



中华人民共和国国家标准

GB/T 4698. 10—202X

代替GB/T 4698. 10-2020, GB/T 4698. 11-1996

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

**Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys—
Part 10: Determination of chromium content—
Ammonium ferrous sulfate titration method**

(送审稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件是 GB/T 4698《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法》的第10部分。GB/T 4698 已经发布了以下部分：

- 第1部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 铁量的测定；
- 第3部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第4部分：锰量的测定 高碘酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第5部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第6部分：硼量的测定 姜黄素分光光度法和电感耦合等离子体质谱法；
- 第7部分：氧量、氮量的测定 惰气熔融-红外吸收/热导法和蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法；
- 第8部分：铝量的测定 碱分离-EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第9部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法及电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第10部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法；
- 第12部分：钒量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第13部分：钴量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 碳量的测定；
- 氢量的测定；
- 第17部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第18部分：锡量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第19部分：钼量的测定 硫氰酸盐示差分光光度法；
- 第21部分：锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜和锆量的测定 原子发射光谱法；
- 第22部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第23部分：钽含量的测定 氯化亚锡-碘化钾分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第24部分：镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第25部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法；
- 第26部分：钽和钨含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第27部分：合金及杂质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第29部分：铝、碳、铬、铜、铁、锰、钼、镍、硅、锡、钒、锆含量的测定 光电直读光谱法。

本部分为 GB/T 4698 的第10部分。

本部分代替 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）》。

本部分与 GB/T 4698.10—2020 和 GB/T 4698.11—1996 相比，除结构调整和编辑型改动外，主要技术内容变化如下：

- 修改了范围，测定范围由 0.30%~15.00%扩展至 0.30%~17.00%（见第1章，GB/T 4698.10—

2020 的第 1 章和 GB/T 4698.11—1996 的第 1 章)；

——修改了测定方法：删除了电感耦合等离子体原子发射光谱法（见 GB/T 4698.10—2020 的第 3 章）；

——修改了精密度数据（见第 9 章，GB/T 4698.10—2020 的 2.6 和 GB/T 4698.11—1996 的第 7 章）；

——增加了“规范性引用文件”（见第 2 章）；

——增加了“术语和定义”（见第 3 章）；

——增加了“附录 A”

请注意本部分的某些内容可能涉及专利。本部分的发布机构不承担识别专利的责任。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本部分起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、宝鸡钛业股份有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、陕西天成先进材料实验室有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、西部金属材料股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、有研亿金新材料有限公司。

本部分主要起草人：何世喆、禄妮、张小燕、史泽、康琼、李娅娟、田佳、冯雪艳、杜桃花、张小庆、谢爱城、刘朝方。

本部分及其所代替标准的历次版本发布情况为：

——1984 年首次发布为 GB/T 4698.10—1984；

——1996 年首次发布为 GB/T 4698.11—1996；

——1996 年第一次修订为 GB/T 4698.10—1996；

——2020 年第二次修订为 GB/T 4698.10—2020；

——本次为第三次修订。

引 言

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温以及良好的综合工艺性能，在现代工业及科学技术领域内日益成为引人瞩目的材料，在航天、航空、石油、化工、轻工、冶金、机械、能源等众多部门得到广泛应用。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，以着力提升标准质量效益，并统筹标准制定与实施，将 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）》进行整合修订。

GB/T 4698《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法》由29部分构成。本文件为第10部分：

- 第1部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法。目的在于确立铜含量的测定方法。
- 第2部分：铁量的测定。目的在于确立铁含量的测定方法。
- 第3部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法。目的在于确立硅含量的测定方法。
- 第4部分：锰量的测定 高碘酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立锰含量的测定方法。
- 第5部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立钼含量的测定方法。
- 第6部分：硼量的测定 姜黄素分光光度法和电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立硼含量的测定方法。
- 第7部分：氧量、氮量的测定 惰气熔融-红外吸收/热导法和蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法。目的在于确立氧含量和氮含量的测定方法。
- 第8部分：铝量的测定 碱分离-EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立铝含量的测定方法。
- 第9部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法及电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立锡含量的测定方法。
- 第10部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法。目的在于确立铬含量的测定方法。
- 第12部分：钒量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立钒含量的测定方法。
- 第13部分：锆量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立锆含量的测定方法。
- 第14部分：碳量的测定。目的在于确立碳含量的测定方法。
- 第15部分：氢量的测定。目的在于确立氢含量的测定方法。
- 第17部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法。目的在于确立镁含量的测定方法。
- 第18部分：锡量的测定 火焰原子吸收光谱法。目的在于确立锡含量的测定方法。
- 第19部分：钼量的测定 硫氰酸盐示差分光光度法。目的在于确立钼含量的测定方法。
- 第21部分：锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜和锆量的测定 原子发射光谱法。目的在于确立合金元素的测定方法。
- 第22部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立铌含量的测定方法。
- 第23部分：钯含量的测定 氯化亚锡-碘化钾分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立钯含量的测定方法。

