

CSTM团体标准《钒钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》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

钒钛磁铁矿资源综合利用的研究及应用一直是国内外关注的热点领域，我国钒钛磁铁矿资源储量非常丰富，是钢铁冶金以及生产钒钛制品的重要基础原料，铁含量高效、准确测定对于钒钛磁铁矿开发具有重要指导意义。

钒钛磁铁矿中铁含量的测定主要借鉴铁矿石中铁含量的测定方法，主要是常规化学方法，详情如下：

GB/T 6730.73-2016《铁矿石 全铁含量的测定 EDTA 光度滴定法》

GB/T 6730.8-2016《铁矿石 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》

GB/T 6730.71-2014《铁矿石 酸溶亚铁含量的测定 滴定法》

GB/T 6730.70-2013《铁矿石 全铁含量的测定 氯化亚锡还原滴定法》

GB/T 6730.7-2016《铁矿石 金属铁含量的测定 磷基水杨酸分光光度法》

GB/T 6730.66-2009《铁矿石 全铁含量的测定 自动电位滴定法》

GB/T 6730.65-2009《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法（常规方法）》

GB/T 6730.5-2007《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原法》

虽然铁矿石行业有相关铁元素的检测标准，由于钒钛磁铁矿的基体组分、共存元素及其晶型结构均和含量变化均与普通铁矿石存在较大差异，该类针对于测定普通铁矿石中铁元素含量而制定的国家或行业标准，在样品消解、干扰影响因素及消除、检测元素及范围、精密度控制水平等方面均不能完全满足钒钛磁铁矿化学成分的检测分析需要，而且存在操作复杂繁琐、检验周期长、效率低、化学试剂用量大对环境不友好的问题。因此，有必要针对钒钛磁铁矿基体特点以及目前仪器快速检测法的发展需求，专门制定适用于测定钒钛磁铁矿中主量元素铁的检测标准。

综上，建立一种准确、简便、环保且易于推广的钒钛磁铁矿中铁含量测定方法，快速研判钒钛磁铁矿中铁含量具有十分重要的意义。

2、预期的社会效益、经济效益

该标准的建立为国内外钒钛磁铁矿产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法，指导企业生产以及产品质量监督检验提供技术标准支撑，可加强钒钛磁铁矿中铁含量测定方法的规范统一和标准

化，可有效促进钒钛磁铁矿资源综合利用水平的不断提升，在推动钒钛磁铁矿生产、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《钒钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》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（以下简称：CSTM/FC20），标准计划编号为 CSTMLX 2000 01053—2022。

(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攀枝花钢铁研究院有限公司、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）。

(3) 制定标准的主要工作过程

a) 立项阶段

2022 年攀钢集团研究院有限公司提出编制《钒钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》团体标准的立项申请报告，经 CSTM/FC20 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:CSTMLX 2000 01053—2022。标准制定计划下达后，攀钢集团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。2022 年 09 月~2023 年 04 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 04 月~2023 年 12 月，完成方法验证试验；2024 年 1 月~6 月，准备精密度样品并发放，组织国内精密度试验；2024 年 07 月~12 月，回收数据，整理数据，形成征求意见预审稿，提交至 CSTM/FC20 秘书处，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：

2025 年 2 月，将标准征求意见稿和编制说明发送到 CSTM/FC20 审核发布后面向社会广泛征求意见。

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、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、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、四川攀研检测有限公司。

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见

单位	人员	任务分工
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	刘力维	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	成勇	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	袁金红	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	苏洋	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	麻安菊	标准精密密度试验协作
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	杨新能	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	何其平	
攀钢集团西昌钢铁有限公司	陈德	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	魏芳	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	周开著	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

本标准规定了钒钛磁铁矿的原矿、精矿、烧结矿、球团矿和尾矿中的铁元素含量，范围在7%~55%。

具体试验部分见“钒钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”正文部分。

(2) 结果与讨论

1. 样品消解

由于钒钛磁铁矿中共存较高含量的SiO₂、Al₂O₃、TiO₂等组分难溶于常规酸试剂，方法采用了碱

金属碳酸盐与硼酸组成的碱性混合熔剂在马弗炉内高温熔融的熔解方式处理样品。为了快速完全消解样品以及尽量降低熔剂基体效应影响，方法进行了消解熔剂配比及熔融反应条件等优选试验，优化了熔剂配比及用量、反应温度及时间。

