

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法
第 22 部分 铌含量的测定
5-Br-PADAP 分光光度法

编

制

说

明

(送审稿)

西安汉唐分析检测有限公司

2026 年 6 月

GB/T 4698.22 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

第 22 部分：铌含量的测定

5-Br-PADAP 分光光度法

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 2025 年第七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（2025）43 号】的要求，国家标准《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分 铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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 20253827-T-610，项目周期为 16 个月，计划完成年限为 2026 年 12 月。

（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。铌与钛元素晶格结构一致、原子半径相近，在钛合金中加入铌，能够降低 β 相变温度，实现与 β 相的无限固溶，拓宽 β 相区并增强 β 相稳定性。尤其在 Ti-Al 系金属间化合物中添加铌，可显著提升材料的塑性与韧性。因此，精准控制铌元素含量，对保障钛合金整体综合性能具有重要的实际应用价值。

现行测定海绵钛、钛及钛合金中铌元素的方法标准为 GB/T 4698.22—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》。随着客户实际检测需求升级及行业质量管控要求提高，市场对钛及钛合金产品中铌元素检测提出新要求：其一，原标准测定范围难以适配实际检测需求，如 TA31 牌号产品中铌元素要求上限达 3.50%，超出原标准适用范围；其二，原标准在实际实施中暴露出多项问题，沸水水浴 10min 后采用流水冷却，显色液易产生混浊现象，无法真实反映有色络合物生成状态，即便再次沸水浴使溶液恢复透明，仍难以呈现真实显色效果；同时，方法使用过程中 EDTA 用量控制不当易导致溶液析出晶状物以及酸度把控偏差也会对溶液吸光度产生影响，均影响检测结果准确性。

因此，出于适配市场铌元素检测新需求、解决原标准实施过程中各类技术问题的考虑，对 GB/T 4698.22—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》进行修订，通过系列条件试验的开展，最终形成拓展铌元素测定范围、优化显色液水浴冷却操作方式、改变 EDTA 用量和体系酸度的技术修订要点。同时，为规范测试结果报出位数，增加了试验数据处理结果保留位数和修约规则要求。另外，GB/T 4698.22—2017 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、广东省科学院工业分析检

测中心、宁夏东方钼业股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司、攀钢集团研究院有限公司、陕西天成先进材料实验室有限公司、浙江创欣新材料有限公司。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准主编单位，在工作前期，对钛及钛合金中铌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，制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了修订意见的征集与调研；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明。宝鸡钛业股份有限公司为一验单位，主要负责对试验方案中的条件试验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见和建议；广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钼业股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司、攀钢集团研究院有限公司、陕西天成先进材料实验室有限公司、浙江创欣新材料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。

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。

广东省科学院工业分析检测中心（下称中心）为公益二类独立法人事业单位，隶属广东省科学院，是我国南方地区矿产、冶金、化工、环保、再生资源、新材料、电子电器等领域知名的综合性检验检测机构。中心拥有国家矿物及再生金属材料质量监督检验中心、中国有色金属工业华南产品质量质量监督检验中心、广东省质量监督有色金属产品检验站、广东省质量监督电子产品检验站、IEC 电工产品安全认证体系(IECEE)安全实验室等国家级、省级检测资质及国际电工产品安全认证体系检测实验室。中心实验室面积 8000 平方米，检测技术完备，设备配套齐全，拥有透射电镜、扫描电镜、电子探针、X-射线衍射仪、质谱仪、等离子发射光谱仪、氮氧测定仪、碳硫测定仪、疲劳试验机、摩擦磨损试验机等仪器设备 700 余台套。

宁夏东方钼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，是国内最大的钼、铌产品生产基地，科技先导型钼、铌研究中心，具有从钼铌湿法冶炼到材料加工的全流程企业。

西安中钛华测检测技术有限公司成立于 2023 年 2 月，是具有独立法律地位的第三方检验检测机构。公司主要开展金属材料检验检测及相关技术研发、失效分析、性能表征与评价等方面的业务，同时参与检验检测标准方法的起草、标物的研制等科技项目。目前，业务以金属材料的化学成分分析为主。公司位于西安市经济技术开发区草滩生态产业园，在西安检验检测聚集地设立检测场所，拥有国际先进的化学分析仪器和配套设施完备的实验室，检测面积 300 余平米，拥有各种仪器设备设施 70 余台套。业务范围涵盖航空、航天、化工、交通、机械、汽车等多个工业和民用领域。

