

# CSTM团体标准

## 《钒酸钠分析方法 第2部分：钠含量的测定 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、目的和意义

我国经过 50 多年的发展，钒钛磁铁矿资源综合利用水平逐渐提升，钒制品开发及应用技术不断进步，产品种类更加丰富。钒酸钠作为钒产业链的重要环节，不仅是制造钒酸铵、五氧化二钒等其它钒产品的的关键原料，而且作为一种重要的基础化工材料，广泛用作化学试剂、催化剂、催干剂、媒染剂等，其基体及杂质元素的含量水平直接制约着下游产品质量以及应用范围。

近年来，市场对钒酸钠产品质量指标要求不断提高，过去主要以检验钒酸钠中钒含量作为质量表征，现已无法满足产品应用的现实需要，用户要求将钠元素的含量纳入判定钒酸钠产品质量的技术指标，由于国内暂无规范统一的测定钒酸钠中钠元素含量的检测方法标准，因此立项制定《钒酸钠 钠含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的 CSTM 团体标准。

### 2、预期的社会效益、经济效益

该标准符合《新材料产业发展指南》关键战略材料-原辅料配套体系的要求，钒酸钠产品作为重要工业原材料，其质量控制分析方法标准属于重要基础标准。随着市场钒酸钠生产能力提升，面对行业高质量发展的要求，对下一步行业产品质量提出具体要求，需要检测技术提升来引领行业质量提升，淘汰低质量产能，带动产品质量升级，促进钒酸钠产业结构优化，从根本上改变本行业标准水平低的问题，不仅体现了本行业生产技术能力提升，同时也更好地满足了市场高质量需求，增强钒酸钠产品的市场竞争力因此钒酸钠中钠元素测定方法的规范统一和标准化，有利于提高其产品的生产控制和质量水平，维护贸易的公平性和市场推广应用，对推动钒酸钠的生产、贸易、质量检验和应用拓展等均具有重要的意义，社会和效益显著。

### 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《钒酸钠 钠含量的测定 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（CSTM/FC20），标准立项编号为CSTM LX 2000 00906—2022（中文版）。

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <h2 style="text-align: center; color: red;">CSTM 标准委员会文件</h2> <p style="text-align: center;">材试标字〔2022〕038 号      签发人：王海舟</p> <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> <p style="text-align: center;">关于 CSTM 标准《钒酸钠 钠含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的立项公告</p> <p>经中国材料与试验团体标准委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用领域委员会审查，CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《钒酸钠 钠含量的测定 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/FC20 钒钛综合利用领域委员会，该标准（中文版）立项编号为 CSTM LX 2000 00906—2022，标准（英文版）立项编号为 CSTM LX 2000 00906—2022 E，标准牵头单位为攀钢集团研究院有限公司，特此公告。</p> <p style="text-align: center;">如有单位或个人愿意参与该标准项目的工作，请与项目牵头单位联系。</p> <p style="text-align: center;">- 1 -</p> | <p style="text-align: center;">（本页无正文）</p> <p>附件：1. 中国材料与试验团体标准项目建议书<br/>2. CSTM 标准委员会秘书处联系方式<br/>3. 项目牵头单位联系方式</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">- 2 -</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

（2）该标准牵头单位为攀钢集团研究院有限公司，参与单位有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）等。

### （3）制订标准的主要工作过程

2022年攀钢集团研究院有限公司提出编制《钒酸钠 钠含量的测定 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，经中国材料与试验标准化委员会（CSTM标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会（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，该标准（中文版）立项编号为CSTM LX 2000 00906—2022，标准（英文版）立项编号为CSTM LX2000 00906—2022 E。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。标准项目归口管理委员会为CSTM/FC20。

2022年01月攀钢集团研究院有限公司着手标准制订的建议与立项申请工作，明确了相关责任人和参加人，并重点进行了制订任务实施计划、项目进度安排和前期试验准备等工作，2022年02月接到标准修订的立项通知，启动和落实标准制订实施计划。

2022年02月~2023年12月：起草小组首先调研了钒酸钠的生产应用现状，据此制定了各标准的测量范围，在制定时尽可能考虑分析标准的适用范围的广泛性，拓展其高低含量检测范围，用以

