

CSTM 团体标准《偏钒酸钾分析方法 第 1 部分：钒含量的测定 高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法》编制说明

(立项阶段 征询意见阶段 审查阶段 报批阶段)

1、目的意义

偏钒酸钾，又称为钒酸钾，是钒钛磁铁矿冶炼提钒后进一步深加工开发出的高端精细化工产品之一，可作为化学试剂、催化剂、催干剂和媒染剂等，广泛用于化肥行业、医药行业、玻璃陶瓷行业。偏钒酸钾产品标准为 YS/T 1021-2015《偏钒酸钾》，主要指标包括钒元素、钾元素、氯元素、铁元素、钼元素、砷元素、铬元素和钠元素含量，其中钒元素含量为判断产品质量重要指标之一，该产品标准中钒元素含量依据供方现行分析方法进行，如有异议，供需双方协商解决，没有统一规范的钒含量分析标准，严重制约了新产品开发、工艺参数优化和产品质量控制等相关活动的开展。根据对国内外相关文献、专利、标准检索结果进行分析，未见偏钒酸钾产品检测标准，除偏钒酸钾产品钾含量的重量法分析方法国内文献报道以外，未见钒元素及其余指标元素分析方法报道。综上，需要建立一套与偏钒酸钾产品质量控制要求相匹配对应的系列偏钒酸钾化学元素检测标准，本项目申请立项建立适用于偏钒酸钾中钒含量测定的检测标准，并且作为偏钒酸钾系列检测标准中的第一部分，为偏钒酸钾产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法非常必要。该标准的建立可加强偏钒酸钾中钒含量测定方法的规范统一和标准化，对推动偏钒酸钾生产、贸易和质量检验都具有重要的技术和经济意义

2、预期的社会效益、经济效益

该标准的建立为偏钒酸钾产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法，可加强偏钒酸钾产品中钒含量测定方法的规范统一和标准化，在推动偏钒酸钾生产、贸易和质量检验等方面都具有重要的技术和经济意义。

3、工作简况

(1) 经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《偏钒酸钾分析方法 第 1 部分：钒含量的测定 高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20），标准计划编号为 CSTM LX 2000 01234—2023。

