钽铌化学分析方法

第 1 部分：铌中杂质元素含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（送审稿）

宁夏东方钽业股份有限公司

2026. 10

钽铌化学分析方法
第 1 部分：铌中杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法
编制说明

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、起草过程等

1.1 任务来源

根据国标委发[2026]10号《国家标准委关于下达2026年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》要求，由宁夏东方钽业股份有限公司牵头负责国家标准《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的修订任务，项目计划编号为20260465-T-610，修订标准GB/T 15076.1－2017，项目周期16个月，完成年限为2027年5月28日，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，提出单位为中国有色金属工业协会。

1.2 项目背景

铌新材料在高科技领域有越来越广泛的发展空间。当前，铌新材料已广泛应用在相关高技术产业领域，包括电子、精密陶瓷和精密玻璃工业、电声光器件、硬质合金、宇航及电子能工业、生物医学工程、超导工业以及特种钢等产业，铌及其他特种合金正在快速发展。

铌是很好的电子功能材料，是高科技产业不可或缺的金属材料。随着科技的进步与时代的发展，铌作为许多高科技领域的重要功能性材料，各行业对铌的需求量大增，同时对其性能上的要求也不断提高。

电感耦合等离子体原子发射光谱仪具有分辨率高、灵敏度高、低检出限、动态线性范围宽、多元素同时测定等优点，是微量和合金中添加元素的理想分析手段。因此，无论是产业发展需求，还是国家政策需求方向，该标准亟需修订，因此提出对GB/T 15076.1－2017《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中钽量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行修订，增加了磷、钼、钨和硅元素的测定，实现多元素联测，同时拓宽测定范围和降低化学试剂的消耗，可以有效保证铌中硅、磷、钼、钨和钽含量检测结果的一致性和准确性，同时提高检测效率，对铌产品的生产研发、质量保证有重要意义。

1.3 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1.3.1 项目编制组的确定

2025年11月10日-12日全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委（SAC/TC 243/SC3）在浙江省杭州市组织召开《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的任务落实会上，确定编制组成员共8家单位。根据标准编制工作任务量，确定了编制组构成，见表1。

表1　编制组成员

起草单位	一验单位	二验单位
宁夏东方钽业股份有限公司	西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司	宝钛集团有限公司、稀美资源（广东）有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、承德天大钒业股份有限公司、中色创新研究院（天津）有限公司

1.3.2 主要参加单位情况

宁夏东方钽业股份有限公司是本项目负责起草单位。公司是集科研、生产与技术开发为一体的

国有大型稀有金属企业，是国内最大的钽、铌产品生产基地，科技先导型钽、铌研究中心，具有从钽铌湿法冶炼到材料加工的全流程企业；是国家重点高新技术企业、国家首批创新型企业、国家863成果产业化基地、全国专利工作试点企业和国家级企业技术中心；是国际钽铌研究中心（TIC）执委单位；是世界钽工业三强之一。公司在钽、铌及其合金技术领域具有雄厚的研究开发实力，在国内同行业中处于技术领先地位。其综合实力代表了我国钽、铌工业的整体水平，是我国国防、核能、宇航、电子、冶金和化工工业等高新技术领域里重要的稀有金属材料研究、开发、成果转化为一体的综合基地。几十年来承担了我国钽铌特种金属材料领域590多项省部级及以上科研和产业化项目，80多项成果获国家级、省部级科技进步奖。宁夏东方钽业股份有限公司在标准修订过程中负责负责提出标准修订的试验方案、试验报告、试验样品收集与发放以及数据的分析统计，随后与其他标准参编单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的征集，并负责在标准讨论会、预审会、审定会上进行项目介绍及答辩，最终形成报批稿，协助有色金属标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

西安汉唐分析检测有限公司为第一验证单位。公司是西北有色金属研究院控股子公司，成立于2018年，是专业从事金属材料测试评价技术服务的第三方独立法人机构，是国家专精特新“小巨人”企业、国家高新技术企业、国家知识产权优势企业、科技中小型企业、陕西省专精特新企业、西安市军民融合企业。该单位在标准修订过程中负责队标准文稿中确定的每一个参数条件进行验证，并对样品进行检测，对试验方案、标准征求意见稿、研究报告提出修改意见，协调起草单位完成标准征求意见稿的校核工作。

浙江创欣新材料有限公司为第一验证单位。公司于2022年11月由北京江丰半导体基金和上海同创普润新材料有限公司牵头成立，专业从事稀有金属钽铌湿法冶金，主产品有高纯氟钽酸钾、高纯钽粉、高纯氧化钽、高纯氧化铌等。该单位在标准修订过程中负责队标准文稿中确定的每一个参数条件进行验证，并对样品进行检测，对试验方案、标准征求意见稿、研究报告提出修改意见，协调起草单位完成标准征求意见稿的校核工作。

宝钛集团有限公司为第二验证单位。公司是我国规模最大、体系最完整的钛及钛合金研发制造企业，拥有钛、装备设计制造、新产业等三大板块，控股宝钛股份（600456）、宝色股份（300402）两大上市公司，钛材产量世界第一，综合实力居全球钛行业前三位。自1965年建企以来，宝钛集团取得重大科技成果700多项。构建了从海绵钛制备，到熔炼、加工、深加工及装备制造的全产业链，使我国成为全球第四个拥有完整钛工业体系的国家，引领宝鸡建成全球规模最大的钛产业集群。主导制定钛标准110多项，占我国该领域标准的90%以上，全面支撑了我国航空、航天、海洋和民用等多领域用钛需要。该单位按照试验报告提供的方法对样品进行了分析，提供了精密度数据，并对标准征求意见稿提出修改意见。

稀美资源（广东）有限公司为第二验证单位。公司成立于2006年5月，是全国生产能力最大的、技术装备最先进的钽铌湿法冶炼生产基地。目前公司已通过GB/T19001、GB/T24001、GB/T45001及GB/T29490等标准管理体系认证。公司拥有29项先进生产专利技术，参与编写多项国家标准及行业标准。为打造精准的品质分析检测体系，公司引进了法国JY公司ICP-AES、美国安捷伦ICP-MS、马尔文（MS3000）粒度分布仪等先进的检验检测设备。同时公司又致力于资源综合回收利用、环境及职业健康安全保护等工作，高投入、强管理，持续改进,不断增强核心竞争力，建设成为可持续发展的清洁绿色生产型企业。该单位在标准修订过程中负责队标准文稿中确定的每一个参数条件进行验证，并对样品进行检测，对试验方案、标准征求意见稿、研究报告提出修改意见，协调起草单位完成标准征求意见稿的校核工作。

广东广晟稀有金属光电新材料有限公司为第二验证单位。公司是我国最早从事钽铌冶炼加工的五家企业之一，是我国钽铌行业中少数拥有从钽铌湿法冶炼到金属制品深加工相对完整产业链的企业，其可靠性、稳定性、先进性得到了广大客商的高度认可。广晟新材为我国钽铌协会副会长单位，钽铌国际研究中心（TIC）会员，通过ISO-9001认证和RMI-RMAP非冲突矿资源认证。广晟新材广东省钽铌冶炼工程技术研究中心、清远市钽铌新材料创新基地，具备雄厚的研发实力，主导或参与起

草、制定国家、行业标准 25 项，拥有 29 项专利。该单位按照试验报告提供的方法对样品进行了分析，提供了精密度数据，并对标准征求意见稿提出修改意见。

新疆湘润新材料科技有限公司为第二验证单位。公司成立于 2016 年 7 月 8 日，位于新疆哈密市伊州区高新技术园区南部循环产业园，为湖南五江轻化集团在西北地区投资设立的集研发、生产于一体的大型钛及钛合金新材料高新技术产业公司，拥有国内一流、国际先进的钛及钛合金生产装置、检测技术和一流的人才队伍。公司项目总投资 76 亿，主要产品包括海绵钛、钛及钛合金铸锭、带材、板材、锻材、棒材、复合材等，是国内首家“钛矿-海绵钛-钛加工材-钛制品”的钛全产业链公司。公司将建成年产 5 万吨钛材加工基地，目前一期已实现 2.5 万吨海绵钛，1 万吨钛加工材，2 万吨钛复合带材的生产能力。该单位按照试验报告提供的方法对样品进行了分析，提供了精密度数据，并对标准征求意见稿提出修改意见。

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司为第二验证单位。公司是国内唯一的铍材研究和生产基地，国家高新技术企业，建有宁夏特种材料重点实验室等创新平台，是中国铍产业技术创新战略联盟理事长单位，国防科技工业协作配套重点单位，主持多项铍及铍合金国家军用标准或行业标准制修订，参与多项钽、铌、铪、锡等其他行业的标准验证工作。该单位按照试验报告提供的方法对样品进行了分析，提供了精密度数据，并对标准征求意见稿提出修改意见。

承德天大钒业股份有限公司为第二验证单位。公司成立于 1998 年，位于承德高新技术产业开发区，具备年生产 5200 吨中间合金能力的国家高新技术企业。公司专注于研发生产航空、航天、船舶、冶金、生物工程等重要钛工业及高温合金领域用中间合金产品。产品广泛应用于我国航天工程、大飞机等重大高科技项目。目前综合技术水平、产能及产品市场占有率位列国内首位。该单位按照试验报告提供的方法对样品进行了分析，提供了精密度数据，并对标准征求意见稿提出修改意见。

中色创新研究院（天津）有限公司为第二验证单位。公司成立于 2022 年 6 月，已获得天津市企业技术中心和天津市博士后创新实践基地。承担有超导材料原创技术策源地、中央企业首批成果应用拓展工程“超导材料研发测试平台”、天津市制造业高质量发展专项“关键战略性材料及前沿材料的开发与应用研究”等国家和地方的重点项目。该单位按照试验报告提供的方法对样品进行了分析，提供了精密度数据，并对标准征求意见稿提出修改意见。

标准起草单位宁夏东方钽业股份有限公司在标准编制的过程中主动收集国内外相关技术标准，并对国内钽铌生产企业和第三方检验机构等单位调研铌中硅、磷、钽、钨和钽含量测定的检测及应用情况，结合公司现有的分析方法，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编制试验报告、标准文本及标准编制说明，对收集的意见进行汇总处理。

第一验证单位在标准修订过程中积极配合起草单位开展试验验证工作，对研究报告中的各项实验参数进行验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文本提出意见；第二验证单位在标准修订过程中，提供试验样品的精密度数据，对标准的编制提供了提供有力支撑。