确保新制订标准能够充分满足各种品位等级的钒酸钠产品的质量检验需要。系统完整地进行了分析方法的试验研究，重点进行了样品消解、干扰影响因素消除、分析测试条件优化等试验，通过精密度、回收率、结果对照等验证分析方法的技术性能，完成了标准的技术内容修订实验；同时与河钢股份有限公司承德分公司沟通讨论，将该标准作为第2部分纳入《钒酸钠分析方法》系列标准中，故将标准名称修改为《钒酸钠分析标准 第2部分：钠含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》。

2024年01月~2024年06月：完成了标准草案的编写，并且在攀钢集团内部各分子公司应用和征求意见，以及收集协作精密度试验样品。

2024年07月~2025年03月：协作单位共同完成精密度协作实验。

2025年03月~2025年06月：精密度协作实验数据统计，并根据已经收集反馈的意见形成征求意见稿。

2025年07月~2025年X月：提交征求意见稿，公开广泛收集修改建议或意见。

2025年X月：通过CSTM/FC20钒钛综合利用领域委员会评审，根据评审形成一致意见进行了修订，形成报批稿。

(4) 标准起草单位和工作组成员

标准起草单位：攀钢集团研究院有限公司，四川攀研检测技术有限公司，成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司，攀钢集团攀枝花钢铁有限公司，攀钢集团西昌钢铁有限公司，攀西钒钛检验检测院。

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 | 成勇  | 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 |
| 四川攀研检测技术有限公司     | 刘力维 |                                  |
| 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 | 何其平 | 标准精密度试验协作                        |
| 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司 | 麻安菊 |                                  |
| 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  |                                  |

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、标准主要技术内容和依据

### （1）分析方法主要研究内容及技术性能指标

本标准规定了钒酸钠中钠元素含量，范围 18.0%~40.00%。

具体试验部分见“钒酸钠 钠含量的测定 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. 试验方法

称取 0.1 000g 试样于聚四氟乙烯烧杯中，先加入 10~15 mL 水将试样分散，然后加入盐酸 5.0mL，先在低温条件下加热反应至试样消解完全，然后高温继续加热至溶液沸腾并 2~3 分钟。将试液冷却至室温后转移至 500mL 容量瓶中，水稀释至刻度，混匀。在仪器工作条件下进行测定。

#### 2. 干扰试验

##### ① 光谱干扰试验

钠元素的原子发射谱线较少，主要有 Na 589.592nm、Na 330.237nm、Na 330.298nm 以及 Na 568.820 nm 等，并且主灵敏谱线分布于可见光区域。为消除钒基体、氩气分子谱带对其测定的影响，通过光谱干扰试验用以选择适宜的钠分析谱线及其背景校正和检测区域。

结果表明：在 Na 589.592nm 分析谱线的扫描窗口内，0.08mg/mL 钒标液（约合  $\omega V=30\%$ ）在钠分析线的检测积分和背景校正区域均不产生谱峰，其信号扫描线为一条平直信号基线，强度高于试剂空白。说明共存基体元素钒对钠的测定不产生光谱干扰，但高含量钒所产生的基体效应、背景噪音等影响因素导致钠分析线的背景基线升高信号强度增强，对测定产生一定影响，为此采用同步背景校正和基体匹配消除其影响。见图 1。

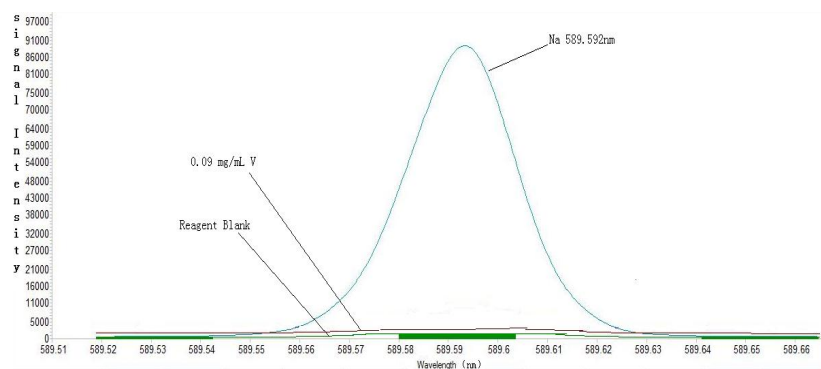


图1 Na 589.592nm 干扰试验图

另外，Na 330.237nm、Na 330.298nm 的灵敏度比 Na 589.592nm 差很多，而且受到钒基体的影响也更大一点，但对于高含量钠的测定也可用作分析谱线；Na 568.820 nm 由于灵敏度差且受到钒基体严重干扰，不能用作测定钒酸钠中钠的分析谱线。

