

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法
第 10 部分：铬含量的测定
硫酸亚铁铵滴定法

编

制

说

明

(预审稿)

西安汉唐分析检测有限公司

2026 年 1 月

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

第 10 部分：铬含量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据国家标准化管理委员会《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》的要求，国家标准《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》的主编单位为西安汉唐分析检测有限公司，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 20260463-T-610，项目周期为 16 个月，计划完成年限为 2027 年。

（二）修订背景

近几年，全球及中国钛合金产业在航空航天、医疗等高端需求的强劲拉动下，整体呈现出蓬勃发展的态势。中国作为钛合金生产大国，产业正经历从“量”的扩张到“质”的提升的关键转型期。全球钛合金市场规模在 2024 年约为 545.1 亿元，预计到 2031 年将增长至约 815.1 亿元，期间年复合增长率（CAGR）约为 6.0%。中国市场表现尤为突出，2024 年钛加工材产量达到 17.2 万吨，同比增长 8.18%，约占全球总产量的 65%，已成为全球最大的钛材生产国和消费国。铬（Cr）作为钛合金中重要的 β 相稳定元素，其含量直接影响材料的强度、韧性和耐热性。随着海绵钛、钛及钛合金生产工艺的改进、技术装备水平的提高，海绵钛、钛及钛合金产品质量得到进一步提升，相对地，产业对海绵钛、钛及钛合金中铬量的检测也提出了更高的要求，因此，关于海绵钛、钛及钛合金中铬含量的测定方法就显得尤为重要。

现行海绵钛、钛及钛合金测定铬含量的方法标准为 GB/T 4698.10—2020《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法（含钒）》、GB/T 4698.11—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 硫酸亚铁铵滴定法测定铬量（不含钒）》。为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，优化存量标准结构，本次将两个方法标准进行了整合修订，形成的 GB/T 4698.10《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》提高了现行标准的统一性和协调性，增强了标准的实用性和可操作性，方便标准使用者查询、理解并使用。

同时，随着科技发展带动的产业升级，现在的产品对钛合金中铬含量的测定提出了更高的要求，例如产品标准 GB/T 3620.1 里明确规定 TB12 中的铬含量的产品上限可至 17.00%，而现行的标准已无法满足其检测需求，因此在对两个方法标准整合的基础上，本次对其测定范围也进行修订，以满足各类型产品的检测需求。修订后方法的测定范围为 0.30%~17.00%。另外，GB/T 4698.10—2020 中的方法二，电感耦合等离子体原子发射光谱法，将在修订时与其他 ICP-AES 法进行合并。

（三）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1. 主要参加单位及其分工

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准主编单位，在工作前期，对海绵钛、钛及钛合金中铬含量的检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理。在标准制定过程中，完成了修订意见的征集与调研；撰写了标准文本、研究报告和编制说明。

2. 主要参与人员及其分工

西安汉唐分析检测有限公司主要参与人：何世喆、张小燕。何世喆负责分析方法的研究与梳理，撰写标准文本、研究报告和编制说明；张小燕负责试验样品收集和分发、实验室征集、意见汇总与处理、统计数据等。

（四）主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司联合各参编单位成立了标准编制组，对标准编写工作进行了部署和分工，研究确定了技术路线和试验方案，积极开展标准验证工作和统计工作。主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.预研阶段

2025年8月，西安汉唐分析检测有限公司调研标准使用单位、生产单位的修订意见与需求，整理完成《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第10部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》标准项目建议书、标准草案及标准立项说明。

2.立项阶段

2025年9月，西安汉唐分析检测有限公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第10部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员会议论证为同意国家标准立项。由秘书处组织委员投票，投票通过后转报国家标准化管理委员会，并挂网向社会公开征求意见。

2026年1月，国家标准化管理委员会下达《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》文件通知，正式下达标准制定任务。项目计划编号为20260463-T-610，项目周期为16个月，计划完成年限为2027年5月，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3.起草阶段

