

钽铌化学分析方法
第 14 部分：氧量和氮量的测定
惰气熔融-红外吸收法/热导法

编制说明
(讨论稿)

中色(宁夏)东方集团钽业股份有限公司

2024. 5

钽铌化学分析方法
第 14 部分：氧量和氮量的测定
惰气熔融-红外吸收法/热导法
编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据有色金属国家标准化管理委员会《关于征集 2023 年度全国有色金属标准化技术委员会年会论证的标准项目计划的通知》（有色标委[2023]79 号）的文件精神，由宁夏东方钽业股份有限公司负责《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融-红外吸收法/热导法》国家标准的修订任务，计划编号为 XXXX，项目完成年限为 2025 年 10 月。

（二）项目背景

钽铌新材料在高科技领域有越来越广泛的发展空间。当前，钽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。同时钽铌电容器不断向高容量领域扩展，钽铌及其他特种合金也在快速发展。

钽铌属于难熔金属，其产品广泛应用于化工、电子、宇航等高科技领域，其中氮量的高低对钽铌产品的材料性能影响很大，氮量偏高能使金属的塑性和延展性降低、脆性增大，如果钽铌产品中析出的气体元素无法及时去除，会在钽铌产品中形成气泡和孔隙，将会降低金属的密度和机械强度，在加工过程中产生裂纹等问题，对电容器级钽粉的比容、漏电流以及收缩率等指标均有直接的影响。

钽粉主要用于制作电解电容器，其质量的好坏将直接影响到电解电容器的性能。钽粉的质量特性包括化学性能、物理性能、电性能以及贮存性能，最终表现在电性能上。对于钽粉本身而言，适当的氧量是保持钽粉比容的必要条件，一方面钽粉表面需要形成不定型的致密氧化膜，防止钽粉吸氧自燃着火，另一方面当钽粉中总氧含量大于氧在钽中固溶度时，烧结阳极无定形氧化膜上会形成晶型氧化物沉积相，使无定形氧化膜破裂，从而造成电容器的漏电流恶化，同时氧含量过高，在烧结过程中氧会向钽丝引线扩散，致使引线晶粒变大而发脆，影响电容器的质量。因此，行业内各生产厂家和使用厂家对高纯钽材及其原料中的氧含量要求越来越严苛。

钽铌是很好的电子功能材料，是高科技产业不可或缺金属材料。随着科技的进步与时代的发展，钽铌作为许多高科技领域的重要功能性材料，各行各业对钽铌的需求量大增，同时对其性能上的要求也不断提高，钽铌的纯度要求越来越高，氧量、氮量的测定下限在不断降低。

该标准是采用惰气熔融-红外吸收法/热导法，氧测定范围：0.0010%~1.50%、氮测定范围：0.0005%~0.400%。标准中包含测试原理、所用试剂、样品处理、分析和结果计算方法，补充了样品条款、校准程序、精密度和试验报告条款。

（三）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1. 本标准起草单位及其分工

本标准起草单位为：宁夏东方钽业股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、稀美资源（广东）有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、九江有色金属冶炼有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、浙江创欣新材料有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、江苏美特林科特殊合金股份有限公司、西安中钽华测检测技术有限公司。

其中，宁夏东方钽业股份有限公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；国标（北京）检验认证有限公司、稀美资源（广东）有限公司为一验单位，主要负责对试验方案中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，以及对方法提出建议；广东省科学院工业分析检测中心、九江有色金属冶炼有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、浙江创欣新材料有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、江苏美特林科特殊合金股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司为二验单位，主要负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

标准牵头单位宁夏东方钽业股份有限公司是集科研、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；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的一个极为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绝大部分国家级科研和产业化项目，60 多项成果获国家级、省部级科技进步奖。公司拥有用于科研开发的价值达 1.2 亿元以上的仪器设备，仪器的自动化与精度已经达到了国际先进或国内领先的水平。

2. 本标准起草人员及其工作职责

本标准主要起草人：刘瑞、张仁惠、许宁辉、李晖、王源、张自鼎、张健康等。
各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 1。

表 1 工作成员及所做工作

起草人	所做工作
刘瑞、张仁惠、王源	负责样品搜集、试验方案的确定、条件试验实施、样品测试、方法验证等。
张自鼎	标准技术内容审核、试验进度组织协调、标准文件和编制说明编写等。
李晖	对标准文件和编制说明提出修改建议、方法验证等。
许宁辉、张健康	标准修订工作的整体统筹及指导，技术性修改建议等。