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。

## ② 分析谱线选择

根据上述光谱干扰试验，优选元素分析波长及背景校正位置，结果见表 2。

表 2 钠的分析谱线和背景校正区域 (nm)

| 分析谱线    | 左背景校正区域         | 右背景校正区域         | 检测积分区域          |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 589.592 | 589.520~589.540 | 589.640~589.660 | 589.580~589.600 |
| 330.237 | 330.196~330.206 | 330.230~330.245 | 330.230~330.240 |
| 588.995 | 588.954~588.968 | 589.054~589.076 | 588.990~589.017 |

## 3. 校准曲线

根据正常钒酸钠样品中含有27.0%的钒，也即试液中含有54.0 μg/mL的钒，分别分取1.00 mg/mL 钒元素标准溶液5.40 mL至于8个100 mL容量瓶之中，然后按表3加入1.00 mg/mL钠元素标准溶液，以纯水定容，制备8个浓度梯度的校准标准溶液。

表 3 推荐系列校准溶液

| 序号 | 钠         |          |           |          |
|----|-----------|----------|-----------|----------|
|    | 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  | 1000.00   | 4.00     | 40.00     | 20.00    |
| 2  | 1000.00   | 6.00     | 60.00     | 30.00    |
| 3  | 1000.00   | 6.80     | 68.00     | 34.00    |
| 4  | 1000.00   | 7.00     | 70.00     | 35.00    |

|   |         |      |       |       |
|---|---------|------|-------|-------|
| 5 | 1000.00 | 7.20 | 72.00 | 36.00 |
| 6 | 1000.00 | 7.40 | 74.00 | 37.00 |
| 7 | 1000.00 | 7.50 | 75.00 | 37.50 |
| 8 | 1000.00 | 8.00 | 80.00 | 40.00 |

