无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定

编制说明

（送审讨论稿）

《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》**标准编制说明**

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于印发“2024年第一批行业标准制修订计划的通知”（工信厅科〔2024〕18号）的文件精神，行业标准《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，项目计划编号：2024-0398T-YS，北矿新材科技有限公司牵头起草，该标准计划完成年限2025年。

1.2 本标准所涉及的产品简况

无定形硼粉是一类重要的精细化工产品，主要应用于航天、兵器、核工业、化工、冶金及陶瓷等多个领域，特别是作为高能固体燃料、火炸药、高温抗氧化涂层、核反应堆的控制棒及火工产品点火剂等关键原材料，年需求量已超过10吨，且后期需求逐年上升。过氧化氢不溶物作为无定形硼粉中的杂质，会降低硼粉的有效硼含量，从而影响其高能量发挥。近年来，国内无定形硼粉应用单位非常重视过氧化氢不溶物含量对产品性能的影响，无定形硼粉生产企业一般都将过氧化氢不溶物含量作为内控指标进行限制。

经查阅，国际上，仅有美国于上世纪60年代发布的《BORON, AMORPHOUS, POWDER》国军标（标准号：ARMY-MIL-B-51092-1962）规定了水溶性硼的测定方法。但上述方法仅规定了基本的化学滴定测试方法，对影响测试结果溶样温度、搅拌时间等重要条件并未说明，该方法经过国内无定形硼粉生产单位和用户单位试验验证，测试结果的再现性较差。同时，国内尚无无定形硼粉水溶性硼含量的测定标准或同类标准，国内生产和使用单位均以企业内部方法为准，未实现检测方法的对标，给供需双方在生产控制和质量检验中带来许多不便。因此，为了指导无定形硼粉的生产，提高产品质量的控制水平，规范供需双方贸易过程，非常有必要制定无定形硼粉水溶性硼含量测试方法的行业标准。

本标准的制定可对无定形硼粉水溶性硼含量的测定方法进行规范，为航天、兵器、核工业、化工、冶金及陶瓷等军工和民用领域供货提供水溶性硼含量的检测依据，满足我国经济和国防多个领域的建设急需性要求，为不同行业、不同生产及用户单位的产品质量控制、应用验证等提供技术保障，规范相关贸易过程，具有重要社会和JS价值。同时，本标准的制定对于无定形硼粉关键战略原材料标准体系的建立具有重要意义。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有：矿冶科技集团有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司。

北矿新材科技有限公司负责统一样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、实验报告和编制说明的撰写。矿冶科技集团有限公司为一验单位，负责对实验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司为二验单位，负责提供精密度实验数据，并对标准文本提出修改意见。

北矿新材科技有限公司拥有众多一流的表面材料、难熔金属材料及热喷涂技术专家，各种专业技术人才占员工总人数达到50%，是真正的科技先导型企业。公司及其前身历年来承担国家科研项目近200项，曾获国家科技进步奖、全国科学大会奖、国家发明奖、部级科技奖等65项，获国家、有色协会及北京市重点新产品奖22项，拥有国家发明专利75项。在国内外同行中有较大的影响。

 本文件主要起草人有：

1.4 主要工作过程

北矿新材科技有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.4.1 起草阶段

（1）任务落实：

全国有色金属标准化技术委员会于2024年5月21日~24日在江苏无锡组织召开了《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》行业标准任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。北矿新材科技有限公司承担《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》起草任务，矿冶科技集团有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司等单位协助起草，会议确定了采用滴定法测定水溶性硼含量，同时确定了样品提供单位、制订计划、时间节点等事项。具体分工见表1。

表1 起草单位、起草人及其所作工作

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 起草单位 | 主要联络人 | 所作工作 |
| 1 | 北矿新材科技有限公司 | 张思源 | 主起草单位 |
| 2 | 矿冶科技集团有限公司 | 阴荫 | 共同起草单位、一验 |
| 3 | 北矿检测技术有限公司 | 阮桂色 | 共同起草单位、二验 |
| 4 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 李甜 | 共同起草单位、二验 |
| 5 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 | 刘凯 | 共同起草单位、二验 |