攀钢集团研究院有限公司成立于 1964 年，前身为鞍山钢铁研究院，现隶属于攀钢集团有限公司，位于四川省攀枝花市。该院以钒钛磁铁矿综合利用为核心研究方向，拥有钒钛资源综合利用国家重点实验室。1964 年 10 月迁至西昌更名为西南钢铁研究院，1972 年迁至攀枝花定名攀枝花钢铁研究院。2000 年完成科研机构转制。2021 年实现国家重点实验室与研究院一体化运行。与地方政府共建省级钒钛新材料中试平台。

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 2000 m²，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。

浙江创欣新材料有限公司是一家专业从事高纯稀有金属钽铌湿法冶金的企业，成立于 2022 年 11 月，注册资本 5236 万元，占地 110 亩，总投资 10 亿元。2025 年 7 月建成投产，设计产能：高纯氟钽酸钾 2000 吨/年、氧化钽 100 吨/年、高纯氧化铌 2000 吨/年、75 吨氟钽酸钾/年、40T 锡精矿/年、10 吨钨酸/年。目前已全产线达标达产。

2.主要参与人员及其分工

郭姣姣负责试验的设计、分析方法的研究、监管测量的执行；朱江凯负责根据标准测量方法实施测量，报告测试中遇到的异常现象和困难；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，撰写标准文本、研究报告和编制说明。牛嘉楠、刘婷负责对标准文件和研究报告中的各项实验参数进行验证并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；黄蓓英、李亚琴、刘厚勇、田媛、冯雪艳和黄双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

2023 年 12 月，西安汉唐分析检测有限公司经调研了标准使用单位、生产单位的修订意见与需求，整理完成与企业技术人员讨论标准的具体技术要求。根据此次调研情况，主编单位整理完成《GB/T 4698.22 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》标准项目建议书、标准草案及项目申报书。

2.立项阶段

2024 年 4 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 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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。

2025 年 8 月，国家标准化管理委员会下达《国家标准委关于下达 2025 年第七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 20253827-T-610，项目周期为 16 个月，计划完成年限为 2026 年 12 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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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，一验单位为宝钛集团有限公司，二

验单位为广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钼业股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司、攀钢集团研究院有限公司、陕西天成先进材料实验室有限公司、浙江创欣新材料有限公司。

(2) 样品收集及试验研究

2025 年 4 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、西部金属材料股份有限公司根据市场上含铌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 5 月~10 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，包括称样量和溶解试验研究、酸度试验、测定波长的确定、试剂用量的选择、显色时间的选择、基体及合金元素干扰、方法检出限和定量限的试验研究、精密度和正确度的试验研究，形成《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》讨论稿和研究报告。

(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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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、检出限、定量限、精密度的试验验证。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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》标准讨论会。来自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、承德天大钼业有限责任公司、新疆湘润新材料科技有限公司等 30 余名代表参会。编制单位对《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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对《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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、承德天大钼业有限责任公司、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 22 部分：

铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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 21 个，收到《征求意见稿》后，回函的单位数共 16 个，回函并有建议或意见的单位数 5 个，没有回函的单位数 5 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 22 部分：铌含量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》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

纯钛中添加适量铌元素可有效调控 β 相变温度、扩大 β 相稳定区，并显著提升 Ti-Al 系金属间化合物等材料的塑性与韧性，含铌钛合金已成为高端钛材体系中不可或缺的重要牌号。因此，精准、可靠地测定铌元素含量，对保证钛合金组织性能与产品质量具有重要意义。

针对海绵钛、钛及钛合金中铌元素的测定，国内现行标准为 GB/T 4698.22—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》。同时，行业内也有电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）、X 射线荧光光谱法等文献报道方法；国外可查询到 ASTM B863-22 采用 ICP-AES 法测定钛合金中铌量，ISO 11433:2021 则提供了分光光度法与质谱联用法的双路径选择。本次针对 GB/T 4698.22—2017 的修订研究，将测定范围扩展至 0.10%~3.50%，可覆盖目前主流含铌钛合金牌号的成分检测需求；同时通过优化冷却操作方式、EDTA 用量，有效解决原标准存在的显色液浑浊、测定结果不稳定等问题。通过系统开展测定条件、共存元素干扰、精密度等试验研究，充分体现了我国在钛合金化学成分分析领域的技术水平，修订后的标准方法具有先进性、可操作性和广泛的适用性。