按浓度由低到高顺序进行测定并且拟合绘制校准曲线，见图 2-4。

图 2-4 可见, 校准曲线在钠元素的浓度为 20%以下呈现良好线性关系, 相关系数等于 0.997 5, 方法满足了测定钒酸钠中基体主量元素钠的需要。

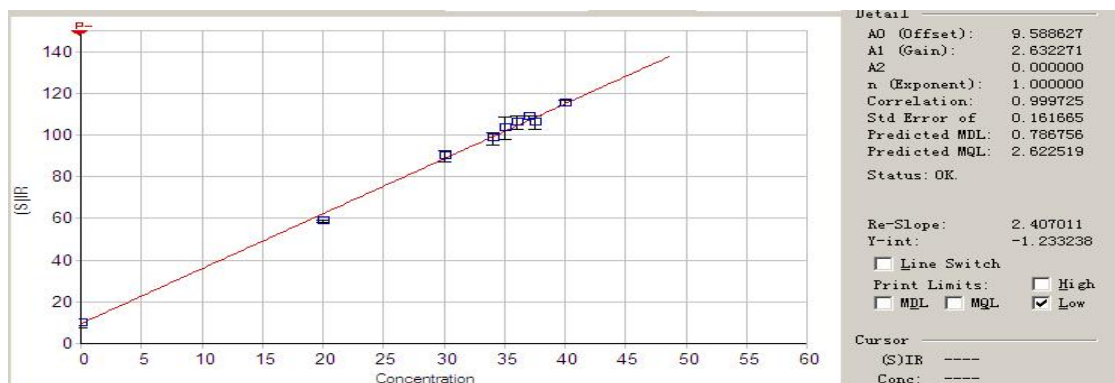


图 2 Na 330.237nm 校准曲线

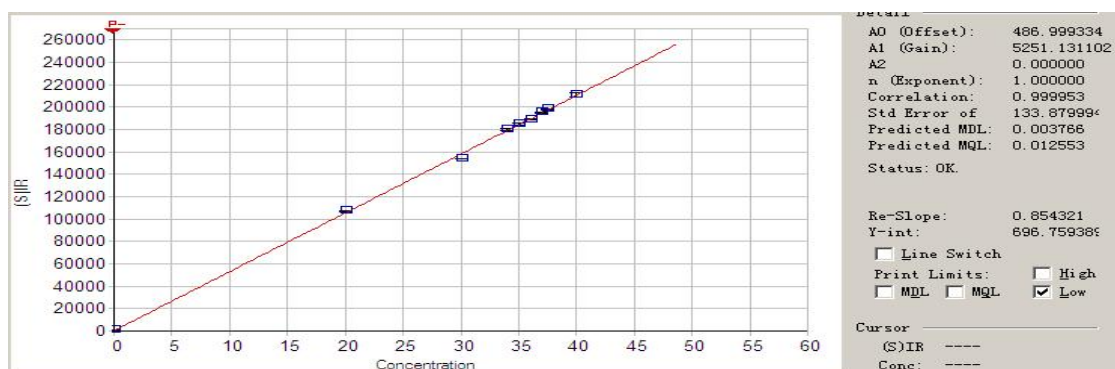


图 3 Na 589.592nm 校准曲线

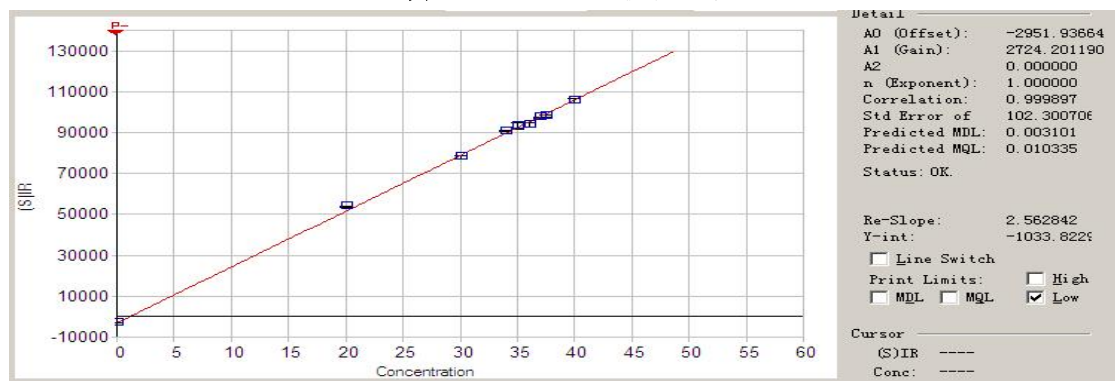


图 4 Na 588.995nm 校准曲线

优选可作为测定钒酸钠中钠含量的 3 条钠分析谱线及其线性回归方程和相关系数见表 4。

表 4 分析谱线校准曲线方程

| 分析谱线         | 线性范围 w/%  | 线性回归方程                  | 相关系数 (r) |
|--------------|-----------|-------------------------|----------|
| Na 330.237nm | 20.0~40.0 | $y=2.6323x+9.5886$      | 0.999 72 |
| Na 589.592nm | 20.0~40.0 | $y=5251.1311x+486.9993$ | 0.999 95 |

|              |           |                          |          |
|--------------|-----------|--------------------------|----------|
| Na 588.995nm | 20.0~40.0 | $y=2724.2012x-2951.9336$ | 0.999 90 |
|--------------|-----------|--------------------------|----------|

#### 4. 回收率试验

任选 3 个钒酸钠试样进行加标回收率测定，结果见表 5。

表 5 回收率试验 (%)

| 试样   | 加标前测定值 (%) | 加标量 (mL) | 加标后测定值 (%) | 回收率 (%) |
|------|------------|----------|------------|---------|
| 样品 1 | 19.44      | 2.00     | 21.35      | 95.5    |
| 样品 2 | 17.89      | 4.00     | 22.03      | 103.5   |
| 样品 3 | 32.48      | 8.00     | 40.20      | 96.5    |