本标准验证样品共计 7 个统一样（Nb-1～Nb-7），包含氢氧化铌、铌粉、铌合金等牌号的铌样品，样品均来自宁夏东方钽业股份有限公司。

1.3.3 本标准起草人员及其工作职责

本标准主要草人及其工作职责见表 2。

表 2　主要起草人及其工作职责

起草人	所做工作
许宁辉、张俊峰	负责方法的起草，试验研究，各阶段标准文本、编制说明的编写； 验证样品的收集与确认，验证试验方案的制定，试验数据统计和分析，组织协调各验证单位顺利完成验证工作。
郝文婷、周梅玲、刘刚	负责试验开展及数据积累

惠博楠、禄妮、黄双、曾俊雄	负责方法的一验工作，协助样品的收集和选取，对方法的技术参数及技术条件进行验证，完成验证样品的精密度原始数据，对标准文本提出修改意见。
朱婧、罗策、杨再江、庞梦阳、郑创彬、杜桃花、王巧、王东华、代彦明	负责方法的二验工作，完成验证样品的精密度原始数据，对标准文本提出修改意见。

1.4 主要工作过程

宁夏东方钽业股份有限公司在接到标准修订任务后，成立了标准编制组，召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 预研阶段

目前产品标准 YS/T 428-2012《五氧化二铌》、YS/T 548-2007《高纯五氧化二铌》、GB/T 6896-2007《铌条》、YS/T 826-2012《五氧化二铌靶材》、GB/T 38974-2020《增材制造用铌及铌合金粉》、YS/T884-2013《铌锭》、GJB 8507-2015《航天用铌钨合金棒材规范》、YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》、YS/T 1638-2023《超导铌板》、GB/T 6896-2007《铌条》、GB/T 3630-2006《铌板材、带材和箔材》、YS/T 1560-2022《高纯铌锭》、YS/T 258-2011《冶金用铌粉》、YS/T 1457-2022《熔炼铌》、GB/T 24485-2009《碳化铌粉》以及新型铌钨合金生产过程和客户的技术协议等，都分别提出对硅、磷、钽、钨和钽含量范围有不同的要求，而电感耦合等离子体原子发射光谱仪具有分辨率高、灵敏度高、低检出限、动态线性范围宽、多元素同时测定等优点，是微量和合金中添加元素的理想分析手段，通过从试料处理、测定条件等方面做了大量试验研究，并已应用到日常铌及铌合金样品的分析检测工作中，因此建立电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铌中硅、磷、钽、钨和钽含量的方法是可行的。

表 3　产品标准中化学成分规格（%）

元素	钽	钨	钼	硅	磷
YS/T 428-2012《五氧化二铌》	0.030	0.0030	0.0020	0.0030	0.010
YS/T 548-2007《高纯五氧化二铌》	0.0010	0.0005	0.0008	0.0005	/
YS/T 826-2012《五氧化二铌靶材》	0.0080	0.0010	0.0010	0.0050	/
GB/T 6896-2007《铌条》	0.10	0.0050	0.0050	0.0030	/
GB/T 38974-2020《增材制造用铌及铌合金粉》	0.10	0.050	0.010	0.0050	/
YS/T884-2013《铌锭》	0.040	0.0080	0.0020	0.0050	/
GJB 8507-2015《航天用铌钨合金棒材规范》	0.50	4.5-5.5	1.5-2.5	0.01	/
YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》	0.50	4.5-5.5	1.5-2.5	0.03	/
YS/T 1638-2023《超导铌板》	0.1	0.010	0.0050	0.0050	/
YS/T 1560-2022《高纯铌锭》	0.030	0.0050	0.0020	0.0050	/
YS/T 258-2011《冶金用铌粉》	0.20	0.0050	0.0030	0.0050	0.010
YS/T 1457-2022《熔炼铌》	0.010	0.0010	0.0010	0.0050	/
GB/T 24485-2009《碳化铌粉》	0.50	0.050	0.050	0.0050	/
备注： GB/T 3630-2006《铌板材、带材和箔材》中化学成分符合YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》的规定。					

标准起草单位通过电话咨询方式，分别向稀美资源（广东）有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、宝钛集团有限公司、九江有色金属冶炼有限公司、浙江创欣新材料有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司以及第三方检测机构等同行就铌中硅、磷、钽、钨和钽元素含量的测定的检测方法进行了全面调研，并于 2025 年 8 月 7 日宁夏东方钽业股份有限公司向全国有色金

属标准化技术委员会稀有分标委（SAC/TC 243/SC3）提交了《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准修订的项目建议书、标准草案等材料，经过全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委委员的讨论、同意后，开始方法的预研工作，由秘书处上报给国家标准化管理委员会。

2025年6月宁夏东方钽业股份有限公司将收集好的试验样品共计7个进行方法试验，包含铌粉、铌合金等牌号的铌样品，并于9月完成所有试验工作。相关信息见表4所示。

表4　本标准试验样品的基本信息

序号	牌号	品属	样品状态	序号	牌号	品属	样品状态
1	Nb-1	氢氧化铌	粉末状	5	Nb-5	铌粉	粉末状
2	Nb-2	氢氧化铌	粉末状	6	Nb-6	铌粉	粉末状
3	Nb-3	铌粉	粉末状	7	Nb-7	铌锭	颗粒状
4	Nb-4	铌粉	粉末状	——	——	——	——

2025年10月，宁夏东方钽业股份有限公司将试验样品、标准文本和研究报告分别寄给第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司和二验单位宝钛集团有限公司、稀美资源（广东）有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、承德天大钒业股份有限公司、中色创新研究院（天津）有限公司。由一验单位对条件试验、精密度和准确度进行验证，二验单位对精密度试验进行验证。

2025年11月24日，国家标准化管理委员会在网站上对拟立项国家标准项目《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，向社会公开征求意见。

2025年12月-2026年1月，验证单位完成验证工作，将验证报告返给主起草单位，主起草单位汇总全部的精密度试验数据并进行统计和分析，采纳各家验证报告中提出的合理性意见和建议，并优化实验步骤，完善标准文本，形成标准文本和编制说明讨论稿。

1.4.2 立项阶段

2026年1月28日，国家标准化管理委员会发布了《国家标准委关于下达2026年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2026]10号），正式下达该标准的制修订计划，标准名称为《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，国家标准的修订任务由宁夏东方钽业股份有限公司负责起草，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。项目计划编号为20260465-T-610，修订标准GB/T 15076.1—2017，项目周期16个月，完成年限为2027年5月28日。

1.4.3 征求意见阶段

编制组通过发函，全国有色金属标准化技术委员会在中国有色金属标准质量信息网挂网（www.cnsmq.com)和会议讨论等形式对《钽铌化学分析方法 第1部分:铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿进行意见征询。

2026年4月22日-23日在重庆市全国有色金属标准工作会议，会上对《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）进行意见征询。会上有来自赣州有色金属研究所有限公司、厦门钨业股份有限公司、国核宝钛锆业股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、崇义章源钨业股份有限公司等三十多家单位的四十余位专家代表对标准文本及编制说明等进行了充分、细致的讨论，并提出修改意见：

（1）第5章中，将“MOS级试剂”修改为“高纯试剂”；

（2）8.4.1、8.5.1、8.5.2、8.5.3 条款中，统一将原文表述“聚乙烯或聚四氟乙烯瓶”修改为“聚四氟乙烯烧杯”；

（3）8.4.2 中，将“当氧化物用此法不易溶解至澄清时”修改为“对难溶氧化物样品”。

在征求意见阶段，起草单位将征求意见稿通过邮件、会议、网上公开等方式发至 24 家单位。其中收到征求意见稿后，回函的单位数为 24，回函并有建议或意见的单位数为 7 个，详见《征求意见稿意见汇总处理表》。征求意见单位涵盖生产企业、使用企业、第三方检测机构及科研院所、范围广泛且具代表性，编制组根据各家单位的意见，对征求意见稿进行修改完善，于 2026 年 6 月形成《钽铌化学分析方法 第 1 部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）。

1.4.4 审查阶段

1.4.5 报批阶段

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据，修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比

（一）国家标准编制原则

2.1.1 规范性

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：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法的结果与准确度（正确性与精密度） 第 2 部分：确定标准化测量方法重复性和再现性的基本方法》的要求进行编写，并且遵守国家安全、卫生、环保等法律、法规的要求。

2.1.2 适用性

依据产品标准 YS/T 428-2012《五氧化二铌》、YS/T 548-2007《高纯五氧化二铌》、GB/T 6896-2007《铌条》、YS/T 826-2012《五氧化二铌靶材》、GB/T 38974-2020《增材制造用铌及铌合金粉》、YS/T884-2013《铌锭》、GJB 8507-2015《航天用铌钨合金棒材规范》、YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》、YS/T 1638-2023《超导铌板》、GB/T 6896-2007《铌条》、GB/T 3630-2006《铌板材、带材和箔材》、YS/T 1560-2022《高纯铌锭》、YS/T 258-2011《冶金用铌粉》、YS/T 1457-2022《熔炼铌》、GB/T 24485-2009《碳化铌粉》以及新型铌钨合金生产过程和客户的技术协议等要求，并结合铌行业生产、科研和使用的实际需求，反映了当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了本标准的适用性。

2.1.3 先进性

本文件采用分辨率高、灵敏度高、低检出限、动态线性范围宽、多元素同时测定的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌中硅、磷、钼、钨和钽含量，在国内实验室普遍具备此设备能力，能很好地满足行业对铌中硅、磷、钼、钨和钽含量的分析测试需求，具有可操作性，同时提高了检测效率和降低化学试剂的消耗。本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

（二）标准主要内容的确定依据及修订前后技术内容的对比

本文件是在充分调研国内铌生产、研发、应用和检测的实际技术水平后完成的。

由于 YS/T 428-2012《五氧化二铌》、YS/T 548-2007《高纯五氧化二铌》、GB/T 6896-2007《铌条》、YS/T 826-2012《五氧化二铌靶材》、GB/T 38974-2020《增材制造用铌及铌合金粉》、YS/T884-2013