① 熔剂配比

采用碳酸钾与硼酸的质量比分别为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、1:0的1.0 g混合熔剂，按照实验方法熔融0.10 g钒钛磁铁矿样品，从中优选熔剂组分的配比关系，见表2。

表2 不同配比K₂CO₃与H₃BO₃混合熔剂对钒钛磁铁矿熔融效果的影响

mK ₂ CO ₃ :mH ₃ BO ₃	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	1:0
试验现象	无样品残渣	无样品残渣	有极少量残渣	有少量残渣	有少量残渣	有较多残渣

由表2可见碳酸钾与硼酸的质量比为1:1、2:1的熔剂均可完全熔解样品，为降低熔剂中碱金属离子的比例，方法最终优选碳酸钾与硼酸的质量比为1:1。

② 熔剂用量

分别以0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00 g、1.20 g、1.40 g、1.60 g、2.00 g混合熔剂（碳酸钾与硼酸质量比为1:1），其他按照实验方法熔融0.10 g钒钛磁铁矿样品，见表3。

表3 混合熔剂用量对钒钛磁铁矿熔融效果的影响

熔剂质量 / g	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.20	1.40	1.60	2.00
试验现象	少量残渣	少量残渣	极少量残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣

由表3可见，0.80 g熔剂即可完全消解样品，方法优选熔剂用量为1.00 g。

③ 熔融时间

使用1.00 g混合熔剂熔解0.10 g钒钛磁铁矿样品，分别设定熔融反应时间为10、15、20、25、30、35、40min，其他操作同实验方法，见表4。表4可见，熔融20 min即可完全熔解样品，本法最终选择熔融时间为25 min。

表4 熔融时间对钒钛磁铁矿样品消解效果的影响

熔融时间/min	10	15	20	25	30	35	40
试验现象	有少量残渣	有少量残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣	无样品残渣

综上本文最终选择的样品熔解条件为：称取0.10 g钒钛磁铁矿样品，采用1.0 g碳酸钾-硼酸（质量比为1:1）混合熔剂在950 °C马弗炉中熔融反应25 min。

④ 熔融物浸取优选试验

为避免在熔融物浸取过程中，由于反应溶液的酸度和体积等因素导致样品中较高含量的硅元素

产生硅胶沉淀，或钛元素的水解析出，对熔融物浸取条件进行了优化试验。

试验表明，0.10 g钒钛磁铁矿样品以1.00 g混合熔剂熔解的熔融物，分别以（1+2）、（1+3）、（1+5）的稀盐酸溶液120mL进行加热浸取，熔融物浸取完全，溶解速度较快，并且反应溶液均透明澄清，无硅胶沉淀或钛水解析出物，方法最终选择将熔融物置于盛有120 mL（1+5）盐酸的250 mL烧杯中，盖上表面皿低温加热浸取熔融物，并保持浸取液于微沸状态，反应过程中以适量水冲洗杯壁和保持溶液体积不小于110 mL，熔融物溶解完全后，取出并洗净铂坩埚，溶液冷却至室温，移入200 mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀，待测。

2. 干扰试验

① 谱线重叠影响试验及优选分析谱线

试验表明，在待测元素分析谱线Fe 238.204 nm、Fe 239.562 nm、Fe 240.488 nm、Fe 259.837 nm、Fe 529.940 nm、Fe 261.187 nm、Fe 271.441 nm等的扫描窗口内见图1-图4，钒钛磁铁矿样品中Si、Al、Ca、Mg、Mn、V、Ti、Cr等共存组分均不产生谱峰，并且共存组分的背景信号基线较光滑平直，对铁分析谱线的检测积分和背景校正区域的选择均不产生影响，可优选作为测定钒钛磁铁矿中铁元素的分析谱线。实验优选的未受光谱干扰且灵敏度适宜的待测元素分析谱线及背景校正区域，见表5。

表5 元素分析谱线和背景校正区域 （nm）

元素	波长 /nm	左背景校正区域 /nm	积分测量区域 /nm	右背景校正区域 /nm
Fe	239.562	239.532~239.537	239.562~239.576	239.586~239.596
Fe	240.488	240.462~240.472	240.487~240.502	240.512~240.522
Fe	259.837	259.801~259.812	259.839~259.849	259.860~259.837
Fe	259.940	259.906~259.917	259.938~259.954	259.965~259.976

