

# CSTM 团体标准《碳化钛渣 碳化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法》

## 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

以含钛高炉渣、含钛矿渣、钛矿等为原料，采用高温碳化工艺，使渣中的  $TiO_2$  转变为  $TiC$ ，相应的渣称为“碳化钛渣”。这种碳化钛渣在  $700^\circ C$  以下进行“低温选择性氯化”，将高炉渣中的钛以  $TiCl_4$  的形式提取出来，这是从低品味高炉渣，复杂钛原料中提取钛的一种工艺。该工艺使攀钢高钛型高炉渣得到高效综合利用，同时解决攀枝花巴关河渣场环保问题，实现资源、环保、效益全面协调发展。在碳化渣碳化工艺研究及中试过程中，碳化钛渣中钛化钛含量的高低，是计算碳化率、判定工艺可行性的关键指标。目前已经发布了《碳化钛渣》产品标准，急需完善与之配套的方法标准，为碳化钛渣生产提供科学有力的支撑。

### 2、预期的社会效益、经济效益

通过建立碳化钛渣中碳化钛含量的分析方法标准，为碳化钛渣产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法。标准的制定突出了标准可操作性、实用性、规范性、绿色环保性，根据精密度统计结果制订标准的室内及室间允许差，确保分析方法的先进性。该标准可加强碳化钛渣中碳化钛含量测定方法的规范统一和标准化，对推动碳化钛渣生产、贸易和质量检验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《碳化钛渣 碳化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法》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，标准计划编号为 为 CSTM LX 2000 01006—2022，

(2) 该标准牵头单位为攀钢集团研究院有限公司，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（国家钒钛制品质量检验检测中心）。

(3) 制订主要工作过程

#### a) 立项阶段

2022 年攀钢集团研究院有限公司提出编制《碳化钛渣 碳化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法》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

制订计划项目，项目计划号 CSTM LX 2000 01006-2022。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，讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作计划。

2022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；2022年11月~2023年2月，完成方法验证试验；2023年2-5月，准备精密度样品并发放，组织国内精密度试验；2023年6~7月，回收数据，整理数据，形成征求意见预审稿。2023年8月，完成征求意见预审稿，提交至CSTM钒钛综合利用标委会秘书处，秘书处组织有关专家讨论，对征求意见预审稿提出修改意见，并返回至起草组修改。2023年9月-10月，起草组对标准征求意见预审稿进行进一步修改，形成标准征求意见稿，提交至CSTM钒钛综合利用标委会秘书处。

b) 征求意见阶段

2023年XXX月-

c) 审查阶段:

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（国家钒钛制品质量检验检测中心）。

工作组成员及分工见表1。

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	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	王凤	
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	史志新	
攀钢集团西昌钢钒有限公司制造部	陈德	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	杨新能	
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	何恋雨	

攀西钒钛检验检测院（国家钒钛制品质量检验检测中心）	罗贵玉	标准预审稿及编制计划的审查
---------------------------	-----	---------------

#### 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）制定标准的原则

- 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

本标准规定了过氧化氢分光光度法测定碳化钛含量，方法适用于碳化钛渣中碳化钛含量的测定，测定范围（质量分数）为 9.00%~17.00%。

具体试验部分见“碳化钛渣 碳化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法”正文部分。

##### （2）碳化渣物相分析

①选择2个不同条件下碳化的碳化钛渣样品进行岩相鉴定，结果表明碳化钛渣中物相包括碳化钛固溶体-碳化钛、钛铁矿、游离碳、硅酸盐。其中。经BX 51-P型偏光显微镜鉴定碳化渣物相组成及体积分数见表2。

表2 碳化钛物相鉴定结果，体积分数%

试样编号	硅酸盐	碳化钛固溶体-碳化钛	铁	残碳
1	77~80	8~11	5~8	4~7
2	62~65	21~24	6~9	5~8

##### ② 碳化钛在硫酸-氢氟酸体系中溶解性试验

碳化钛渣中钛化物的形态主要为碳化钛固溶体-碳化钛（即碳化渣中的钛经深度还原后，大部分转换为TiC及TiC与铁、钙、铝、镁、硅等的固溶体）、少量的钛铁矿FeO.TiO<sub>2</sub>、2FeO.TiO<sub>2</sub>未见TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和TiN的物相形态，因此TiC的分析，首先是TiC应与其他碳化物分离，据文献<sup>[1]</sup>介绍低价钛的