（2）样品收集实验研究及标准讨论稿编制：

北矿新材科技有限公司接到《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》编写任务后，组织矿冶科技集团有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司等相关的技术人员，成立了标准编制小组。2024年6月~7月编制组在国内无定形硼粉研发和生产的企业、机构内广泛征集实验样品，完成3个梯度样品的收集；

2024年8月~10月，北矿新材科技有限公司开展了大量实验研究工作，并同编组成员对目前分析测试方法的具体内容进行了充分的沟通和协商，于2024年11月形成了有色行业标准《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》标准讨论稿和编制说明，并形成了实验报告。

2024年12月16~19日全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江哈尔滨市组织召开了行业标准《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》讨论会。来自深圳铸成科技有限公司、广东省科学院新材料研究所、西部宝德科技股份有限公司、西北有色金属研究院、北京钢研高纳科技股份有限公司等单位的20余位专家对《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》的标准讨论稿、试验报告进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。

（3）试验验证

2025年1月~5月编制组将修改后标准讨论稿、试验报告连同统一样品寄给4家验证单位，开展验证试验。2025年6月编制组陆续收到4家验证单位发来的验证报告和反馈意见，随即进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿、试验报告和编制说明。

1.4.2 征求意见阶段

编制组在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》标准征求意见稿进行意见征询。

二、标准编制原则

2.1 符合性

本文件严格按照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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：实验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性

结合无定形硼粉生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性。

2.3先进性

通过充分调研，采用操作简便、精密度和准确好、在行业内普及的滴定法，能很好地满足行业对无定形硼粉水溶性硼含量的测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、确定标准主要内容的依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了无定形硼粉生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

3.1 分析方法概述

将硼粉加入到一定量的水中搅拌均匀，用盐酸或氢氧化钠溶液将试液pH值调至5.5，加入甘露醇与硼酸络合，用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定，通过滴定终点确定氢氧化钠标准滴定溶液消耗量，从而计算出水溶性硼含量。

3.2 滴定起点pH值的选择

水溶性硼溶于水中会生成硼酸，假设无定形硼粉水溶性硼1%，计算出0.5g硼粉对应的等量硼酸溶于250mL煮沸的去离子水中，用pH计测定pH值，平行测量3次，pH值分别为5.52、5.49和5.54，平均值为5.52，因此滴定起始点选择在5.5。

经一验单位矿冶科技集团有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.3 滴定终点pH值的选择

称取0.03g左右的硼酸（假设水溶性硼含量1%左右，0.5g硼粉所含水溶性硼含量完全转化为硼酸的质量为0.028g）溶解在煮沸的去离子水中，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至不同终点，计算不同终点对应的回收率，结果如表2所示：

表2 不同滴定终点对应的样品回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验条件 | 终点pH值 | 硼酸加入量/g | 氢氧化钠消耗量/ml | 测得硼酸量/mg | 回收率/% |
| 1 | 7.5 | 0.03190 | 4.88 | 0.03086 | 96.74% |
| 2 | 8.0 | 0.03190 | 5.01 | 0.03168 | 99.32% |
| 3 | 8.5 | 0.03190 | 5.07 | 0.03206 | 100.51% |
| 4 | 9.0 | 0.03190 | 5.11 | 0.03231 | 101.30% |

由表2可以看出，当终点pH为7.5和9.0时，回收率分别为96.74%和101.3%，回收率偏差均大于1%，偏差较大；终点pH为8.0和8.5时，回收率分别为99.32%和100.51%，偏差均小于1%，准确度较高，因此，pH滴定终点选择在8.0~8.5之间。

经一验单位矿冶科技集团有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.4 搅拌温度的选择

搅拌温度直接决定了水溶性硼在水中的溶解度，选用现有90级硼粉测试不同搅拌温度条件下水溶性硼含量，不同温度结果见表3。

表3 搅拌温度对测试结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 搅拌温度/℃ | 测试结果 |
| 1 | 50 | 0.22% 0.23% |
| 2 | 60 | 0.28% 0.27% |
| 3 | 70 | 0.33% 0.32% |
| 4 | 80 | 0.31% 0.33% |