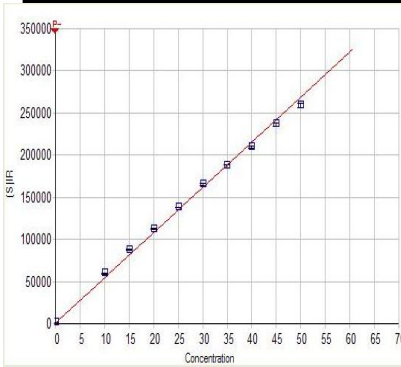


图 1 Fe 239.562nm 校准曲线

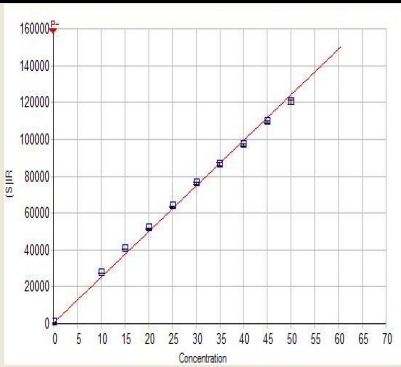


图 2 Fe 240.488nm 校准曲线

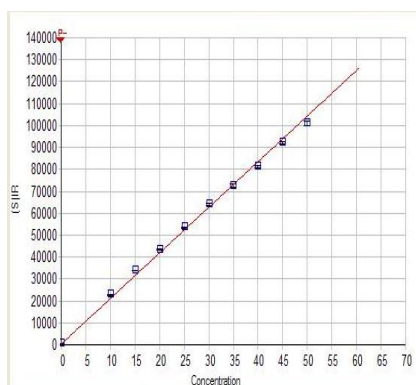


图 3 Fe 259.837nm 校准曲线

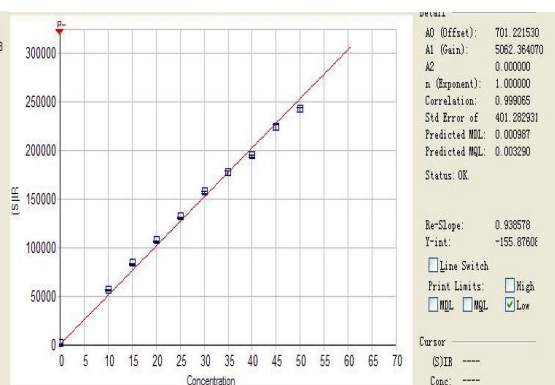


图 4 Fe 259.940nm 校准曲线

② 溶剂基体影响试验

测定纯水空白溶液和以 120 mL (1+2) 盐酸溶解 1.00 g (1+1) 碳酸钾与硼酸混合熔剂并定容 200 mL 制备的熔剂空白溶液，对比两组溶液的信号强度、背景强度和净强度，考察样品消解熔剂所导致的连续背景叠加和基体效应的影响，见表 6。

表 6 熔剂连续背景叠加影响试验

元素	波长/nm	纯水空白溶液			熔剂空白溶液		
		信号强度	背景强度	信号净强度	信号强度	背景强度	信号净强度
Fe	239.562	383.90	381.92	1.98	455.35	435.01	20.34
Fe	240.488	406.65	407.23	-0.58	464.80	465.96	-1.16
Fe	259.837	437.80	1511.49	-0.63	622.20	615.67	5.53
Fe	259.940	455.50	452.47	3.03	583.15	570.29	12.86

试验可见试剂空白溶液的分析谱线信号强度、背景强度均高于纯水空白溶液，但是两种溶液在进行背景校正后的信号净强度值差异很小，表明采用同步背景校正可有效消除或降低其影响。

3. 校准曲线与检出限

称取 0.015 g 二氧化钛各 11 份，按照实验方法进行试料分解和以稀酸溶解熔融物，试液分别转移至 11 个 250 mL 容量瓶中，然后按表 7 加入待测元素铁的标准溶液，以水定容，制备 11 个校准标准溶液

