

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

（送审稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2026 年 6 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、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。

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院控股的国有检验检测机构。是我国最早开展稀有金属材料分析检测与评价研究的专业机构，先后承担了研制载人航天、大飞机等多种关键金属材料及制

品的检测任务，是稀有金属材料检测领域的国家级平台和权威仲裁机构，是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、国家新材料测试评价平台西安区域中心（筹）、工业(稀有金属)产品质量和技术评价实验室、国家标准样品定点研制单位、陕西省有色金属材料产业计量测试中心等 20 多个创新平台的依托单位。

宝鸡钛业股份有限公司是宝钛集团于 1999 年 7 月 21 日成立的专门从事钛产业板块的上市公司(股票代码：600456)，钛材产量世界第一，综合实力居全球钛行业前三位。"宝钛股份"构建了从海绵钛制备，到熔炼，加工，深加工的全产业链，使我国成为全球第四个拥有完整钛工业体系的国家，产品远销 50 多个国家和地区，是波音，空客等国际知名宇航公司的合作伙伴，是世界钛工业的重要组成部分，引领宝鸡建成全球规模最大的钛产业集群。主导制定国内钛领域标准 110 多项，全面支撑了我国航空，航天，海洋和民用等多领域用钛需要。

西部超导是我国新型飞机和航空发动机的主要材料供应商之一，是我国商用飞机和商用发动机材料的合格供应商，被国防科工局认定为我国钛合金大棒材（军用关键材料）优势单位。公司具有较强的研发实力，汇聚了国内多名超导材料和稀有金属材料专家，形成了以 6 名院士为顾问，全国劳动模范、全国杰出专业技术人才、陕西省“三秦”学者创新团队、省级有突出贡献中青年专家、国务院政府特殊津贴专家等多名行业专家，以及 108 名博士、320 余名硕士等组成的钛合金等稀有金属材料专业研发及工程化队伍。于 2009 年获批成立建设陕西省航空材料工程实验联合工程实验室、国家级企业技术中心等自主创新平台，公司积极对接国家驱动平台建设要求，扎实开展工程化关键技术攻关，持续强化产业化能力建设，作为我国高端特种合金材料研制重要力量。具备开展本项目必要的熔炼、加工、分析检测硬件研究条件和人才基础，可以确保本项目的顺利实施。

国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

陕西天成先进材料实验室有限公司于 2021 年 9 月成立，位于陕西省咸阳市高科三路 3 号，总建筑面积达 2000m²，是一家专注于钛合金材料领域的创新技术研究、科技成果转化、聚集和培养创新型科技人才的核心平台，同时也是一家面向社会，涵盖航空、航天、汽车、船舶、轨道交通等多个行业的专业化第三方检测机构。实验室已取得 CMA、CNAS、Nadcap 及中国航发等多项资质，具备包括室温拉伸、高温拉伸、持久、蠕变、冲击、硬度、高周疲劳、断裂韧性等各项力学性能测试能力，高低倍组织、晶粒分析、 β 转变温度、 α 含量，金属材料化学成分检测能力以及试样加工能力。目前，公司拥有专利 4 项，与中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心共建“先进钛合金轧制技术联合实验室”，并被认定为咸阳市高性能钛合金工程化研究重点实验室。2023 年，公司顺利通过高新技术企业认定。

新疆湘润新材料科技有限公司成立于 2016 年 7 月 8 日，注册资金 3.26 亿元，2020 年 12 月认定为国家高新技术企业，是全国唯一一家拥有全钛产业链的大型民营企业，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 3.6 万吨海绵钛，2 万吨钛加工材，2 万吨钛复合带材的生产能力。新疆湘润新材料科技有限公司取得自治区高新技术企业授权、自治区工信厅企业技术中心授牌、自治区科技厅建设自治区工程技术研究中心（新疆钛基新材料工程技术中心）、自治区发改委筹建自治区工程研究中心（新疆维吾尔自治区钛基新材料工程研究中心）、自治区科技厅关于组建自治区重点实验室（新疆钛基新材料重点实验室（XJQY2009））、自治区工信厅钛基创新产业研究院。具有坚实的研发平台与雄厚的科研实力。

