ICS 29.050
CCS Q 51

DB23

黑 龙 江 省 地 方 标 准

DB23/T XXX—XXXX

石墨矿化学分析方法
钾、钠、硅 含量的测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法

（征求意见稿）

起草单位：黑龙江省全测检验有限公司

联系人：吕国良

联系电话：13946847237

联系邮箱：13946847237@163.com

XXXX - XX - XX 发布　　XXXX - XX - XX 实施

黑龙江省市场监督管理局　　发 布

目　　次

前言 II
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　试剂或材料 2
6　仪器和设备 2
7　样品 2
8　分析步骤 2
8.1　空白分析 2
8.2　验证分析 3
8.3　平行分析 3
8.4　试样分解 3
8.5　校准溶液系列的配制 3
8.6　样品分析 3
9　试验数据处理 3
10　精密度 4
11　质量保证和质量控制 4
附录 A（资料性）　单元素标准储备溶液的配制 6
附录 B（资料性）　仪器参考工作条件 7

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由黑龙江省工业和信息化厅提出。

本文件由黑龙江省石墨产品标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：黑龙江全测检验有限公司、鸡西市石墨产品质量监督检验检测中心[国家石墨产品质量检验检测中心（黑龙江）]、中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心。

本文件主要起草人：吕国良、卢兵、张婷婷、高成伟、杨琳、李洋、李锋、潘云升、李雷、张兵兵刘玉华、刘莉、商金鹏、林岚、李宇、张淇、孟军、姜综博、范大伟。

石墨矿化学分析方法
钾、钠、硅 含量的测定 偏硼酸锂熔融-
电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本文件规定了偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定石墨矿中钾、钠、硅的含量。

本文件适用于电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定石墨矿中钾、钠、硅 3 个成分含量。

方法检出限及测定范围符合表 1 的规定。

表 1 方法检出限及测定范围

单位：%

分析元素	方法检出限	测定范围
K	0.058	0.19-3.0
Na	0.037	0.12-3.0
Si	0.042	0.14-30.0

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

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经无水偏硼酸锂熔剂熔融分解，用盐酸溶液通过超声波振荡溶解熔盐。样品溶液经雾化由载气引入氩等离子体炬焰中，待测元素的原子被激发出特征光谱，在一定浓度范围内，样品溶液中待测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样品中的待测成分的含量。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的二级水。

5.2 无水偏硼酸锂，分子式 $LiBO_2$，纯度：99.99%，CAS：13453-69-5。

5.3 盐酸 ρ=1.19 g/mL。

5.4 盐酸溶液（1+1）：水（5.1）和盐酸（5.3）1:1 混合。

5.5 盐酸溶液(5+95)：水（5.1）和盐酸（5.3）95:5 混合。

5.6 偏硼酸锂溶液 ρ(偏硼酸锂)=8 g/L：称取 8.0 g 无水偏硼酸锂（5.2）置于 200 mL 烧杯中，加入盐酸溶液（5.5）溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用盐酸溶液（5.5）稀释至刻度，摇匀。

5.7 单元素标准储备溶液：具体配制参见附录 A,也可使用市售有证单元素标准溶液。

5.8 单元素标准中间液（ρ=100 μg/mL）：分别移取 25.00 mL 的标准储备液（5.7）于 250 mL 的容量瓶中，用盐酸溶液（5.5）稀释至刻度，摇匀，储存于聚乙烯或聚丙烯瓶中，密封保存。

5.9 氩气：纯度不低于 99.996%。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.2 超声波清洗器，温度为室温。

6.3 高温马弗炉：最高温度 1000℃；控温精度：±10℃。

6.4 精密鼓风干燥箱：最高温度 300℃。

6.5 铂坩埚：25 mL。

6.6 聚四氟乙烯烧杯:250 mL。

6.7 分析天平：精度 0.1 mg。

6.8 试验所用仪器设备经过检定或校准合格，并在有效期内。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，样品粒径应小于 74 μm。

7.2 样品应在 105℃±5℃预干燥 2h～3h，置于干燥器中，冷却至室温。

7.3 称取 0.25 g 样品，精确至 0.1 mg，此为分析用样品。

8 分析步骤

8.1 空白分析

随同样品进行不少于双份空白分析，空白分析应与样品分析同时进行，采用相同的分析步骤，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

8.2 验证分析

随同样品进行验证分析，验证分析与样品分析同时进行，采用相同的分析步骤，用和样品基体相似、含量相近的国家标准物质作为验证分析用样品。

8.3 平行分析

随同样品进行平行分析，平行分析与样品分析同时进行，采用相同的分析步骤。

8.4 试样分解

将样品（7.3）置于事先铺有 1 g 偏硼酸锂（5.2）的铂坩埚中，用细塑料棒或铂丝将试样与偏硼酸锂混匀，再覆盖 1 g 偏硼酸锂（5.2），放入马弗炉（6.3）中，从室温升至 950℃熔融 2 h～3 h，熔融过程中摇动坩埚 1 次～2 次。熔融完全后，取出，冷却后放入聚四氟乙烯烧杯（6.6）中，在烧杯中加入盐酸溶液（5.5）150 mL，烧杯放入已加入去离子水的超声波清洗器（6.2)中，超声振荡溶解，溶解过程大约需要 15 min,溶解完全后，将溶液转移至预先加有 25 mL 盐酸溶液（5.4)的 25 0mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