表 7 校准溶液配制与浓度

序号	铁标准溶液		校准溶液	
	浓度(μg/mL)	分取体积(mL)	浓度(μg/mL)	对应含量 (%)
1	10 000.0	0.7	28.00	7.00
2		1.0	40.00	10.00
3		1.5	60.00	15.00
4		2.0	80.00	20.00
5		2.5	100.00	25.00
6		3.0	120.00	30.00

7	3.5	140.00	35.00
8	4.0	160.00	40.00
9	4.5	180.00	45.00
10	5.0	200.00	50.00
11	5.5	220.00	55.00

在设定的仪器工作条件下对标准溶液系列进行测定，以元素的质量分数为横坐标、发射强度为纵坐标，绘制校准曲线，校准曲线的相关系数和线性回归方程见表 8；并对空白溶液连续测定 11 次，以 10 倍标准偏差乘以校准曲线斜率计算方法测定下限，见表 8。

表8 校准曲线与检出限

元素	波长 /nm	线性范围 w/%	线性回归方程	相关系数（r）	测定下限 w/%
Fe	239.562	7.00~55.00	$y=5362.9277x+741.3158$	0.999 32	0.0008
Fe	240.488	7.00~55.00	$y=2477.1859x+339.3788$	0.999 39	0.0020
Fe	259.837	7.00~55.00	$y=2079.9862x+278.1317$	0.999 49	0.0018
Fe	259.940	7.00~55.00	$y=5062.3641x+701.2215$	0.999 07	0.0009

4. 精密度试验

按照实验方法对 2 个不同水平的钒钛磁铁矿样品分别进行 7 次独立测定，结果见表 9。

表 9 精密度试验

检测 次序	样品 1				样品 2			
	Fe 239.562 /nm	Fe 240.488 /nm	Fe 259.837 /nm	Fe 259.940 /nm	Fe 239.562 /nm	Fe 240.488 /nm	Fe 259.837 /nm	Fe 259.940 /nm
1	25.09	24.71	24.79	24.84	54.83	54.25	54.42	53.27
2	25.08	24.74	24.73	24.79	52.37	52.71	52.30	51.64
3	24.98	24.57	24.49	24.46	53.99	53.76	53.63	52.54
4	24.85	24.47	24.43	24.42	52.78	53.01	52.70	52.00
5	24.48	24.14	24.04	24.08	54.27	54.44	54.22	53.73
6	24.74	24.41	24.38	24.42	52.26	53.32	53.30	52.64
7	24.57	24.25	24.28	24.35	52.39	53.58	53.58	52.94
均值	24.83	24.47	24.45	24.48	53.27	53.58	53.45	52.68
标准偏差	0.2419	0.2241	0.2575	0.2614	1.0643	0.6285	0.7627	0.7168
RSD(%)	0.9744	0.9159	1.0532	1.0680	1.9979	1.1730	1.4270	1.3608

5. 标准样品分析

按照实验方法测定 4 个钒钛磁铁矿标准样品中铁元素的含量，结果见表 10。

表 10 钒钛磁铁矿标准样品分析结果

成分	GBW07227		GBW07224		GBW07225		BH0102	
	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值
Fe 239.562nm	13.07	13.23	33.10	32.97	27.23	27.55	50.16	50.39
Fe 240.488nm	13.03		32.99		27.64		50.48	

Fe 259.837nm	13.12		32.91		27.44		50.19	
Fe 259.940nm	13.27		32.58		27.68		50.16	

6. 精密度协作试验

在 2023 年 4 月将精密度试验样品分发给鞍钢集团北京研究院、河北承钢技术中心、大连融科储能集团股份有限公司、四川攀研检测有限公司、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司测试中心、攀钢集团西昌钢铁有限公司、攀西钒钛检验检测院等 8 个实验室，分别对 6 个水平样品进行测试。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 3 位或 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

参与精密度的实验室（见表 11），按照标准《钒钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（讨论稿）中试验方法对提供的样品进行测试。每个实验室对 6 个水平的铁含量在重复性条件下进行 3 次独立测定。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平均值和单元标准差。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 12~表 18。