西部金属材料股份有限公司是以西北有色金属研究院为主发起人设立的高科技企业，成立于 2000 年 12 月 28 日。公司于 2007 年 8 月 10 日在深圳证券交易所挂牌上市，股票简称“西部材料”，股票代

码“002149”。经过二十多年的发展，公司已经发展成为由7个控股子公司、8个参股公司和一个国家企业技术中心组成的具有较强科技实力和产业转化能力的高科技集团公司。现有员工2000余人，其中博士、硕士400余人，总资产近70亿元。公司始终深耕新材料行业，主要从事稀有金属材料的研发、生产和销售。经过多年的研发积累和市场开拓，已发展成为规模较大、品种齐全的稀有金属材料深加工生产基地，拥有钛/锆及其合金加工材、层状金属复合材料、稀贵金属材料、金属纤维及制品、钨钼钽铌难熔材料及制品、精密智造、钛民用消费品七大业务板块，产品主要应用于军工、核电、环保、海洋工程、石化、电力等国民经济重要领域和大型工程项目。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司拥有国家级技术中心，设立了“博士后科研工作站”、“院士工作站”。公司为国家高新技术企业，拥有享受国务院特殊津贴的专家共19人。多年来，公司共获得省部级以上科技奖励超100项，其中国家级奖励13项：科技进步一等奖二项、二等奖七项、三等奖三项，技术发明二等奖一项。目前，持有自行研究开发所获得的专利近两百项，其中有效发明专利48项。公司旗下有8大实验室，分别为中金岭南韶冶、中金岭南丹冶、中金岭南凡口矿，中金岭南环保公司、山东中金岭南、中金岭南科技公司、广西中金岭南矿业、中金岭南华加日实验室，前4个实验室都有CNAS资格，环保公司和凡口矿同时具备CMA资质。实验室配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICP-AES、ICP-MS、X射线荧光光谱仪、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。具有优良的科研传统和较强的研究能力，开发的分析方法上百种，主导或参与制定过近百项国家标准和行业标准。

有研亿金及前身北京有色金属研究总院稀有及贵金属研究所承担过众多国家级、省部级科技开发项目，其中承担了国家02专项、国家国际重点合作项目、国家高技术产业化项目、国家科技支撑项目、863项目、工业强基项目等共计80余项国家、北京市等各级重点项目，为我国新材料产业的发展起到巨大支撑作用。自2000年成立公司以来，有研亿金共获得国家各部委、北京市、昌平区及各行业协会各类荣誉、奖项100余项；公司目前共申报专利401项，其中授权258项；牵头起草或参与并已发布的国家/行业标准160项。有研亿金公司的技术开发能力居于国内领先、国际先进水平，产品在国内外市场发展前景广阔。

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，西安汉唐分析检测有限公司对海绵钛、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，以及分析方法的研究工作；撰写了标准文本、研究报告和编制说明。

宝鸡钛业股份有限公司作为第一验证单位对标准文本和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，对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改意见。

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作为第二验证单位提供试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改意见。

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。史泽、康琼、李娅娟、田佳、冯雪艳、杜桃花、张小庆、谢爱城、刘朝方负责提供试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改意见。

（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、标准草案及项目申报书。

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 2 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 6 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）试验验证

2026 年 2 月 10 日，西安汉唐分析检测有限公司将《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、研究报告和验证样品寄给宝钛集团有限公司，开展方法系列条件试验、精密度的试验验证。3 月 17 日返回一验报告。根据一验单位的反馈意见和建议，优化试验步骤，完善《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》讨论稿和研究报告。

2026 年 3 月 17 日，西安汉唐分析检测有限公司将优化的《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、研究报告和验证样品寄给其他各二验单位，开展验证工作。4 月至 6 月陆续收到各验证单位的验证报告及反馈意见，将意见汇总处理，对精密度数据进行统计和分析，进一步优化和完善《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》试验步骤、讨论稿和编制说明。