表 5 可见，本方法的回收率在 95.5%~103.5%之间，表明分析结果具有较高准确性和可靠性。

#### 5. 精密度试验

任选三个不同含量水平钒酸钠试样，按实验方法平行制备 8 份溶液进行测定，对测定结果进行数理统计，计算出相对标准偏差，结果如表 6 所示。

表 6 精密度试验 (n=8)

| 次数         | 样品 1   | 样品 2   | 样品 3   |
|------------|--------|--------|--------|
| 1          | 19.02  | 25.40  | 32.64  |
| 2          | 19.02  | 25.79  | 32.31  |
| 3          | 19.10  | 25.66  | 32.37  |
| 4          | 19.10  | 25.33  | 32.68  |
| 5          | 19.14  | 25.56  | 32.59  |
| 6          | 19.02  | 25.41  | 32.48  |
| 7          | 19.15  | 25.35  | 32.24  |
| 8          | 19.14  | 25.59  | 32.71  |
| 平均值 (%)    | 19.067 | 25.525 | 32.54  |
| 标准偏差       | 0.053  | 0.177  | 0.1489 |
| 相对标准偏差 (%) | 0.279  | 0.693  | 0.457  |

从表 6 可见，相对标准偏差 RSD 小于 1.0%，表明方法具有良好的精密度，测定结果重现性良好。

#### 6. 精密度协作试验

在 2024 年 4 月将精密度试验样品分发给中信锦州有限公司、成都地矿研究所、攀钢集团西昌钢钒有限公司制造部、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、攀钢集团攀枝花钢钒有限公司制造部、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司测试中心、四川攀研检测有限公司、攀西钒钛检验检测院等 8 个实验室，分别对 5 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 3 位或 4 位有效数字。

精密度的统计计算按 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、试验或验证结果

参与精密度试验的实验室（见表7），按照标准《钒酸钠分析方法 第2部分：钠含量的测定 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5个水平的钠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8~表15。

表7 实验室名称及编号

| 实验室编号 | 实验室名称                |
|-------|----------------------|
| 1     | 中信锦州有限公司             |
| 2     | 成都地矿研究所              |
| 3     | 攀钢集团西昌钢钒有限公司制造部      |
| 4     | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司    |
| 5     | 攀钢集团攀枝花钢钒有限公司制造部     |
| 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）钠测定原始数据见表8，钠含量以质量分数（ $\omega/\%$ ）表示。

表8 钠含量原始数据

| 实验室 i | 水平 j  |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 1     | 18.39 | 25.64 | 31.91 | 37.26 | 39.08 |
|       | 18.41 | 25.46 | 32.12 | 37.31 | 39.10 |
|       | 18.29 | 25.60 | 32.58 | 37.23 | 39.02 |
| 2     | 18.57 | 25.47 | 32.68 | 37.11 | 39.69 |
|       | 18.72 | 25.68 | 32.68 | 37.62 | 39.22 |
|       | 18.85 | 25.68 | 32.21 | 37.00 | 39.72 |
| 3     | 18.51 | 25.20 | 32.65 | 37.35 | 39.38 |
|       | 18.49 | 25.35 | 32.53 | 37.32 | 39.44 |
|       | 18.41 | 25.12 | 32.74 | 37.41 | 39.42 |
| 4     | 18.25 | 25.27 | 32.36 | 37.62 | 39.50 |
|       | 18.30 | 25.26 | 32.46 | 37.37 | 39.30 |
|       | 18.24 | 25.32 | 32.45 | 37.36 | 39.61 |



|   |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | 18.36 | 25.47 | 32.51 | 37.27 | 39.47 |
|   | 18.47 | 25.32 | 32.65 | 37.85 | 39.24 |
|   | 18.54 | 25.45 | 32.46 | 37.45 | 39.38 |
| 6 | 18.45 | 25.55 | 32.46 | 37.47 | 39.46 |
|   | 18.51 | 25.59 | 32.44 | 37.64 | 39.17 |
|   | 18.41 | 25.46 | 32.44 | 37.39 | 39.53 |
| 7 | 18.44 | 25.51 | 32.54 | 37.54 | 39.56 |
|   | 18.45 | 25.57 | 32.51 | 37.49 | 39.32 |
|   | 18.43 | 25.48 | 32.52 | 37.52 | 39.32 |
| 8 | 18.45 | 25.53 | 32.33 | 37.67 | 39.74 |
|   | 18.48 | 25.42 | 32.44 | 37.62 | 39.85 |
|   | 18.47 | 25.49 | 32.54 | 37.74 | 39.26 |