（1）任务落实

2025年9月，在西安举办的全国有色金属标准化技术委员会及各分技术委员会上，形成《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第10部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》标准任务落实会议纪要。会上确定了该标准由西安汉唐分析检测有限公司牵头制定。

（2）样品收集及试验研究

2025年11月，西安汉唐分析检测有限公司委托西部超导材料科技股份有限公司和宝钛集团有限公司根据市场上含铬元素钛合金的生产和应用情况，开展试验样品的设计、选材和制备，完成分析方法样品的收集工作。

2025年12月，西安汉唐分析检测有限公司开展了大量的系统性试验研究，包括氧化剂用量的选择、催化剂用量的选择、还原剂用量的选择、溶液酸度的影响，形成《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第10部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》讨论稿和试验报告。

（3）标准讨论会

2025年12月，标准讨论会在厦门召开，有色金属技术经济研究院有限责任公司、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、国合通用测试评价股份公司、金堆城钼业股份有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、新疆湘润新材料科技有限公司等30余名代表参会。

（4）试验验证

一验单位为宝钛集团有限公司。2026年2月10日寄出一验样品。

4.征求意见阶段

（1）标准在线征求意见

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》征询意见。

(2) 标准征求意见会议

5.送审阶段

二、标准化文件编制原则

本标准起草过程遵循以下原则。

(一) 规范性

本标准根据 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》和 GB/T 20001.4—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》进行试验设计和数理统计分析。

(二) 先进性

含铬的钛合金主要有 TC6, TC18, TC21, TB5, TB10, TB17, TC32, TB2, TB12, 铬含量在 0.50%~17.00%不等。针对海绵钛、钛及钛合金中铬含量的测定,国内标准有 GB/T 4698.10—2020《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分：铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子原子发射光谱法(含钒)》和 GB/T 4698.11—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 硫酸亚铁铵滴定法测定铬量(不含钒)》, GB/T 4698.21—2019《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 21 部分：锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、钨量的测定 原子发射光谱法》, GB/T 4698.29—2024《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 29 部分：铝、碳、铬、铜、铁、锰、钼、镍、硅、锡、钒、钨含量的测定 光电直读光谱法》, 同时还有采用火焰原子吸收光谱法(HB 7716.3—2002)和二苯基碳酰二肼分光光度法(HB 5297.7—2001)测定铬含量的行业标准。国外标准可查询到 ASTM E2371—2021a 采用电感耦合等离子原子发射光谱法测定钛合金中的铬含量, ASTM E539—2019 采用波长色散 X 射线荧光光谱法测定钛合金中的铬含量。但其检测范围均无法满足现有产品的检测需求。而本标准为 GB/T 4698.10—2020 和 GB/T 4698.11—1996 的整合修订,整合修订后测定范围由原先的 0.30%~15.00%扩大为 0.30%~17.00%,可满足目前行业内所有钛及钛合金中铬量的测定需求。

传统的硫酸亚铁铵滴定法作为仲裁方法,在设备成本,操作简便性和抗环境干扰性上都具有着不可忽视的优势,同时也为现代仪器分析提供了最基础的数据支撑,是数据链的“校准原点”。对该方法标准的修订充分体现了其先进性。

从战略的角度来说,目前我国的大量高端分析检测仪器(如 ICP-MS, GD-MS 等)高度依赖进口,针对目前动荡的国际局势,本标准此时的修订更是一种彰显“十五五规划”中提出的“底线思维”的行为,在我国面临技术封锁、断供和维修无响应等质检停摆的风险下,维护钛及钛合金基础检测能力和产业运转提供了一道可靠的产业安全护城河,保障了我国检测技术的独立自主性。

(三) 适用性

本标准以满足我国海绵钛、钛及钛合金实际检测需求为原则,能够满足客户需求及钛合金的相关产品标准要求的测定元素及范围,对生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