（4）标准讨论会

2025 年 12 月 1 日～3 日，全国稀有金属标准化技术委员稀有金属分标委在厦门召开标准讨论会，来自有色金属技术经济研究院有限责任公司、宝钛集团有限公司、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、洛阳船舶材料研究所、西部超导材料科技股份有限公司、攀钢集团研究院有限公司、金堆城钼业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、宁夏中色金航钛业有限公司、新

疆湘润新材料科技有限公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司、浙江创欣新材料有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司等 30 余名代表参会。编制单位对《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》讨论稿、编制说明和征集意见汇总处理进行了汇报，与会专家代表对本标准文件进行了审阅和讨论，并提出了宝贵意见。会后，标准编制组汇总梳理各参会单位提出的意见与建议，对标准讨论稿及编制说明逐条开展修改、补充与完善工作。

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

2026 年 3 月 18 日~20 日，全国稀有金属标准化技术委员稀有金属分标委在绍兴召开《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》标准预审会。来自有色金属技术经济研究院有限责任公司、宝钛集团有限公司、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、洛阳船舶材料研究所、西部超导材料科技股份有限公司、攀钢集团研究院有限公司、金堆城钼业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、宁夏中色金航钛业有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司、浙江创欣新材料有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司等 30 余名代表参会。编制单位对《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》的预审稿、编制说明、意见汇总表等技术文件进行了汇报，与会专家代表对本标准文件进行了认真审查、讨论，并提出了宝贵意见。根据会议精神，标准编制组对征求意见稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善。

发送《征求意见稿》的单位数 28 个，收到《征求意见稿》后，回函的单位数共 26 个，回函并有建议或意见的单位数 10 个，没有回函的单位数 2 个。根据回函意见，经编制组认真分析和讨论，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》的预审稿、编制说明进一步修改和完善。

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、锆量的测定 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、锆含量的测定 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 发布的国家标准，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，所以需要对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、11 mL 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 28.00 mL 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。

1. 主编单位的精密度试验

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/%
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。

2. 验证单位的精密度试验

按照标准方法，9 个实验室对钛合金样品进行三个水平的精密度试验，实验室代码见表 8。

表 8 实验室代码

代码	实验室名称	代码	实验室名称
1	西安汉唐分析检测有限公司	6	国标（北京）检验认证有限公司
2	宝鸡钛业股份有限公司	7	陕西天成先进材料实验室有限公司
3	新疆湘润新材料科技有限公司	8	西部金属材料股份有限公司
4	有研亿金新材料有限公司	9	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司
5	西部超导材料科技股份有限公司		

每个实验室对样品 1# TC6，样品 2#TC32，和合成样品 3#TB12+1.5mL 1 mg/mL Cr 标准溶液共 3 个样品测定铬元素含量，原始数据见表 9。在对原始测定数据进行柯克伦检验及格拉布斯检验，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。

表 9 各实验室数据统计

水平	实验室	质量分数/%										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	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				
2	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				
3	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				

3.测试结果的一致性检查

在图 1 和图 2 给出了计算得到的曼德尔 h 和 k 一致统计量的值,水平虚线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