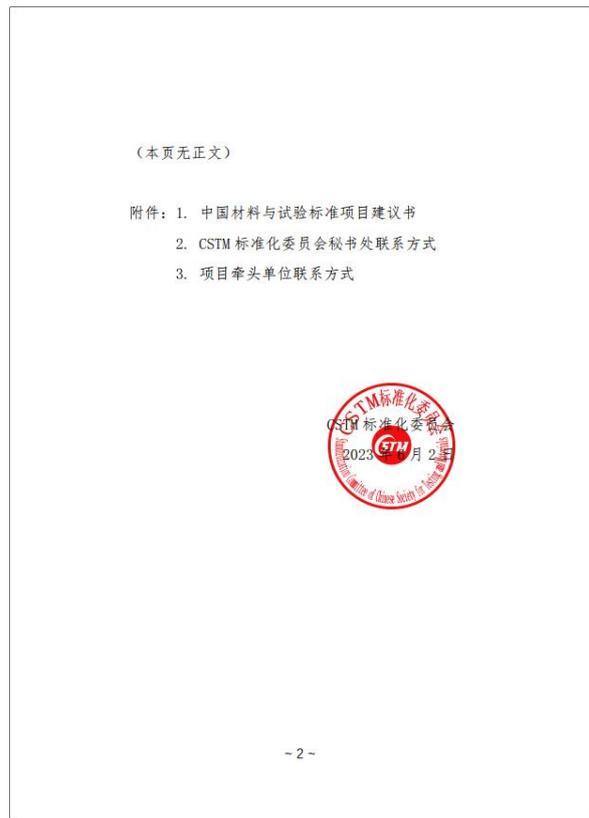
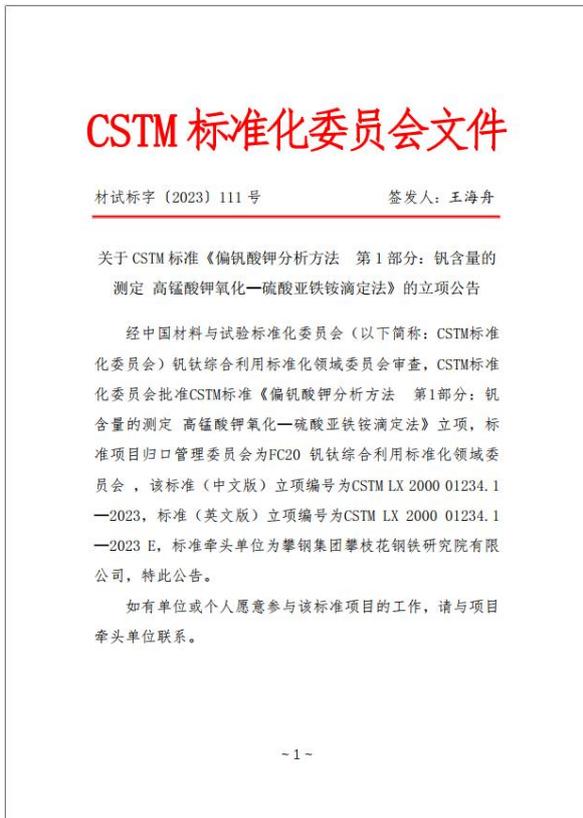
(2) 该标准牵头单位为攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、参与单位为攀钢集团西昌钢钒有限公司、攀钢集团攀枝花钢钒有限公司、攀钢集团钒钛资源股份有限公司、四川攀研检测有限公司、攀西钒钛检验检测院（国家钒钛质量检验检测中心）大连融科储能集团股份有限公司、河北承钢集

团有限公司。

(3) 制订标准的主要工作过程

a) 立项阶段

2023 年攀钢集团研究院有限公司提出编制《偏钒酸钾分析方法 第 1 部分：钒含量的测定 高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法》团体标准的立项申请报告，经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查并上报 CSTM 标准委员会后，被 CSTM 标准委员会正式列入团体标准制修订计划项目，项目计划号 CSTM LX 2000 01234—2023。标准制定计划下达后，攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司分析测试中心成立了标准起草工作组，标准起草工作组讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作计划。2023 年 7 月~10 月，经过标准编制工作组相关技术人员对国内外相关方面文献查询，确定具体的实验方案和试验步骤；2023 年 11 月~12 月，完成方法验证试验；2024 年 1 月~4 月，完成国内精密度试验；2024 年 5 月~7 月，回收数据，整理数据，形成征求意见预审稿，提交至 CSTM 钒钛综合利用标委会秘书处；2024 年 8 月，秘书处进行内部审查并提出修改意见，起草组按意见修改后形成了正式的标准征求意见稿。



b) 征求意见阶段：

2024 年 xx 月，

c) 审定阶段：

d) 报批阶段:

(4) 标准起草单位和工作组成员

标准起草单位: 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、精密度协作单位攀钢集团西昌钢钒有限公司、攀钢集团攀枝花钢钒有限公司、攀钢集团钒钛资源股份有限公司、四川攀研检测有限公司、攀西钒钛检验检测院(国家钒钛质量检验检测中心)、大连融科储能集团股份有限公司、河北承钢集团有限公司。

工作组的构成以及分工见表1。

表1 工作组的构成以及分工

单位	人员	任务分工
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	苏洋	标准编制工作计划的制定及试验方案策划、试验条件优化及验证试验完成
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	王凤	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	汪雪梅	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	刘力维	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	周礼仙	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	张达富	
攀钢集团西昌钢钒有限公司制造部	马捷	标准精密度试验协作
攀钢集团攀枝花钢钒有限公司制造部	羊绍松	
攀钢集团钒钛资源股份有限公司制造部	穆小玲	
四川攀研检测有限公司	田媛	
攀西钒钛检验检测院	刘林	
大连融科储能集团股份有限公司	王隆菲	
河北承钢集团有限公司	胡志伟	
钒钛综合利用标准化领域委员会	罗贵玉	标准预审稿及编制说明的审查