氧化物与钛铁矿等易溶于氢氟酸，而一般的还原酸和氢氟酸也不溶解碳化钛，本项目对碳化钛在硫酸-氢氟酸中的溶解效果进行试验。

表 3 硫酸对碳化钛的浸取试验

浸取条件	滤液中 TiC 量/%
0.15g 纯碳化钛，硫酸 10mL (1+1)-氢氟酸 10mL，沸水浴 60min,	0.112%
0.15g 纯碳化钛，硫酸 20mL (1+1)-氢氟酸 10mL，沸水浴 60min	0.154%
0.15g 纯碳化钛，硫酸 25mL (1+1)-氢氟酸 10mL，沸水浴 60min	0.206%
0.15g 纯碳化钛，硫酸 30mL (1+1)-氢氟酸 10mL，沸水浴 60min	0.277%
0.15g 纯碳化钛，硫酸 35mL (1+1)-氢氟酸 10mL，沸水浴 60min	0.289%

从表3可以看出，硫酸-氢氟酸体系对碳化钛的溶解很少，可以满足物相分离的要求。

### ③硫酸-氢氟酸的分离效果

试样浸取过程中一要避免碳化钛被浸取，对测定结果造成负干扰；二要避免含钛物相浸取不完全，对测定结果造成负干扰。根据文献<sup>[2-3]</sup>介绍，用硫酸-氢氟酸混合酸处理，能将FeO·TiO<sub>2</sub>、2FeO·TiO<sub>2</sub>等化合物溶解出来，从而实现碳化钛的定量分离。

试验考察了硫酸-氢氟酸混合酸浸取的分离效果。分别称取光谱纯TiO<sub>2</sub>、基准TiO和Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、碳化渣1#、纯物质TiC各0.2000g于250mL聚四氟乙烯烧杯中，加入硫酸(1+1) 25 mL，氢氟酸10 mL，低温加热30min，然后过滤分离，得到碳化钛残渣，滤液中钛的测定结果见表4。

表 4 硫酸-氢氟酸对碳化钛的浸取试验

样品	滤液中钛(IV)量/%	
	1号样品	2号样品
光谱纯TiO <sub>2</sub>	54.55	55.75
基准TiO	69.71	69.21
基准Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.12	65.83
碳化渣1#	1.27	1.44
纯物质TiC	0.087	0.111

由上表结果可知：硫酸-氢氟酸溶液基本不能分解纯物质TiC；硫酸-氢氟酸体系对TiO<sub>2</sub>、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的溶解率在92.3%~97.5%之间，剩余的少量未浸取的氧化钛经定容分取后，对TiC的测定结果影响甚微。综合以上，硫酸-氢氟酸溶液的分离方法能可靠和有效地将碳化钛与其他钛的物相分离。

### ④硫酸用量选择

试验表明，当硫酸用量在大于 20mL，碳化钛分离完全。本文选择硫酸用量 25mL(1+1)。

### ⑤氢氟酸用量选择

试验表明，当氢氟酸用量大于 8 mL，碳化钛分离完全。本文选择氢氟酸用量 10 mL。

### ⑥沸水浴时间选择

试验表明，当沸水浴时间超过 50min，碳化钛浸取分离完全。本文选择沸水浴时间 1h。

### ⑦硝酸分解碳化钛试验

据文献[3]报道，在硝酸溶液 50mL 中，TiC、TiN、TiCN 的溶解率分别为 96%，95%，90%，而 TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti 几乎不溶。

试验分别称取光谱 TiO<sub>2</sub>、基准 TiO 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、纯物质 TiC 各 0.2000g，分别加入硝酸溶液 50mL，低温煮沸 30min，然后测定溶液中钛（IV）量，结果见表 5。

表 5 硝酸溶解碳化钛试验

样品	滤液中钛（IV）量/%	
	1号样品	2号样品
光谱纯TiO <sub>2</sub>	0.11	0.10
基准TiO	0.30	0.29
基准Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.23
纯物质TiC	98.67	99.63

由上表可知，硝酸溶液基本浸取纯物质 TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>，对 TiC 的溶解率达到 98%以上。试验可采取硝酸溶液溶解碳化钛的方式测定其含量。