注：冷却后将溶液转移至预先加有25 mL盐酸溶液（5.4）的250 mL容量瓶中，被测溶液不可直接转移至纯水中，否则易导致溶液浑浊。

8.5 校准溶液系列的配制

用标准储备溶液（5.7）及单元素标准中间液（5.8）稀释成表 2 和表 3 中的校准溶液系列，用偏硼酸锂溶液（5.6）定容，摇匀备测。

表 2 校准溶液系列

单位：μg/mL

标准编号	元素	浓度
标准溶液1	K、Na	0
标准溶液2	K、Na	1
标准溶液3	K、Na	5
标准溶液4	K、Na	10
标准溶液5	K、Na	20
标准溶液6	K、Na	30

8.6 样品分析

8.6.1 启动仪器并调节至最佳工作状态（参见表 B.1），仪器启动后至少稳定 30 min。

8.6.2 建立分析方法，选择元素和波长（参见表 B.2），编制样品分析表。

8.6.3 校准曲线绘制：以混合溶液（5.6）为校准空白零点，用多个浓度水平的多元素混合校准溶液系列（表 3）建立校准曲线。校准曲线每点数据采集至少 3 次，取平均值。

8.6.4 测定每批样品溶液时，同时测定空白分析（8.1）、验证分析（8.2）和平行分析（8.3）溶液。

9 试验数据处理

按公式（1）计算石墨矿样品中待测物的质量分数，结果以百分含量计。

表 3　校准溶液系列 2

单位：μg/mL

标准编号	元素	浓度
标准溶液7	Si	5
标准溶液8	Si	25
标准溶液9	Si	50
标准溶液10	Si	100
标准溶液11	Si	120

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（1）$$

式中：

ρ ——样品溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ_0 ——空白试验溶液（8.1）中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V ——样品溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

M ——试验用样品的质量的数值，单位为克（g）。

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

注 1：Si、K、Na 元素含量数值分别乘以相应的换算系数以氧化物的形式表示其质量分数。

注 2：Si、K、Na 换算为其对应的氧化物系数为 Si→SiO2 2.1395； K→K2O 1.2046；Na→Na2O 1.3480。

10　精密度

10.1　按 GB/T 6379.2 规定的方法在重复性条件下，对同一样品获得的两次独立分析结果的测定值，在表 4 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限，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。

10.2　在再现性条件下，对同一样品获得的两次独立测试结果的测定值，在表 4 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)，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：μg

元素	水平范围 m	重复性 r	再现性 R
SiO_2	5～55	r=0.005m	R=0.0073m
K_2O	0.5～5.0	r=0.0203m	R=0.0365m
Na_2O	0.1～4.0	$r=0.0260m^{0.7172}$	$R=0.0483m^{0.7146}$
注：m为测定结果的平均水平。			

11　质量保证和质量控制

11.1　每批样品分析，应同时进行 2 个空白试验、20%～30%的平行试验分析（当样品数量不超过 5 个时，应进行 100%的平行试验分析）和 1 个～2 个同岩性标准物质验证试验。

11.2　分析结果应在分析方法的校准曲线内，若超出校准曲线测定范围，应根据样品含量增加或减少试料称样量，或者对高含量样品通过稀释的方法使分析值落入校准曲线中，对于 SiO2 含量大于 30%的样品，称样量为 0.1 g，精确到 0.1 mg，定容 250 mL。

11.3　校准曲线一次拟合的相关系数≥0.999。

11.4　依照 DZ/T 0130 的要求，对每一个分析批采用同类型标准物质和重复样品进行分析方法准确度和精密度控制。

附 录 A
（资料性）
单元素标准储备溶液的配制

A.1 Si 标准储备溶液ρ（Si）=1 mg/mL：称取光谱纯二氧化硅 2.1395 g，置于铂坩埚中，加 3.3 g 无水碳酸钠，搅拌均匀置于 1000℃马弗炉中加热至完全熔融，取出冷却，水提取，溶液移入 1000 mL 容量瓶中，冷却后稀释至刻度，摇匀。立即转移入干聚乙烯瓶中贮存。

A.2 K 标准溶液ρ（K）=1.0 mg/mL：称取 1.9103 g 经 500℃～600℃灼烧 2 h 的高纯氯化钾，置于烧杯中，加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

A.3 Na 标准溶液ρ（Na）=1.0 mg/mL：称取 2.5446 g 经 500℃～600℃灼烧 2 h 的高纯氯化钠，置于烧杯中，加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
（资料性）
仪器参考工作条件

B.1 仪器的参考工作条件见表 B.1。

表 B.1 仪器工作参数

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1.2 Kw	积分时间	10s
等离子体气体量	15.0 L/min	清洗时间	15s
辅助气流量	1.5 L/min	样品延时	15s
雾化气压力	200 KPa	仪器稳定延时	15s
观测高度	12 mm	读数次数	3次

B.2 各元素的推荐分析线见表 B.2。

表 B.2 各元素的推荐分析线

元素	分析谱线（nm）	元素	分析谱线(nm)
Si	251.611	Na	589.592
K	766.491		