镍合金化学分析方法

第8部分：铌含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法**（ISO 22033:2011,MOD）**

编 制 说 明

（送审稿）

北矿检测技术股份有限公司

阮桂色

2024年12月

镍合金化学分析方法

第8部分：铌含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

**一、工作简况**

1.任务来源

2023年12月4日，国家标准化管理委员会下达了《国家标准化管理委员会关于下达2023年第三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〔2023〕58号，其中《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（修改采用国际标准 ISO 22033:2011）由北矿检测技术股份有限公司负责起草，项目计划编号为20231331-T-610，项目周期16个月，项目计划完成年限为2025年4月。

2.立项目的和意义

根据国家标准委办公室《关于印发<装备制造业重点领域国际标准转化工作计划>的通知》（标委办工-[2017] 169号）要求，为落实《装备制造业标准化和质量提升规划》，实现重点领域国际标准转化率达到90%以上的目标。《ISO 22033:2011《Nickel alloys - Determination of niobium - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method》为2019年装备制造业重点领域国际标准转化计划项目。

镍及镍合金作为一类重要的战略性材料，具有耐腐蚀、耐高温、抗氧化、延展性好等优良性能，广泛用 于冶金、化工、航空航天等领域，是国内外研究的热点金属之一。镍具有良好的力学、物理和化学性能，通过添加适宜的金属元素铌、铬、钨、钼、钴、铝、钛、铁等，可提高它的抗氧化性、耐蚀性、高温强度和改善某些物理性能。因此，准确测定镍合金中铌等元素含量，建立铌的检测方法，对于镍合金生产、加工和产品进出口贸易都有非常重要的意义。

国内暂未查到已发布的镍合金中铌含量测定的相关方法。国外现行标准为“Nickel alloys-Determination of niobium -Inductively coupled plasma/atomic emission spectrometric method”，2011年9月1日实施，但国内一直未进行转化采用。

3.主要承担单位和工作成员所作的工作

3.1 主要承担单位情况

北矿检测技术股份有限公司源于1956年成立的北京矿冶研究总院分析研究室，2016年10月注册为独立法人单位，2022年9月改制为股份有限公司，是矿冶科技集团有限公司的二级控股子公司。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制、分析检测技术和仪器研发等工作。公司同时为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专精特新示范企业。公司拥有4个国家级平台和1个北京市重点实验室，发布国家和行业标准500余项、牵头和参与制定国际标准10余项。

酒泉钢铁（集团）有限责任公司积极参与试验验证，担任一验工作，并负责梯度样品的提供。国标（北京）检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司担任一验工作。太原钢铁（集团）有限责任公司、广东省工业分析检测中心、广西分析测试研究中心担任二验工作。

3.2主要工作成员及其所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人 员 | 工作职责 |
| 1 | 北矿检测技术股份有限公司 | 阮桂色 | 负责标准项目申报和起草；试验方案的设计和实施；标准文本、研究报告、编制说明的撰写等 |
| 苏春风、孙计先、袁司仪 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据以及试验数据统计等工作 |
| 2 | 酒泉钢铁（集团）有限责任公司 | 张双武、惠洋、康开斌 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据 |
| 3 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 徐青，陈雄飞 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据 |
| 4 | 太原钢铁（集团）有限责任公司 | 杨菊蕾、芦洋 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据 |
| 5 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 陈祝海、张厚强 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据 |
| 6 | 广东省工业分析检测中心 | 屈雨鑫、罗铁础 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据 |
| 7 | 广西分析测试研究中心 | 班雁华、黄一帆 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度验证数据 |

3.3 主要工作过程

3.3.1预研阶段

2019年 1月-2019 年 11 月，起草单位对 ISO 22033:2011《Nickel alloys - Determination of niobium - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method》标准，以电话和书面问卷进行了全面调研，收集了修改意见，确定了初步方案，并进行了相关试验，确定试验方案准确度高，精密度好。

3.3.2标准立项

2019年12月，北矿检测技术股份有限公司提交了《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》国家标准项目建议书、标准草案及标准立项报告等材料。2023年12月4日，国家标准化管理委员会下达了《国家标准化管理委员会关于下达2023年第三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〔2023〕58号，其中《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（修改采用国际标准 ISO 22033:2011）由北矿检测技术股份有限公司负责起草，项目计划编号为20231331-T-610，项目周期16个月，项目计划完成年限2025年4月。

3.3.3 标准起草

2022年9月~12月，酒泉钢铁（集团）有限责任公司提供了多个镍合金样品，北矿检测技术股份有限公司从中选择了5个水平的梯度样品。

2023年8月~2024年4月，北矿检测技术股份有限公司组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。开展了试验工作，包括样品溶解试验、共存元素干扰、波长选择试验、工作曲线的配置、精密度试验、准确度试验等的研究，形成了《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》试验报告、标准文本讨论稿。

2024年5月，北矿检测技术股份有限公司将试验报告、标准文本讨论稿和样品同时分发给各验证单位，各单位开展了验证工作。

2024年8月，北矿检测技术股份有限公司将验证单位返回的数据、验证报告进行收集整理、汇总和统计，并根据各验证单位反馈情况，优化了试验，确定了最终试验报告和标准文本。

2024年7月24日至27日，全有色金属标准化技术委员会将在山西大同市召开《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》预审会。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了标准研究的后续工作。