《铌锭》、GJB 8507-2015《航天用铌钨合金棒材规范》、YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》、YS/T 1638-2023《超导铌板》、GB/T 6896-2007《铌条》、GB/T 3630-2006《铌板材、带材和箔材》、YS/T 1560-2022《高纯铌锭》、YS/T 258-2011《冶金用铌粉》、YS/T 1457-2022《熔炼铌》、GB/T 24485-2009《碳化铌粉》等各类铌及铌合金产品标准的实施以及新型铌钨合金生产过程和客户技术协议的要求，都分别提出对硅、磷、钼、钨和钽含量范围有不同的要求，而 GB/T 15076.1－2017 无法满足硅、磷、钼、钨和钽元素的同时测定。鉴于此，确有必要对 GB/T 15076.1－2017 进行修订，确保标准适应行业变化和市场需求。现有电感耦合等离子体原子发射光谱仪可以同时测定铌中多种杂质元素含量，同时考虑标准体系优化要求，实现了铌中硅、磷、钼、钨和钽元素的同时测定。本文件与 GB/T 15076.1－2017 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）增加了“硅、磷、钼和钨元素的测定”；由于YS/T 428-2012《五氧化二铌》、YS/T 258-2011《冶金用铌粉》中磷含量的检测要求；同时可以满足YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》、GB/T 38974-2020《增材制造用铌及铌合金粉》、GJB 8507-2015《航天用铌钨合金棒材规范》、YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》、YS/T 1638-2023《超导铌板》、GB/T 6896-2007《铌条》等产品标准以及新型铌钨用中间铌合金的要求，以及电感耦合等离子体原子发射光谱法可以进行多元素同时测定的特点，因此本文件保证了铌中硅、磷、钼、钨和钽元素的同时测定，提高了检测效率；

b)更改了钽含量的测定范围,钽含量的测定范围由0.0010%～3.00%更改为0.0010%～8.00%，可以满足铌钨合金生产过程中所用中间原料铌合金中钽含量的测定要求；

c）增加了“微波消解仪”；通过使用微波消解装置，保证了氧化铌溶解完全；

d）增加了“硅、磷、钼和钨元素的分析谱线”；由于测定硅、磷、钼和钨含量，因此需要选择信噪比大、受铌基体干扰小的硅、磷、钼和钨元素的分析波长，以保证测定结果的准确性；

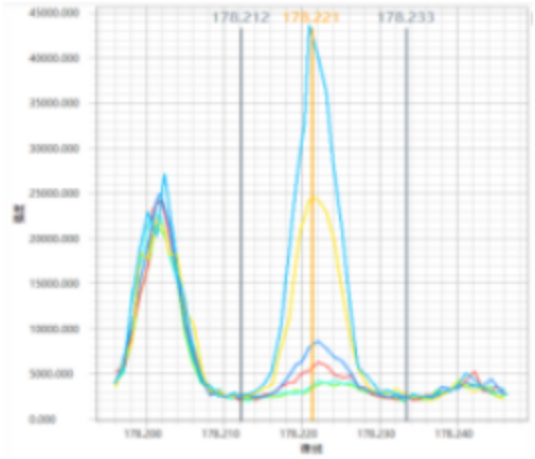
e）更改了“工作曲线的绘制”；由于硅、磷、钼、钨和钽含量的测定范围不同，需要绘制不同的工作曲线，以保证测定结果的准确性。

2.2.1 铌中杂质元素含量测定范围的确定

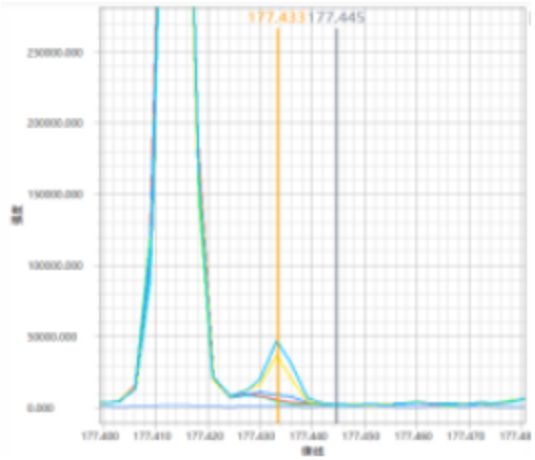
在确定铌中杂质元素含量的测定范围时，参考了 YS/T 428-2012《五氧化二铌》、YS/T 548-2007《高纯五氧化二铌》、GB/T 6896-2007《铌条》、YS/T 826-2012《五氧化二铌靶材》、GB/T 38974-2020《增材制造用铌及铌合金粉》、YS/T884-2013《铌锭》、GJB 8507-2015《航天用铌钨合金棒材规范》YS/T 656-2015《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》YS/T 1638-2023《超导铌板》GB/T 6896-2007《铌条》、GB/T 3630-2006《铌板材、带材和箔材》、YS/T 1560-2022《高纯铌锭》、YS/T 258-2011《冶金用铌粉》、YS/T 1457-2022《熔炼铌》、GB/T 24485-2009《碳化铌粉》等产品标准以及新型铌钨合金生产过程和客户技术协议的要求，并结合当前生产、科研以及预期对铌中硅、磷、钼、钨和钽含量的测定要求，经过实验，确定了标准测定范围：硅为 0.0005%～0.50%，磷为 0.0010%～0.08%，钼为 0.0005%～3.00%，钨为 0.0005%～12.00%，钽为 0.0010%～8.00%。

2.2.2 分析谱线的选择和工作曲线

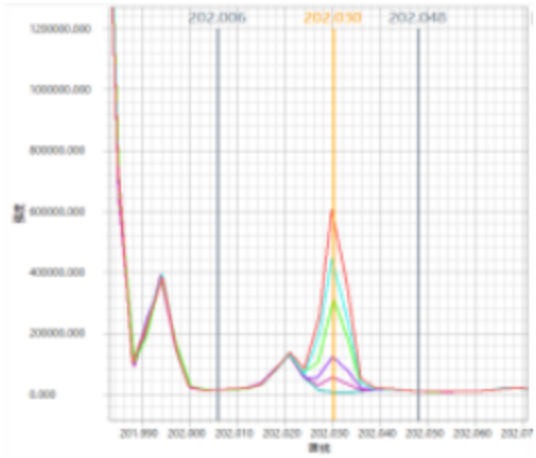
铌的谱线较多，而测定元素的谱线交叉干扰情况复杂，因此确定各元素最佳分析谱线尤为重要。本试验在仪器最佳条件下进行测定，获得各元素的分析谱图见图1。