### ⑧ 硝酸用量选择

试验表明，当硝酸用量大于 50 mL，碳化钛溶解完全。本文选择硝酸用量 50 mL。

### ⑨硝酸分解时间选择

试验表明，当硝酸分解时间大于 10min，碳化钛溶解完全。本文选择硝酸分解时间 10min~15min。

### ⑩过氧化氢用量选择

移取1000.0 μg、1500.0 μg 两组标准溶液，分别加入0.5mL~3.0mL过氧化氢。试验结果表明：显色剂用量在1.0mL~3.0mL时有最大且稳定吸光度。文中选用准确加入过氧化氢1.0 mL。

### ⑪显色体系稳定性及放置时间确定

取一定量钛标准溶液，于室温下进行显色体系稳定性试验。试验表明：体系在室温下迅速显色，放置 10min 后吸光度达到稳定，显色完全后体系可稳定 40 min。本文选择放置时间 10min。

### ⑫工作曲线

准确移取 500.00 μg/mL 的钛标准溶液 0.00mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硫酸(1+1)，加入 1.0 mL 过氧化氢，以水稀释至刻度，摇匀。

室温下放置 10 min。以水为参比调零，测量其吸光度，以钛量为横坐标，以吸光度为纵坐标绘制标准曲线，线性回归方程为  $y=0.15x+0.0112$ ，相关系数为 0.9999。

### ⑬ 精密度试验

任意选取碳化钛渣样品按实验方法进行精密度试验，结果见表 6。由表 6 可知，方法 RSD (n=8) 小于 4.0%，方法的精密度较好。

表 6 精密度试验

样品	测定值/%	平均值/%	极差/%	相对标准偏差/%
碳化渣 1#	13.10 13.05 12.88 13.20	13.01	0.38	0.97
	12.82 13.15 13.05 12.82			
碳化渣 2#	17.50 17.32 17.66 17.66	17.45	0.41	0.75
	17.40 17.50 17.30 17.25			

### ⑭ 精密度协作试验

在 2023 年 4 月将精密度试验样品分发给四川攀研检测有限公司、攀钢集团攀枝花钢铁有限公司、攀钢集团钒钛资源股份有限公司等 5 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 8~表 15。

表 7 实验室名称及编号

实验室编号	实验室名称
1	攀钢集团西昌钢铁有限公司制造部
2	攀钢集团攀枝花钢铁有限公司制造部
3	攀钢集团钒钛资源股份有限公司制造部
4	四川攀研检测有限公司

碳化渣中碳化钛含量测定原始数据见表 8，碳化钛含量以质量分数（w/%）表示。

表 8 碳化钛含量原始数据

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	9.308	11.693	13.878	16.549
	9.211	11.757	14.007	16.450
	9.244	11.722	13.975	16.581
2	9.205	11.855	14.150	16.645
	9.205	11.960	14.080	16.560
	9.290	11.960	14.180	16.690
3	9.321	11.885	14.070	16.437
	9.305	11.905	14.216	16.477
	9.237	11.731	14.184	16.563
4	9.174	11.754	13.985	16.475
	9.174	11.908	14.145	16.525
	9.094	11.754	14.025	16.600
5	9.154	11.778	13.925	16.770
	9.292	11.885	14.000	16.575
	9.270	11.885	14.075	16.625

a) 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 9、表 10。

表 9 单元平均值

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	9.254	11.724	13.953	16.527
2	9.233	11.925	14.137	16.632
3	9.288	11.840	14.157	16.492
4	9.147	11.805	14.052	16.533
5	9.239	11.849	14.000	16.657
平均值	9.232	11.829	14.060	16.568

表 10 单元方差

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4

1	0.049	0.032	0.067	0.068
2	0.049	0.061	0.051	0.066
3	0.045	0.095	0.077	0.064
4	0.046	0.089	0.083	0.063
5	0.074	0.062	0.075	0.101
sr2	0.003	0.005	0.005	0.005
sL2	0.002	0.004	0.006	0.003
sR2	0.005	0.009	0.011	0.009
r	0.152	0.202	0.202	0.209
R	0.192	0.264	0.296	0.265

注:  $N_{ij}=3$

b) 一致性和离群性的检查

对于表 9 中的数据, 计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 11, 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 11 实验室间一致性检验  $h_{ij}$  表