表11 实验室名称及编号

实验室编号	实验室名称
1	鞍钢集团北京研究院
2	攀钢集团西昌钢铁有限公司制造部
3	攀钢集团攀枝花钢铁有限公司制造部
4	河北承钢集团有限公司
5	大连融科储能集团股份有限公司
6	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司测试中心
7	四川攀研检测有限公司

8	攀西钒钛检验检测院
---	-----------

(1) 铁测定原始数据见表 12，铁含量以质量分数 ($\omega/\%$) 表示。

表12 铁含量原始数据

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	7.524	16.380	24.060	31.250	42.100	53.350
	7.476	16.590	24.240	31.540	42.630	53.800
	7.550	16.300	24.330	31.180	42.350	53.290
2	7.562	15.902	23.963	31.034	41.135	51.992
	7.459	16.034	24.003	31.257	41.472	51.913
	7.443	15.860	23.843	30.928	41.648	52.131
3	7.520	16.290	24.480	31.340	41.980	53.690
	7.560	16.350	24.390	31.450	42.300	53.460
	7.550	16.430	24.520	31.560	42.150	53.380
4	7.639	16.870	25.040	31.450	42.320	53.730
	7.425	16.500	24.940	30.800	42.210	54.160
	7.358	15.680	24.640	32.010	42.420	54.110
5	7.520	16.750	24.710	31.030	42.030	53.010
	7.380	16.450	24.570	32.090	42.140	53.320
	7.450	16.610	24.470	31.720	42.300	53.580
6	7.730	16.840	24.140	32.680	42.030	53.010
	7.680	16.290	24.410	31.360	42.140	53.320
	7.720	17.105	24.250	31.630	42.300	53.580
7	7.430	16.490	24.400	31.240	42.380	52.940
	7.390	16.720	24.260	31.010	42.160	53.510
	7.510	16.310	24.290	30.960	41.830	53.020
8	7.548	16.220	24.500	31.530	42.000	53.510
	7.545	16.240	24.530	31.520	41.900	53.170
	7.612	16.160	24.660	31.640	42.050	53.530

(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内标准差，单位为质量分数($\omega/\%$)，结果分别见表 13、表 14。

表13 单元平均值

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	7.51667	16.42333	24.21000	31.32333	42.36000	53.48000
2	7.48800	15.93200	23.93633	31.07300	41.4183**	52.012**
3	7.54333	16.35667	24.46333	31.45000	42.14333	53.51000

4	7.47400	16.35000	24.87333	31.42000	42.31667	54.00000
5	7.45000	16.60333	24.58333	31.61333	42.15667	53.30333
6	7.71**	16.74500	24.26667	31.89000	42.41000	53.22667
7	7.44333	16.50667	24.31667	31.07000	42.12333	53.15667
8	7.56833	16.20667	24.56333	31.56333	41.98333	53.40333
备注：**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。						

表14 单元标准偏差

实验室 i	水平 j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.03754	0.14978	0.13748	0.13748	0.26514	0.26514
2	0.06458	0.09080	0.08327	0.08327	0.26068	0.26068
3	0.02082	0.07024	0.06658	0.06658	0.16010	0.16010
4	0.1468**	0.609**	0.2082*	0.2082*	0.10504	0.10504
5	0.07000	0.15011	0.12055	0.12055	0.13577	0.13577
6	0.02646	0.41572	0.13577	0.13577	0.21794	0.21794
7	0.06110	0.20551	0.07371	0.07371	0.27683	0.27683
8	0.03785	0.04163	0.08505	0.08505	0.07638	0.07638
注：N _{ij} =3，**初检离群值；*初检歧离值；离群值是否剔除需要进一步判断。						

(3) 一致性和离群性的检查

对于表 14 中的数据，计算得到曼德尔 h 和 K 统计量值，作图来说明统计量值情况。见图 5 和图 6，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