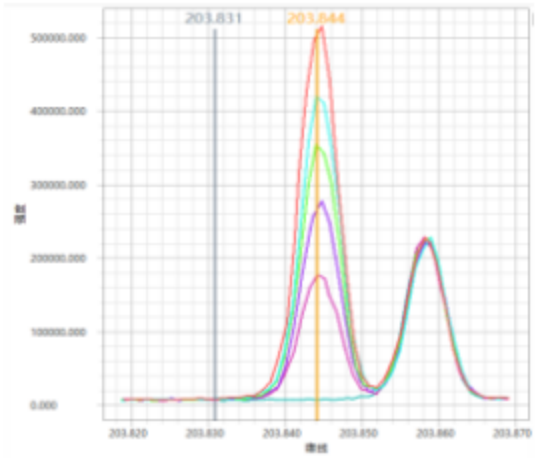
磷 178.221nm



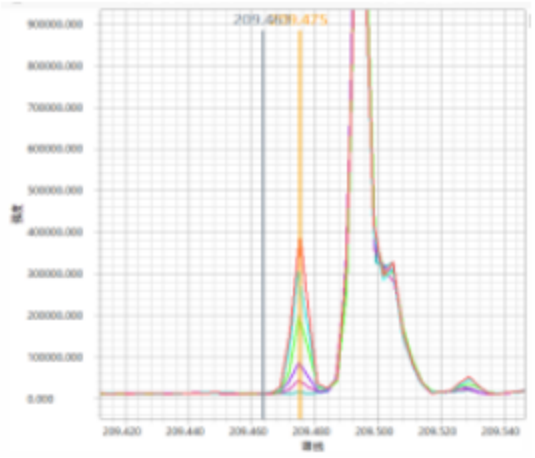
磷 177.434nm



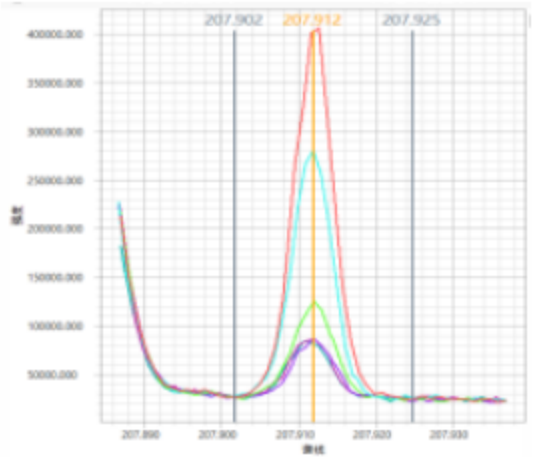
钼 202.030nm



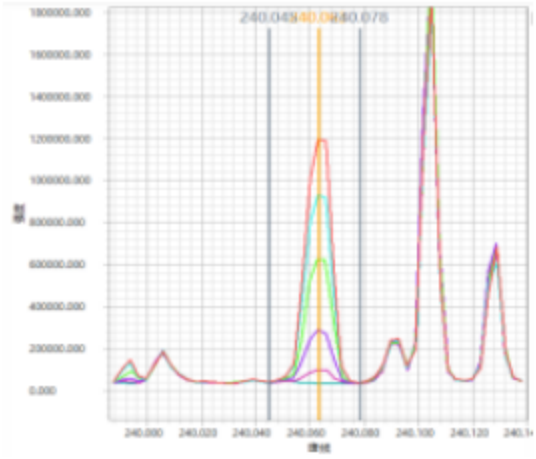
钼 203.844nm



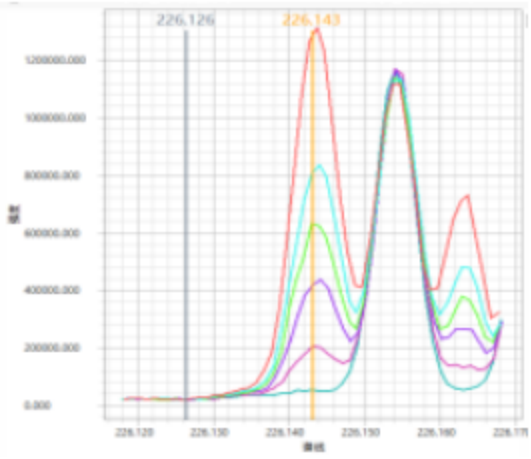
钨 209.475nm



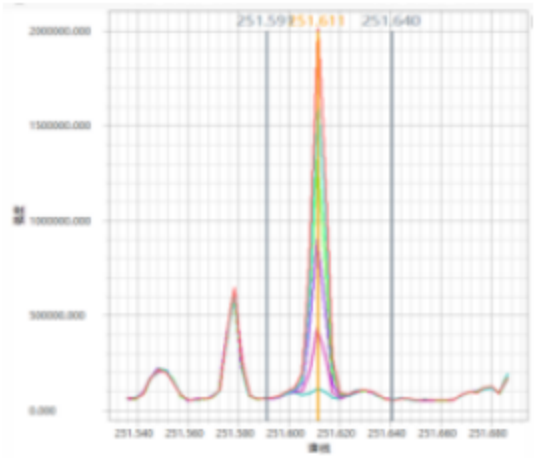
钨 207.912nm



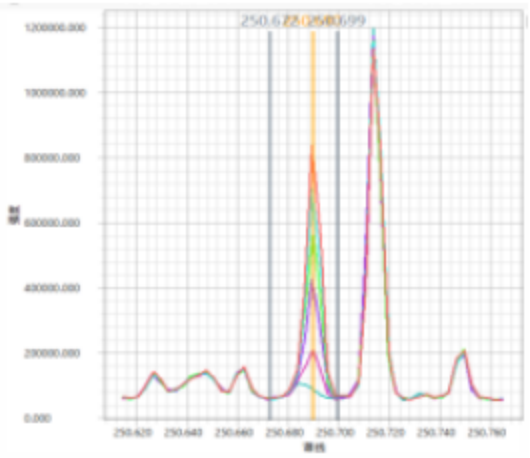
钽 Ta 240.063



钽 226.143nm



硅 251.612nm



硅 250.690nm

图 1 各元素的分析谱图

经过对各元素的谱线谱图进行对比，选择信噪比大，受铌基体干扰小的元素波长，综合考虑，确定铌中各待测元素所选择的谱线波长分别：磷为 178.221nm/177.433nm 、硅为 251.612nm/250.690nm 、钼为 202.030nm/203.8445nm 、钽为 240.063nm/226.143nm 、钨为 207.912nm/209.475nm。

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

在已选波长下，不同称样量所测定各元素的工作曲线线性方程和相关系数（r）如表 5。标准曲线线性相关系数（r）均大于 0.9995，说明各待测元素谱线的线性较好，能满足分析要求。

表 5 铌中硅、钨、钼、磷、钽元素的谱线波长、工作曲线的线性方程和相关系数

工作曲线	元素	波长（nm）	线性方程	相关系数（r）
工作曲线 I	P	178.221	I＝1871C+238	0.9997
		177.434	I＝2207C+360	0.9997
	Mo	202.030	I=39191C+612	0.9999
		203.844	I=20993C+68	0.9999
	W	209.475	I=10501C+427	0.9996
		207.912	I=12775C+20653	0.9996

	Ta	240.063	I=22785C+214	0.9999
		226.143	I=7318C+14367	0.9996
	Si	251.612	I=47547C+21677	0.9999
		250.690	I=90814C+36449	0.9998
工作曲线Ⅱ	Mo	202.030	I＝4477C-555	0.9999
		203.844	I＝9978C-30	0.9999
	W	209.475	I＝7874C+198	0.9998
		207.912	I＝2794C+1250	0.9996
	Ta	240.063	I=4599C-350	0.9997
		226.143	I＝10702C+8434	0.9997
	Si	251.612	I＝99409C+11887	0.9997
		250.690	I＝32827C+5501	0.9999
工作曲线Ⅲ	Mo	202.030	I＝1569339C-4085	0.9996
		203.844	I＝833743C+1892	0.9996
	W	209.475	I＝421642C-2266	0.9999
		207.912	I＝132231C-250	0.9996
	Ta	240.063	I＝1126412C+32182	0.9999
		226.143	I＝764744C+5501	0.9999

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.3 功率的选择

在不同功率下分别测定铌基体标准点0μg/mL的硅、钨、钼、磷、铌，1μg/mL硅、钨、钼、磷、铌的强度，计算净强度，结果见表6：

表6　功率选择实验

强度 / 元素	功率(kW)				
	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
P	1557	1637	1726	1891	1954
Mo	21572	22318	22537	23262	23756
W	10433	11012	11478	12105	13378
Ta	9872	9946	10132	10698	11253
Si	100577	101124	102743	105797	114752

经试验现象发现功率由 900W～1300W，P、Mo、W、Ta、Si 元素强度逐渐增大；功率小于 800W 易熄火，大于 1300W 影响高频发生器使用寿命，综合考虑功率使用推荐 1000W。

经第一验证单位浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.4 氢氟酸用量的影响

分别各准确称取五份1.0000g铌试样于塑料瓶中，分别加入1，2，3，4，5mL氢氟酸溶解样品，结果见表7。

表7　氢氟酸用量实验

氢氟酸用量（mL）	1	2	3	4	5
样品溶解效果	样品溶解较慢，且锭、屑	样品溶解较慢，且锭、	样品溶解完	样品溶解完	样品溶解完

	样品有少量未溶解	屑样品有少量未溶解	全	全	全

试验发现：随溶样时间不同，3mL以下氢氟酸溶样较慢，且锭、屑样品有少量未溶解，3mL～5mL氢氟酸溶解效果较好。综合考虑，氢氟酸量只要样品溶清，达到溶液稳定且易保存即可，过多对炬管有腐蚀，本实验溶解铌样品选择4mL氢氟酸。

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.5 硝酸用量的影响

按实验步骤,分别各准确称取若干份1.0000g高纯铌基体,加入W、Mo、P、Si、Ta标准配制成1μg/mL，在溶解样品时，分别滴加0，2，4，6，10 ，20mL硝酸，结果见表8。

表8　硝酸用量实验

强度值 / 元素	硝酸用量（mL）					
	0	2	4	6	10	20
P	1802	1982	1993	1997	2014	2121
Mo	21069	22197	22229	22245	22257	22329
W	10359	11026	11083	11146	11169	11198
Ta	9776	10012	10018	11135	11158	11201
Si	112047	134916	135706	135831	136526	137488

结果得出在2~6mL硝酸对W、Mo、P、Si、 Ta元素测定强度影响不大，加入10mL以上硝酸（2.2.1），P、Mo、W、Ta、Si元素测定强度有逐渐降低趋势，为保证溶液稳定，易于存放，本试验铌样品选择硝酸加入量为4.0mL。

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.6 基体干扰与消除

分别对纯标曲线和加 1.0g、0.5g、0.2g 的铌基体的工作曲线进行测定，其不含基体和含基体工作曲线如图 2、3、4、5、6，待测元素的灵敏度强度随基体增加而显著降低，说明基体影响较大，因此在工作曲线中需要匹配与样品溶液相同浓度的铌基体，以消除基体效应的影响。

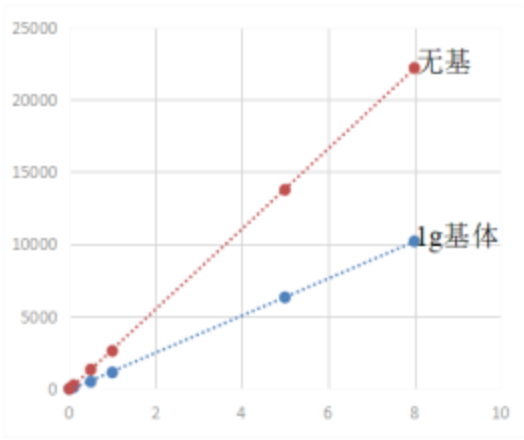


图 2　铌中磷

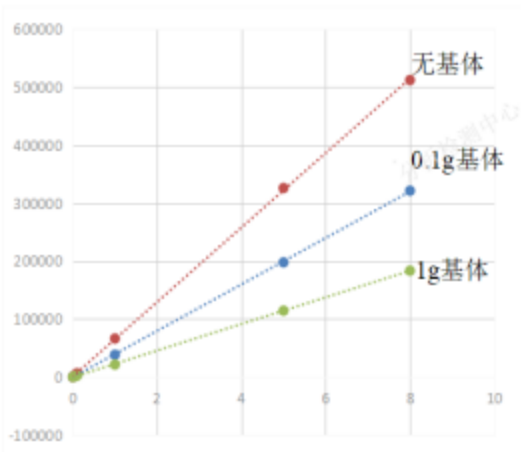


图 3　铌中硅

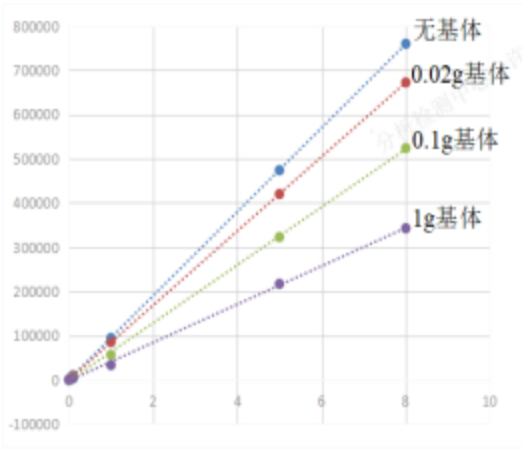


图 4　铌中钨

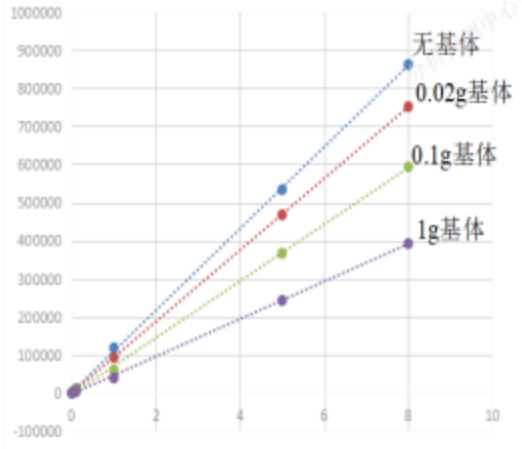


图 5　铌中钼

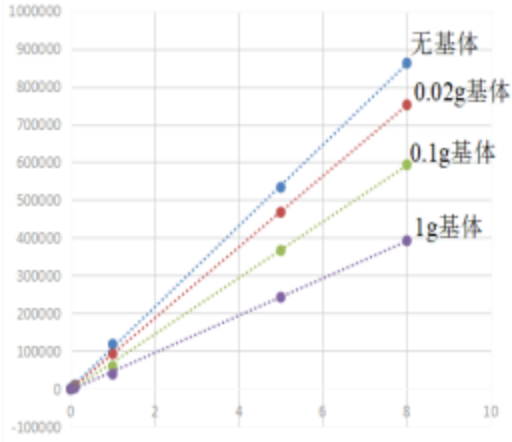


图 6　铌中钽

从图中可以得出加基体的待测元素灵敏度强度随基体增加而显著降低，说明基体影响较大，因此在工作曲线中需要匹配与样品溶液相同浓度的铌基体，以消除基体效应的影响。

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.7　微波消解溶解氧化铌的实验

2.2.7.1 微波消解温度的选择

微波消解效率主要取决于消解温度。微波消解时会释放出大量的气体，一次升温会导致消解罐中压力太大，因此采用分段升温方法达到消解温度，进行样品消解。设置不同温度，结果如表 9：