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	0.42	-1.43	-1.22	-0.58
2	0.02	1.32	0.89	0.89
3	1.07	0.16	1.12	-1.06
4	-1.63	-0.32	-0.09	-0.49
5	0.12	0.28	-0.69	1.24

注: 显著水平 1%(离群)时  $h=1.72$ , 显著水平 5%(歧离)时  $h=1.57$



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 表明曼德尔统计量 h 值，表明没有离群值和歧离值。

对于表 10 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 12 实验室内一致性检验 k<sub>ij</sub> 表

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	0.92	0.45	0.94	0.92
2	0.91	0.85	0.72	0.89
3	0.83	1.33	1.07	0.87
4	0.86	1.25	1.16	0.85
5	1.38	0.87	1.05	1.37

注：显著水平 1%(离群)时 k=1.73, 显著水平 5% (歧离) 时 k=1.53

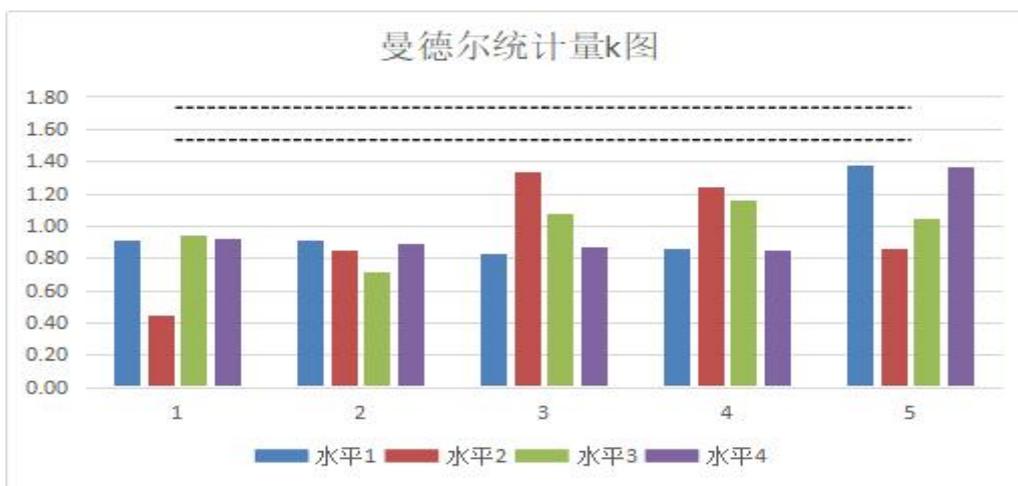


图 2 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 2 表明曼德尔统计量 k 值，表明没有离群值和歧离值，按 GB/T 6379.2-2004 标准，用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 9。

表 13 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
C	0.380	0.356	0.271	0.375

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.696, 显著水平 5%时 (歧离) C=0.598

从表 13 可见，Cochran 法检验均未超出统计临界值。

c) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 14 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 $j$	1	2	3	4
$p_j$	5	5	5	5
$\hat{m}$	9.232	11.829	14.060	16.568
$s_{rj}$	0.1521	0.2019	0.2024	0.2093
$s_{Rj}$	0.1925	0.2643	0.2964	0.2652

d) 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 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
9.00~17.00	重复性限	$r=0.0859+0.0081m$	0.2256
		$\lg r=-1.3010+0.5262\lg m$	0.0152
	再现性限	$R=0.0987+0.0117m$	0.0427
		$\lg R=-1.2599+0.5996\lg m$	0.0364

从表 11 数据可见，精密度与  $m$  的函数关系式在满足相关要求条件下选择计算更为简便的计算方式，即重复性函数关系式为  $r=0.0859+0.0081m$ ；再现性函数关系式为  $R=0.0987+0.0117m$ 。

## 7、与国际、国外同类标准水平的对比情况

国内外技术研究情况简要说明：因该项工艺为攀钢自主开发，国内外均无碳化钛渣产品中碳化钛含量检测标准。

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚无对应的国际标准或国外先进标准。

与国内相关标准间的关系：国内无相关标准。

## 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；不与国家有关产业政策相抵触；与同类标准和标准体系中其他标准协调一致。

## 9、知识产权情况

本文件不涉及专利。

## 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**

本文件首次发布。

**13、其它应予说明的事项**

无。

**14、编制说明附件**

无。

CSTM 团体标准《碳化钛渣 碳化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法》编制工作组  
2023-10-31