传统的 5-Br-PADAP 分光光度法作为经典仲裁方法，在设备成本、操作便捷性和抗环境干扰能力上具备突出优势，可为电感耦合等离子体原子发射光谱法等现代仪器分析提供基准校准与数据溯源支撑，是钛合金化学成分检测体系中的重要“校准原点”。对该方法的及时修订与完善，进一步凸显了其在标准体系中的先进性与不可替代性。

从战略安全角度来看，当前我国高端分析检测仪器（如 ICP-MS、GD-MS 等）仍高度依赖进口，在复杂多变的国际形势下，存在技术封锁、设备断供及维修响应滞后等导致质检环节停摆的风险。本次标准修订立足自主检测技术，强化经典分光光度法的应用保障能力，是践行“底线思维”与保障产业链供应链安全的具体举措，为维护我国钛及钛合金基础检测能力、保障高端钛材产业稳定运行构筑了可靠的技术安全屏障，有力支撑了钛工业检测技术的自主可控与高质量发展。

（三）适用性

本标准以满足我国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

5-Br-PADAP 分光光度法测定海绵钛、钛及钛合金中铌含量最早于 1996 年发布为国家标准，历经 2017 年修订后，随着钛合金产业技术升级与高端含铌钛合金产品的研发应用，对铌含量的测定范围、方法稳定性及检测适用性提出了更高要求。

本次整合修订主要是将 GB/T 4698.22—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》的测定范围由 0.10%~0.32% 拓展至 0.10%~3.50%，可全面覆盖当前主流含铌钛合金牌号的成分检测需求，与项目建议书内容一致。技术条件上，将原标准“沸水浴中加热 10min，取出，流水冷却”修改为“沸水中加热 10min，取出，自然冷却 20min”，与项目建议书（自然冷却 15min）略有变动，但基于系列试验数据所得，所以进行更改。修订后的测定范围上限提升，且针对原标准存在显色液易浑浊、测定结果不稳定的技术问题，此次对相关试剂用量、试验步骤、工作曲线绘制等内容重新试验确认。

此次修订还删除了 GB/T 4698.22—2017 标准中电感耦合等离子体原子发射光谱法，新增“规范性引用文件”和“术语和定义”章节，规范了标准的文件结构与基础术语使用，同时增加了数据修约要求，完善了试验数据处理与结果表示的规范性。

(二) 测定范围

根据客户实际要求以及行业质量要求，将原方法标准的测定上限 3.20%修订为 3.50%，所以修订后的铌的测定范围为 0.10%~3.50%。

(三) 样品溶解方法和酸用量的确定

通过查阅相关文献及实验室相关工作经验，选取三种不同溶样方式，称取 0.10g 试样于 100 mL 玻璃烧杯中，加入不同比例的硫酸溶液，结果表明，1: 1 硫酸溶液可以完全溶解试样。

表 1 硫酸比例对样品溶解影响

方法号	方法内容	实验现象	结论
1	10mL 浓硫酸	未完全溶解	不采用
2	5mL 浓硫酸+5mLH ₂ O	反应速度适中、溶解完全	采用
3	10mL 浓硫酸+5mLH ₂ O	反应速度较慢且存在水解情况	不采用

对硫酸溶液体系（1:1）进行了不同酸量试验，固定样品量（按最大样品量 0.1g 计），其他验条件不变，使用不同用量的硫酸溶液进行溶样试验，结果见表 2。

表 2 硫酸溶液（1:1）用量确定

序号	硫酸溶液用量/mL	实验现象
1	5	酸量太少，样品覆盖不完全，溶解较慢
2	10	反应速度适中、溶解完全
3	15	反应速度适中、溶解完全
4	20	反应速度适中、溶解完全