北矿检测技术股份有限公司、酒泉钢铁（集团）有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、太原钢铁（集团）有限责任公司、广东省工业分析检测中心、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、金川集团股份有限公司等30多家企事业单位40多名专家代表参加了会议，对标准提出的意见如下：

1）4号梯度样品为非标准样品，可能因均匀性问题，导致各验证单位数据精密度较原标准略差，预审会专家建议购买此梯度标准样品，重新做精密度数据（标委会）。采纳；

2）试验报告表13、14中，加标回收试验、标样比对试验数据偏少，建议补充（金川集团股份有限公司）。采纳；

3）“8试验步骤”中“注 8.2.2和8.2.3的替代溶解方案”修改为“注 8.4.2和8.4.3的替代溶解方案”。采纳；

4）公式（1）中，“式中”补充校准溶液*K*10、校准空白溶液K0的注解（国标（北京）检验认证有限公司）。采纳；

标准编制组根据与会专家意见，对标准进行了修改和完善，形成了标准《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿。

3.3.4 征求意见阶段

编制组通过发送和函送、电话、微信等形式对《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿征询意见。共发征求意见函16份，科研院所4份，占比25%，企业用户7份，占比44%，第三方检测建构5份，占比31%，回函的单位16份，回函有意见或建议的单位9份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

编制组根据意见，对标准进行修改和完善，形成了标准《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法（送审稿）》及《送审稿编制说明》。

3.3.5审查阶段

1. 技术专家审查

2024年12月16～19日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在哈尔滨召开了《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准审定会，共有XX个单位的XX名专家参加了会议。

与会专家对《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准的送审稿进行了认真审定，提出了X条修改意见，编制小组会后按照专家的修改意见进行了修改，完善了《送审稿》及《送审稿编制说明》。

1. 委员审查

20XX年X月XX～XX日在XX省XX市，全国有色金属标准化技术委员会在XX省XX市召开了全体委员会议。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员共计 XX名，实际参与投票工作 XX名。会议经过认真的讨论，对《镍合金化学分析方法 第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准制修订程序、征求意见的过程以及技术内容的确定等多方面进行了仔细审查。与会XX名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查，无修改意见，表决通过率为100%。形成标准《报批稿》及《报批稿编制说明》。

3.3.6 委员电子投票阶段

20xx年xx月xx日至20xx年xx月xx日，由全国有色重金属标准化分技术委员会在全国专业标准化技术委员会工作平台发起了本标准《报批稿》及《报批稿编制说明》委员投票，该委员会有委员 XX人，XX人投赞成票，不赞成为X和弃权票为X，投赞成票率为 XX%。

3.3.7 报批阶段

于 2025 年X月底最终形成《报批稿》和《报批稿编制说明》上报国标委。

**二、标准编制原则**

本标准起草过程中遵循以下原则：

1 规范性原则

本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；并按照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：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行数理统计分析。

2 先进性原则

本文件修改采用ISO 22033:2011 《 Nickel alloys - Determination of niobium - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method》，主要技术内容与 ISO 22033:2011 基本一致。

3 适用性原则

本标准以满足我国镍合金产品实际检测需求为原则，能够满足企业需求，对镍合金生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

4 合规性原则

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求，符合相关规定。

**三、标准主要内容的确定依据**

本文件修改采用 ISO 22033:2011，在标准的制定过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1. 样品溶解试验

本部分采用ISO 22033:2011 规定的溶样方法：

称取0.25 g 样品，精确至0.0005g，置于聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中，加入5 ml氢氟酸、30 ml 盐酸和3 ml硝酸，室温溶解，加入2.5 ml 磷酸，加热至溶解完全，加入7.5 ml 高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，并保持冒烟2min ～ 3min。取下冷却，加入10 ml水溶解盐类。如有残留物，加入2 ml HF，低温加热约20 min，直到残留物完全溶解。

考察样品溶解情况，试验结果见表2。

表2样品溶解试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 溶样效果 | 溶解完全 | 溶解完全 | 溶解完全 | 溶解完全 |

试验结果显示，试料采用氢氟酸、盐酸、硝酸、磷酸和高氯酸溶解，溶解效果好，溶解速度较快。

1. 共存元素干扰

本试验方案中，试样中质量分数大于1%的所有共存元素均进行了基体匹配，因此无需做共存元素干扰试验。

1. 波长的选择

选用3#(VSN7/3)、4#（原）样品，按试验方法溶解试样并配制工作曲线，见表7和表8，考察波长的选择对测定结果的影响，测定结果见表3。

表3 波长的选择对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 标准值  （%） | 测定结果 | 分析谱线/nm | | | | |
| 295.09 | 309.41 | 316.34 | 319.11 | 319.50 |
| 3#(VSN7/3) | 1.83 | 绝对强度 | 92751.98 | 75805.06 | 53423.06 | 156786.48 | 298557.51 |
| 含量（%） | 1.84 | 1.85 | 1.84 | 1.85 | 1.84 |
| 4#（原） | 5.40 | 绝对强度 | 81027.95 | 306636.40 | 240508.77 | 173191.57 | 966465.18 |
| 含量（%） | 5.31 | 5.32 | 5.32 | 5.34 | 5.31 |