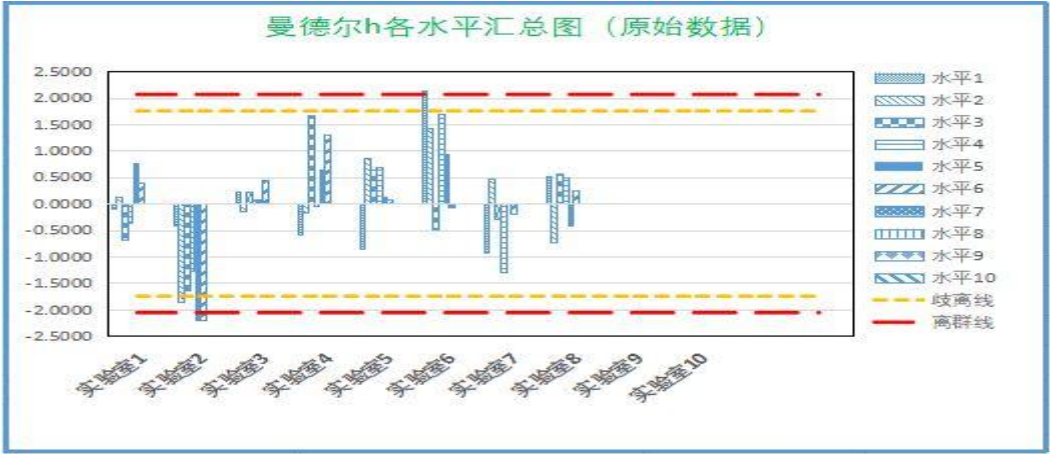


图5 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量h

图 5 表明曼德尔统计量 h 值，从图 5 中看出实验室 2 水平 2 测定结果的初检处于歧离值状态，实验室 2 水平 5、6 和实验室 6 水平 1 测定结果初检为离群值状态，但是否剔除，需要进一步检验。

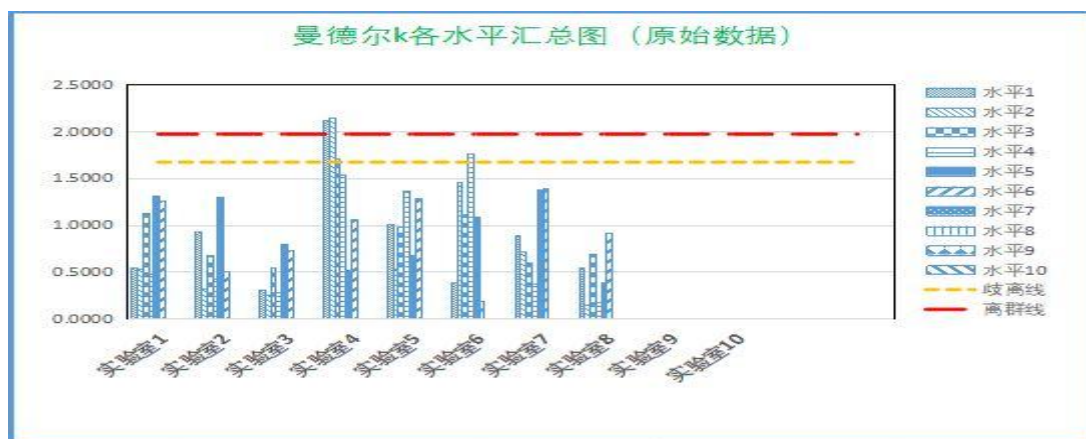


图6 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量k

图 6 表明曼德尔统计量 k 值，从图 6 中看出实验室 4 水平 1、2 初检结果处于离群值状态，是否剔除，需要进一步检验，实验室 6 水平 4 初检结果为歧离值。

按 GB/T 6379.2-2004 标准，为检验实验室内单元方差的一致性，分别用科克伦法和格鲁布斯法进行检验，统计结果见表 15-表 17。

表15 柯克伦检验结果

水平j	实验室数p	$C_{0.05}$	$C_{0.01}$	$C_{\text{值}}$	结论	所在实验室
1	8	0.516	0.615	0.2932	歧离	4
2	8	0.516	0.615	0.3421	歧离	4
3	8	0.516	0.615	0.2918	合格	4
4	8	0.516	0.615	0.3185	合格	6
5	8	0.516	0.615	0.2561	合格	7
6	8	0.516	0.615	0.3123	合格	7

从表 15 可见，Cochran 法检验中实验室 4 水平 1、2 结果初检为歧离值。

表16 格拉布斯单值检验结果

水 平j	实验室 数 p	单个低 值	单个高 值	$G_{0.05}$	$G_{0.01}$	单个低 值检验 结论	所在实 验室	单个高 值检验 结论	所在实 验室
1	8	0.9315	2.1399	2.126	2.274	合格	7	歧离	6
2	8	1.8447	1.4266	2.126	2.274	合格	2	合格	6
3	8	1.6390	1.6616	2.126	2.274	合格	2	合格	4
4	8	1.2894	1.6858	2.126	2.274	合格	7	合格	6
5	8	2.2108	0.9409	2.126	2.274	歧离	2	合格	6