(四) 合规性

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况

（一）技术内容的变化

硫酸亚铁铵滴定法测定海绵钛、钛及钛合金中铬含量最早是 1984 发布国家标准，已有四十余年历史，随着科技生产水平的发展，对其含量的测定提出了更高的要求。本次整合修订主要是对 GB/T 4698.10—2020《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 10 部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法（含钒）》和 GB/T 4698.11—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 硫酸亚铁铵滴定法测定铬量（不含钒）》进行了相同内容的整合修订、结构调整以及编辑性改动，因在氧化钒的过程中已滴加过高锰酸钾溶液，故而取消了项目建议书“增加了‘滴加 3 滴高锰酸钾溶液’的试验步骤”。

出于修订后的方法标准应满足对产品标准 GB/T 3620.1 中所有钛合金产品铬含量测定的考虑，对原先的测定范围进行了扩大，所以需要试验中各试剂的用量重新进行条件试验，以判断加入量是否足够，如氧化剂用量、催化剂用量和还原剂用量等，另外因为本次同时整合了含钒和不含钒的两类方法标准，故还需要重新进行确认方法标准重复性限和再现性限的试验，最终将测定范围由原先的 0.30%~15.00% 扩大至 0.30%~17.00%。相较项目建议书的 0.30%~16.00% 扩大为 0.30%~17.00%。

删除了 GB/T 4698.10—2020 标准中电感耦合等离子体原子发射光谱法，增加了“规范性引用文件”和“术语和定义”。与项目建议书保持一致。

（二）测定范围

本标准的测定范围：铬测定范围为 0.30%~17.00%，相较原有标准，上限由原先的 15.00% 提高至 17.00%，以满足现在新的实际生产需求。

（三）氧化剂用量的选择

考虑到产品标准 GB/T 3620.1—2016 里明确规定钛合金中的钒含量和铬含量的产品上限分别为 28.00% 和 17.00%，同时这也是目前已知所有钛合金中钒、铬含量的最大值，为保证方法中所用试剂均足量，故取（钒+铬）量 = (28+17) mg 来做条件试验。

四价钒、三价铬在硝酸银作催化剂的情况下都可被过硫酸铵氧化。当加热煮沸至过硫酸铵分解完全（溶液冒大气泡），溶液呈稳定的紫红色的情况下可证明钒和铬都被氧化完全。

分别移取 17.00 mL 铬标准溶液（1 mg/mL）和 28.00 mL 钒标准溶液（1 mg/mL）置于 500 mL 锥形瓶中，加入不同量的过硫酸铵溶液，按试验方法进行操作，结果见表 1。

表 1 过硫酸铵用量

| （钒+铬）量/mg | 过硫酸铵溶液(250g/L)加入量/mL | 计算得铬量/mg |
|-----------|----------------------|----------|
| 28+17 | 5 | 16.89 |
| 28+17 | 10 | 17.02 |
| 28+17 | 15 | 17.02 |
| 28+17 | 20 | 17.02 |
| 28+17 | 25 | 17.02 |
| 28+17 | 30 | 17.02 |

试验结果表明：过硫酸铵溶液加入量大于等于 10 mL，可保证钒和铬都被氧化完全。所以本法选择加入 10 mL 过硫酸铵溶液。与旧版标准保持一致。

（四）催化剂用量的选择

过硫酸铵氧化 V（IV）和 Cr（III）至 V（V）和 Cr（VI）的反应过程中需要加入硝酸银溶液作为催化剂，故扩大测定范围后需重新对其用量进行试验验证。

分别移取 17.00 mL 铬标准溶液（1 mg/mL）和 28.00 mL 钒标准溶液（1 mg/mL），通过计算钒铬含量确定硝酸银溶液的最佳加入量。结果见表 2。

表 2 硝酸银用量选择

| （钒+铬）量/mg | 加入硝酸银溶液(10 g/L)体积/mL | 计算得铬量/mg |
|-----------|----------------------|----------|
| 28+17 | 3 | 16.90 |
| 28+17 | 5 | 17.00 |
| 28+17 | 7 | 17.00 |
| 28+17 | 9 | 17.00 |
| 28+17 | 11 | 17.00 |