表3试验结果显示，采用以上推荐的分析谱线测定镍合金中的铌，测定结果基本吻合。

1. 标准曲线的绘制

1）Kl,Nb 和 Kh,Nb校准溶液的制备

为每份测试溶液TNb，制备两份基体匹配校准溶液Kl,Nb 和 Kh,Nb， 其中铌的质量分数分别略低于和略高于TNb中铌的质量分数。具体步骤如下：

a. 移取适量的铌标准溶液（见标准文本5.8或5.9），置于聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中，记为Kl,Nb，其中铌的质量分数*w*l,Nb近似为：wTNb×0,75 < wl,Nb < wTNb×0,95。

b. 移取适量的铌标准溶液（见标准文本5.8或5.9），置于聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中，记为Kh,Nb，其中铌的质量分数*w*l,Nb近似为：*w*TNb × 1,05 < *w*h,Nb < *w*TNb × 1,25。

c. 于聚丙烯容量瓶Kl,Nb及Kh,Nb中，加入适量的干扰元素标准溶液（见标准文本5.10），将被测试样中质量分数大于1%的基体元素，进行等效匹配，匹配误差控制在1%之内。

d. 以下操作见标准文本8.4.1至8.4.3。

2）测量

首先测定每个梯度样品对应的最低校准溶液Kl,Nb分析线的绝对强度，然后依次测定试样溶液TNb和最高校准溶液KhNb分析线的绝对强度。按照这个顺序重复测定三次，分别计算低、高校准溶液和被测溶液的平均绝对强度*I* l,Nb、*I* h,Nb和*I*TNb 。

试验选取4个镍合金标准样品（1#～4#）以及1个合成样品（5#）作为梯度样品，样品成分信息见表4。参考样品信息，为每个样品测试溶液制备两份基体匹配校准溶液Kl,Nb 和 Kh,Nb，基体匹配校准溶液配制情况见表5至表9。

表4 样品成分信息/%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标样信息  及编号 | 1#  (IARM7C) | 2#  (VS N9/4) | 3#  (VS N7/3) | 4#  （YSB C 11527-2020） | 5#  （合成样品） |
| Ni | 34.9 | 63.46 | 75.29 | 52.52 | 52.77 |
| Cr | 18.4 | 17.44 | 14.35 | 18.89 | 20.1 |
| Cu | 0.031 | 0.0122 | 0.186 | 0.002 | 0.093 |
| Co | 0.041 | / | / | 0.045 | 0.197 |
| Si | 1.21 | 0.096 | 0.114 | 0.038 | 0.155 |
| Mn | 1.32 | 0.01 | 0.037 | 0.012 | 0.103 |
| P | 0.014 | / | 0.0023 | 0.0020 | 0.006 |
| C | 0.064 | 0.0102 | 0.0069 | 0.029 | 0.036 |
| S | 0.0004 | / | 0.0017 | 0.0010 | 0.0012 |
| Fe | 43.5 | 7.63 | 2.03 | 18.75 | 16.40 |
| Ti | 0.022 | 2.4 | 2.09 | 1.02 | 1.02 |
| Al | 0.017 | 1.33 | 1.15 | 0.56 | 0.705 |
| Mo | 0.095 | 2.88 | 2.91 | 3.10 | 3.02 |
| Nb | 0.189 | 0.83 | 1.83 | 5.03 | 5.40+4.60 |
| W | / | 3.9 | / | 0.010 | 0.0089 |
| Mg | 有 | 有 | 有 | / | / |
| 合量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

表5 1# 样品基体匹配校准溶液

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 标液配制情况 | | | | |
| 1#  (IARM7C)（Nb0.189%） | 标准点 | 加入元素 | | 浓度（mg/ml） | 加入量（ml） |
| 低标/Kl,Nb  *wl,Nb*=0.16%≈  *wTNb*×0.85 | 干扰元素 | Ni | 10 | 8.725 |
| Cr | 10 | 4.60 |
| Fe | 10 | 10.875 |
| Si | 1 | 3.025 |
| Mn | 1 | 3.30 |
| 待测元素 | Nb | 0.1 | 4.0 |
| 高标/Kh,Nb  *w*h,Nb=0.216%≈*w*TNb ×1.14 | 干扰元素 | Ni | 10 | 8.725 |
| Cr | 10 | 4.60 |
| Fe | 10 | 10.875 |
| Si | 1 | 3.025 |
| Mn | 1 | 3.30 |
| 待测元素 | Nb | 0.1 | 5.40 |

表6 2# 样品基体匹配校准溶液

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 标液配制情况 | | | | |
| 2#  (VS N9/4)（Nb0.83%） | 标准点 | 加入元素 | | 浓度（mg/ml） | 加入量（ml） |
| 低标/Kl,Nb  *wl,Nb*=0.72%≈*wTNb*×0.87 | 干扰元素 | Ni | 10 | 15.865 |
| Cr | 10 | 4.36 |
| Fe | 10 | 1.9075 |
| Ti | 1 | 6.00 |
| Al | 1 | 3.325 |
| Mo | 1 | 7.20 |
| W | 1 | 9.75 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 1.80 |
| 高标/Kh,Nb  *w*h,Nb=0.96%≈*w*TNb ×1.16 | 干扰元素 | Ni | 10 | 15.865 |
| Cr | 10 | 4.36 |
| Fe | 10 | 1.9075 |
| Ti | 1 | 6.00 |
| Al | 1 | 3.325 |
| Mo | 1 | 7.20 |
| W | 1 | 9.75 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 2.40 |