6	8	2.2038	1.3025	2.126	2.274	歧离	2	合格	4
---	---	--------	--------	-------	-------	----	---	----	---

表17 格拉布斯双值检验结果

水平j	实验室数p	两个低值	两个高值	G0.05	G0.01	两个低值检验结论	所在实验室		两个高值检验结论	所在实验室	
1	8	0.6957	0.1420	0.1101	0.0563	合格	7	5	合格	6	8
2	8	0.2767	0.4803	0.1101	0.0563	合格	2	8	合格	6	5
3	8	0.4236	0.4209	0.1101	0.0563	合格	2	1	合格	4	5
4	8	0.3720	0.3941	0.1101	0.0563	合格	7	2	合格	6	5
5	8	0.1129	0.7155	0.1101	0.0563	合格	2	8	合格	6	1
6	8	0.1654	0.6580	0.1101	0.0563	合格	2	7	合格	4	3

从表 16 和表 17 可见, Grubbs 法单值检验中, 实验室 2 水平 5、6, 实验室 6 水平 1 均为歧离值, 双值检验中所有数据均合格。

按照异常数据剔除原则: 需要满足曼德尔检验 h 和组间格拉布斯检验同时离群或曼德尔检验 k 和组间科克伦检验同时离群才进行离群值剔除, 根据数据统计结果, 所有结果予以保留。统计结果见表 18

表 18 Fe 元素原始数据统计结果总揽表

水平	参加实验室数	平均组内测定数	平均值 X	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD	r	R	Gmax 检验	Gmin 检验	G 两大检	G 两小检	C 检验
1	8	3	7.5242	0.1011	1.34%	0.1958	0.2930	歧离	合格	合格	合格	歧离
2	8	3	16.3905	0.3355	2.05%	0.8036	0.9616	合格	合格	合格	合格	歧离
3	8	3	24.4016	0.2897	1.19%	0.3453	0.8510	合格	合格	合格	合格	合格
4	8	3	31.4254	0.4215	1.34%	1.1162	1.1993	合格	合格	合格	合格	合格
5	8	3	42.1140	0.3442	0.82%	0.5686	1.0038	合格	歧离	合格	合格	合格
6	8	3	53.2615	0.5722	1.07%	0.6248	1.6828	合格	歧离	合格	合格	合格

7. 精密度统计结果

经线性迭代回归和对数回归, 得到重复性 (r)、再现性 (R)、重复性标准差 (Sr)、再现性标

准差（SR）与水平测试总平均值（m）之间的关系式如下：

表19 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
7%~55%	重复性限	$lgr = -1.02943 + 0.54163lgm$	0.0699
		$lgSr = -1.48098 + 0.54163lgm$	0.0621
	再现性限	$lgR = -1.10935 + 0.76172lgm$	0.0374
		$lgSR = -1.5609 + 0.76172lgm$	0.0296

7、与国际、国外同类型标准水平的比对情况

国内钽钛磁铁矿中铁含量的测定主要借鉴铁矿石中铁含量的测定方法，主要是常规化学方法，如 GB/T 6730.73-2024《铁矿石 全铁含量的测定 EDTA 光度滴定法》、GB/T 6730.70-2013《铁矿石 全铁含量的测定 氯化亚锡还原滴定法》、GB/T 6730.66-2009《铁矿石 全铁含量的测定 自动电位滴定法》、GB/T 6730.65-2009《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法（常规方法）》、GB/T 6730.5-2007《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原法》。