（四）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. 立项阶段

2023 年 9 月，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金属分标委提交 GB/T 15076.14—xxxx《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融-红外吸收法/热导法》标准修订的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2023 年 11 月，工业和信息化部发布了《关于印发 2023 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2023]18 号），进行该标准任务落实，标准名称为《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融-红外吸收法/热导法》，项目计

划编号为 XXXX，项目周期为 16 个月，完成年限为 2025 年 10 月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

2. 起草阶段

2.1 任务落实

2023 年 11 月 1 日-11 月 4 日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在云南省昆明市组织召开了《钽铌化学分析方法》修订任务落实会。会上确定了由宁夏东方钽业股份有限公司牵头负责《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融-红外吸收法/热导法》的起草工作，国标（北京）检验认证有限公司、稀美资源（广东）有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、九江有色金属冶炼有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、浙江创欣新材料有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、江苏美特林科特殊合金股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司等单位协助起草；明确了所采用的分析方法及其测定范围；同时确定了样品制备单位、进度安排等事项。

2.2 样品收集及试验研究

2023 年 11 月~2023 年 12 月编制组结合验证单位钽铌产品的生产和应用情况，结合宁夏东方钽业股份有限公司生产及研究情况，开展试验样品的成分设计、选材和制备，充分考虑到试验样品的代表性，共制备了铌锭、钽丝、钽粉-1、钽粉-2、铌粉-1、铌粉-2、钽铌复合物七种牌号的钽铌样品为本标准统一的试验样品，相关信息见表 2 所示。

表 2 本标准试验样品的基本信息

序号	牌号	样品状态	氧的含量水平/%	氮的含量水平/%
1	铌锭	颗粒状	~0.0010%	~0.0005%
2	钽丝	丝状	~0.018%	~0.0026%
3	钽粉-1	粉末状	~0.409%	~0.183%
4	钽粉-2	粉末状	~0.122%	~0.0071%
5	铌粉-1	粉末状	~0.577%	~0.053%
6	铌粉-2	粉末状	~1.12%	~0.022%
7	钽铌复合物	粉末状	~0.513%	~0.372%

2024 年 1 月~2024 年 5 月编制组开展大量试验研究工作，形成方法研究报告以及标准文本和编制说明的讨论稿。试验内容主要包含分析参数选择、脱气周期、脱气功率、分析功率、浴量、样品量、分析时间等方法影响因素讨论，以及方法相关精密度和准确度验证。

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将《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融-红外吸收法/热导法》征求意见资料在中国有色金属标准质量信息网（www.cnsmq.com）上挂网，向社会公开征求意见。征求意见的单位包括主要生产、经销、使用、科研、第三方检验机构等单位及大专院校，征求意见单位广泛且具有代表性。

二、标准的编制原则

（一）符合性

标准格式严格按照 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》等文件的要求编写。

（二）适用性和先进性

本标准是对 GB/T 15076.13-2017《钽铌化学分析方法 第 13 部分：氮量的测定 惰气熔融热导法》和 GB/T 15076.14-2008《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量的测定 惰气熔融红外吸收法》的修订起草。在充分调研国内外钽铌相关产品标准及行业内钽铌分析检测实际需求的基础上，对原标准的测定范围、分析设备、试验操作的技术细节、精密度数据进行修改或补充，进一步规范了钽铌中氧含量、氮含量的分析方法，同时又体现了行业内对钽铌化学成分分析的技术水平，具有先进性、可操作性和广泛的适用性。主要修订内容如下：

- 1) 扩大了氧量的测定范围：测定范围由“0.0050%~1.20%”修改为“0.0010%~1.50%”，现有高纯钽铌产品及其原料要求氧量的合格限为 0.0010%，需通过降低方法的测定下限，满足当前高纯钽铌中氧量的检测需求；
- 2) 增加了“样品条款”，规定了钽粉和铌粉的样品粒度要求，规定了钽铌铸锭样品的取样方法；
- 3) 增加了“校准程序”，原方法为单点校正法，不同含量样品使用相应氧量的标准物质进行校正，修订后通过补充多标准点校准程序，实现不同含量样品同时检测；
- 4) 增加了“精密度”条款和“试验报告”条款。
- 5) 与 GB/T 15076.13-2017《钽铌化学分析方法 第 13 部分：氮量的测定 惰气熔融热导法》内容合并。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）测定范围的修订