按照试验方法操作，分别加入 3、5、7、9、11mL 硝酸银溶液(10 g/L)。结果表明，加入 3 mL 以上的硝酸银溶液(10 g/L)即可获得稳定的结果，本方法选择加入 5 mL 硝酸银溶液（10 g/L）。与旧版标准保持一致。

（五）还原剂用量的选择

反应过程中需加入高锰酸钾溶液以判断钒和铬是否被完全氧化，为了消除共存的锰酸根的影响，选用氯化钠溶液作为还原剂，消除锰的干扰，同时又能沉淀催化完成后的银离子。故扩大测定范围后需重新对其用量进行试验验证。

分别移取 17.00 mL 铬标准溶液（1 mg/mL）和 28.00 mL 钒标准溶液（1 mg/mL），通过计算钒铬含量确定氯化钠溶液的最佳加入量，结果见表 3。

表 3 氯化钠用量

| （钒+铬）量/mg | 氯化钠溶液(100 g/L)加入量/mL | 计算得铬量/mg |
|-----------|----------------------|----------|
| 28+17 | 3 | 16.90 |
| 28+17 | 5 | 17.01 |
| 28+17 | 7 | 17.01 |
| 28+17 | 9 | 17.01 |
| 28+17 | 11 | 17.01 |

实验表明，氯化钠溶液(100 g/L)大于 3 mL，即可完全还原加入的锰和沉淀定量加入的 Ag^+ ，故本方法选择加入 5 mL 氯化钠溶液(100 g/L)。另外，加入氯化钠溶液后，应避免因煮沸时间过长导致酸度过大，使部分 V（V）和 Cr（VI）被还原导致结果偏低；但煮沸时间过短，由于少量 Cl_2 的存在又会产生返终点现象，因此在高锰酸钾颜色褪去后继续煮沸 5 min。与旧版标准保持一致。

（六）溶液酸度的影响

过硫酸铵氧化钒和铬的反应需在一定的酸度条件下进行，一般认为 $c(\text{H}^+)=2\sim 2.5 \text{ mol/L}$ 或每 100 mL 溶液中含有 3~8 mL 硫酸（即 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\sim 3 \text{ mol/L}$ ）为宜。酸度太小，氧化反应速度过慢；酸度太大，可使 V（V）和 Cr（VI）被还原成 V（IV）和 Cr（III）。

分别移取 17.00 mL 铬标准溶液（1 mg/mL）和 28.00mL 钒标准溶液（1 mg/mL），通过计算钒铬含量确定硫酸（1+1）溶液的最佳加入量。结果见表 4。

表 4 硫酸用量选择

| （钒+铬）量/mg | 硫酸溶液(1+1)加入量/mL | 计算得铬量/mg |
|-----------|-----------------|----------|
| 28+17 | 5 | 16.95 |
| 28+17 | 10 | 17.02 |
| 28+17 | 15 | 17.02 |

| | | |
|-------|----|-------|
| 28+17 | 20 | 17.02 |
| 28+17 | 25 | 17.02 |

试验表明,硫酸(1+1)用量大于 5 mL 且小于等于 25 mL 时,对钒和铬的测定无影响,本方法选择加入 10 mL 硫酸(1+1)。与旧版标准保持一致。

(七) 精密度实验

为考察本方法的精密度,考虑到分析标准主要是为产品服务,查阅整理 GB/T 3620.1—2016《钛及钛合金牌号和化学成分》得到下表 5。

表 5 各铬含量范围钛及钛合金

| Cr 元素范围 (均值) | ~1.5% | ~3.0% | ~8.0% | ~15.0% |
|-----------------|--------------------------------|---|--------------|-----------------|
| 含钒/% | TC18 (0.5~1.5) | TB5(2.5~3.5),TB10(1.5~2.5), TB17(2.0~3.5) | TB2(7.5~8.5) | TB12(13.0~17.0) |
| 不含钒/% | TC6(0.8~2.3), TC21(0.9~2.0) | TC12(3.5~4.5),TC17(3.5~4.5), TC32(2.5~3.5) | 无 | 无 |