由表3 可知，搅拌温度小于70℃时，测试结果偏低，部分水溶性硼未溶解在水中；搅拌温度不低于70℃以后，测试结果区域稳定，因此，搅拌温度设定在70℃即可。

经一验单位矿冶科技集团有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.5 搅拌时间的选择

搅拌时间决定了水溶性硼在水中的溶解情况，选用现有90级硼粉测试不同搅拌时间条件下水溶性硼含量，不同温度结果见表4。

表4 搅拌时间对测试结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 搅拌温度/℃ | 测试结果 |
| 1 | 5 | 0.25% 0.26% |
| 2 | 10 | 0.32% 0.32% |
| 3 | 15 | 0.32% 0.33% |

由表4可知，搅拌时间小于10min时，测试结果偏低，搅拌时间不低于10min时，测试结果趋于稳定，因此，搅拌时间设定在10min即可。

经一验单位矿冶科技集团有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.6 加标回收实验

选取90级硼粉和95级硼粉试样，在试样中加入不同量的高纯（99.99wt.%）硼酸，按实验方法进行回收率实验，测定结果见表5。

表5 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样量/g | 样品水溶性硼含量/% | 样品含水溶性硼量/mg | 加入硼酸量/g | 相当于加入硼量/mg | 测得硼量/mg | 回收率/% |
| 90级硼粉 | 0.50136 | 0.31 | —— | —— | —— | —— | —— |
| 90级硼粉 | 0.51291 | —— | 1.59 | 0.02311 | 4.10 | 5.65 | 99.28 |
| 90级硼粉 | 0.50938 | —— | 1.58 | 0.02581 | 4.58 | 6.14 | 99.68 |
| 95级硼粉 | 0.51002 | 0.15 | —— | —— | —— | —— | —— |
| 95级硼粉 | 0.50837 | —— | 0.76 | 0.01602 | 2.84 | 3.61 | 100.28 |
| 95级硼粉 | 0.50286 | —— | 0.75 | 0.01718 | 3.05 | 3.79 | 99.74 |

由实验结果可知，本方法加标回收率在99.28%～100.28%之间，能够满足无定形硼粉中水溶性硼含量的测定要求。

一验单位矿冶科技集团有限公司对加标回收进行了验证，加标回收率在99.32%~100.36%，得到的结论证明该方法能够满足无定形硼粉中水溶性硼含量的测定要求。

3.7 方法精密度

3.7.1 起草单位的精密度实验

按照实验方法，对收集到的对3种无定形硼粉样品分别独立测定~9次，结果见表11。

表11 样品测定结果及精密度（n=9）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | *w*/%（两位小数） | 平均值*w*/% | 标准偏差 | RSD% |
| B001（95级） | 0.14 0.12 0.120.13 0.12 0.140.14 0.12 0.13 | 0.13 | 0.009 | 7.20 |
| B002（85级） | 0.18 0.18 0.17 0.19 0.18 0.19 0.17 0.18 0.19 | 0.18 | 0.008 | 4.32 |
| B003（90级） | 0.31 0.33 0.300.31 0.32 0.340.33 0.31 0.32 | 0.32 | 0.013 | 3.98 |

由实验结果可知，本方法测定无定形硼粉中水溶性硼含量RSD在4.32%～7.20%之间，满足无定形硼粉中水溶性硼含量的测定。

3.7.2 验证单位的精密度试验

 为了考察本方法的重复性和再现性，在国内选择4家实验室，按照起草单位制定的实验方案进行了协同试验，并对3种无定形硼粉样品分别独立测定7次~9次，测定结果见表9所示。