表 9　微波消解温度试验

温度/t	150℃	180℃	200℃	210℃
溶解效果	基本不溶解	大量不溶解	完全溶解	完全溶解

结果显示，当消解温度达到 200℃以上时，试样消解完全。但为防止损坏消解罐，控制最高温度不能超过 240℃，因此选择消解温度 210℃。

经第一验证单位浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.7.2 消解时间实验

设置消解温度 210℃，改变消解时间，结果见表 10。

表 10　微波消解时间试验

消解时间/t	15min	30min	40min	43min	45min	50min
溶解效果	大量不溶解	少量不溶解	微量不溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解

结果得出，当消解时间为 43min以上时，试样消解完全，因此选择消解时间为 45min。

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.7.3 溶样氢氟酸的用量

为保证溶液稳定，易于存放，选择与铌金属样品硝酸量一致的加入量4.0mL。改变氢氟酸量，溶样效果见表11。

表 11 溶样氢氟酸的用量试验

HF 量（mL）	1	3	3.5	4	5	7
溶解效果	大量不溶解	少量不溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解

结果显示，4mL氢氟酸量以上即可溶解样品，溶液清亮。为尽量减少氢氟酸对仪器的腐蚀，选择4mL氢氟酸量。

经第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司试验验证，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.7.4　确定微波消解最佳工作条件

综合以上实验，结合厂商提供仪器说明书使用规定，在保证试样短时间内消解完全的情况下，本方法采用的微波溶样条件如表12：

表 12 微波消解最佳消解条件

步骤	升温时间/min	温度(℃)	保持时间/min
1	8	150	5
2	5	200	8
3	5	210	45

2.2.7.5　氧化铌中杂质元素含量的测定

五氧化二铌样品各称取若干份于消解罐中，加入一定量的 W、Mo、P、Si、Ta 标准溶液，按操作步骤进行样品处理及分析，计算加标回收率，结果见表 13：

表 13 氧化铌样品的测定值及加标回收实验结果

元 素	样测得值μg/mL	加标量μg/mL	样+标测得量μg/mL	回收率/%
P	0.097	0.1	0.193	96.0
		0.2	0.296	99.5
Mo	0.037	0.05	0.088	102.0
		0.1	0.142	105.0
W	0.029	0.05	0.077	96.0
		0.1	0.132	103.0
Ta	0.079	0.1	0.181	102.0
		0.2	0.284	102.5

Si	0.067	0.05	0.115	96.0
		0.1	0.169	102.0

由表 13 可知，氧化铌样品中 P、Mo、W、Ta、Si 元素的加标回收率在 96.0%～105.0%之间，可以看出准确度很好。

第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司分析五氧化二铌样品中 W、Mo、P、Si、Ta 元素的加标回收率在 97.4%～104.0%、浙江创欣新材料有限公司分析五氧化二铌样品中 W、Mo、P、Si、Ta 元素的加标回收率在 94.0%～104.0%，准确度良好，得到的结论与主起草单位基本一致。

2.2.8 方法的检出限及测定下限确定

检出限：以连续测定 11 次空白值的 3 倍标准偏差计算检出限。

测定下限：以连续测定 11 次空白值标准偏差 10 倍对应的浓度值作为分析方法测定下限。根据方法检出限、称样量和溶液体积计算结果见表 14。

表 14　方法检出限及测定下限确定

元素	测定值(μg/mL)	S	检出限	测定下限(μg/g)
P	0.0166、0.0153、0.0164、0.0135、0.0148、0.0162、0.0146、0.0147、0.0155、0.0132、0.0145	0.0011	0.0033	1.10
Mo	0.00122、0.00136、0.00148、0.00129、00128、0.00153、0.00115、 0.00164、0.00152、0.00149、0.00149	0.00099	0.00297	0.99
W	0.0169、0.0157、0.0135、0.0153、0.0155、0.0136、0.0152、0.0147、0.0157、0.0146、0.0166	0.0011	0.0033	1.10
Ta	0.0133、0.0101、0.0126、0.0119、0.0135、0.0124、0.0152、0.0162、0.0159、0.0137、0.0114	0.0019	0.0057	1.90
Si	0.0232、0.0256、0.0217、0.0218、0.0235、0.0226、0.0236、0.0262、0.0226、0.0237、0.0243	0.0014	0.0042	1.40

由表 14 可知,钨、钼、硅、磷和钽量的测定下限分别为 0.00011%、0.000099%、0.00014%、0.00011%、0.00019%，能够满足测定范围要求。

第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司分别按照试验条件开展了方法测定下限试验，得出结果见表 15。

表 15　一验单位确定的测定下限（%）

单位	钨	钼	硅	磷	钽
西安汉唐分析检测有限公司	0.00013	0.000076	0.00011	0.000088	0.000055
浙江创欣新材料有限公司	0.00010	0.000014	0.00015	0.00012	0.00019

结果显示，方法测定下限能够满足测定范围要求，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.9 精密度实验

选择不同硅、钨、钼、磷、铌含量的样品按操作步骤进行多次测定，测定数据与统计结果如表 16：

表 16 铌样品中硅、钨、钼、磷、钽测定的精密度实验

样品名	元素	测定结果（%）n=11	平均值（%）	S	RSD%
Nb-1	Mo	0.00083、0.00084、0.00081、0.00079、0.00087、0.00082、0.00079、0.00087、0.00083、0.00078、0.00077	0.00082	3.4×10^{-5}	4.16

	W	0.00085、0.00077、0.00082、0.00083、0.00079、0.00084、0.00082、0.00079、0.00080、0.00075、0.00084	0.00081	3.2×10^{-5}	3.93
	Ta	0.00126、0.00133、0.00129、0.00131、0.00128、0.00136、0.00126、0.00129、0.00129、0.00132、0.00134	0.00130	3.2×10^{-5}	2.48
	Si	0.00075、0.00074、0.00076、0.00072、0.00069、0.00074、0.00076、0.00073、0.00077、0.00077、0.00070	0.00074	2.7×10^{-5}	3.65
Nb-2	P	0.00562、0.00551、0.00556、0.00549、0.00549、0.00548、0.00557、0.00547、0.00565、0.00543、0.00545	0.00552	7.1×10^{-5}	1.28
	Mo	0.00487、0.00496、0.00480、0.00493、0.00488、0.00501、0.00493、0.00483、0.00497、0.00492、0.00482	0.00490	6.7×10^{-5}	1.37
	W	0.00503、0.00512、0.00506、0.00491、0.00496、0.00507、0.00493、0.00488、0.00495、0.00489、0.00505	0.00499	8.2×10^{-5}	1.65
	Ta	0.00546、0.00533、0.00537、0.00539、0.00548、0.00531、0.00534、0.00543、0.00542、0.00529、0.00544	0.00539	6.4×10^{-5}	1.19
	Si	0.00455、0.00459、0.00452、0.00456、0.00463、0.00449、0.00455、0.00465、0.00453、0.00446、0.00455	0.00455	5.6×10^{-5}	1.22
Nb-3	P	0.0224、0.0224、0.0231、0.0225、0.0233、0.0227、0.0229、0.0230、0.0226、0.0233、0.0230	0.0228	3.4×10^{-4}	1.47
	Mo	0.0377、0.0377、0.0384、0.0385、0.0388、0.0386、0.0385、0.0379、0.0388、0.0389、0.0382	0.0384	4.3×10^{-4}	1.13
	W	0.0946、0.0937、0.0939、0.0936、0.0935、0.0944、0.0932、0.0936、0.0946、0.0945、0.0940	0.0940	4.9×10^{-4}	0.52
	Ta	0.0982、0.0967、0.0976、0.0969、0.0976、0.0986、0.0982、0.0978、0.0972、0.0986、0.0983	0.0978	6.6×10^{-4}	0.67
	Si	0.0541、0.0548、0.0542、0.0557、0.0547、0.0561、0.0548、0.0552、0.0559、0.0554、0.0551	0.0551	6.5×10^{-4}	1.18
Nb-4	P	0.0803、0.0802、0.0801、0.0804、0.0805、0.0798、0.0781、0.0786、0.0798、0.0795、0.0790	0.0797	7.9×10^{-4}	0.99
	Mo	0.125、0.126、0.122、0.123、0.126、0.126、0.122、0.124、0.121、0.124、0.125	0.124	0.0018	1.44
	W	0.303、0.309、0.304、0.302、0.301、0.306、0.297、0.299、0.301、0.300、0.303	0.302	0.0033	1.10
	Ta	0.590、0.583、0.585、0.584、0.582、0.590、0.585、0.592、0.582、0.584、0.587	0.586	0.0035	0.59
	Si	0.165、0.160、0.163、0.165、0.161、0.162、0.163、0.163、0.164、0.164、0.165	0.163	0.0017	1.02
Nb-5	P	0.00191、0.00188、0.00188、0.00195、0.00194、0.00188、0.00192、0.00198、0.00196、0.00197、0.00196	0.00193	3.8×10^{-5}	1.97
	Mo	1.088、1.087、1.081、1.075、1.071、1.077、1.072、1.079、1.073、1.079、1.073	1.078	0.0058	0.54
	W	2.611、2.613、2.609、2.617、2.607、2.605、2.597、2.599、2.593、2.597、2.594	2.604	0.0082	0.32

	Ta	2.912、2.939、2.927、2.916、2.919、2.917、2.921、2.931、2.941、2.940、2.916	2.925	0.0108	0.37
	Si	0.518、0.519、0.513、0.520、0.520、0.520、0.524、0.521、0.512、0.511、0.514	0.517	0.0042	0.82
Nb-6	Mo	2.354、2.368、2.374、2.373、2.350、2.367、2.356、2.351、2.358、2.350、2.357	2.360	0.0091	0.38
	W	5.770、5.780、5.800、5.786、5.773、5.775、5.787、5.785、5.801、5.802、5.779	5.785	0.0114	0.20
	Ta	6.814、6.831、6.832、6.833、6.805、6.822、6.808、6.796、6.798、6.803、6.829	6.816	0.0143	0.21
Nb-7	W	11.449、11.441、11.397、11.409、11.436、11.422、11.414、11.423、11.412、11.433、11.428	11.424	0.0154	0.13