在制定钽铌中氧量、氮量的测定范围时，根据产品客户的反馈要求，结合日常检测样品实际情况，对产品氧量、氮量测定范围作了界定，最终确定出本文件氧量、氮量的测定范围，见表 3。

表 3 本标准测定范围

元素	本标准范围/%
氧	0.0010~1.50
氮	0.0005~0.40

（二）检测设备工作参数

在检测设备选择方面，使用进口设备，本文件相关实验设备工作参数见表 4。

表 4 仪器工作参数

参数名称	参数值	参数名称	参数值
脱气周期	2 次/套坩埚	分析延迟比较器	1
控制模式	功率	分析类型	自动分析
分析延迟 (s)	15	吹扫时间 (s)	15
排气时间 (s)	15	排气冷却时间 (s)	5
脱气功率 (kW)	5.5	分析功率 (kW)	5.0
最短分析时间 (s)	30	比较水平	3.0

（三）脱气周期的选择实验

在相同分析条件下，改变脱气周期，对比不同脱气周期对空白值的影响，结果见表 5。

表 5 不同脱气周期下的氧空白值 (%)

脱气周期	氧元素				氮元素			
	氧	平均值	S	RSD %	氮	平均值	S	RSD %
1次	0.0017 0.0013 0.0016 0.0013 0.0012	0.0014	0.00022	15.48	0.0001 0.0002 0.0001 0.0001 0.0001	0.00012	0.000045	37.26
2次	0.0012 0.0013 0.0012 0.0012 0.0014	0.0013	0.000089	6.84	0.0001 0.0001 0.0001 0.00008 0.0001	0.000096	0.0000089	9.32

结果表明,脱气次数增加,空白值相对稳定并且低,因此,我们选用脱气周期为2次。

(四) 脱气功率的选择

仪器脱气时要保持较高温度,以便降低空白,同时又不能使温度太高,造成石墨坩埚挥发污染系统并且影响炉头寿命。为了获得稳定的低空白值,现通过试验比较不同功率条件下的空白值,结果见表6。

表6 不同脱气功率空白值比较(%)

脱气功率(kW)	氧元素				氮元素			
	氧	平均值	S	RSD %	氮	平均值	S	RSD %
4.0	0.0018 0.0012 0.0017 0.0014 0.0013	0.0015	0.00025	16.55	0.00010 0.00010 0.00010 0.00010 0.00020	0.00012	0.00005	37.26
5.0	0.0013 0.0017 0.0017 0.0012 0.0015	0.0015	0.00025	17.20	0.00010 0.00010 0.00020 0.00010 0.00010	0.00012	0.00005	37.26
5.5	0.0014 0.0012 0.0012 0.0012 0.0012	0.0012	0.00011	9.17	0.00010 0.00009 0.00010 0.00010 0.00009	0.000096	0.000006	5.70
6.0	0.0012 0.0012 0.0013 0.0011 0.0014	0.0012	0.00011	9.50	0.00010 0.00009 0.00010 0.00010 0.00009	0.000096	0.000006	5.70

结果表明,脱气功率低于5.5kW时空白不稳定,功率在5.5-6.0kW时空白低且稳定,综合考虑选择脱气功率为5.5kW。

(五) 分析功率选择实验

分析功率的大小与熔样温度的高低相对应,它是影响分析结果的关键之一,氧氮联测仪的分析功率对钽铌样品中氧、氮释放有较大影响,因此考察了在不同分析功率下钽铌样品中氧、氮的释放情况。结果见表7。

表7 不同分析功率选择实验(%)

分析功率(kW)	氧元素				氮元素			
	氧	平均值	S	RSD %	氮	平均值	S	RSD %
4.0	0.0210 0.0161	0.0177	0.00219	12.32	0.0011 0.0008	0.00177	0.00073	41.24

	0.0175 0.0165 0.0185				0.0017 0.0021 0.0026			
4.5	0.0215 0.0173 0.0230 0.0220 0.0168	0.0209	0.00251	12.02	0.0016 0.0020 0.0032 0.0026 0.0028	0.0024	0.00070	29.78
5.0	0.0229 0.0231 0.0244 0.0232 0.0232	0.0234	0.00068	2.90	0.0034 0.0032 0.0032 0.0033 0.0035	0.0033	0.000096	2.92
5.5	0.0242 0.0238 0.0237 0.0236 0.0229	0.0238	0.00026	1.10	0.0034 0.0034 0.0033 0.0035 0.0033	0.0034	0.000084	2.46

