,5.86,5.85,5.86,5.85,5.88,5.88,5.88,5.88,5.88,5.87,5.89,5.89,5.88,5.88,5.87	5.87	0.29	5.88± 0.23	2.66	4.54 2.85	合格
B10	2.13,2.11,2.15,2.16,2.17,2.16,2.15,2.15,2.16,2.16,2.14,2.11,2.11,2.11,2.11,2.09,2.12,2.11,2.10,2.10,2.11,2.11	2.13	1.31	2.13± 0.12	2.91	4.54 2.85	合格

B11	1.54,1.54,1.54,1.54 ,1.56,1.54,1.55,1.5 4,1.53,1.54,1.55,1. 53,1.54,1.53,1.52,1 .54,1.54,1.53,1.53, 1.53,1.53,1.53	1.54	0.57	1.54± 0.092	1.15	4.54	合格
	2.85						

3.6 样品氯量加标回收实验

按选定的实验方法与仪器条件进行样品中氯的加标回收率试验，结果见表 21，氯的加标回收率在 98%~104%之间，根据中华人民共和国地质矿产行业标准 (DZ/T 0130-2006) 规定：被测组分含量大于 10^{-4} 时，加标回收率在 95%~105%。由此可知加标回收率符合要求。

表 21 硼矿石试样中氯的测定结果

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
B10	2.13	3.00	5.23	103
B11	1.54	3.00	4.52	99

3.7 锰方硼石样品中硼等效氯的结果

Cl、B 和 Mn 均是硼矿石单矿物的组成元素，其它矿物中常含有 Mn，但 Cl 和 B 的含量一般较少，根据硼矿石化学式 ($Mn_3B_7O_{13}Cl$)，通过测定 B 的含量后，可以用公式 $\omega(Cl) = \omega(B) \times 0.4685$ 计算 Cl 的含量，从而间接得到 Cl 的含量。具体操作如下：称取 0.100 0 在 60 °C 烘干的矿石样品于 100 mL 玻璃烧杯中，加少量水润湿试样，加入 30 mL HCl(1+2)，盖上表面皿，轻轻摇动使试样分散均匀，将烧杯置低温电热板上加热溶液至沸 5 min 左右，取下，冷却至室温，用水清洗表面皿，将溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水清洗烧杯四壁，清洗液也

移入容量瓶中，定容，摇匀，并随样品带空白，然后用 ICP-AES 测定 B，经换算后得到 Cl 对照值，见表 22，可以看出两种方法测定 Cl 的结果基本一致。

表 22 样品中硼等效氯含量

样品	B (%)	B 等效 Cl 含量 (%)	氯含量 (%)
ZZJC-1	4.23	1.98	1.96
ZZJC-2	4.63	2.17	2.18
ZZJC-3	9.84	4.61	4.56
ZZJC-4	11.62	5.44	5.36
ZZJC-5	12.78	5.99	5.88

3.8 精密度协作实验

按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T6379.4-2006《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的要求，邀请了 8 家实验室依据提供的标准分析方法草案，对上述标准物质分别进行 4 次独立测定。样品全部以密码的形式分发到参加精密度协作试验的实验室。精密度数据统计依据 GB/T 6379.2-2004/ISO5725-2:1994《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》中相关内容进行柯克伦（Cochron）检验和格拉布斯（Grubbs）检验。根据 Grubbs 检验，其中中国地质科学院矿产综合利用研究所检测中心测试编号锰方硼石 ZZJC-1 的样品数据 2.36% 和锰方硼石 ZZJC-5 的样品数据 5.49% ($T > T_{0.05,32}$) 以及有色金属桂林矿产地质测试中心测试编号 ZZJC-3 的样品数据 7.63% ($T > T_{0.05,32}$) 为异常数据，用“*”作了标记，应该剔除（见表 23 和 24），其余数据均通过 Cochron 检验和 Grubbs 检验。依据相关标准规范要求，将检测数据汇总、统计分析，计算方法的重复性限和再现性限（结果见表 23、24、25、26、27、28）。