由上表 16 数据可以看出，不同铌中硅、钨、钼、磷、钽含量测定的精密度良好，RSD%≤4.16%，可以满足分析测定要求。

采用格拉布斯检验方法，对表 16 数据进行异常值情况分析，结果见表 17。

$G_1 = \frac{\overline{X} - X_1}{S}$，$G_n = \frac{X_n - \overline{X}}{S}$。

表 17　不同硅、钨、钼、磷、钽量样品分析结果异常值分析

品属	元素	$\overline{X}$/%	标准偏差 S/%	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 n=11，a=0.05	结论
Nb-1	Mo	0.00082	3.4×10^{-3}	1.417	1.524	2.355	无异常值
	W	0.00081	3.2×10^{-3}	1.860	1.288	2.355	无异常值
	Ta	0.00130	3.2×10^{-3}	1.324	1.774	2.355	无异常值
	Si	0.00074	2.7×10^{-3}	1.818	1.145	2.355	无异常值
Nb-2	P	0.00552	7.1×10^{-3}	1.273	1.838	2.355	无异常值
	Mo	0.00490	6.7×10^{-3}	1.512	1.606	2.355	无异常值
	W	0.00499	8.2×10^{-3}	1.291	1.622	2.355	无异常值
	Ta	0.00539	6.4×10^{-3}	1.523	1.451	2.355	无异常值
	Si	0.00455	5.6×10^{-3}	1.665	1.747	2.355	无异常值
Nb-3	P	0.0228	3.4×10^{-4}	1.301	1.382	2.355	无异常值
	Mo	0.0384	4.3×10^{-4}	1.528	1.235	2.355	无异常值
	W	0.0940	4.9×10^{-4}	1.551	1.292	2.355	无异常值
	Ta	0.0978	6.6×10^{-4}	1.662	1.233	2.355	无异常值
	Si	0.0551	6.5×10^{-4}	1.520	1.548	2.355	无异常值
Nb-4	P	0.0797	7.9×10^{-4}	1.985	1.062	2.355	无异常值
	Mo	0.124	0.0018	1.677	1.118	2.355	无异常值
	W	0.302	0.0033	1.588	2.027	2.355	无异常值
	Ta	0.586	0.0035	1.104	1.787	2.355	无异常值
	Si	0.163	0.0017	1.914	1.094	2.355	无异常值
Nb-5	P	0.00193	3.8×10^{-3}	1.549	1.549	2.355	无异常值
	Mo	1.078	0.0058	1.160	1.772	2.355	无异常值

	W	2.604	0.0082	1.314	1.601	2.355	无异常值
	Ta	2.925	0.0108	1.239	1.450	2.355	无异常值
	Si	0.517	0.0042	1.518	1.540	2.355	无异常值
Nb-6	Mo	2.360	0.0091	1.082	1.563	2.355	无异常值
	W	5.785	0.0114	1.337	1.465	2.355	无异常值
	Ta	6.816	0.0143	1.364	1.218	2.355	无异常值
Nb-7	W	11.424	0.0154	1.758	1.628	2.355	无异常值

由表 17 数据可知，根据格拉布斯检验方法，不同铌中硅、钨、钼、磷、钽含量水平样品的 11 次测定数据无异常值，表明该方法重复性好，精密度高。

2.2.10 正确度实验

铌样品各称取若干份，加入一定量的 W、Mo、P、Si、Ta 标准溶液，按操作步骤进行样品处理及分析，计算加标回收率，结果见表 18：

表 18　样品加标回收实验结果

元 素	样测得值 μg/mL	加标量 μg/mL	样+标测得量 μg/mL	回收率/%
P	0.193	0.2	0.388	97.5
			0.394	100.5
	0.552	0.5	1.043	98.2
			1.066	102.8
	2.280	2.0	4.299	101.0
			4.307	101.4
Mo	0.490	0.5	0.993	100.6
			1.005	103.0
	1.240	1.0	2.238	99.8
			2.262	102.2
	2.156	2.0	4.173	100.8
			4.185	101.4
W	0.499	0.5	0.994	99.0
			1.012	102.6
	3.020	3.0	6.051	101.0
			6.043	100.8
	5.208	5.0	10.232	100.5
			10.256	101.0
Ta	0.539	0.5	1.031	98.4
			1.045	101.2
	0.978	1.0	1.989	101.1
			1.996	101.8
	5.850	5.0	10.841	99.8
			10.878	100.6
Si	0.455	0.5	0.939	96.8
			0.946	98.2

	5.510	3.0	8.542	101.1
			8.533	100.8
	1.630	2.0	3.652	101.1
			3.637	100.4

由表 18 可知，铌样品中磷、钼、钨、钽、硅元素的加标回收率在 96.8%～103.0%之间，准确度很好。

第一验证单位西安汉唐分析检测有限公司、浙江创欣新材料有限公司分析铌样品中钨、钼、磷、硅、钽元素的加标回收率分别在 97.1%～104.6%、95.0%～104.8%之间，准确度良好，得到的结论与主起草单位一致。

2.2.11 样品的要求

铌粉是将碳化铌和氧化铌混匀后，通过烧结将碳和氧结合生成二氧化碳或一氧化碳除去碳，经破碎、球磨、过筛后的产品，粒度均小于 180μm。

氧化铌是将钽铌矿石经硫酸和氢氟酸分解后，经有机溶剂萃取过程将铌提取到有机相中，反萃后形成铌液，沉淀烘干后生成氢氧化铌，经焙烧后生成氧化铌，其粒度均小于 160 μm。

碳化铌是将氧化铌和石墨在炭化炉中进行炭化，后经还原炉进行焙烧后得到的产品，其粒度小于 150 μm。

铌锭是将熔炼铌锯成长条捆绑后，经电子束熔炼生产出的产品，为了保证结果的准确性和有代表性，因此从顶部 10 cm 处至中部任一部位，用刨床去除表皮后刨屑取样，加工成质量不大于 0.03 g 的颗粒。

2.2.12 实验用水级别对测定结果的影响实验

分析实验室用水规格见表 19。一级水与二级水测定结果见表 20。

表 19 分析实验室用水规格

名　　称	一级	二级	三级
pH 值范围(25℃)	-	—	5.0～7.5
电导率(25℃)/(mS/m)	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质含量(以 O 计)/(mg/L)	—	≤0.08	≤0.4
吸光度(254 nm,1 cm 光程)	≤0.001	≤0.01	—
蒸发残渣(105℃±2℃)含量/(mg/L)	—	≤1.0	≤2.0
可溶性硅(以 SiO_2 计)含量/(mg/L)	≤0.01	≤0.02	—
注 1、由于在一级水、二级水的纯度下，难于测定其真实的 pH 值，因此，对一级水、二级水的 pH 值范围不做规定。 2、由于在一级水的纯度下，难于测定可氧化物质和蒸发残渣，对其限量不做规定。可用其他条件和制备方法 来保证一级水的质量。			

表 20 一级水与二级水测定结果对比（μg/mL）

元素	二级水测定值	二级水平均值	一级水测定值	一级水平均值
钨	0.024 0.025 0.026	0.025	0.024 0.024 0.025	0.024
钼	0.016 0.015 0.016	0.016	0.014 0.016 0.015	0.015
磷	0.010 0.011 0.010	0.010	0.009 0.009 0.010	0.009
硅	0.008 0.010 0.011	0.010	0.008 0.008 0.010	0.009

钽	0.002 0.002 0.001	0.002	0.001 0.001 0.001	0.001

从表 20 可知，采用一级水与二级水配制溶液进行测定，方法检出限、精密度与正确度均满足标准要求。二级水可以满足分析测定要求。综上，本标准采用二级水即可满足方法测定下限要求，对检测结果无影响，无需升级为一级水。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

（一）主要试验（验证）的分析及综述报告

3.1.1 实验室间数据比对结果汇总

在完成相关条件试验后，对 7 个铌样品中的杂质元素含量进行了平行测定。在汇总数据后，按照 GB/T 6379.2—2004 对参编单位的试验验证数据进行统计计算，对原始测定数据分别进行格拉布斯检验及柯克伦检验，剔除离群值后，进行精密度数据计算，从而确定重复性限和再现性限。铌中杂质元素统计分析后结果可接受的实验室个数、可接受的数据个数、平均值、重复性限、再现性限见表 21。可接受数据明细见附录。

表 21　各样品元素水平统计结果表

元素	水平	结果可接受的实验室数量	可接受数据个数	平均值 %	重复性标准差 S_r/%	重复性限 r%	再复性标准差 S_R/%	再现性限 R/%
钽	1	10	110	0.00125	0.000050	0.0002	0.000089	0.0003
	2	10	110	0.00543	0.000084	0.0003	0.000140	0.0004
	3	10	110	0.0976	0.00072	0.003	0.00140	0.004
	4	10	110	0.578	0.0060	0.02	0.0123	0.04
	5	10	110	2.916	0.016	0.05	0.0218	0.07
	6	10	110	6.821	0.021	0.06	0.0391	0.12
磷	1	10	110	0.00191	0.000044	0.0002	0.000093	0.0003
	2	10	110	0.00550	0.000074	0.0003	0.000152	0.0005
	3	10	110	0.0224	0.00047	0.002	0.000870	0.003
	4	10	110	0.0790	0.00075	0.003	0.00155	0.005
硅	1	10	110	0.000763	0.000028	0.0001	0.000050	0.0002
	2	10	110	0.00453	0.000068	0.0002	0.000093	0.0003
	3	10	110	0.0546	0.00064	0.002	0.00095	0.003
	4	10	110	0.166	0.0038	0.02	0.0101	0.03
	5	10	110	0.525	0.0078	0.03	0.0211	0.06
钨	1	10	110	0.00081	0.000034	0.0001	0.000043	0.0002
	2	10	110	0.00498	0.000093	0.0003	0.00012	0.0004
	3	10	110	0.0940	0.00054	0.002	0.0010	0.003
	4	10	110	0.303	0.0051	0.02	0.0077	0.03
	5	10	110	2.602	0.011	0.04	0.017	0.05
	6	10	110	5.785	0.028	0.09	0.039	0.12
	7	10	110	11.395	0.046	0.14	0.073	0.21
钼	1	10	110	0.00082	0.000033	0.0001	0.000052	0.0002
	2	10	110	0.00496	0.000066	0.0002	0.00013	0.0004
	3	10	110	0.0380	0.00062	0.002	0.0012	0.004

	4	10	110	0.125	0.0022	0.01	0.0042	0.02
	5	10	110	1.074	0.0078	0.03	0.015	0.05
	6	10	110	2.349	0.013	0.04	0.031	0.09