通过实验表明 10 mL 硫酸溶液可将样品在 30min 左右溶解完全，满足需求。所以，硫酸溶液（1:1）体积为 10mL，维持旧版标准。

一验单位与主编单位的试验结果一致，硫酸溶液（1:1）加入体积为 10mL。

（四）酒石酸用量的确定

酒石酸作为掩蔽剂消除干扰离子，同时与铌形成 Nb-酒石酸络合物。考察了酒石酸加入量对测定结果的影响，准确移取 40 μg 铌标准溶液于一系列 50 mL 容量瓶中，按试验方法进行操作，加入不同体积的酒石酸（60g/L），结果如表 3 所示，结果表明，在当前实验条件下，酒石酸加入量对测定结果无显著影响。考虑到后续同校准溶液各校准点酒石酸含量保持一致，酒石酸加入量为 1 mL，维持旧版标准。

表 3 酒石酸溶液用量

序号	加入量/mL	吸光度
1	0.5	0.428
2	1	0.420
3	2	0.429
4	3	0.426
5	5	0.420

一验单位与主编单位的试验结果一致，酒石酸加入量为 1 mL。

（五）测定波长的选择

查文献及相关资料可知 5-Br-PADAP、酒石酸与铌形成的混合型有色络合物在 610 nm 附近吸光峰较大，灵敏度高，适合铌元素的测定，并结合相关试验结果，本标准确定测定波长为 610 nm，维持旧版标准。

一验单位与主编单位的试验结果一致，测定波长为 610 nm。

（六）显色酸度选择

根据文献及相关资料，显色酸度影响 5-Br-PADAP-Nb 有色络合物的生成速率，尤其在 pH 大于 2 的酸体系中，铌（V）更易水解，会抑制与 EDTA 络合物的生成。为此需探究酸的用量，准确移取 40 μg 铌标准溶液于一系列 50 mL 容量瓶中，按表 4 加入不同量的硫酸溶液（5+95），按试验方法进行操作，并进行显色，测定其吸光度，结果见表 4。

表 4 显色酸度的选择

硫酸（5+95）加入量/mL	0	1	2	3	4	5	7	10
吸光度（已扣空白）	0.349	0.385	0.395	0.408	0.423	0.435	0.433	0.434

试验结果表明，当硫酸溶液（5+95）的加入量在 5 mL~10 mL 时，有色络合物吸光度最大且趋于恒定，所以硫酸溶液（5+95）加入量 5 mL，该加入量与旧版标准相比发生变化（旧版 3mL）。

一验单位与主编单位的试验结果一致，硫酸溶液（5+95）加入量为 5 mL。

（七）EDTA 溶液使用量确定

EDTA 在该显色体系中不仅与铌进行络合同时还起着掩蔽 Fe³⁺，Ni²⁺等干扰离子的作用，为探究用量，该试验中准确移取 40 μg 铌标准溶液于一系列 50 mL 容量瓶中，按试验方法操作，均加入不同量的 EDTA 溶液，进行显色，测定其吸光度，结果见表 5。

表 5 EDTA 溶液用量的影响

序号	加入量/mL	吸光度
1	0	0.202

2	1.0	0.416
3	1.5	0.360
4	2.0	0.333
5	2.5	0.329 (比色时不稳定逐渐产生固体沉淀物)
6	3.0	0.332 (加入 EDTA 后溶液出现沉淀物)
7	5.0	0.323 (加入 EDTA 后溶液出现沉淀物)
8	7.0	0.293 (加入 EDTA 后溶液出现沉淀物)

试验结果表明, EDTA 溶液用量对溶液状态和吸光度影响较大, 随着 EDTA 量的加大, 吸光度在逐渐降低, 且 2.5 mL 以上还会产生大量沉淀物, 所以本方法选定 EDTA 加入量为 1mL, 该加入量与旧版标准相比发生变化 (旧版 2 mL)。

一验单位与主编单位的试验结果一致, EDTA 加入量为 1mL。

(八) 5-Br-PADAP 溶液使用量确定

5-Br-PADAP 作为显色剂, 对其用量进行探究。准确移取 40 μg 铈标准溶液于一系列 50 mL 容量瓶中, 按试验方法操作, 加入不同量的 5-Br-PADAP 溶液, 进行显色, 测定其吸光度。

表 6 5-Br-PADAP 溶液用量的影响

序号	加入量/mL	吸光度
1	1	0.283
2	2	0.336
3	3	0.386
4	4	0.418
5	5	0.429
6	6	0.427
7	7	0.426

由表 6 可见, 随着 5-Br-PADAP 用量增加, 吸光度不断增加, 当 5-Br-PADAP 加入量为 5mL 时, 吸光度最大且趋于恒定, 所以本方法加入 5-Br-PADAP 溶液量为 5mL, 维持旧版标准。