表7 3# 样品基体匹配校准溶液

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 标液配制情况 | | | | |
| 3#  (VS N7/3)（Nb1.83%） | 标准点 | 加入元素 | | 浓度（mg/ml） | 加入量（ml） |
| 低标/Kl,Nb  wl,Nb=1.52%≈wTNb×0.83 | 干扰元素 | Ni | 10 | 18.8225 |
| Cr | 10 | 3.5875 |
| Fe | 10 | 0.5075 |
| Ti | 1 | 5.225 |
| Al | 1 | 2.875 |
| Mo | 1 | 7.275 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 3.80 |
| 高标/Kh,Nb  *w*h,Nb=2.08≈  *w*TNb ×1.14 | 干扰元素 | Ni | 10 | 18.8225 |
| Cr | 10 | 3.5875 |
| Fe | 10 | 0.5075 |
| Ti | 1 | 5.225 |
| Al | 1 | 2.875 |
| Mo | 1 | 7.275 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 5.20 |

表8 4# 样品基体匹配校准溶液

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 标液配制情况 | | | | |
| 4#  (YSB C 11527)（Nb5.03%） | 标准点 | 加入元素 | | 浓度（mg/ml） | 加入量（ml） |
| 低标/Kl,Nb  *w*l,Nb=4.60%≈ *w*TNb ×0.91 | 干扰元素 | Ni | 10 | 13.0 |
| Cr | 10 | 4.7 |
| Fe | 10 | 4.7 |
| Mo | 1 | 7.5 |
| Ti | 1 | 2.5 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 11.5 |
| 高标/Kh,Nb  *w*h,Nb=5.40%≈ *w*TNb ×1..07 | 干扰元素 | Ni | 10 | 13.0 |
| Cr | 10 | 4.7 |
| Fe | 10 | 4.7 |
| Mo | 1 | 7.5 |
| Ti | 1 | 2.5 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 13.5 |

表9 5# 样品基体匹配校准溶液

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 标液配制情况 | | | | |
| 5#  (合成样品)（Nb5.40%+4.60%） | 标准点 | 加入元素 | | 浓度（mg/ml） | 加入量（ml） |
| 低标/Kl,Nb  wl,Nb=9%≈ *w*TNb ×0.90 | 干扰元素 | Ni | 10 | 13.2 |
| Cr | 10 | 5.0 |
| Fe | 10 | 4.1 |
| Mo | 1 | 7.5 |
| Ti | 1 | 2.5 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 22.5 |
| 高标/Kh,Nb  *w*h,Nb=11%≈ *w*TNb ×1.10 | 干扰元素 | Ni | 10 | 13.2 |
| Cr | 10 | 5.0 |
| Fe | 10 | 4.1 |
| Mo | 1 | 7.5 |
| Ti | 1 | 2.5 |
| 待测元素 | Nb | 1 | 27.5 |

5 精密度试验

按照拟定的分析方法，对5个水平镍合金样品中铌含量分两天，各报出两组平行结果，结果见表10。

表10 精密度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平行测定序号 | 铌含量/%（295.088） | | 测定平均值/% | 标准值/% |
| 第一天 | 第二天 |
| 1#(IARM7C) | 1 | 0.1884 | 0.1818 | 0.1869 | 0.189 |
| 2 | 0.1849 | 0.1925 |
| 2#(VS N9/4) | 1 | 0.8489 | 0.8508 | 0.8457 | 0.83 |
| 2 | 0.8547 | 0.8283 |
| 3#(VS N7/3) | 1 | 1.8401 | 1.8184 | 1.8256 | 1.83 |
| 2 | 1.7963 | 1.8474 |
| 4#（YSB C 11527） | 1 | 5.0253 | 5.0347 | 5.0231 | 5.03 |
| 2 | 5.0138 | 5.0186 |
| 5#（合成样品） | 1 | 9.9243 | 9.9540 | 9.9165 | 10.00 |
| 2 | 9.8712 | 9.9165 |

6.准确度试验

6.1加标回收试验

对2#、4#（原）镍合金样品，按照试验步骤对其铌含量进行加标回收试验，结果见表11。

表11 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品量/g | 本底值/mg | 加入量/mg | 测得值/mg | 回收率/% |
| 2#(VS N9/4) | 0.25 | 2.075 | 2.00 | 4.0560 | 99.05 |
| 1.00 | 3.0574 | 98.24 |
| 4#（原） | 0.25 | 13.30 | 11.50 | 24.80 | 100.00 |
| 6.50 | 19.90 | 101.54 |

以上试验数据表明，加标回收率在 98.24%～101.54%之间，能够满足分析的要求。

6.2 标样比对试验

采用4#(YSBC11527-2020)、6#（IARM277A）标准样品做标样比对试验，比对结果见表12。

表12 标样比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | Nb标准值(%) | 本法测定值(%) |
| 6#（IARM277A） | 0.034 | 0.035 |
| 4#(YSBC11527-2020) | 5.03 | 5.02 |

7.标准格式修改采用说明

经专家讨论，基于本标准采标过程中部分章条款存在差异，建议采标方式更改为修改采用。国标版本与 ISO22033:2011的技术差异及其原因如下：

——将原国际标准中的测定范围由“0.1%～10%”修改为“0.10%～10.00%”，数据统一保留至小数点后两位；

——为适应我国标准文件编制要求，删除了原国际标准中“规范性引用文件（实验室玻璃器皿的要求）”；

——删除了对309,41 nm和316,34 nm对应谱线干扰及内标分析线选择说明。试验结果表明，谱线干扰可忽略；直接测定（不加内标）结果准确性、重现性较好。

——为适应我国标准文件编制要求，将“符合ISO 3696:1987二级水的要求”更改为“在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或相当纯度的水”。