3.1.2 重复性和再现性

本方法中磷的4个不同水平样品、硅的5个不同水平样品、钽和钼的6个不同水平样品、钨7个不同水平的精密度测试结果的平均值及对应的重复性限和再现性限进行汇总，见表22所示。

表22 各元素样品水平的平均值、重复性限（r）和再现性限（R）

w_{Ta}/%	0.0012	0.0054	0.098	0.58	2.92	6.82	—
r/%	0.0002	0.0003	0.003	0.02	0.05	0.06	—
R/%	0.0003	0.0004	0.004	0.04	0.07	0.12	—
w_P/%	0.0019	0.0055	0.022	0.079	—	—	—
r/%	0.0002	0.0003	0.002	0.003	—	—	—
R/%	0.0003	0.0005	0.003	0.005	—	—	—
w_{Si}/%	0.0008	0.0045	0.055	0.17	0.52	—	—
r/%	0.0001	0.0002	0.002	0.02	0.03	—	—
R/%	0.0002	0.0003	0.003	0.03	0.06	—	—
w_W/%	0.0008	0.0050	0.094	0.30	2.60	5.78	11.40
r/%	0.0001	0.0003	0.002	0.02	0.04	0.09	0.14
R/%	0.0002	0.0004	0.003	0.03	0.05	0.12	0.21
w_{Mo}/%	0.0008	0.0050	0.038	0.12	1.07	2.35	—
r/%	0.0001	0.0002	0.002	0.01	0.03	0.04	—
R/%	0.0002	0.0004	0.004	0.02	0.05	0.09	—

（二）预期达到的社会效益等情况

铌是现代工业和高科技产业不可或缺的重要基础原料，已广泛应用于高技术产业领域，包括电子、精密陶瓷和精密玻璃工业、电声光器件、硬质合金、生物医学工程、宇航及电子能工业、超导工业以及特种钢等行业。超导铌板材及铌射频超导腔主要应用于高能同步辐射光源（HEPS）、硬X射线自由电子激光装置（SHINE）、加速器驱动嬗变研究装置（CiDS）、强流重离子加速器装置（HIF）等大科学装置，通过国家重点基础研究发展计划（973计划）的课题“超导加速器用大晶粒高纯铌片的研制”（课题编号：2007CB816205），实现了RRR250\RRR300超导铌板的研发和量产，已形成年产超导铌锭和超导铌板材80吨以上的生产规模，已成功开拓欧美、韩国、印度等主要市场。目前正在建设上海硬X射线自由电子激光装置（英文简称为“SHINE”）、CEPC项目、LCLS-Ⅱ、ILC都需要大量的超导铌材和铌射频超导腔，预计未来几年国内外超导铌材需求将达到30吨/年、铌超导腔在200支/年以上。同时随着电子、宇航及电子能工业以及特种钢对铌原料的需求不断提高，带动了氧化铌、铌粉、熔炼铌、铌锭等产品的市场需求不断扩展。

本文件是我国《钽铌化学分析方法》的系列标准之一，为铌中磷、硅、钨、钼和钽含量的测定方法，可以测定铌粉、铌锭及铌加工材中磷、硅、钨、钼和钽含量，能够满足《工业战略性新兴产业分类目录（2023）》中高品质铌加工材（超导铌材、电容器用NbO粉、铌溅射靶材等）、高纯氧化铌、氧化铌溅射靶材和全面推进新兴产业标准体系建设中研制高纯/超高纯金属及靶材、超导材料等功能材料及检测方法标准的需求以及氧化铌、铌粉、熔炼铌、铌锭等产成品的需要。

本文件充分考虑了目前国内铌生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将进一步规范铌产品中硅、磷、钼、钨和钽含量的分析检测工作，更好地指导铌行业的分析检测和

应用水平，对促进铌生产企业的质量控制和提升，满足铌高端制造业基础材料中硅、磷、钼、钨和钽含量的测定具有十分重要的意义；有利于规范生产方、加工方、第三方检测机构的分析方法，更好地服务于生产企业及市场贸易，减少供应商和国内外客户之间因分析差异造成的商业纠纷，助力我国高纯铌锭、铌靶材、铌合金等行业产品的高质量发展和提高产品的国际竞争力发挥着十分重要的作用。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

经查询，无相同类型的国际国外标准。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

经查询，无相同类型的国际国外标准。本标准未采用国际国外标准，不存在引用国际国外标准的情况。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准修订过程中充分考虑到了国内外铌相关产品标准的技术内容，修订后铌中杂质元素含量的测定范围完全覆盖了目前所有可能出现的铌样品，能够与国内外现行的铌产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T 1.1-2020 的相关要求。

七 、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中并未发生重大的分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利问题。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

首先应在实施前保证标准文本的充足供应，使每个生产企业以及检测机构等都能及时获取本标准文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。本次修订的《钽铌化学分析方法 第 1 部分：铌中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》与生产企业及检测机构等息息相关。对于标准使用过程中容易出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。可以针对标准使用的不同对象，有侧重点地开展标准培训与宣贯，以保证标准的贯彻实施。

建议本标准批准发布后 6 个月后实施，实施后代替 GB/T 15076.1－2017《钽铌化学分析方法 第 1 部分：铌中钽含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》。

十、公平竞争审查

经审查，该标准没有违反《公平竞争审查条例》和《公平竞争审查条例实施办法》，符合公平竞争要求。

十一、其他应予以说明的事项

本文件在 GB/T 15076.1－2017《钽铌化学分析方法 第 1 部分：铌中钽含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准基础上进行了合理修订，并结合我国铌生产企业和使用加工企业的生

产工艺技术水平，经过调研在分析检测的实际水平上确定的。本标准具有操作简便、快速的特点，分析结果准确、可靠。本文件充分考虑了国内铌产品当前及预期对硅、磷、钼、钨和钽含量的测定需求，将是我国目前较为先进的铌中硅、磷、钼、钨和钽含量的分析标准，能满足我国铌及其合金技术发展的客观要求，代表了我国在该领域的先进性水平，符合我国现阶段的具体实际。通过本标准的实施，将进一步规范铌中硅、磷、钼、钨和钽含量的分析检测工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益，可以积极向国内生产、加工和使用企业及国内外用户推荐采用本标准。

国家标准《钽铌化学分析方法 第1部分：铌中杂质元素含量的测定》编制组

2026-10

附录：实验室代码见附录 A，组间格拉布斯检验见附录 B，等精度检验（科克伦检验）见附录 C。

附录 A

表 A.1 实验室代码编号

代码	实验室名称	备注
1	宁夏东方钽业股份有限公司	主起草单位
2	西安汉唐分析检测有限公司	一验
3	浙江创欣新材料有限公司	一验
4	宝钛集团有限公司	二验
5	稀美资源（广东）有限公司	二验
6	广东广晟稀有金属光电新材料有限公司	二验
7	新疆湘润新材料科技有限公司	二验
8	西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司	二验
9	承德天大钒业股份有限公司	二验
10	中色创新研究院（天津）有限公司	二验

附录 B

在每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组，视为单个测定值，计算新数据组的总体平均值和单次测量标准偏差 s；采用格拉布斯（Grubbs）法对 7 个铌样品中钽、磷、硅、钨和钼含量的不同水平进行离群值检验，结果见表 B.1～表 B.5 所示。

表 B.1 钽含量组间格拉布斯离群值检验结果（%）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5	铌-6
1	0.00130	0.00539	0.0978	0.586	2.925	6.816
2	0.00124	0.00562	0.0991	0.559	2.906	6.791
3	0.00132	0.00537	0.0979	0.587	2.924	6.813
4	0.00126	0.00532	0.0965	0.580	2.940	6.848
5	0.00113	0.00546	0.0961	0.565	2.921	6.852
6	0.00115	0.00527	0.0955	0.568	2.905	6.762
7	0.00121	0.00555	0.0983	0.578	2.901	6.821
8	0.00136	0.00544	0.0989	0.592	2.895	6.878
9	0.00125	0.00550	0.0982	0.575	2.909	6.832
10	0.00130	0.00535	0.0979	0.587	2.934	6.797
总平均值	0.00125	0.00543	0.0976	0.578	2.916	6.821
s	0.000075	0.000109	0.00120	0.01078	0.015	0.033
RSD	5.96	2.00	1.23	1.87	0.51	0.49
G_1	1.651	1.472	1.773	1.745	1.426	1.773
G_n	1.490	1.782	1.217	1.290	1.573	1.693
入(0.05, 10, 11)	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176
入(0.01, 10, 11)	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 B.2 磷含量组间格拉布斯离群值检验结果（%）

单位编号	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5
1	0.00552	0.0228	0.0797	0.00193
2	0.00559	0.0219	0.0782	0.00209
3	0.00550	0.0229	0.0801	0.00192
4	0.00563	0.0238	0.0776	0.00186
5	0.00536	0.0223	0.0780	0.00183
6	0.00534	0.0213	0.0810	0.00198
7	0.00569	0.0220	0.0802	0.00180
8	0.00562	0.0216	0.0766	0.00194
9	0.00529	0.02210	0.07846	0.00189
10	0.00553	0.02290	0.07971	0.00191
总平均值	0.00551	0.0224	0.0790	0.00191
s	0.00013	0.00075	0.00137	0.00008
RSD	2.45	3.35	1.74	4.26
G_1	1.608	1.413	1.682	1.421
G_n	1.369	1.914	1.490	2.146