(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 9、表 10。

表9 单元平均值

| 实验室 i | 水平 j     |         |           |          |           |
|-------|----------|---------|-----------|----------|-----------|
|       | 1        | 2       | 3         | 4        | 5         |
| 1     | 18.3633  | 25.5667 | 32.2033** | 37.2667  | 39.0667** |
| 2     | 18.7133* | 25.61*  | 32.5233*  | 37.2433* | 39.5433*  |
| 3     | 18.4683  | 25.2200 | 32.6383   | 37.3550  | 39.4117   |
| 4     | 18.2633  | 25.2833 | 32.4233   | 37.4500  | 39.4700   |
| 5     | 18.4567  | 25.4133 | 32.5403   | 37.5233  | 39.3633   |
| 6     | 18.4567  | 25.5333 | 32.4453   | 37.5000  | 39.3867   |
| 7     | 18.4400  | 25.5200 | 32.5247   | 37.5167  | 39.4020   |
| 8     | 18.4667  | 25.4800 | 32.4367   | 37.6767  | 39.6170   |

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10 单元标准偏差

| 实验室 i | 水平 j     |        |          |         |         |
|-------|----------|--------|----------|---------|---------|
|       | 1        | 2      | 3        | 4       | 5       |
| 1     | 0.0643   | 0.0945 | 0.3427** | 0.0404  | 0.0416  |
| 2     | 0.1401** | 0.1212 | 0.2714   | 0.3308* | 0.2804  |
| 3     | 0.0511   | 0.1146 | 0.1052   | 0.0458  | 0.0301  |
| 4     | 0.0321   | 0.0321 | 0.0551   | 0.1473  | 0.1572  |
| 5     | 0.0907   | 0.0814 | 0.0969   | 0.2969* | 0.1159  |
| 6     | 0.0503   | 0.0666 | 0.0092   | 0.1277  | 0.1909  |
| 7     | 0.0100   | 0.0458 | 0.0148   | 0.0252  | 0.1386  |
| 8     | 0.0153   | 0.0557 | 0.1050   | 0.0603  | 0.3141* |

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。

(3) 一致性和离群性的检查

对于表 10 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。

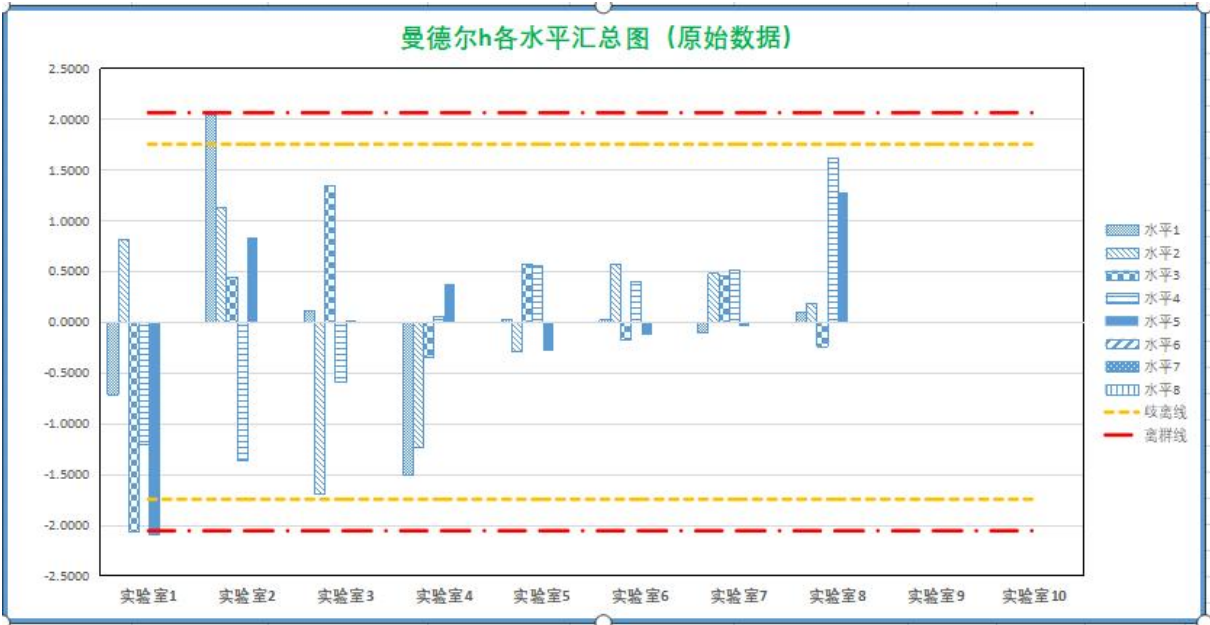


图5 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量h

图 5 表明曼德尔统计量 h 值，从图 5 中看出实验室 1 水平 3，实验室 2 水 1 初检结果处于歧离值状态，实验室 1 水平 5 处于离群值状态，需要进一步检验。