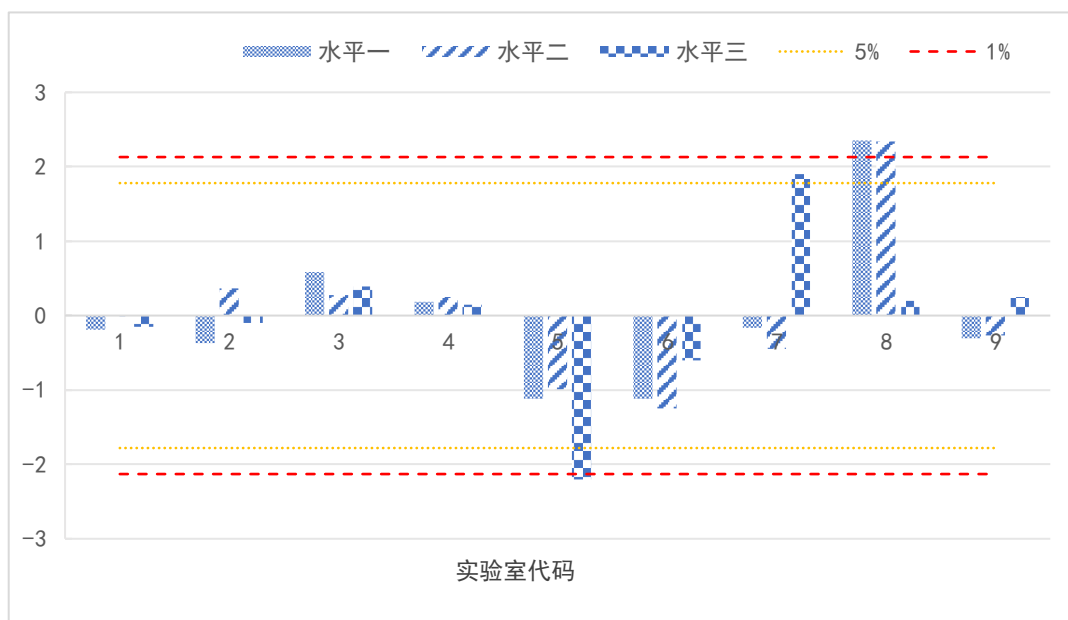


图 1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

h 图清晰地表示出实验室 8 在水平一、二的试验结果、实验室 5 在水平三的试验结果，均超过显著性水平为 1% 时的临界值，在格拉布斯检验时需引起关注，来决定是保留还是剔除该实验室。

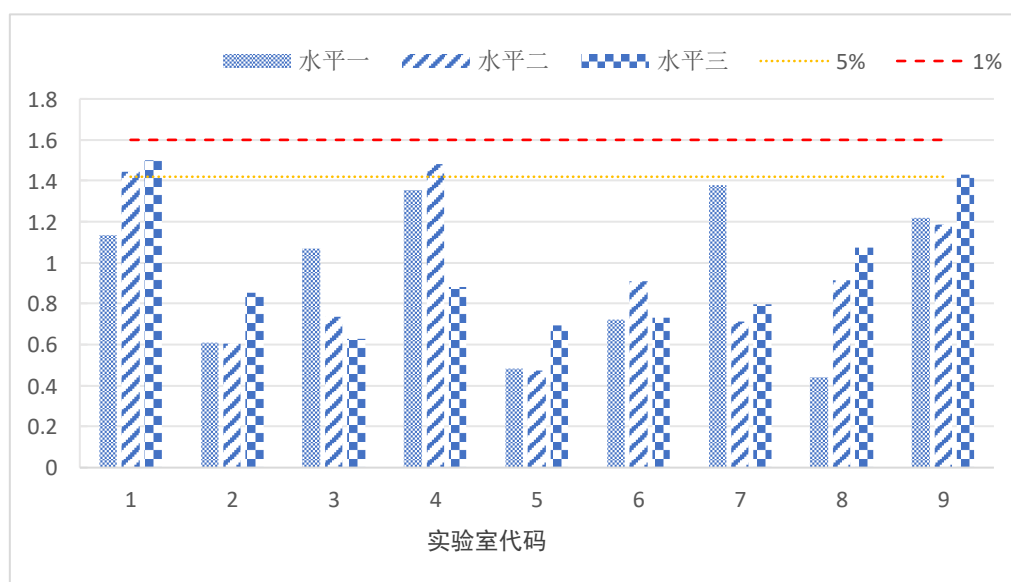


图 2 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

k 图显示了所有实验室的试验结果均没有超过显著性水平为 1% 时的临界值，无明显内部变异。

4. 测试结果的离群值检查

应用柯克伦检验得到下面结果。

测定次数 $n=7$ ，实验室个数 $p=9$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.3067。

在水平一，实验室 7 的 s 最大，检验统计量值为 0.2115，小于 0.3067，无歧离值和离群值。

在水平二，实验室 4 的 s 最大，检验统计量值为 0.2445，小于 0.3067，无歧离值和离群值。

在水平三，实验室 1 的 s 最大，检验统计量值为 0.2497，小于 0.3067，无歧离值和离群值。

应用格拉布斯检验法检验单元平均值，得到结果见表 10。

表 10 对单元平均值进行格拉布斯检验 ($p=9$)