结果表明，在 4.5kW 以下样品虽然无拖尾现象但氧、氮结果偏低，释放不完全。在 5.0kW-5.5kW 范围内氧、氮的测定结果为一固定值，因而分析功率在 5.0-5.5kW 之间为最佳，考虑到脱气功率选择为 5.5kW，故本实验分析功率确定为 5.0kW。

(六) 浴量的选择实验

本文选择高纯镍箔为浴料对比相同分析条件下浴量与样品量的比例，固定样品量改变浴量做钽铌样品不同浴量选择实验，结果见表 8。

表 8 浴量的选择实验 (%)

浴量: 样量	氧元素				氮元素			
	氧	平均值	S	RSD%	氮	平均值	S	RSD%
3:1	0.248 0.254 0.244 0.246 0.250	0.248	0.00432	1.74	0.036 0.031 0.036 0.027 0.030	0.033	0.00440	13.21
4:1	0.280 0.276 0.273 0.277 0.281	0.277	0.00289	1.01	0.041 0.032 0.038 0.038 0.036	0.037	0.00377	10.20
5:1	0.293 0.290 0.294 0.296 0.292	0.293	0.00250	0.85	0.049 0.048 0.047 0.047 0.047	0.048	0.000957	2.00
6:1	0.293 0.288 0.295 0.300 0.297	0.294	0.00497	1.69	0.048 0.047 0.047 0.048 0.049	0.048	0.000577	1.21

结果表明浴量与样品量的比例低于 5:1 时氧、氮结果均偏低且不稳定。故浴量与样品量的比例至少 5:1 以上满足要求。

(七) 称样量的选择

在气体分析中，试样称样量太少，系统空白等因素对分析结果精度影响就越大，若试样称样量太大，熔体就越易从坩埚中溢出阻碍了气体的逸出，导致结果偏低，本试验称取不同钽铌样品，选择不同称样量进行试验，实验结果见表 9。

表 9 称样量的试验 (%)

称样 量(g)	氧元素				氮元素			
	氧	平均值	S	RSD%	氮	平均值	S	RSD%
0.060	0.349 0.332	0.326	0.0173	5.30	0.029 0.029	0.0282	0.00130	4.61

~ 0.070	0.301 0.326 0.324					0.026 0.029 0.028			
0.071 ~ 0.080	0.315 0.314 0.317 0.320 0.313	0.316	0.00277	0.88		0.028 0.026 0.027 0.028 0.027	0.0272	0.000837	3.08
0.081 ~ 0.090	0.313 0.317 0.314 0.315 0.316	0.315	0.00158	0.50		0.026 0.027 0.026 0.027 0.026	0.0264	0.000548	2.07
0.091 ~ 0.100	0.318 0.311 0.315 0.314 0.308	0.313	0.00383	1.22		0.027 0.026 0.026 0.026 0.026	0.0262	0.000447	1.72
0.101 ~ 0.110	0.309 0.315 0.309 0.311 0.307	0.310	0.00303	0.98		0.025 0.025 0.026 0.025 0.025	0.0252	0.000447	1.78
0.111 ~ 0.120	0.305 0.310 0.310 0.304 0.309	0.308	0.00288	0.94		0.025 0.024 0.025 0.025 0.024	0.0248	0.000837	3.52
0.121 ~ 0.130	0.300 0.300 0.303 0.303 0.306	0.302	0.00251	0.83		0.022 0.024 0.023 0.022 0.021	0.0224	0.00114	5.09

从表中数据可以看出,称样量小于0.070g时,结果相对波动大;称取0.08g-0.12g时,结果稳定;称取大于0.12g时,结果稳定但是氧、氮结果明显偏低,所以选取称样量0.07g-0.12g分析钽铌中氧、氮含量。

(八) 分析时间选择实验

样品分析结束由最短分析时间和比较水平共同决定,通过实验可以观察钽铌样品中氧、氮含量峰结束时间,改变分析时间,观察对分析结果的影响,结果见表10。

表10 分析时间选择实验 (%)

分析时间 (s)	氧元素					氮元素				
	氧	平均值	S	RSD %	熔化情况	氮	平均值	S	RS D%	熔化情况
25	0.288 0.287	0.288	0.00293	1.02	拖尾	0.0265 0.0252	0.0260	0.00093	3.58	拖尾
	0.292 0.284					0.0268 0.0267				
	0.288					0.0248				
30	0.318 0.313	0.314	0.00384	1.23	正常	0.0263 0.0265	0.0266	0.00055	2.05	正常
	0.319 0.317					0.0260 0.0265				
	0.311					0.0274				
35	0.321 0.322	0.318	0.00551	1.73	正常	0.0273 0.0281	0.278	0.00063	2.26	正常
	0.318 0.321					0.0283 0.0270				
	0.319					0.0283				