依据《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分 岩石矿物样品化学成分分析》（DZ/T 0130-2006）中规定的岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限规定，本实验室分析结果与另 8 家协作实验室平均结果在误差范围之内（见表 29），分析方法精密度满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

表 23 锰方硼石协作实验室检测结果数据汇总表

样品编号	本实验室推荐值(%)	实验室代号	测定值 (%)				平均值(%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
ZZJC-1	1.96	1	2.08	2.04	2.09	2.07	1.99	8.34	4.19
		2	1.98	1.97	1.97	1.95			
		3	1.95	1.97	1.92	1.99			
		4	1.84	1.88	1.86	1.90			
		5	1.99	2.01	1.97	1.98			
		6	1.99	2.00	1.94	1.96			
		7	2.15	2.36*	2.19	2.18			
		8	1.98	1.94	1.97	1.93			
ZZJC-2	2.18	1	2.24	2.31	2.29	2.28	2.19	8.48	3.87
		2	2.20	2.17	2.15	2.16			
		3	2.15	2.21	2.17	2.20			
		4	2.13	2.12	2.15	2.14			
		5	2.20	2.15	2.17	2.19			
		6	2.19	2.20	2.18	2.13			
		7	2.30	2.29	2.36	2.44			
		8	2.04	2.10	2.06	2.13			
ZZJC-3	4.56	1	4.91	4.88	4.88	4.86	4.64	11.33	3.87
		2	4.51	4.56	4.61	4.58			
		3	4.59	4.62	4.65	4.63			
		4	4.66	4.58	4.62	4.60			
		5	4.60	4.57	4.58	4.68			
		6	4.49	4.52	4.53	4.58			
		7	4.72	4.80	4.75	4.69			
		8	4.65	4.59	4.62	7.63*			

ZZJC-4	5.36	1	5.60	5.71	5.70	5.65	5.41	11.99	2.22
		2	5.28	5.26	5.39	5.45			
		3	5.25	5.33	5.43	5.28			
		4	5.40	5.34	5.39	5.42			
		5	5.28	5.31	5.30	5.29			
		6	5.40	5.39	5.42	5.45			
		7	5.49	5.51	5.47	5.39			
		8	5.45	5.35	5.41	5.44			
ZZJC-5	5.88	1	6.18	6.00	6.02	5.95	5.88	13.25	2.25
		2	5.89	5.94	5.71	5.84			
		3	5.98	5.73	5.85	5.99			
		4	5.83	5.85	5.84	5.83			
		5	5.91	5.95	5.89	5.96			
		6	5.96	6.02	6.06	5.98			
		7	5.79	5.61	5.49*	5.77			
		8	5.87	5.90	5.88	5.83			

表 24 异常数据的剔除

样品编号	实验室代号	测定值 (%)				可疑数值 (%)	T	T _{0.05,32}	是否舍去
ZZJC-1	7	2.15	2.36*	2.19	2.18	2.36	3.43	2.76	舍去
ZZJC-3	8	4.65	4.59	4.62	7.63*	7.63	5.37	2.76	舍去
ZZJC-5	7	5.79	5.61	5.49*	5.77	5.49	2.94	2.76	舍去

表 25 盐湖硼矿协作实验室检测结果数据汇总表

样品编号	本实验室推荐值 (%)	实验室代号	测定值 (%)				平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)

B10	2.13	1	2.22	2.22	2.16	2.18	2.15	4.63	2.16
		2	2.15	2.17	2.14	2.16			
		3	2.08	2.15	2.11	2.12			
		4	2.13	2.10	2.14	2.12			
		5	2.10	2.13	2.15	2.12			
		6	2.24	2.20	2.25	2.19			
		7	2.08	2.09	2.08	2.11			
		8	2.18	2.15	2.14	2.10			
B11	1.54	1	1.50	1.54	1.50	1.53	1.54	3.26	2.11
		2	1.54	1.58	1.57	1.55			
		3	1.51	1.52	1.56	1.49			
		4	1.52	1.55	1.54	1.52			
		5	1.56	1.51	1.60	1.50			
		6	1.55	1.62	1.56	1.57			
		7	1.53	1.56	1.57	1.54			
		8	1.58	1.50	1.54	1.60			