——为适应我国标准文件编制要求，删除了原国际标准中引用的常识性内容，修改为电感耦合等离子体原子发射光谱仪的性能指标。

——为适应我国标准文件编制要求，删除了仪器条件优化内容。

——精密度数据修改。重新组织国内精密度试验，用国内试验验证数据确定方法的精密度。

1. 精密度试验数据处理

8.1各实验室原始数据及实验室内数据的格拉布斯检验

汇总了各实验室试验的原始数据，在柯克伦检验之前，为防止一个实验室内较高的变异来自某个测试结果，对各实验室内每个水平的的数据进行格拉布斯检验，结果见表13。

表13 各实验室原始数据及实验室内数据的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1  北矿检测技术股份有限公司 | 测定结果/% | 0.1884 | 0.85 | 1.8401 | 5.0253 | 9.9243 |
| 0.1849 | 0.85 | 1.7963 | 5.0138 | 9.8712 |
| 0.1818 | 0.85 | 1.8184 | 5.0347 | 9.954 |
| 0.1925 | 0.83 | 1.8474 | 5.0186 | 9.9165 |
| 平均值/% | 0.1869 | 0.8457 | 1.8256 | 5.0231 | 9.9165 |
| s/% | 0.00460507 | 0.011832265 | 0.023063752 | 0.009057962 | 0.034249964 |
| RSD/% | 2.463921707 | 1.399150408 | 1.263386499 | 0.180326123 | 0.345383588 |
| 最大值 | 0.1925 | 0.8547 | 1.8474 | 5.0347 | 9.954 |
| 最小值 | 0.1818 | 0.8283 | 1.7963 | 5.0138 | 9.8712 |
| Gmax | 1.216 | 0.763 | 0.947 | 1.281 | 1.095 |
| Gmin | 1.107 | 1.468 | 1.268 | 1.027 | 1.323 |
| 2  酒泉钢铁（集团）有限责任公司 | 测定结果  /% | 0.1820 | 0.8240 | 1.8320 | 4.9870 | 9.9460 |
| 0.1810 | 0.8190 | 1.7830 | 4.9860 | 9.9460 |
| 0.1830 | 0.8180 | 1.8120 | 5.0270 | 9.8910 |
| 0.1880 | 0.8220 | 1.7980 | 4.9530 | 9.9030 |
| 平均值/% | 0.1835 | 0.8208 | 1.8063 | 4.9883 | 9.9215 |
| s/% | 0.003109126 | 0.002753785 | 0.020854656 | 0.030280632 | 0.028711206 |
| RSD/% | 1.694346785 | 0.335520594 | 1.154583018 | 0.60703918 | 0.289383719 |
| 最大值 | 0.188 | 0.824 | 1.832 | 5.027 | 9.946 |
| 最小值 | 0.181 | 0.818 | 1.783 | 4.953 | 9.891 |
| Gmax | 1.447 | 1.180 | 1.235 | 1.280 | 0.853 |
| Gmin | 0.804 | 0.999 | 1.115 | 1.164 | 1.062 |
| 3  国标（北京）检验认证有限公司 | 测定结果  /% | 0.1851 | 0.8210 | 1.7252 | 4.9986 | 9.9656 |
| 0.1896 | 0.8191 | 1.7448 | 5.0130 | 9.8988 |
| 0.1813 | 0.8209 | 1.7510 | 5.0424 | 9.9392 |
| 0.1902 | 0.8151 | 1.7432 | 5.0672 | 9.8632 |
| 平均值/% | 0.1866 | 0.8190 | 1.7411 | 5.0303 | 9.9167 |
| s/% | 0.004174925 | 0.002758472 | 0.011089184 | 0.030616989 | 0.045018959 |
| RSD/% | 2.237965773 | 0.336799463 | 0.636925069 | 0.608651348 | 0.45397117 |
| 最大值 | 0.1902 | 0.821 | 1.751 | 5.0672 | 9.9656 |
| 最小值 | 0.1813 | 0.8151 | 1.7252 | 4.9986 | 9.8632 |
| Gmax | 0.874 | 0.716 | 0.897 | 1.205 | 1.086 |
| Gmin | 1.258 | 1.423 | 1.429 | 1.035 | 1.188 |
| 4  太原钢铁（集团）有限责任公司 | 测定结果  /% | 0.1911 | 0.7859 | 1.7541 | 5.0020 | 10.0535 |
| 0.1861 | 0.7866 | 1.7493 | 5.0260 | 10.0678 |
| 0.1914 | 0.7972 | 1.7455 | 5.0140 | 10.0756 |
| 0.1960 | 0.7958 | 1.7406 | 5.0180 | 10.0912 |
| 平均值/% | 0.1912 | 0.7914 | 1.7474 | 5.0150 | 10.0720 |
| s/% | 0.004045162 | 0.00595224 | 0.0057256 | 0.01 | 0.015721403 |
| RSD/% | 2.116223761 | 0.752139059 | 0.327668669 | 0.199401795 | 0.156089789 |
| 最大值 | 0.196 | 0.7972 | 1.7541 | 5.026 | 10.0912 |
| 最小值 | 0.1861 | 0.7859 | 1.7406 | 5.002 | 10.0535 |
| Gmax | 1.199 | 0.979 | 1.175 | 1.100 | 1.220 |
| Gmin | 1.248 | 0.920 | 1.183 | 1.300 | 1.178 |
| 5  紫金矿业集团股份有限公司 | 测定结果  /% | 0.1904 | 0.8127 | 1.8067 | 5.0830 | 9.9195 |
| 0.1888 | 0.8105 | 1.8035 | 5.0665 | 9.8976 |
| 0.1864 | 0.8158 | 1.7890 | 5.0597 | 9.9158 |
| 0.1852 | 0.8088 | 1.8136 | 5.0352 | 9.8881 |
| 平均值/% | 0.1877 | 0.8120 | 1.8032 | 5.0611 | 9.9053 |
| s/% | 0.00234094 | 0.003022692 | 0.010362432 | 0.01984557 | 0.014910958 |
| RSD/% | 1.247171008 | 0.372275627 | 0.574669041 | 0.392119706 | 0.150535907 |
| 最大值 | 0.1904 | 0.8158 | 1.8136 | 5.083 | 9.9195 |
| 最小值 | 0.1852 | 0.8088 | 1.789 | 5.0352 | 9.8881 |
| Gmax | 1.153 | 1.274 | 1.004 | 1.104 | 0.956 |
| Gmin | 1.068 | 1.042 | 1.370 | 1.305 | 1.150 |
| 6  广东省工业分析检测中心 | 测定结果  /% | 0.1802 | 0.8397 | 1.8212 | 5.1012 | 9.9785 |
| 0.1795 | 0.8422 | 1.8238 | 5.0430 | 9.9037 |
| 0.1782 | 0.8388 | 1.8133 | 5.0576 | 9.8694 |
| 0.1796 | 0.8425 | 1.8246 | 5.0314 | 9.8374 |
| 平均值/% | 0.1794 | 0.8408 | 1.8207 | 5.0583 | 9.8973 |
| s/% | 0.00084212 | 0.001831211 | 0.005158407 | 0.030542866 | 0.060555236 |
| RSD/% | 0.469474754 | 0.217793874 | 0.283316117 | 0.603816817 | 0.611839011 |
| 最大值 | 0.1802 | 0.8425 | 1.8246 | 5.1012 | 9.9785 |
| 最小值 | 0.1782 | 0.8388 | 1.8133 | 5.0314 | 9.8374 |
| Gmax | 0.980 | 0.928 | 0.751 | 1.405 | 1.342 |
| Gmin | 1.395 | 1.092 | 1.439 | 0.881 | 0.988 |
| 广西分析测试研究中心 | 测定结果  /% | 0.1859 | 0.8441 | 1.8470 | 5.0128 | 9.9721 |
| 0.1919 | 0.8220 | 1.8110 | 5.0344 | 9.9242 |
| 0.1909 | 0.8445 | 1.8450 | 5.0253 | 9.9089 |
| 0.1922 | 0.8248 | 1.8320 | 5.0266 | 9.8903 |
| 平均值/% | 0.1902 | 0.8339 | 1.8338 | 5.0248 | 9.9239 |
| s/% | 0.002936409 | 0.012121744 | 0.016560495 | 0.008937701 | 0.035010891 |
| RSD/% | 1.54365061 | 1.453707927 | 0.903094487 | 0.177872662 | 0.35279456 |
| 最大值 | 0.1922 | 0.8445 | 1.847 | 5.0344 | 9.9721 |
| 最小值 | 0.1859 | 0.822 | 1.811 | 5.0128 | 9.8903 |
| Gmax | 0.673 | 0.879 | 0.800 | 1.077 | 1.377 |
| Gmin | 1.473 | 0.978 | 1.374 | 1.340 | 0.959 |