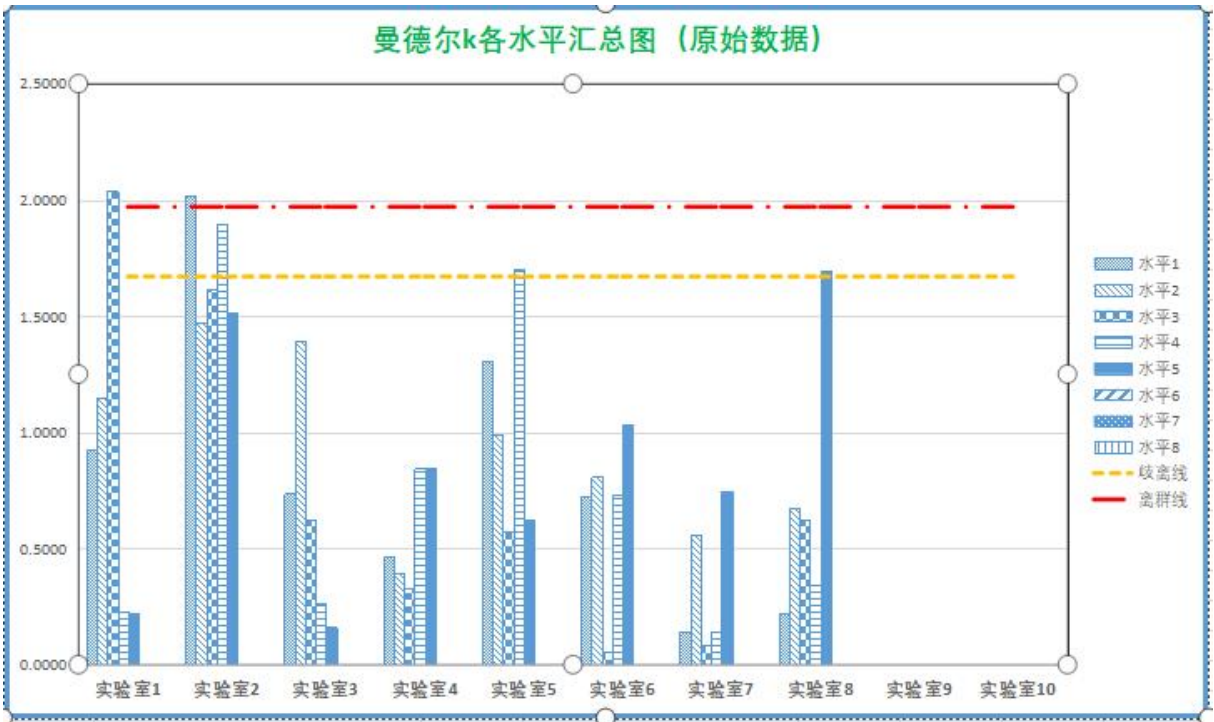


图6 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量k

图 6 表明曼德尔统计量 k 值，从图 6 中看出实验室 1 水平 3，实验室 2 水平 1 初检结果处于离

群值状态，实验室 2 水平 4，实验室 5 水平 4，实验室 8 水平 5 初检结果处于歧离值状态需要进一步检验。

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 11-表 13。

表11 科克伦检验结果

| 水平j | 实验室数 | 平均组内 | 科克伦最 | C0.05 | C0.01 | C值     | 结论 | 所在实验 |
|-----|------|------|------|-------|-------|--------|----|------|
| 1   | 8    | 3    | 2    | 0.516 | 0.615 | 0.5098 | 合格 | 2    |
| 2   | 8    | 3    | 2    | 0.516 | 0.615 | 0.2719 | 合格 | 2    |
| 3   | 8    | 3    | 1    | 0.516 | 0.615 | 0.5199 | 歧离 | 1    |
| 4   | 8    | 3    | 2    | 0.516 | 0.615 | 0.4493 | 合格 | 2    |
| 5   | 8    | 3    | 8    | 0.516 | 0.615 | 0.3605 | 合格 | 8    |