表 26 Cochran 检验计算结果

样品编号	硼矿石 ZZJC-1	硼矿石 ZZJC-2	硼矿石 ZZJC-3	硼矿石 ZZJC-4	硼矿石 ZZJC-5	盐湖硼矿 10	盐湖硼矿 11
C	0.213	0.418	0.0637	0.361	0.341	0.251	0.421
1%	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521
5%	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438

表 27 Grubbs 检验计算结果

样品编号	硼矿石 ZZJC-1	硼矿石 ZZJC-2	硼矿石 ZZJC-3	硼矿石 ZZJC-4	硼矿石 ZZJC-5	盐湖硼矿 10	盐湖硼矿 11
Gpmax	1.979	1.835	2.077	0.446	1.052	1.722	1.551
Gpmin	1.371	1.367	1.024	0.786	1.914	1.288	1.331
1%	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274
5%	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126

表 28 方法精密度

元素	水平范围 m (%)	重复性限 r	再现性限 R
Cl	1.54~5.88	$r=0.0546+0.0310m$	$R=0.0730+0.0800m$
注：本精密度数据是由 11 个实验室 7 个水平的试样进行试验确定。			

表 29 协作实验室与本实验室分析结果精密度统计

样品	本实验室平 均值 (%)	Y_c 相对误差允 许限 (%)	误差范围 (%)	协作实验室平 均值 (%)	是否 合格
ZZJC-1	1.96	5.54	1.96 ± 0.11	1.99	合格
ZZJC-2	2.18	5.36	2.18 ± 0.12	2.19	合格
ZZJC-3	4.56	4.20	4.56 ± 0.19	4.64	合格
ZZJC-4	5.36	3.97	5.36 ± 0.21	5.41	合格
ZZJC-5	5.88	3.83	5.88 ± 0.23	5.88	合格
B10	2.13	5.40	2.13 ± 0.12	2.15	合格
B11	1.54	5.75	1.54 ± 0.092	1.54	合格

3.9 方法实验验证结论

根据以上一系列验证试验结果表明，ICP-AES 测定银的线性范围宽，校准曲线相关系数好，硼矿石的准确度、精密度、加标回收率和等效浓度试验均符合要求，误差在规定范围之内。编写《硼矿石化学分析方法 氯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱间接测定法》依据充分，检测数据准确可靠。

4 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况

本次研究的《硼矿石化学分析方法 氯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱间接测定法》未查询到与该产品相关的国际和国内标准，该标准是自行研制的国家标准方法，处于世界先进位置。

5 与有关的现行法律、法规和标准的关系

本标准在起草是遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律规定，按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、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。

6 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准方法制定过程中，由原本“锰方硼石化学分析方法”扩展为“硼矿石化学分析方法”，因此，精密度协作实验样品有所增加，共采用 7 个样品，发送 11 家验证单位进行精密度协作实验；方法中测定氯的结果会受到溴、碘的干扰，之前没有说明，修改后的版本在计算公式中已说明。对一些不准确之处和专业名词进行了进一步修改和规范，起草小组根据专家意见进行了认真修改。

7 标准作为强制性和推荐性标准的建议

由于本标准不涉及以下几个方面的技术要求：

- 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、电磁兼容等技术要求；
- 4、工程建设的质量、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；
- 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的要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家要求控制的重要产品的技术要求。

因此建议本标准作为推荐性标准。

8 贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后，建议地质实验室在地质大调查和相关的地球化学样品分析及

资质认定能力确认中尽可能采用。建议方法起草单位对地质行业实验室免费培训推广。

方法检出限可能因为仪器灵敏度差异等原因而有所不同，建议视实际情况具体分析。

9 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，没有现行标准和本标准类同，所以没有现行标准可废止。

10 其它应予说明的问题

无。