- 第 24 部分：镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立镍含量的测定方法。
- 第 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法。目的在于确立氯含量的测定方法。
- 第 26 部分：钽和钨含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立钽和钨含量的测定方法。
- 第 27 部分：合金及杂质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立合金及杂质元素含量的测定方法。
- 第 29 部分：铝、碳、铬、铜、铁、锰、钼、镍、硅、锡、钒、锆含量的测定 光电直读光谱法。目的在于确立合金及杂质元素含量的测定方法。

本文件完善了钛及钛合金的生产产业链，对提高钛及钛合金产品质量、扩大应用领域、开拓产品市场具有重要意义。

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

1 范围

本文件描述了硫酸亚铁铵滴定法测定海绵钛、钛及钛合金中铬含量的方法。

本文件适用于海绵钛、钛及钛合金中铬含量的测定。测定范围：0.30%~17.00%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 2524 海绵钛

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

GB/T 31981 钛及钛合金化学成分分析取制样方法

3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

不含钒试样，试料用硫酸溶解，在加热条件下，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将铬（III）氧化至铬（VI），以 N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，求得铬含量。

含钒试样，试料用硫酸溶解，用高锰酸钾将钒（IV）氧化至钒（V），在尿素存在下，用亚硝酸钠分解过量的高锰酸钾，以 N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定钒；在加热条件下，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将铬（III）氧化至铬（VI），以 N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，得到钒和铬的含量。两次滴定所消耗滴定剂的体积之差即为滴定铬所需滴定剂的体积。由此求得铬量。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用于确认为分析纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ）。

5.3 硫酸（1+1）。

5.4 高锰酸钾溶液（5 g/L）。

5.5 尿素溶液（100 g/L）。

- 5.6 亚硝酸钠溶液（10 g/L）。
- 5.7 硝酸银溶液（10 g/L）。
- 5.8 硫酸锰溶液（50 g/L）。
- 5.9 过硫酸铵溶液（250 g/L），用时现配。
- 5.10 氯化钠溶液（100 g/L）。
- 5.11 铬标准贮存溶液：称取 2.829 g 经 105℃ 烘干 1 h 并冷却至室温的重铬酸钾（基准试剂）于 500 mL 烧杯中，加入约 100 mL 水使其溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铬。也可采用市售能够量值溯源的有证标准溶液。
- 5.12 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c(\text{Fe}^{2+})=0.025 \text{ mol/L}$]
- 5.12.1 配制：称取 10.0 g 硫酸亚铁铵 [$\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 置于 500 mL 烧杯中，加入 200 mL 硫酸（5.3），使其溶解。移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
- 5.12.2 标定：移取三份 10.00 mL 铬标准贮存溶液（5.11）分别置于三个 500 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 硫酸（5.3），以下按 7.3.2.1 条进行。平行标定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）体积的极差值应不大于 0.10 mL，取其平均值。

按公式（1）计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的实际浓度。

$$c = \frac{m_1}{V_1 \times 0.01733} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- m_1 ——铬的质量，单位为克（g）；
- V_1 ——平行滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积平均值，单位为毫升（mL）；
- 0.01733——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c(\text{Fe}^{2+})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的，以克表示的铬的质量。

- 5.13 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L）：称取 0.2 g N-苯基邻氨基苯甲酸溶解于 100 mL 碳酸钠溶液（2 g/L）中。

6 样品

取制样按照 GB/T 2524、GB/T 31981 的规定执行。

7 试验步骤

7.1 试料

按表 1 称取样品（6），精确至 0.0001 g。

表 1 试样量

铬的质量分数 %	试样量 g
0.30~3.00	0.50
>3.00~8.00	0.20
>8.00~17.00	0.10

7.2 空白试验

随同试料（7.1）做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试料溶解

将试料（7.1）置于 500 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 硫酸（5.3），加热使试料溶解，滴加硝酸（5.2）至溶液紫色消失，高温加热至冒硫酸白烟，取下冷却。

7.3.2 氧化滴定

7.3.2.1 不含钒试样

将溶液（7.3.1）用水稀释至 200 mL，向溶液中加入 5 mL 硝酸银溶液（5.7）、10 mL 过硫酸铵溶液（5.9）、2 滴硫酸锰溶液（5.8），加热至溶液出现高锰酸的红色，煮沸至冒大气泡。取下，加入 5 mL 氯化钠溶液（5.10），加热煮沸至溶液红色消失后，继续煮沸 5 min，取下，以流水冷却至室温。

加入 10 mL 硫酸（5.3）、5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（5.13），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）滴定至溶液由桃红色恰变为黄绿色即为终点。消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积记为 V_2 。

7.3.2.2 含钒试样

将溶液（7.3.1）用水稀释至约 100 mL，冷却至室温，滴加高锰酸钾溶液（5.4）至溶液呈稳定的红色，放置 3 min。加入 10 mL 尿素溶液（5.5），在摇动下滴加亚硝酸钠溶液（5.6）至溶液红色消失，放置 2 min。加入 5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（5.13），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）滴定至溶液由桃红色恰变为黄绿色即为终点。消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积记为 V_0 。