结果表明氧分析时间30s已分析完毕,氮分析时间45s时氮峰也无拖尾,氮结果略有偏低,到50s时氮结果释放更完全。故本方法选择氧分析时间30s,氮分析时间50s。

(九) 比较水平的选择实验

改变比较水平,观察对分析结果的影响,结果见表11。

表 11 比较水平选择实验 (%)

比较水平	氧元素				氮元素			
	氧	平均值	S	RSD%	氮	平均值	S	RSD%
1.0	0.307 0.314	0.311	0.00365	1.62	0.0254 0.0275	0.0265	0.000824	3.11
	0.315 0.313				0.0260 0.0266			
	0.308				0.0270			
2.0	0.318 0.313	0.314	0.00385	1.22	0.0263 0.0268	0.0266	0.00055	2.07
	0.309 0.317				0.0260 0.0265			
	0.311				0.0274			
3.0	0.311 0.317	0.314	0.00279	0.89	0.0272 0.0270	0.0268	0.00034	1.27
	0.317 0.315				0.0268 0.0263			
	0.312				0.0270			
4.0	0.308 0.309	0.311	0.00311	1.00	0.0269 0.0261	0.0261	0.00047	1.80
	0.311 0.316				0.0256 0.0261			
	0.310				0.0260			

从表中数据可以看出,比较水平在 1.0~2.0 时,钼铌样品中氧、氮结果的稳定性低于比较水平在 3.0~4.0 时,RSD%大于比较水平在 3.0~4.0 时的氧、氮结果,所以本方法选定氧、氮的比较水平 3.0。

(十) 方法检出限及定量下限

对空白连续测定 11 次,以 3 倍标准偏差为元素检出限,以 10 倍标准偏差为定量下限,结果见下表 12。

表 12 空白值的测定 (%)

空白材料	氧元素				氮元素			
	氧空白值	S	检出限	定量下限	氮空白值	S	检出限	定量下限
镍箔 + 坩埚	0.0022、0.0021	0.000075	0.00023	0.00075	0.00002、0.00003	0.0000089	0.000027	0.000089
	0.0020、0.0020				0.00004、0.00003			
	0.0021、0.0021				0.00004、0.00003			
	0.0021、0.0020				0.00004、0.00004			
	0.0022、0.0021				0.00002、0.00002			
	0.0020				0.00002			

第一验证单位(国标(北京)检验认证有限公司、稀美资源(广东)有限公司)的方法测定下限见表 13、表 14。

表 13 一验(国标(北京)检验认证有限公司)的方法测定下限

空白材料	氧元素				氮元素			
	氧空白值/%	S	检出限/%	定量下限/%	氮空白值/%	S	检出限/%	定量下限/%
镍箔 + 坩埚								

表 14 一验(稀美资源(广东)有限公司)的方法测定下限

空白材料	氧元素				氮元素			
	氧空白值/%	S	检出限/%	定量下限/%	氮空白值/%	S	检出限/%	定量下限/%
镍箔+坩埚								

结合表 12~表 14 可知,分析方法中氧量的测定下限均小于 0.0010%,氮量的测定下限均小于 0.0005%,表明该方法满足定量限要求。

(十一) 准确度试验

1. 起草单位加标回收试验

按试验方法采用标样 O%=0.361%±0.006%, N%=0.048%±0.003%钽铌标样,对钽铌样品进行氧量、氮量加标回收实验,测定结果如表 15、表 16。

表 15 起草单位氧量加标回收试验结果

样品	称样量 (g)	氧测定值 (%)	加标量 (%)	标测定值 (%)	回收率 (%)
钽铌样品+标准样品	0.0887	0.377	0.0224	0.0225	100.4
	0.0894	0.392	0.0162	0.0169	104.3
	0.0850	0.384	0.0187	0.0190	101.6
	0.0972	0.385	0.0201	0.0205	101.9
	0.0802	0.382	0.0203	0.0208	102.5
	0.0839	0.389	0.0192	0.0201	104.7
	0.1014	0.388	0.0231	0.0241	104.3
	0.0877	0.390	0.0192	0.0201	104.7
	0.0905	0.372	0.0237	0.0235	99.2
	0.0812	0.390	0.0177	0.0185	104.5
	0.0850	0.387	0.0201	0.0209	103.9