表9各实验室精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证单位 | 样品编号 | 测定结果*w*/%（n=9） | 平均值*w*/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 矿冶科技集团有限公司 | B001 | 0.13 0.14 0.15 0.13 0.13 0.13 0.15 0.13 0.15 | 0.14 | 0.010 | 7.05 |
| B002 | 0.19 0.19 0.21 0.18 0.19 0.19 0.21 0.17 0.21 | 0.19 | 0.014 | 7.32 |
| B003 | 0.30 0.32 0.33 0.31 0.34 0.32 0.34 0.34 0.33 | 0.33 | 0.014 | 4.37 |
| 北矿检测技术有限公司 | B001 | 0.14 0.15 0.14 0.14 0.12 0.13 0.14 0.14 0.13 | 0.14 | 0.009 | 6.34 |
| B002 | 0.19 0.17 0.19 0.17 0.18 0.18 0.19 0.19 0.18 | 0.18 | 0.008 | 4.57 |
| B003 | 0.35 0.34 0.34 0.32 0.33 0.34 0.33 0.33 0.32 | 0.33 | 0.011 | 3.29 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | B001 | 0.16 0.17 0.17 0.16 0.17 0.16 0.15 0.16 0.15 | 0.16 | 0.008 | 4.85 |
| B002 | 0.18 0.19 0.22 0.20 0.20 0.21 0.22 0.22 0.21 | 0.21 | 0.014 | 6.93 |
| B003 | 0.39 0.37 0.34 0.32 0.38 0.36 0.35 0.34 0.36 | 0.36 | 0.022 | 6.11 |
| 国合通用（青岛）测试评价有限公司 | B001 | 0.15 0.13 0.14 0.15 0.13 0.13 0.14 | 0.14 | 0.009 | 6.49 |
| B002 | 0.18 0.18 0.18 0.19 0.17 0.19 0.17 | 0.18 | 0.008 | 4.54 |
| B003 | 0.34 0.32 0.33 0.34 0.32 0.31 0.34 | 0.33 | 0.012 | 3.70 |

3.8 重复性和再现性

在完成相关条件试验后，各参编单位按照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》中关于精密度的要求，对3个水平无定形硼粉样品中水溶性硼含量进行了测定，在汇总数据后，北矿新材科技有限公司按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求对5家参编单位的试验数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，计算出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

3.8.1 各参与单位使用数据平均值统计

表10 各参与单位实验数据平均值统计

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号单位编号 | B001 | B002 | B003 |
| 1  | 0.13 | 0.18 | 0.32 |
| 2  | 0.14 | 0.19 | 0.33 |
| 3  | 0.14 | 0.18 | 0.33 |
| 4  | 0.16 | 0.21 | 0.36 |
| 5  | 0.14 | 0.18 | 0.33 |
| 总平均值*w*/% | 0.14 | 0.19 | 0.33  |

3.8.2 方法重复性限

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表10给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表9数据采用线性内插法或外延法求得：

表11 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*/ % | 0.14 | 0.19 | 0.33 |
| *r* / % | 0.027 | 0.033 | 0.045 |

3.8.3 方法再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表11给出的平均值范围内，两个测试结果的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9数据采用线性内插法或外延法求得：

表12 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*/ % | 0.14 | 0.19 | 0.33 |
| *r* / % | 0.043 | 0.044 | 0.059 |

3.9 分析方法水平简析及验证情况

目前国内外测定无定形硼粉水溶性硼含量的方法主要为滴定法，但各单位的溶样温度、搅拌时间、滴定起止点等重要参数有所差异，测试结果再现性较差。本分析方法将上述条件进行了准确规定，经实践证明，该方法具有准确度高、干扰少、分析快速等优点，很好解决了无定形硼粉中水溶性硼含量快速、准确的分析需求，填补了国内空白。

四、 标准水平分析

4.1采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无类似标准化文件，因此本标准不采用其他国际或国外标准。

4.2国际、国外同类标准水平的对比分析

本标准达到了国内先进水平，国外无相同的标准。

4.3与现有标准及制定中标准协调配套的情况

经查，标准与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。

4.4 涉及国内外专利及处置情况

经查，本文件不涉及国内外专利。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无重大分歧意见。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性有色行业标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后宣贯实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

十一、预期效果

 本文件充分考虑了目前国内无定形硼粉材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对无定形硼粉材料水溶性硼含量统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国军工和民用领域的发展发挥重要的作用。

 《无定形硼粉第2部分：水溶性硼含量的测定》标准编制组

二〇二五年六月