查表，n=4时，G5=1.481，G1=1.496，无异常值。

8.2 曼德尔h-k检验

由表13中各实验室铌的原始数据，计算单元平均值，结果见表14。

表14 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.1869 | 0.8457 | 1.8256 | 5.0231 | 9.9165 |
| 2 | 0.1840 | 0.8220 | 1.8060 | 4.9883 | 9.9220 |
| 3 | 0.1866 | 0.8190 | 1.7411 | 5.0303 | 9.9167 |
| 4 | 0.1912 | 0.7914 | 1.7474 | 5.0150 | 10.0720 |
| 5 | 0.1877 | 0.8120 | 1.8032 | 5.0611 | 9.9053 |
| 6 | 0.1794 | 0.8408 | 1.8207 | 5.0583 | 9.8973 |
| 7 | 0.1902 | 0.8339 | 1.8338 | 5.0248 | 9.9239 |

对各实验室提供的铌数据进行曼德尔h检验，检验结果见表15。

表15 曼德尔h统计量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.0856 | 1.1882 | 0.7670 | -0.2221 | -0.3257 |
| 2 | -0.6477 | -0.0825 | 0.2445 | -1.6071 | -0.2349 |
| 3 | 0.0098 | -0.2434 | -1.4857 | 0.0640 | -0.3224 |
| 4 | 1.1603 | -1.7246 | -1.3184 | -0.5440 | 2.2403 |
| 5 | 0.2879 | -0.6187 | 0.1699 | 1.2880 | -0.5105 |
| 6 | -1.8159 | 0.9255 | 0.6371 | 1.1767 | -0.6433 |
| 7 | 0.9200 | 0.5555 | 0.9857 | -0.1556 | -0.2036 |
| h临界值：p=7，显著性水平为5% 时h=1.71，显著性水平为1% 时h=1.98 | | | | | |