水平	单个低值	单个高值
1	1.114	2.350*
2	1.246	2.339*
3	2.198	1.895
5%临界值	2.215	2.215
1%临界值	2.387	2.387
*看作歧离值		
**看作离群值		

由表 10 可知，单个高值有部分歧离值，整体结果无离群值，这些歧离值仍参与后续计算。

5.总平均值和重复性标准差、再现性标准差的计算

总平均值 $\bar{x}$ 、重复性标准差 S_r 、再现性标准差 S_R 的计算结果见表 11。

表 11 $\bar{x}$ 、 S_r 、 S_R 的计算值

水平	实验室个数 (p) 个	平均值 ($\bar{x}$) %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %
1	9	1.41	0.0189	0.0427
2	9	2.88	0.0274	0.0578
3	9	16.53	0.0613	0.1457

由表 17 可知，随着 x 值的加大标准差也在增加。

6.重复性限和再现性限的计算

统计结果可接受的实验室个数、平均值、重复性标准差、再现性标准差等从实验室间试验结果得到的统计数据见表 12。

表 12 从实验室间试验结果得到的统计数据

水平	离群	结果可接受的 实验室个数	可接受的 数据个数	平均值 %	重复性标准差 (S_r) /%	重复性限 (r) /%	再现性标准差 (S_R) /%	再现性限 (R) /%
1	/	9	79	1.41	0.0189	0.0530	0.0427	0.1195
2	/	9	79	2.88	0.0274	0.0767	0.0578	0.1619
3	/	9	79	16.53	0.0613	0.1716	0.1457	0.4081