表 16 起草单位氮量加标回收试验结果

样品	称样量 (g)	氮测定值 (%)	加标量 (%)	标测定值 (%)	回收率 (%)
钽铌样品+标准样品	0.0887	0.088	0.00303	0.00298	101.7
	0.0894	0.112	0.00207	0.00216	95.8
	0.0850	0.100	0.00254	0.00248	102.4
	0.0972	0.103	0.00241	0.00239	100.8
	0.0802	0.087	0.00266	0.00269	98.9
	0.0839	0.095	0.00249	0.00256	97.3
	0.1014	0.095	0.00296	0.00308	96.1
	0.0877	0.099	0.00250	0.00255	98.0
	0.0905	0.084	0.00316	0.00315	100.3
	0.0812	0.101	0.00242	0.00235	103.0
	0.0850	0.092	0.00258	0.00267	96.6

由表 14、15 可知,方法氧加标回收率在 99.2%~105%之间,氮加标回收率在 95.8%~103%之间准确度满足要求。

2. 一验加标回收试验

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司、稀美资源（广东）有限公司）的加标回收试验结果见表 17~表 20。

表 17 一验（国标（北京）检验认证有限公司）氧量加标回收试验结果

样品	称样量 (g)	氧测定值 (%)	加标量 (%)	标测定值 (%)	回收率 (%)
钽铌样品 + 标准样品					

表 18 一验（国标（北京）检验认证有限公司）氮量加标回收试验结果

样品	称样量 (g)	氮测定值 (%)	加标量 (%)	标测定值 (%)	回收率 (%)
钽铌样品 + 标准样品					

由表 17、表 18 可知，方法氧加标回收率在 XX%~XX%之间，氮加标回收率在 XX%~XX%之间准确可靠，与起草单位结论一致。

表 19 一验（稀美资源（广东）有限公司）氧量加标回收试验结果

样品	称样量 (g)	氧测定值 (%)	加标量 (%)	标测定值 (%)	回收率 (%)
钽铌样品 + 标准样品					

表 20 一验（稀美资源（广东）有限公司）氮量加标回收试验结果

样品	称样量 (g)	氮测定值 (%)	加标量 (%)	标测定值 (%)	回收率 (%)
钽铌样品+标准样品					

由表 19、表 20 可知，方法氧加标回收率在 XX%~XX%之间，氮加标回收率在 XX%~XX%之间准确可靠，与起草单位结论一致。

（十二）精密度试验

对 7 个不同氧量、氮量的钽铌样品，采用本方法分别独立地进行 11 次测定，测定结果见表 21。

表 21 起草单位样品测定结果

样品名称	氧元素 (%)				氮元素 (%)			
	氧	平均值	s	RSD %	氮	平均值	S	RSD %
钽铌	0.0010、0.0010、0.0010、 0.0010、0.0010、0.0010、 0.0010、0.0010、0.0010、 0.0010、0.0010	0.0010	0	0	0.0005、0.0005、0.0005、 0.0005、0.0005、0.0005、 0.0005、0.0005、0.0005、 0.0005、0.0005	0.0005	0	0
钽丝	0.018、0.019、0.017、 0.019、0.018、0.018、	0.018	0.0013	7.22	0.0023、0.0024、0.0028、 0.0026、0.0027、0.0028、	0.0026	0.00023	0.85

	0.016、0.020、0.016、 0.019、0.019				0.0028、0.0022、0.0027、 0.0027、0.0029			
钽粉 -1	0.410、0.411、0.410、0.408、 0.407、0.407、0.408、 0.409、0.411、0.411、0.408	0.409	0.00158	0.39	0.184、0.184、0.184、 0.186、0.183、0.180、 0.183、0.183、0.184、 0.182、0.183	0.183	0.0015	0.82
钽粉 -2	0.121、0.120、0.117、0.118、 0.127、0.126、0.123、 0.125、0.119、0.123、0.123	0.122	0.00329	2.70	0.0072、0.0069、0.0078、 0.0079、0.0070、0.0065、 0.0078、0.0065、0.0078、 0.0070、0.0062	0.0071	0.00061	8.59
铌粉 -1	0.578、0.576、0.577、 0.573、0.576、0.573、 0.582、0.581、0.584、 0.577、0.575	0.577	0.00356	0.62	0.053、0.054、0.053、 0.053、0.053、0.052、 0.054、0.053、0.053、 0.054、0.053	0.053	0.00060	1.13
铌粉 -2	1.13、1.11、1.07、1.15、 1.09、1.12、1.08、1.13、 1.17、1.16、1.14	1.12	0.0326	2.91	0.019、0.021、0.021、 0.023、0.022、0.023、 0.021、0.022、0.022、 0.022、0.022	0.022	0.0011	5
钽铌 复合 物	0.511、0.520、0.516、0.506、 0.501、0.508、0.530、 0.529、0.512、0.507、0.502	0.513	0.0099	1.93	0.379、0.377、0.375、 0.364、0.374、0.378、 0.366、0.375、0.381、 0.363、0.364	0.372	0.0068	1.83