4、标准编制的原则

(1) 制订标准的依据

根据中华人民共和国国家标准GB/T1.1—2020《标准化工作导则 第1部分: 标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则, 第4部分: 化学分析方法》、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》、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: 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》以及国内有关部门专家的意见进行编制。

(2) 制订标准的原则

- a) 注重先进性，参考国内外先进标准及公开文献。
- b) 充分考虑标准方法的推广性，可操作性。
- c) 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生环保法规的要求。

5、确定标准主要技术内容的依据

(1) 分析方法主要研究内容及技术性能指标

本标准规定了偏钒酸钾中钒含量的测定，测定范围（质量分数）为 10.00%~37.00%。

具体试验部分见“偏钒酸钾分析方法 第 1 部分：钒含量的测定 高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法”正文部分。

(2) 结果与讨论

①偏钒酸钾主要成分分析

采用波长色散X射线荧光光谱仪对不同区域的钒钛磁铁矿进行半定量成分分析，偏钒酸钾中主要包含大量的K、V元素及少量的Fe、P、S、As等元素，因此在共存元素干扰等试验中应考虑这些元素对样品中钒含量测定的影响。

②试样分解方式选择

钒酸钾样品易溶于热水，称取一定质量偏钒酸钾样品，采用加水低温加热溶解及硫酸溶解冒烟处理两种方式分解样品，按实验方法进行测定，通过V含量测定进行样品分解方式选择。

表2 试样分解方式对比

	加水低温加热溶解	硫酸溶解冒烟
消耗硫酸亚铁铵标准溶液/mL	28.45 28.45	28.45 28.45
偏钒酸钾含量/%	97.31 97.31	97.31 97.31

由试验可知，加水低温加热溶解及硫酸溶解冒烟处理均可完全溶解偏钒酸钾样品。硫酸溶解时生成红褐色沉淀，当冒硫酸烟时候，红褐色沉淀溶解，而热水溶解则较为简便。实验选择更为简便易行的加水微热溶解方式。

③加标回收试验

称取偏钒酸钾样品 0.1g 数份按实验方法进行，分别加入 0 mg、10.0 mg、20.0mg 、30.0mg、40.0 mg 钒标准溶液，进行加标回收试验，结果如下表：

表3 加标回收试验

加入钒量/mg	测得总钒量/mg	回收钒量/mg	回收率/%
0	36.42	/	/
10.0	46.35	9.93	99.30
20.0	56.53	20.11	100.55
30.0	66.45	30.03	100.10
40.0	76.32	39.90	99.75

试验结果表明，回收率在 99%~101%之间，满足分析方法要求。

④精密度协作试验

在 2023 年 12 月将精密度试验样品分发给四川攀研检测有限公司、攀钢集团攀枝花钢钒有限公司、攀钢集团钒钛资源股份有限公司等 8 个实验室，分别对 4 个水平样品进行测定。每个实验室按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 次，即在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法（标准草案），在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，按要求每个结果给出 4 位有效数字。

精密度试验的统计计算按 GB/T 6379.2—2004（ISO 5725—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》推荐的统计方法进行。

6、主要试验或验证结果

将收到的精密度协作共同试验数据按分析方法列表汇总，计算各水平的实验室单元标准差和单元平均值。对各水平试验数据首先用曼德尔统计量 h 和 k 进行一致性和离群性检验，结合 Cochran 法检验和 Grubbs 法检验，确定是否有离群值，随后将实验室测量值进行统计计算，并计算其重复性限 r 和再现性限 R ，最终确定的 r ， R 。原始数据汇总统计见表 4~表 12。