从表 11 可见，科克伦检验实验室 1 水平 3 的检测数据是离群值。

表12 格拉布斯单值检验结果

| 水<br>平j | 实验室<br>数p | 单个低<br>值 | 单个高<br>值 | G0.05 | G0.01 | 单个低<br>值检验 | 所在实<br>验室 | 单个高<br>值检验 | 所在实<br>验室 |
|---------|-----------|----------|----------|-------|-------|------------|-----------|------------|-----------|
| 1       | 8         | 1.5010   | 2.0502   | 2.126 | 2.274 | 合格         | 4         | 合格         | 2         |
| 2       | 8         | 1.6871   | 1.1328   | 2.126 | 2.274 | 合格         | 3         | 合格         | 2         |
| 3       | 8         | 2.0650   | 1.3429   | 2.126 | 2.274 | 合格         | 1         | 合格         | 3         |
| 4       | 8         | 1.3604   | 1.6151   | 2.126 | 2.274 | 合格         | 2         | 合格         | 8         |
| 5       | 8         | 2.0979   | 1.2887   | 2.126 | 2.274 | 合格         | 1         | 合格         | 8         |

表13 格拉布斯双值检验结果

| 水<br>平j | 实验<br>室数p | 两个<br>低值 | 两个<br>高值 | G0.05  | G0.01  | 两个<br>低值<br>检验<br>结论 | 所在实验<br>室 |   | 两个<br>高值<br>检验<br>结论 | 所在实验<br>室 |   |
|---------|-----------|----------|----------|--------|--------|----------------------|-----------|---|----------------------|-----------|---|
| 1       | 8         | 0.4891   | 0.2858   | 0.1101 | 0.0563 | 合格                   | 4         | 1 | 合格                   | 2         | 3 |
| 2       | 8         | 0.1750   | 0.6300   | 0.1101 | 0.0563 | 合格                   | 3         | 4 | 合格                   | 2         | 1 |
| 3       | 8         | 0.2363   | 0.6075   | 0.1101 | 0.0563 | 合格                   | 1         | 4 | 合格                   | 3         | 5 |
| 4       | 8         | 0.3737   | 0.4693   | 0.1101 | 0.0563 | 合格                   | 2         | 1 | 合格                   | 8         | 5 |
| 5       | 8         | 0.2269   | 0.5556   | 0.1101 | 0.0563 | 合格                   | 1         | 5 | 合格                   | 8         | 2 |

从表 12 和表 13 可见，Grubbs 法单值和双值检验中，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 14。

表 14 Na 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       | 18.4535 | 0.1342 | 0.73%      | 0.1962 | 0.3926 | 合格      | 合格      | 合格    | 合格    | 合格   |
| 2  | 8      | 3       | 25.4533 | 0.1489 | 0.58%      | 0.2325 | 0.4348 | 合格      | 合格      | 合格    | 合格    | 合格   |
| 3  | 8      | 3       | 32.4669 | 0.1858 | 0.57%      | 0.4753 | 0.5300 | 合格      | 合格      | 合格    | 合格    | 歧离   |
| 4  | 8      | 3       | 37.4415 | 0.2014 | 0.54%      | 0.4935 | 0.5762 | 合格      | 合格      | 合格    | 合格    | 合格   |
| 5  | 8      | 3       | 39.4076 | 0.2189 | 0.56%      | 0.5232 | 0.6275 | 合格      | 合格      | 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15 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 |
|---------|------|----------------------------------|---------|
| 18%~40% | 重复性限 | $\lg r = -2.5501 + 1.428 \lg m$  | 0.00105 |
|         |      | $\lg Sr = -3.0017 + 1.428 \lg m$ | 0.00014 |
|         | 再现性限 | $R = 0.18499 + 0.01067m$         | 0.00014 |
|         |      | $SR = 0.0654 + 0.00377m$         | 0.00020 |

## 7、与国际、国外同类型标准水平的比对情况

目前，国内外未见有适用于测定钒酸钠中基体元素钠含量的检测分析国家、行业或团体标准。

## 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《钒酸钠分析方法 第2部分：钠含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制工作组

2025年7月14日