查表，p=7,显著性水平为1%时h=1.98，显著性水平5%时h=1.71；1#、2#样品均有一歧离值，予以保留；5#样品有一离群值，予以舍弃。

各家实验室硫含量标准偏差的统计，见表16。曼德尔k统计量的值，见表17。

表16 铌含量的标准偏差统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.00461 | 0.01183 | 0.02306 | 0.00906 | 0.03425 |
| 2 | 0.00311 | 0.00275 | 0.02085 | 0.03028 | 0.02871 |
| 3 | 0.00417 | 0.00276 | 0.01109 | 0.03062 | 0.04502 |
| 4 | 0.00405 | 0.00595 | 0.00573 | 0.01000 |  |
| 5 | 0.00234 | 0.00302 | 0.01036 | 0.01985 | 0.01491 |
| 6 | 0.00084 | 0.00183 | 0.00516 | 0.03054 | 0.06056 |
| 7 | 0.00294 | 0.01215 | 0.01679 | 0.00894 | 0.03501 |
| 联合单位内标差 | 0.003369577 | 0.007078774 | 0.014825629 | 0.022177721 | 0.03613296 |

表17 曼德尔k统计量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 1.3667 | 1.6715 | 1.5557 | 0.4084 | 0.8776 |
| 2 | 0.9227 | 0.3890 | 1.4067 | 1.3654 | 0.7946 |
| 3 | 1.2390 | 0.3897 | 0.7480 | 1.3805 | 1.2459 |
| 4 | 1.2005 | 0.8409 | 0.3862 | 0.4509 |  |
| 5 | 0.6947 | 0.4270 | 0.6990 | 0.8948 | 0.4127 |
| 6 | 0.2499 | 0.2587 | 0.3479 | 1.3772 | 1.6759 |
| 7 | 0.8714 | 1.7166 | 1.1327 | 0.4030 | 0.9689 |

实验室数p=6、重复测定次数n=4时，显著性水平为1%时，k临界值为1.77；显著性水平为5%，k临界值为1.54。

实验室数p=7、重复测定次数n=4时，显著性水平为1%时，k临界值为1.79；显著性水平为5%，k临界值为1.55。

2#样品有两歧离值，予以保留。3#样品有一歧离值,予以保留,5#样品有一歧离值，予以保留。

8.3 科克伦检验

7家实验室提供的精密度数据重复次数为4次，剔除离群值后，计算各实验室各水平的标准偏差，进行科克伦检验，结果见表18。

表18柯克伦检验结果

| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1 | 0.0046 | 0.0118 | 0.0231 | 0.0091 | 0.0342 |
| 2 | 0.0031 | 0.0028 | 0.0209 | 0.0303 | 0.0287 |
| 3 | 0.0042 | 0.0028 | 0.0111 | 0.0306 | 0.0450 |
| 4 | 0.0040 | 0.0060 | 0.0057 | 0.0100 |  |
| 5 | 0.0023 | 0.0030 | 0.0104 | 0.0198 | 0.0149 |
| 6 | 0.0008 | 0.0018 | 0.0052 | 0.0305 | 0.0606 |
| 7 | 0.0029 | 0.0121 | 0.0166 | 0.0089 | 0.0350 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00461 | 0.01212 | 0.02306 | 0.03062 | 0.06056 |
| Smax平方 | | 0.000021 | 0.00015 | 0.00053 | 0.00094 | 0.00367 |
| 各实验室标准偏差平方和 | | 0.000079 | 0.00035 | 0.00153 | 0.00344 | 0.00914 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.267 | 0.420 | 0.347 | 0.272 | 0.401 |

实验室数p=7, n=4时，1%临界值0.568；5%临界值0.480，无异常值。

实验室数p=6, n=4时，1%临界值0.626；5%临界值0.532，无异常值。

8.4 实验室间的格拉布斯检验。

将格拉布斯检验应用于单元平均值（单位为质量分数%），见表19、表20。

表19 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果  单元平均值 | 实验室1 | 0.1869 | 0.8457 | 1.8256 | 5.0231 | 9.9165 |
| 实验室2 | 0.1835 | 0.8208 | 1.8063 | 4.9883 | 9.9215 |
| 实验室3 | 0.1866 | 0.8190 | 1.7411 | 5.0303 | 9.9167 |
| 实验室4 | 0.1912 | 0.7914 | 1.7474 | 5.0150 |  |
| 实验室5 | 0.1877 | 0.8120 | 1.8032 | 5.0611 | 9.9053 |
| 实验室6 | 0.1794 | 0.8408 | 1.8207 | 5.0583 | 9.8973 |
| 实验室7 | 0.1902 | 0.8339 | 1.8338 | 5.0248 | 9.9239 |
| 平均值 | | 0.1865 | 0.8233 | 1.7968 | 5.0287 | 9.9135 |
| 均值最大值Max | | 0.1912 | 0.846 | 1.834 | 5.061 | 9.924 |
| 均值最小值Min | | 0.179 | 0.791 | 1.741 | 4.988 | 9.897 |
| Gmax | | 1.161 | 1.196 | 0.984 | 1.288 | 1.013 |
| Gmin | | 1.770 | 1.713 | 1.487 | 1.607 | 1.590 |