再用水稀释至 200 mL，加入 5 mL 硝酸银溶液（5.7）、10 mL 过硫酸铵溶液（5.9），加热至溶液出现高锰酸的红色，煮沸至冒大气泡。取下，加入 5 mL 氯化钠溶液（5.10），加热煮沸至溶液红色消失后，继续煮沸 5 min，取下，以流水冷却至室温。

加入 10 mL 硫酸（5.3）、5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（5.13），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）滴定至溶液由桃红色恰变为黄绿色即为终点。消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积记为 V_3 。

8 试验数据处理

8.1 不含钒试样

铬含量以质量分数 w_{Cr} 计，按下式（2）计算：

$$w_{Cr} = \frac{c \cdot V_2 \times 0.01733}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_2 ——滴定试液中铬消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积，单位为毫升（mL）；
- m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；
- 0.01733——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c(\text{Fe}^{2+})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的，以克表示的铬的质量。

8.2 含钒试样

铬含量以质量分数 w_{Cr} 计，按下式（3）计算：

$$w_{Cr} = \frac{c \cdot (V_3 - V_0) \times 0.01733}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_3 ——滴定试液中钒和铬消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积，单位为毫升（mL）；
- V_0 ——滴定试液中钒消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.12）的体积，单位为毫升（mL）；
- m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；
- 0.01733——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c(Fe^{2+})=1.000\text{ mol/L}$] 相当的，以克表示的铬的质量。

计算结果表示至小数点后第二位，数据修约按 GB/T 8170 的规定执行。

9 精密度

9.1 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，在表2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2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录A。

表 2 重复性限

元素	水平范围 %	重复性限 r %
Cr	0.30~17.00	$lgr=0.5117l(\omega_{Cr}) - 1.3396$

9.2 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3给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过5%，再现性限（ R ）按表3数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录A。

表 3 再现性限

元素	水平范围 %	再现性限 R %
Cr	0.30~17.00	$lgR=0.4782lg(\omega_{Cr}) - 1.0091$

10 试验报告

试验报告至少给出以下内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据

各实验室对 3 个不同水平的样品进行共同试验，每个实验室对每个水平在重复性条件下独立测定 11 次。数据统计结果见表 A.1。

表 A.1 各实验室不同水平精密度数据

实验水平	实验室 代码	实验室测定结果/%										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
样品 1#-TC6	1	1.41	1.38	1.41	1.40	1.39	1.44	1.44	1.38	1.39	1.41	1.42
	2	1.39	1.40	1.42	1.40	1.40	1.38	1.39	1.41	1.41	1.39	1.40
	3	1.45	1.41	1.45	1.42	1.47	1.42	1.44	1.45	1.45	1.41	1.45
	4	1.41	1.42	1.40	1.39	1.40	1.44	1.42	1.45	1.47	1.40	1.44
	5	1.36	1.37	1.38	1.36	1.38	1.36	1.37				
	6	1.36	1.35	1.37	1.39	1.38	1.36	1.37				
	7	1.39	1.46	1.40	1.41	1.38	1.41	1.40				
	8	1.50	1.51	1.51	1.52	1.51	1.52	1.50				
	9	1.40	1.42	1.39	1.37	1.39	1.40	1.44				
样品 2#- TC32	1	2.84	2.84	2.87	2.87	2.86	2.85	2.93	2.91	2.83	2.92	2.93
	2	2.87	2.89	2.92	2.90	2.91	2.89	2.92	2.91	2.88	2.89	2.90
	3	2.89	2.87	2.93	2.91	2.91	2.88	2.90	2.87	2.90	2.89	2.87
	4	2.89	2.90	2.82	2.84	2.87	2.89	2.83	2.89	2.93	2.81	2.83
	5	2.82	2.83	2.80	2.83	2.84	2.82	2.82				
	6	2.81	2.86	2.80	2.79	2.79	2.81	2.80				
	7	2.89	2.86	2.84	2.84	2.84	2.84	2.86				
	8	3.01	3.05	2.98	3.00	3.01	3.02	2.98				
	9	2.83	2.86	2.84	2.92	2.85	2.89	2.85				
样品 3# TB12+1.5mL 1 mg/mL Cr 标准溶液	1	16.63	16.43	16.61	16.44	16.37	16.54	16.40	16.48	16.59	16.60	16.51
	2	16.62	16.53	16.45	16.52	16.49	16.53	16.58	16.46	16.54	16.46	16.51
	3	16.50	16.61	16.58	16.55	16.60	16.61	16.65	16.57	16.58	16.60	16.59
	4	16.51	16.52	16.53	16.57	16.62	16.46	16.59	16.49	16.62	16.60	16.54
	5	16.25	16.29	16.18	16.23	16.25	16.18	16.19				
	6	16.42	16.48	16.50	16.39	16.45	16.49	16.40				
	7	16.74	16.87	16.81	16.84	16.75	16.79	16.76				
	8	16.60	16.45	16.57	16.62	16.51	16.63	16.53				
	9	16.60	16.41	16.57	16.52	16.70	16.58	16.57				