由表 21 结果可知，本法氧量的 RSD% 在 0%~7.22% 之间，氮量的 RSD% 在 0%~8.59% 之间，精密度较好，能满足分析要求。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）的精密度试验结果见表 22。

表 22 一验（国标（北京）检验认证有限公司）精密度实验

样品名称	氧元素 (%)				氮元素 (%)			
	氧	平均值	s	RSD	氮	平均值	S	RSD

由表 22 结果可知，测定氧量的 RSD% 在 XXX%~XXX% 之间，氮量的 RSD% 在 XXX%~XXX% 之间，方法的精密度良好，与起草单位结论一致。

第一验证单位（稀美资源（广东）有限公司）的精密度试验结果见表 23。

表 23 一验（稀美资源（广东）有限公司）精密度实验

样品名称	氧元素 (%)				氮元素 (%)			
	氧	平均值	s	RSD	氮	平均值	S	RSD

第二验证单位（九江有色金属冶炼有限公司）的精密度试验结果见表 24。

表 24 二 验（九江有色金属冶炼有限公司）精密度实验

样品名称	氧元素 (%)				氮元素 (%)			
	氧	平均值	s	RSD	氮	平均值	S	RSD

由表 24 结果可知，测定氧量的 RSD% 在 XXX%~XXX% 之间，氮量的 RSD% 在 XXX%~XXX% 之间，方法的精密度良好，与起草单位结论一致。

第二验证单位（西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司）的精密度试验结果见表 25。

表 25 二 验（西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司）精密度实验

样品名称	氧元素 (%)				氮元素 (%)			
	氧	平均值	s	RSD	氮	平均值	S	RSD

由表 25 结果可知，测定氧量的 RSD% 在 XXX%~XXX% 之间，氮量的 RSD% 在 XXX%~XXX% 之间，方法的精密度良好，与起草单位结论一致。

(十三) 主要实验（或验证）的分析

按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》，通过对宁夏东方钽业股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、稀美资源（广东）有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、九江有色金属冶炼有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、浙江创欣新材料有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、江苏美特林科特殊合金股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司 11 家单位的试验数据和验证数据分别按照重复性和允许差的公式进行计算，得到了不同含量的重复性限和再现性。

1. 样品数据对比

起草单位与验证单位的试验结果统计对比见表 26、表 27。

表 26 氧量的试验结果对比

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3		水平 4		水平 5		水平 6		水平 7	
	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s
起草	0.0010	0	0.018	0.0013	0.409	0.00158	0.122	0.000326	0.577	0.00356	1.126	0.0326	0.513	0.0099
一 验														
二 验														
二 验														

表 27 氮量的试验结果对比

试验 单位	水平 1		水平 2		水平 3		水平 4		水平 5		水平 6		水平 7	
	$\bar{X},\%$	s	$\bar{X},\%$	s	$\bar{X},\%$	s	$\bar{X},\%$	s	$\bar{X},\%$	s	$\bar{X},\%$	s	$\bar{X},\%$	s
起 草	0	0	0.0026	0.00023	0.183	0.0015	0.0071	0.00061	0.053	0.00060	0.022	0.00021	0.372	0.00068
一 验														
二 验														

采用格拉布斯检验方法,分别对各单位中氧氮含量的测定数据进行异常值情况分析,结果见表 28~表 33。

$$G_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S}, \quad G_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$$

表 28 不同氧含量水平样品分析结果异常值分析 (东方钨业)

样品	$\bar{X}/\%$	s	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 /n=11,a=0.05	结论
钨锭	0.0010	0			2.234	
钨丝	0.018	0.0013			2.234	
钨粉-1	0.409	0.00158			2.234	
钨粉-2	0.122	0.00329			2.234	
钨粉-1	0.577	0.00356			2.234	
钨粉-2	1.12	0.0326			2.234	
钨钨复合物	0.513	0.0099			2.234	