表4 实验室名称及编号

1	攀西钒钛检验检测院
2	攀钢集团攀枝花钢钒有限公司制造部
3	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司测试中心
4	大连融科储能集团股份有限公司
5	河北承钢集团有限公司
6	攀钢集团西昌钢钒有限公司制造部
7	攀钢集团钒钛资源股份有限公司制造部

(1) 钒测定原始数据见表 4，钒含量以质量分数 (w/%) 表示。

表5 钒含量原始数据

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	10.344	18.024	26.974	36.456
	10.307	17.962	27.022	36.584
	10.284	17.891	27.103	36.411
2	10.454	17.753	26.947	36.580
	10.438	17.802	26.958	36.650
	10.454	17.768	26.925	36.634
3	10.295	17.906	26.916	36.485
	10.300	18.035	26.822	36.536
	10.240	17.826	26.960	36.690
4	10.258	17.805	26.915	36.600
	10.291	17.750	26.915	36.636
	10.341	17.824	26.876	36.605
5	10.474	17.798	26.874	36.600
	10.300	17.842	26.685	36.492
	10.322	17.834	26.802	36.560
6	10.426	17.852	26.811	36.441
	10.527	17.806	26.872	36.641
	10.446	17.856	26.842	36.511
7	10.326	17.923	26.952	36.582
	10.404	17.778	26.907	36.675
	10.370	17.850	26.871	36.723
8	10.425	17.825	26.825	36.705
	10.288	17.885	26.975	36.582
	10.325	17.945	26.985	36.718

(2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元方差，单位为质量分数 (w/%)，结果分别见表 5、表 6。

表6 单元平均值

实验室 i	水平 j
-------	------

	1	2	3	4
1	10.312	17.959	27.033	36.484
2	10.449	17.774	26.943	36.621
3	10.278	17.922	26.899	36.570
4	10.297	17.793	26.902	36.614
5	10.365	17.825	26.787	36.551
6	10.466	17.838	26.842	36.531
7	10.367	17.850	26.910	36.660
8	10.346	17.885	26.928	36.668
平均值	10.360	17.856	26.906	36.587

表7 单元方差

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	0.030	0.067	0.065	0.090
2	0.009	0.025	0.017	0.037
3	0.033	0.105	0.070	0.107
4	0.042	0.038	0.023	0.020
5	0.095	0.023	0.095	0.055
6	0.053	0.028	0.031	0.101
7	0.039	0.073	0.041	0.072
8	0.071	0.060	0.090	0.075
sr2	0.002781	0.003479	0.003715	0.005653
sL2	0.003709	0.002815	0.003961	0.002293
sR2	0.006490	0.006295	0.007676	0.007947
r	0.148	0.168	0.173	0.214
R	0.228	0.226	0.250	0.254

注: $N_{ij}=3$

(3) 一致性和离群性的检查

对于表 7 中的数据, 计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 8, 作图来说明统计量值的情况。

曼德尔统计量 h 见图 1, 图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表8 实验室间一致性检验hij表

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	-0.71	1.64	1.77	-1.60
2	1.30	-1.29	0.52	0.53
3	-1.20	1.05	-0.09	-0.26
4	-0.93	-1.00	-0.05	0.41
5	0.08	-0.49	-1.64	-0.57