当p=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139，无异常值；

当p=6，α=0.05时临界值为1.887，α=0.01时临界值为1.973，无异常值。

表20 格拉布斯检验（两个最大值或两个最小值观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果  单元平均值 | 实验室1 | 0.1869 | 0.8457 | 1.8256 | 5.0231 | 9.9165 |
| 实验室2 | 0.1835 | 0.8208 | 1.8063 | 4.9883 | 9.9215 |
| 实验室3 | 0.1866 | 0.8190 | 1.7411 | 5.0303 | 9.9167 |
| 实验室4 | 0.1912 | 0.7914 | 1.7474 | 5.0150 |  |
| 实验室5 | 0.1877 | 0.8120 | 1.8032 | 5.0611 | 9.9053 |
| 实验室6 | 0.1794 | 0.8408 | 1.8207 | 5.0583 | 9.8973 |
| 实验室7 | 0.1902 | 0.8339 | 1.8338 | 5.0248 | 9.9239 |
| S0平方 | | 0.000094 | 0.002087 | 0.008442 | 0.003795 | 0.000531 |
| Sp-1,p平方 | | 0.000046 | 0.000987 | 0.005383 | 0.001100 | 0.000267 |
| S1,2平方 | | 0.0000167 | 0.0005373 | 0.0006778 | 0.0013897 | 0.0000421 |
| Gp-1,p | | 0.4903 | 0.4730 | 0.6376 | 0.2899 | 0.5035 |
| G1,2 | | 0.1782 | 0.2575 | 0.0803 | 0.3662 | 0.0794 |

当p=7，α=0.05时临界值为0.0708，α=0.01时临界值为0.0308，无异常值

当p=6，α=0.05时临界值为0.0349，α=0.01时临界值为0.0116，无异常值

8.5 Sr、SR、R与r的计算

剔除离群值后，重复性限、再现性限计算结果见表21。

表21重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 5.22 | 23.05 | 50.31 | 140.80 | 237.92 |
| T2 | 0.974 | 18.990 | 90.436 | 708.071 | 2358.668 |
| T3 | 28 | 28 | 28 | 28 | 24 |
| T4 | 112 | 112 | 112 | 112 | 96 |
| T5 | 0.000238 | 0.001050 | 0.004593 | 0.010329 | 0.027417 |
| Sr2 | 0.000011 | 0.000050 | 0.000219 | 0.000492 | 0.001523 |
| SL2 | 0.000013 | 0.000336 | 0.001353 | 0.000510 | 0.000352 |
| SR2 | 0.000025 | 0.000386 | 0.001572 | 0.001002 | 0.001876 |
| Sr | 0.003370 | 0.007072 | 0.014788 | 0.022178 | 0.039028 |
| SR | 0.0050 | 0.0196 | 0.0396 | 0.0317 | 0.0433 |
| 总平均值 | 0.1865 | 0.8233 | 1.7968 | 5.0287 | 9.9135 |
| r | 0.0095 | 0.0200 | 0.0419 | 0.0628 | 0.1104 |
| R | 0.0141 | 0.0556 | 0.1122 | 0.0896 | 0.1226 |

**四、标准中涉及专利的情况**

本标准不涉及专利和知识产权问题

**五、标准预期达到的社会效益等情况**

1、标准编写的目的和意义

镍及镍合金作为一类重要的战略性材料，具有耐腐蚀、耐高温、抗氧化、延展性好等优良性能，广泛 用于冶金、化工、航空航天等领域，是国内外研究的热点金属之一。镍具有良好的力学、物理和化学性能，通过添加适宜的金属元素铌、铬、钨、钼、钴、铝、钛、铁等，可提高它的抗氧化性、耐蚀性、高温强度和改善某些物理性能。因此，准确测定镍合金中铌等元素含量，建立铌的检测方法，对于镍合金生产、加工和产品进出口贸易都有非常重要的意义。

2、标准预期的作用和效益

随着经济的发展，中国将逐渐成为一个主要的镍合金生产商和消费者。采用国际标准，可促进我国标准水平的不断提高，努力达到和超过世界先进水平，起到促进生产和指导生产的作用，使镍合金产品的质量不断提高。标准发布实施后，将有利于统一镍合金中铌元素的分析方法，和国际接轨，提高检测数据的准确性和一致性。同时，本标准等同采用国际标准，有利于铌的测试结果国际互认，有利于推动我国镍合金产品的进出口贸易，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**

本文件修改采用国际标准ISO 22033:2011 《Nickel alloys - Determination of niobium - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method》制定，主要实验步骤及要求与 ISO 22033:2011 相同，本文件与ISO22033:2011主要技术差异及其原因见标准文本中的附录B。经 6 家实验室验证表明，本方法准确度高、精密度好，达到了国内先进水平。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系**

本标准属于镍合金化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

**八、重大分歧意见的处理和依据**

无重大分歧。

**九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

建议向镍合金研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。建议发布 6 个月后实施。同时，标准要与时俱进，实施后要定期进行复审，必要时启动修订程序。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准不涉及相关标准的废止。

**十二、其它应予说明的事项**

无。

编 制 组

2024 年12 月