根据表 12 的统计结果及 GB/T 4698—2020 中已有的统计数据，绘制拟合关系见图 3 和 4。

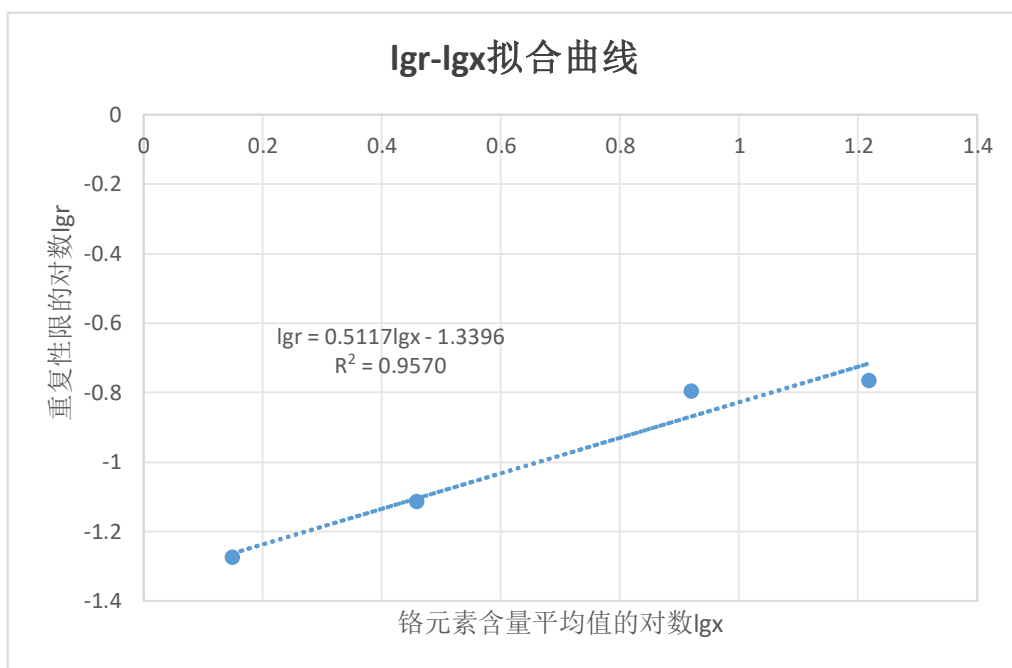


图 3 总平均值与重复性限对数关系图

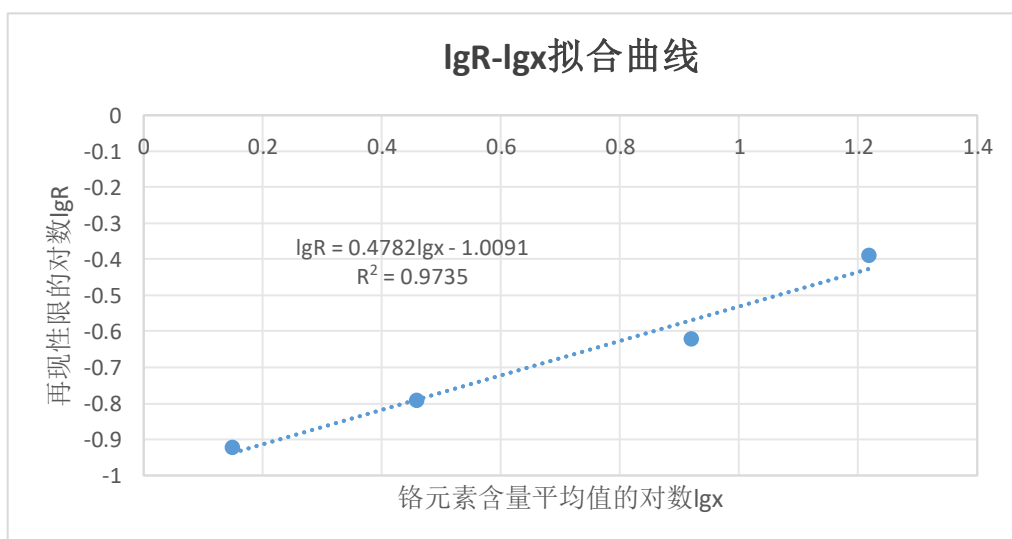


图 4 总平均值与再现性限对数关系图

拟合关系为：

$$lgr = 0.5117lgx - 1.3396, R^2 = 0.9570$$

$$lgR = 0.4782lgx - 1.0091, R^2 = 0.9735$$

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。

附录 A 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	平均值
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	1.41
	2	1.39	1.40	1.42	1.40	1.40	1.38	1.39	1.41	1.41	1.39	1.40	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	1.44
	4	1.41	1.42	1.40	1.39	1.40	1.44	1.42	1.45	1.47	1.40	1.44	1.42
	5	1.36	1.37	1.38	1.36	1.38	1.36	1.37					1.37
	6	1.36	1.35	1.37	1.39	1.38	1.36	1.37					1.37
	7	1.39	1.46	1.40	1.41	1.38	1.41	1.40					1.41
	8	1.50	1.51	1.51	1.52	1.51	1.52	1.50					1.51
	9	1.40	1.42	1.39	1.37	1.39	1.40	1.44					1.40
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	2.88
	2	2.87	2.89	2.92	2.90	2.91	2.89	2.92	2.91	2.88	2.89	2.90	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	2.89
	4	2.89	2.90	2.82	2.84	2.87	2.89	2.83	2.89	2.93	2.81	2.83	2.86
	5	2.82	2.83	2.80	2.83	2.84	2.82	2.82					2.82
	6	2.81	2.86	2.80	2.79	2.79	2.81	2.80					2.81
	7	2.89	2.86	2.84	2.84	2.84	2.84	2.86					2.85
	8	3.01	3.05	2.98	3.00	3.01	3.02	2.98					3.01
	9	2.83	2.86	2.84	2.92	2.85	2.89	2.85					2.86
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	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	16.52
	3	16.50	16.61	16.58	16.55	16.60	16.61	16.65	16.57	16.58	16.60	16.59	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	16.55
	5	16.25	16.29	16.18	16.23	16.25	16.18	16.19					16.22
	6	16.42	16.48	16.50	16.39	16.45	16.49	16.40					16.45
	7	16.74	16.87	16.81	16.84	16.75	16.79	16.76					16.79
	8	16.60	16.45	16.57	16.62	16.51	16.63	16.53					16.56
	9	16.60	16.41	16.57	16.52	16.70	16.58	16.57					16.56