6	1.56	-0.28	-0.89	-0.87
7	0.10	-0.09	0.06	1.12
8	-0.20	0.46	0.32	1.25

注：显著水平 1%(离群)时 $h=2.06$ ，显著水平 5%（歧离）时 $h=1.75$

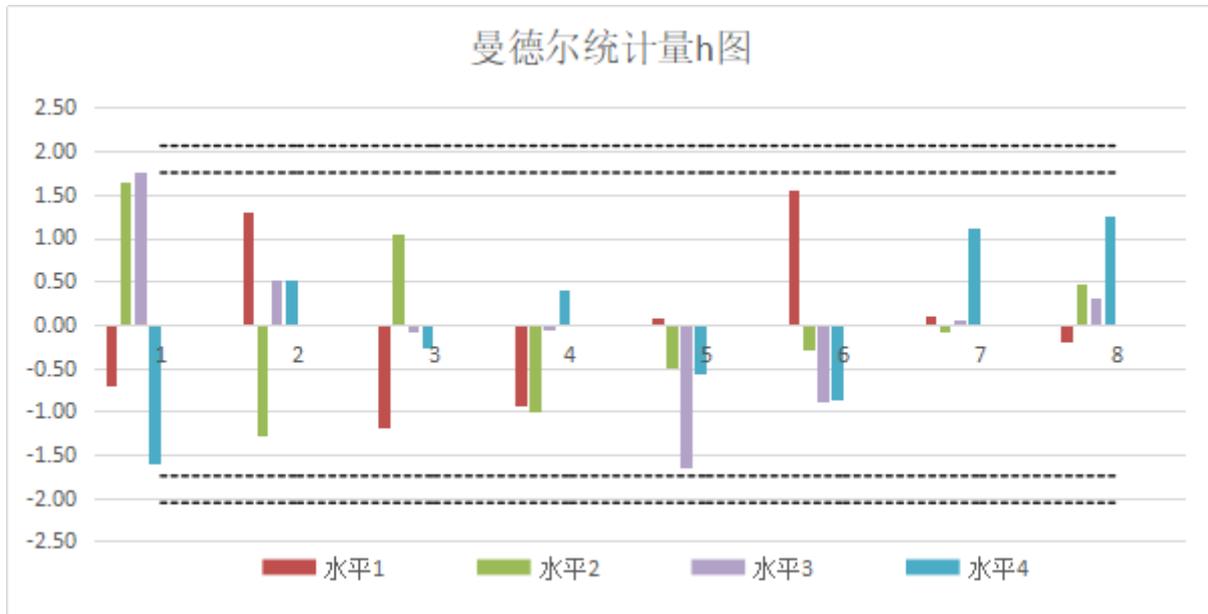


图1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量h

图 1 为曼德尔统计量 h 值，从图中看出无离群值，有 1 个歧离值。说明除了实验室 1 中水平 3 测定结果，各实验室各水平测定结果具有一致性。

对于表 7 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 9，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 2，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表8 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	0.57	1.13	1.00	1.19
2	0.18	0.43	0.26	0.49
3	0.63	1.79	1.08	1.42
4	0.79	0.65	0.35	0.26
5	1.80	0.40	1.46	0.73
6	1.01	0.47	0.47	1.35
7	0.74	1.23	0.62	0.95
8	1.34	1.02	1.47	1.00