拟制定标准采用电感耦合等离子体原子发射光谱法，原理不同，方法测定范围和样品分解方法根据仪器测定性能要求不同有差异，主要参数对比见下表。

表20 本标准与相关国际\国外\国家\行业\地方\团体标准主要参数对比表

标准号	拟制定团体标准	GB/T 6730.73-2024	GB/T 6730.66-2009	GB/T 6730.65-2009
标准名称	钽钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	铁矿石 全铁含量的测定 EDTA 光度滴定法	铁矿石 全铁含量的测定 自动电位滴定法	铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法（常规方法）
范围	7.0%~55.0%	30.0%~72.0%	40.0%~70.0%	25.0%~72.0%
原理	试样用碳酸钠—硼酸混合溶剂熔融后，用稀盐酸浸取熔融物，以水稀释定容后引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，测量铁元素分析谱线的信号强度，根据校准曲线回归方程计算待测元素的含量。	试样在少量氢氟酸助溶下，采用盐酸硝酸混合溶液微波消解法分解，冷却，用氢氧化钠溶液调节试液 pH=1，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，光度电极确定滴定终点，计算样品中全铁含量。	试样用盐酸加热溶解，大部分铁以氯化亚锡还原，剩余铁用三氯化钛还原，用重铬酸钾氧化过量的还原剂，以重铬酸钾为滴定剂滴定还原的铁，用自动电位滴定仪滴定并判断滴定终点，以消耗重铬酸钾体积来计算试样中全铁的含量。	根据试样性质和共存元素含量，采用不同方法分解：a)盐酸 - 氟化钠分解法；b) 硫酸 - 磷酸分解法；c)碳酸钠 - 硼酸混合溶剂熔融，盐酸分解法；d)碳酸钠 - 过氧化钠混合溶剂熔融，盐酸分解法；e)碳酸钠、硝酸钾和草酸混合溶剂烧结，盐酸分解法。试料分解后以氯化亚锡还原试液中大部分的三价铁，再以钨酸钠为指示剂，三氯化钛将剩余三价铁全

				部还原为二价至生成"钨蓝",以稀重铬酸钾溶液氧化过剩的还原剂(或以空气中氧自然氧化)。在硫酸-磷酸介质中,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定二价铁,计算全铁的质量。铜量大于0.5%时,用能够完全分解试料的任一种方法分解试料后,氨水沉淀铁与铜分离进行铁的测定;钒量大于0.1%时,试料用碳酸钠-过氧化钠混合熔剂熔融,水浸取后铁与钒分离进行铁的测定。
制样要求	按照 GB/T 10322.1-2014 的规定进行试样的采取和制备,试样应全部通过0.125 mm 筛孔,并按 GB/T 6730.1 进行干燥	按照 GB/T 10322.1 进行取样和制备,粒度应小于 100 μ m。如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于160 μ m。	按照 ISO3082 进行取样和制备,粒度应小于 100 μ m。如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于160 μ m。	按照 GB/T 10322.1 进行取样和制备,粒度应小于100 μ m。如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于160 μ m。
试验条件	常规试验条件	常规试验条件	常规试验条件	常规试验条件
仪器设备	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	电子天平,自动电位滴定仪,光度电极、微波消解仪	自动电位滴定仪、电极、电子天平	高温炉、电子天平
试剂材料	混合熔剂(碳酸钠+硼酸)、盐酸、铁标准溶液	高纯铁粉、氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠、氟化铵、盐酸、硝酸,硼酸、铁标准溶液	焦硫酸钾、盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、过氧化氢、氯化亚锡溶液、三氯化钛溶液、铁标准溶液	无水碳酸钠、过氧化钠、氧化钠、碳酸钠-硼酸混合熔剂、盐酸、硝酸、过氧化氢、氢氧化钠、重铬酸钾、高锰酸钾、氯化亚锡
试验方法	电感耦合等离子体原子发射光谱法	EDTA 光度滴定法	自动电位滴定法	三氯化钛还原重铬酸钾滴定法

试验结果	与标准 GB/T 6730.65-2009 试验结果具有一致性	与拟制定团体标准相同水平含量试验结果具有一致性	与拟制定团体标准相同水平含量试验结果具有一致性	与拟制定团体标准相同水平含量试验结果具有一致性
试验有效性判断	试验具有有效性	试验具有有效性	试验具有有效性	试验具有有效性

国内外技术研究情况简要说明：

铁矿石测定铁含量标准单独采用任一标准均不能完全覆盖钒钛磁铁矿样品中铁含量范围。

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：钒钛磁铁矿项目尚无对应的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

发布后数个月实施，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《钒钛磁铁矿 铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制工作组

2025-2-17