考虑到 GB/T 4698.10—2020 原标准中已将含钒的钛及钛合金的重复性和再现性进行过验证,结合上表,故只对前两个铬含量范围和本次标准扩大的铬含量范围精密度进行试验。

将搜集准备好的含铬量呈一定梯度的 3 个钛合金样品,按照拟定的分析方法分别独立地进行 11 次测定,结果见表 6。

收集到的钛合金样品有样品 1# TC6,样品 2#TC32,和合成样品 3#TB12+1.5mL 1 mg/mL Cr 标准溶液,其余梯度的钛合金铬含量测定的重复性限和再现性限沿用 GB/T 4698.10—2020 原标准,不再增加试验。

表 6 起草单位精密度

| 样品编号 | 质量分数/(n=11) | | | | | | | | | | | 平均值/% | RSD/% |
|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1.41 | 1.38 | 1.41 | 1.40 | 1.39 | 1.44 | 1.44 | 1.38 | 1.39 | 1.41 | 1.42 | | |
| 样品 1# | 1.41 | 1.38 | 1.41 | 1.40 | 1.39 | 1.44 | 1.44 | 1.38 | 1.39 | 1.41 | 1.42 | 1.41 | 1.50 |
| 样品 2# | 2.84 | 2.84 | 2.87 | 2.87 | 2.86 | 2.85 | 2.93 | 2.91 | 2.83 | 2.92 | 2.93 | 2.88 | 1.33 |
| 样品 3# | 16.63 | 16.43 | 16.61 | 16.44 | 16.37 | 16.54 | 16.40 | 16.48 | 16.59 | 16.60 | 16.51 | 16.51 | 0.55 |

采用格拉布斯检验方法,对表 6 数据进行异常值情况分析,结果见表 7。

表 7 不同铬含量水平样品分析结果异常值分析

| 样品编号 | \bar{x} /% | 标准偏差 S/% | G_1 | G_{11} | 舍弃界限值 n=11, a=0.05 | 结论 |
|-------|--------------|----------|-------|----------|--------------------|------|
| 样品 1# | 1.41 | 0.0211 | 1.422 | 1.422 | 2.234 | 无异常值 |
| 样品 2# | 2.88 | 0.0382 | 1.309 | 1.309 | 2.234 | 无异常值 |
| 样品 3# | 16.51 | 0.0915 | 1.600 | 1.311 | 2.234 | 无异常值 |

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。由表 7 数据可知不同铬含量水平样品的 11 次测定数据无异常值,表明该方法重复性好,精密度高。

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

钛及钛合金作为我国重要的战略性基础材料，钛合金棒丝材、注射成型钛合金、精密钛合金铸件等多种钛合金品类均被列入工信部原函[2023]367号《重点新材料首批次应用示范指导目录(2024年版)》，其成分检测的准确性直接关系到产品的稳定性和可靠性。铬作为钛合金中重要的 β 相稳定元素，其含量直接影响产品的疲劳周期和服役的安全性。本次修订充分践行了“十五五规划”中促进节能减排，服务绿色发展的理念，有助于推动检测技术绿色转型，服务循环经济发展；同时测定范围的扩大使得该标准能够有效覆盖目前国内全部钛合金产品，减少了对进口检测标准的依赖性，完善升级了国家标准，提升了我国突发质量事件的应对能力，保障了国防军工材料的安全；最后该方法作为仲裁方法，此次修订为国家质量监管提供了统一的技术依据，保证了监督的科学性和公正性。

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

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、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，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

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》，符合公平竞争审查要求。

十一、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了海绵钛、钛及钛合金中铬量的测定，有利于整个行业分析水平的提升，为海绵钛、钛及钛合金大规模生产及使用提供了质量保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十二、废止现行有关标准的建议

废止 GB/T 4698.10—2020《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第10部分：铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子原子发射光谱法（含钒）》和 GB/T 4698.11—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 硫酸亚铁铵滴定法测定铬量（不含钒）》。

十三、其他应予说明的事项

无。

西安汉唐分析检测有限公司编制组

2026年1月