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.97$ ，显著水平 5%（歧离）时 $k=1.67$

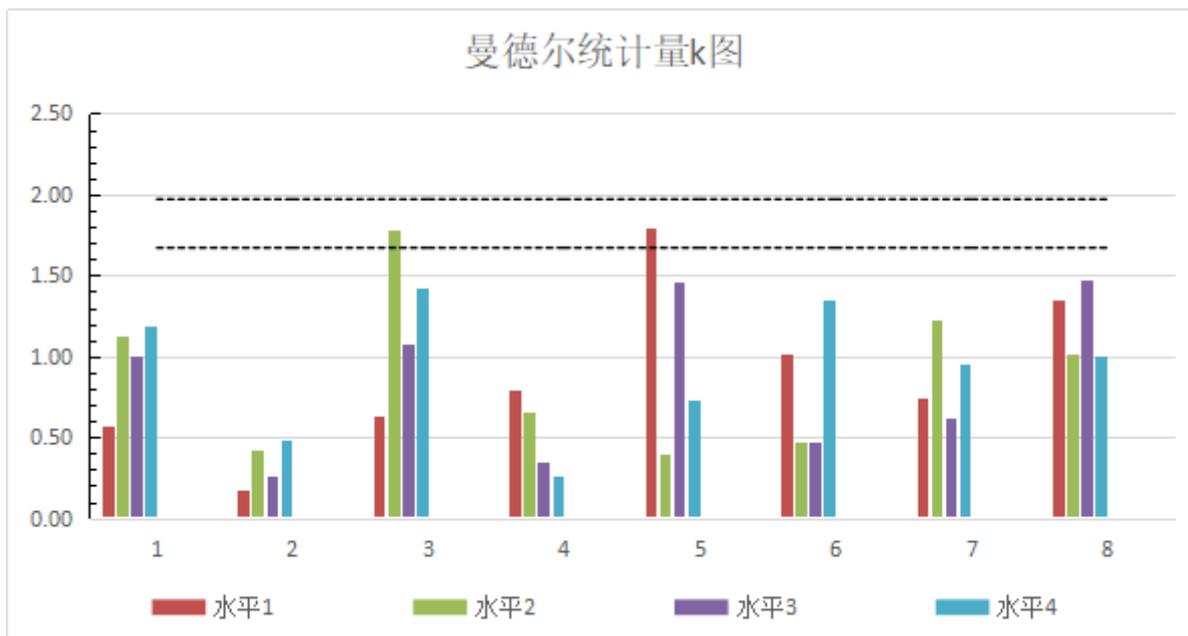


图2 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量k

图 2 为曼德尔统计量 k 值，从图中看出无离群值，有 2 个歧离值。说明除了实验室 3 中水平 2 样品和实验室 5 中水平 1 样品，各实验室内重复性均较好。

按 GB/T 6379.2-2004 标准，用 Cochran 法检验实验室内单元方差的一致性，统计结果见表 9。

表9 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
C	0.404	0.400	0.306	0.252

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.615, 显著水平 5%时 (歧离) C=0.516

从表 9 可见，Cochran 法检验均未超出统计临界值。

按 GB/T 6379.2-2004 标准，用 Grubbs 法检验实验室间单元方差的一致性，统计结果见表 10。

表10 格鲁布斯检验结果

	水平 j				1%显著性水平	5%显著性水平
	1	2	3	4		
单个低值	1.2118	1.5628	1.2118	1.5628	2.274	2.274
单个高值	1.2631	1.6404	1.2631	1.6404		

从表 10 可见，Grubbs 法检验均未超出统计临界值。

(4) 精密度计算结果

表11 精密度计算结果

	1	2	3	4
m	10.360	17.856	26.906	36.587
Sr	0.0522	0.0592	0.0611	0.0758
SR	0.0806	0.0799	0.0884	0.0896
r	0.1477	0.1675	0.1728	0.2144
R	0.2279	0.2260	0.2500	0.2536

(5) 精密度与 m 的关系

经线性迭代回归和对数回归，分别得重复性和再现性的线性回归方程和对数回归方程。计算它们的相对残差平方和值，以该值最小的函数关系式为最终结果。

表12 精密度与m的函数关系式

水平范围	项目	函数关系式	相对残差平方和
10.00~37.00	重复性限	$r=0.1234+0.0023m$	0.2991
		$\lg r=-1.1067+0.2641\lg m$	0.5843
	再现性限	$R=0.2128+0.0012m$	0.0020
		$\lg R=-0.7491+0.0971\lg m$	0.2578

从表 12 数据可见，精密度与 m 的函数关系式为重复性函数关系式为 $r=0.1234+0.0023m$ ；再现性函数关系式为 $R=2128+0.0012m$ 。

7、与国际、国外同类型标准水平的比对情况

该项目尚无对应的国内标准、国际标准或国外先进标准。

8、与有关的现行法律、法规和标准的关系

符合有关的现行法律、法规和规章制度；与同类标准和标准体系中其他标准的协调一致；不与国家有关产业政策相抵触。

9、知识产权情况说明

本标准不涉及专利。

10、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

11、贯彻标准的要求和措施建议

发布后数月实施，最长不超过6个月。

12、替代或废止现行相关标准的建议

无。

13、其它应予说明的事项

无。

14、编制说明附件

无。

CSTM 团体标准《偏钒酸钾分析方法 第 1 部分：钒含量的测定
高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法》编制工作组

2024-8-21