表 29 不同氮含量水平样品分析结果异常值分析 (东方钨业)

样品	$\bar{X}/\%$	s	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 /n=11,a=0.05	结论
钨锭	0.0005	0			2.234	
钨丝	0.0026	0.00023			2.234	
钨粉-1	0.183	0.0015			2.234	
钨粉-2	0.0071	0.00061			2.234	
钨粉-1	0.053	0.00060			2.234	
钨粉-2	0.022	0.0011			2.234	
钨钨复合物	0.372	0.0068			2.234	

表 30 不同氧含量水平样品分析结果异常值分析 (国标检验)

样品	$\bar{X}/\%$	s	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论

表 31 不同氮含量水平样品分析结果异常值分析 (国标检验)

样品	$\bar{X}/\%$	s	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论

表 32 不同氧含量水平样品分析结果异常值分析（稀美资源）

样品	$\bar{X}/\%$	s	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论

表 33 不同氮含量水平样品分析结果异常值分析（稀美资源）

样品	$\bar{X}/\%$	s	G1/%	Gn/%	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论

根据格拉布斯检验方法，查表得：n=11, a=0.05时，舍弃界限值为 2.234。表 24~表 29 数据结果显示不同氧、氮含量样品的 11 次测定数据无异常值。

2. 方法的重复性限和再现性限

2.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，精密度原始数据参见附录 A，在表 34 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）情况不超过 5%。重复性限（r）按表 34 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 34 重复性限（r）

氧的质量分数%							
r/%							
氮的质量分数%							
r/%							

2.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 35 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（R），超过重复性限（R）的情况不超过 5%，重复性限（R）按表 35 数据采用线性内插法求得。

表 35 再现性限（R）

氧的质量分数%							
r/%							
氮的质量分数%							
r/%							

四、标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本文件充分考虑了国内外钽铌研制及生产企业和用户单位的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，将进一步规范钽铌中氧量、氮量的分析检验工作，更好地指导相关行业钽铌的分析检测和应用水平；有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

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国内外钽铌相关产品标准的技术内容，修订后氧量、氮量的测定范围完全覆盖了目前所有可能出现的钽铌样品，能够与国内外现行的钽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。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

（一）在标准实施前应保证标准文本在钽铌相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应，这是保证新标准贯彻实施的基础。

（二）针对标准使用的不同对象，有侧重地开展标准的宣贯培训，以保证标准的贯彻实施。

（三）对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

（四）建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、废止现行有关标准的建议

建议废止 GB/T 15076.13—2017《钽铌化学分析方法 第 13 部分：氮量的测定 惰气熔融热导法》和 GB/T 15076.14—2008《钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量的测定 惰气熔融红外吸收法》。

十二、其他应予以说明的事项

无。

《钽铌化学分析方法》标准修订编制组

2024-5

附件：

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：钽铌化学分析方法 第 14 部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融-红外吸收法/
热导法

承办人：张自鼎

共 1 页 第 1 页

标准项目负责起草单位：中色（宁夏）东方集团钽业股份有限公司 电话：0952-2098574

2024 年 5 月 11 日填写

序号	标准章条编号	意见内容	提出单位	处理意见	备注
1	1	将“1 测定范围”由“0.005%~1.20%”修改为“0.0010%~1.50%”。	国标（北京）检验认证有限公司	采纳	
2	5	将“8.5 校准程序”部分内容进行更详细表述。	稀美资源（广东）有限公司	采纳	
3		没有意见	广东省科学院工业分析检测中心		
4		没有意见	九江有色金属冶炼有限公司		
5		没有意见	西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司		
6		没有意见	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司		
7		没有意见	浙江创欣新材料有限公司		
8		没有意见	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司		
9		没有意见	承德天大钒业有限责任公司		
10		没有意见	国合通用（青岛）测试评价有限公司		
11		没有意见	大连融德特种材料有限公司		
12		没有意见	西安汉唐分析检测有限公司		
13		没有意见	株洲高力新材料有限公司		
14		没有意见	甘肃精普检测科技有限公司		

15		没有意见	江苏美特林科特殊合金股份有限公司		
16		没有意见	西安中钛华测检测技术有限公司		
17		没有意见	上海有色金属工业技术监测中心有限公司		
18		没有意见	宝钛集团实验中心		

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：18 个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：18 个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：2 个；

（4）没有回函的单位数：0 个。