$\lambda(0.05,10,11)$	2.176	2.176	2.176	2.176
$\lambda(0.01,10,11)$	2.410	2.410	2.410	2.410
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 B.3 硅含量组间格拉布斯离群值检验结果（%）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5
1	0.00074	0.00455	0.0551	0.163	0.517
2	0.00085	0.00448	0.0536	0.186	0.560
3	0.00075	0.00454	0.0549	0.165	0.522
4	0.00072	0.00446	0.0549	0.170	0.507
5	0.00075	0.00456	0.0546	0.161	0.535
6	0.00080	0.00450	0.0542	0.153	0.495
7	0.00072	0.00443	0.0534	0.163	0.510
8	0.00079	0.00465	0.0555	0.177	0.526
9	0.00079	0.00458	0.05531	0.16000	0.550
10	0.00073	0.00453	0.05501	0.16200	0.524
总平均值	0.000763	0.00453	0.0546	0.166	0.525
s	0.00004	0.00006	0.00070	0.0093	0.0196
RSD	5.47	1.42	1.29	5.63	3.74
G_1	1.062	1.591	1.748	1.347	1.512
G_n	2.115	1.885	1.213	2.154	1.818
$\lambda(0.05,10,11)$	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176
$\lambda(0.01,10,11)$	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 B.4 钨含量组间格拉布斯离群值检验结果（%）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5	铌-6	铌-7
1	0.00081	0.00499	0.0940	0.302	2.604	5.785	11.424
2	0.00085	0.00505	0.0924	0.306	2.578	5.756	11.357
3	0.00083	0.00498	0.0939	0.302	2.607	5.797	11.422
4	0.00079	0.00509	0.0943	0.292	2.603	5.761	11.368
5	0.00082	0.00488	0.0945	0.304	2.618	5.798	11.468
6	0.00085	0.00486	0.0931	0.305	2.589	5.747	11.348
7	0.00078	0.00498	0.0945	0.314	2.608	5.808	11.297
8	0.00078	0.00508	0.0953	0.308	2.625	5.840	11.487
9	0.00079	0.00491	0.0934	0.299	2.593	5.776	11.376
10	0.00081	0.00497	0.0943	0.302	2.600	5.782	11.406
总平均值	0.00081	0.00498	0.0940	0.303	2.602	5.785	11.395
s	0.00003	0.00008	0.0008	0.006	0.014	0.027	0.058
RSD	3.32	1.58	0.89	1.94	0.53	0.48	0.51
G_1	1.188	1.501	1.913	1.963	1.810	1.391	1.710
G_n	1.553	1.443	1.612	1.876	1.644	1.993	1.585
$\lambda(0.05,10,11)$	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176

$\lambda_{(0.01,10,11)}$	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 B.5 钼含量组间格拉布斯离群值检验结果（%）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5	铌-6
1	0.00082	0.00490	0.0384	0.124	1.078	2.360
2	0.00077	0.00494	0.0379	0.127	1.075	2.290
3	0.00084	0.00489	0.0383	0.122	1.078	2.363
4	0.00086	0.00496	0.0376	0.123	1.060	2.378
5	0.00086	0.00515	0.0397	0.129	1.079	2.337
6	0.00077	0.00482	0.0392	0.123	1.052	2.325
7	0.00090	0.00510	0.0364	0.120	1.079	2.357
8	0.00080	0.00483	0.0372	0.132	1.096	2.388
9	0.00082	0.00501	0.0368	0.124	1.058	2.343
10	0.00080	0.00495	0.0381	0.124	1.079	2.350
总平均值	0.00082	0.00496	0.0380	0.1247	1.074	2.349
s	0.00004	0.00011	0.0010	0.004	0.013	0.028
RSD	4.90	2.16	2.71	2.83	1.21	1.18
G_1	1.399	1.253	1.523	1.261	1.646	2.123
G_n	1.802	1.791	1.724	1.976	1.729	1.398
$\lambda_{(0.05,10,11)}$	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176	2.176
$\lambda_{(0.01,10,11)}$	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410	2.410
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

从表 B.1～表 B.5 中 Grubbs 检验结果可知，7 个样品无离群值。

附录 C

采用柯克伦（*Cochran*）检验对每个样品水平剔除离群值后的测试数据进行等精度检验，结果见表 C.1～表 C.5 所示。将一个数据组中的最大方差与该数据的方差和进行比较，按照下式计算统计量 C_{max} ：

$$C_{max} = s^2_{max} / \sum_{i=1}^{m} s_i^2$$

根据索取显著性水平 σ、数据组数 m 和重复性次数 n，查的 *Cochran* 临界值 $C(\sigma, m, n)$。当统计量 C_{max} 小于显著性水平 σ=0.05 下的临界值，则判定为正确值；

当 C_{max} 大于显著性水平α=0.05 下的临界值时，且小于显著性水平α=0.01 下的临界值时，则判定为岐离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 C_{max} 大于显著性水平α=0.01 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

表 C.1 柯克伦（Cochran）等精度检验结果（钽元素）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5	铌-6
	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)
1	0.000032	0.000064	0.00066	0.0035	0.0108	0.0143
2	0.000033	0.000044	0.00054	0.0060	0.0224	0.0173
3	0.000032	0.000065	0.00072	0.0036	0.0100	0.0134
4	0.000059	0.000106	0.00072	0.0084	0.0186	0.0252
5	0.000062	0.000078	0.00083	0.0071	0.0180	0.0279
6	0.000057	0.000085	0.00075	0.0055	0.0198	0.0253
7	0.000032	0.000079	0.00065	0.0064	0.0147	0.0191
8	0.000065	0.000093	0.00064	0.0086	0.0208	0.0259
9	0.000067	0.000093	0.00068	0.0022	0.0061	0.0109
10	0.000035	0.000110	0.00093	0.0047	0.0100	0.0182
s_{max}	0.000067	0.000110	0.000926	0.008618	0.022407	0.027867
s^2_{max}	0.000000004	0.00000001	0.000001	0.000074	0.000502	0.000777
$\sum_{i=1}^{m} s_i^2$	0.000000025	0.00000007	0.000005	0.000355	0.002568	0.004228
$C_{max}=s^2_{max}/\sum s_i^2$	0.1808	0.1726	0.1662	0.2094	0.1955	0.1837
$C(\alpha,m,n)$	$C(0.05,10,11)$=0.3240，$C(0.01,10,11)$=0.3760					
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 C.2 柯克伦（Cochran）等精度检验结果（磷元素）

单位编号	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5
	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)
1	0.000071	0.000335	0.000788	0.000049
2	0.000053	0.000359	0.000646	0.000055
3	0.000077	0.000411	0.000571	0.000031
4	0.000079	0.000590	0.000756	0.000031
5	0.000072	0.000606	0.000784	0.000051
6	0.000074	0.000511	0.000848	0.000050
7	0.000074	0.000311	0.000496	0.000026
8	0.000087	0.000353	0.000792	0.000053

9	0.000084	0.000651	0.000974	0.000045
10	0.000073	0.000469	0.000846	0.000041
s_{max}	0.000055	0.000087	0.000651	0.000974
s^2_{max}	0.000000003	0.000000008	0.00000042	0.00000095
$\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.00000002	0.00000006	0.00000225	0.00000580
$C_{max}=s^2_{max}/\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.1551	0.1343	0.1884	0.1634
$C(\alpha,m,n)$	$C(0.05,10,11)$=0.3240，$C(0.01,10,11)$=0.3760			
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 C.3 柯克伦（Cochran）等精度检验结果（硅元素）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5
	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)
1	0.000027	0.000056	0.00065	0.0017	0.0043
2	0.000013	0.000047	0.00035	0.0010	0.0043
3	0.000025	0.000056	0.00065	0.0043	0.0041
4	0.000024	0.000063	0.00068	0.0035	0.0100
5	0.000031	0.000074	0.00053	0.0055	0.0113
6	0.000034	0.000062	0.00056	0.0034	0.0100
7	0.000032	0.000068	0.00080	0.0054	0.0093
8	0.000030	0.000074	0.00053	0.0048	0.0084
9	0.000029	0.000090	0.000834	0.002408	0.005193
10	0.000029	0.000079	0.000680	0.003194	0.006788
s_{max}	0.000034	0.000090	0.00083	0.0055	0.0113
s^2_{max}	0.000000001	0.000000008	0.00000069	0.000030	0.00013
$\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.00000001	0.00000005	0.0000041	0.00014	0.00061
$C_{max}=s^2_{max}/\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.1434	0.1746	0.1684	0.2088	0.2081
$C(\alpha,m,n)$	$C(0.05,10,11)$=0.3240，$C(0.01,10,11)$=0.3760				
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 C.4 柯克伦（Cochran）等精度检验结果（钨元素）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5	铌-6	铌-7
	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)
1	0.000032	0.00008	0.00049	0.0033	0.0082	0.0114	0.0154
2	0.000016	0.00008	0.00050	0.0055	0.0145	0.0383	0.0454
3	0.000027	0.00008	0.00042	0.0033	0.0082	0.0139	0.0298
4	0.000030	0.00010	0.00049	0.0059	0.0124	0.0380	0.0608
5	0.000050	0.00008	0.00057	0.0055	0.0110	0.0349	0.0463
6	0.000037	0.00010	0.00042	0.0056	0.0123	0.0361	0.0680
7	0.000051	0.00005	0.00059	0.0056	0.0107	0.0222	0.0539
8	0.000031	0.00010	0.00050	0.0074	0.0128	0.0371	0.0627
9	0.000028	0.00014	0.00074	0.0031	0.0042	0.0108	0.0109
10	0.000029	0.00009	0.00061	0.0036	0.0100	0.0156	0.0247
s_{max}	0.000051	0.00014	0.00074	0.0074	0.0145	0.0383	0.0680

s^2_{max}	0.000000003	0.000000018	0.0000006	0.00005	0.00021	0.0015	0.0046
$\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.000000012	0.00000009	0.000003	0.0003	0.0012	0.0080	0.0212
$C_{max}=s^2_{max}/\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.2182	0.2151	0.1876	0.2103	0.1804	0.1838	0.2179
$C(\alpha,m,n)$	$C(0.05,10,11)$=0.3240，$C(0.01,10,11)$=0.3760						
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 C.5 柯克伦（Cochran）等精度检验结果（钼元素）

单位编号	铌-1	铌-2	铌-3	铌-4	铌-5	铌-6
	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)	S_i(%)
1	0.000034	0.00007	0.0004	0.0018	0.0058	0.0091
2	0.000014	0.00003	0.0002	0.0008	0.0086	0.0125
3	0.000035	0.00006	0.0005	0.0014	0.0057	0.0097
4	0.000029	0.00006	0.0007	0.0030	0.0083	0.0187
5	0.000038	0.00006	0.0004	0.0008	0.0099	0.0161
6	0.000024	0.00007	0.0008	0.0032	0.0090	0.0158
7	0.000036	0.00003	0.0006	0.0030	0.0089	0.0145
8	0.000024	0.00008	0.0008	0.0029	0.0092	0.0162
9	0.000045	0.00010	0.0008	0.0015	0.0050	0.0057
10	0.000037	0.00007	0.0006	0.0022	0.0052	0.0104
s_{max}	0.000045	0.00010	0.0008	0.0032	0.0099	0.0187
s^2_{max}	0.000000002	0.000000010	0.000001	0.000010	0.00010	0.00035
$\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.000000011	0.000000044	0.000004	0.00005	0.00060	0.0018
$C_{max}=s^2_{max}/\sum_{i=1}^{n} s_i^2$	0.1915	0.2255	0.1740	0.2034	0.1610	0.1942
$C(\alpha,m,n)$	$C(0.05,10,11)$=0.3240，$C(0.01,10,11)$=0.3760					
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

从表 C.1~表 C.5 中 *Cochran* 检验结果可知，7 个样品无离群值。