一验单位与主编单位的试验结果一致, 加入 5-Br-PADAP 溶液量为 5mL。

(九) 5-Br-PADAP 显色加热时间确定

5-Br-PADAP 与铈形成的有色络合物生成速度较慢, 但在沸水浴中加热一定时间, 有色络合物生成速度则更快、稳定性也更高。准确移取 40 μg 铈标准溶液于一系列 50 mL 容量瓶中, 按试验方法进行的操作, 改变在沸水浴中加热时长, 测量吸光度。

表 7 加热时间的影响

序号	加热时间/min	吸光度
1	5	0.354
2	10	0.386
3	20	0.390
4	30	0.391

试验结果表明, 加热时间在 10 min 以后, 吸光度趋于稳定, 因此本方法选择 10 min 加热时长, 维持旧版标准。

一验单位与主编单位的试验结果一致, 加热时长为 10min。

（十）冷却方式及放置时间确定

该试验冷却方式主要有流水冷却和自然冷却。准确移取 40 μg 铌标准溶液于两个 50 mL 容量瓶中，按试验方法进行操作，将冷却步骤分别改为流水冷却和自然冷却，测量吸光度。试验结果显示，流水冷却 10min 后进行比色，有沉淀物出现且吸光度不稳定；自然冷却 10min 后吸光度 0.398。若将流水冷却后变混浊的显色液，再次沸水浴，溶液能逐渐恢复透明，但再次比色发现吸光度降低，不能反映真实显色情况。所以本法选择沸水水浴 10min 后自然冷却，改变旧版标准“流水冷却”的方式。

准确移取 40 μg 铌标准溶液于一个 50 mL 容量瓶中，按试验方法进行操作，自然冷却放置不同的时间进行测定，结果见表 8。

表 8 自然冷却放置时间

放置时间/min	5	10	15	20	25	30
吸光度	0.376	0.398	0.412	0.426	0.428	0.425

从表 8 可以看出，自然冷却放置 20 min~30 min 吸光度最大且趋于稳定，因此本方法选择自然冷却放置 20 min 后测定。

一验单位与主编单位的试验结果一致，选择自然冷却放置 20 min 后测定。

（十一）元素干扰试验

根据钛合金产品标准 GB/T3620.1-2016 含铌钛合金牌号中各化学成分水平，现选定干扰元素如下表 9 所示。

单元素离子干扰试验：在一系列 50mL 容量瓶中分别加入 25 μg 铌标准溶液，再按照表 9 方案，分别加入基体元素、各干扰元素，按试验方法测定其吸光度，结果见表 9。

表 9 单元素干扰试验

序号	元素	加入量/ μg	Nb 测定值/吸光度
1	/	0	0.233
2	Ti 基体	2500	0.289
3	Al(7.0%)	80	0.231
4	Zr(4.5%)	60	0.238
5	Mo(3.0%)	40	0.235
6	Sn(4.5%)	60	0.239
7	Ta(1.5%)	20	0.232
8	Si(0.5%)	8	0.237
9	Fe(0.25%)	5	0.234

试验结果表明，各元素对铌含量的测定基本无影响；但钛基体对测定结果有影响，所以校准曲线溶液的配制中需要加入钛基体。

共存元素干扰试验：按照表 10 进行共存元素干扰试验。

表 10 共存离子干扰试验

铌标准溶液	共存离子加入量	吸光度
25 μg	—	0.281
25 μg	80 μg 铝、60 μg 锆、40 μg 钼、60 μg 锡、20 μg 钽、8 μg 硅、5 μg 铁	0.286

试验结果表明，共存离子对钛合金中铌量的测定基本无影响。
一验单位与主编单位的试验结果一致。

(十二) 标准曲线的绘制

为满足“范围由 0.10%-3.20%扩展至 0.10%-3.50%”的测试需求，将原标准曲线铌含量的高点由 40 μg 增加至 45 μg。

如表 11 和图 1、图 2 所示，分别为 0.1 g 钛基体和 0.05 g 钛基体工作曲线的绘制。曲线的相关系数大于 0.999，能满足分析检测的需要。

表 11 工作曲线 A (0.1 g 钛基体)

铌量/μg	0	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00	45.00
吸光度	0	0.029	0.068	0.118	0.236	0.337	0.498

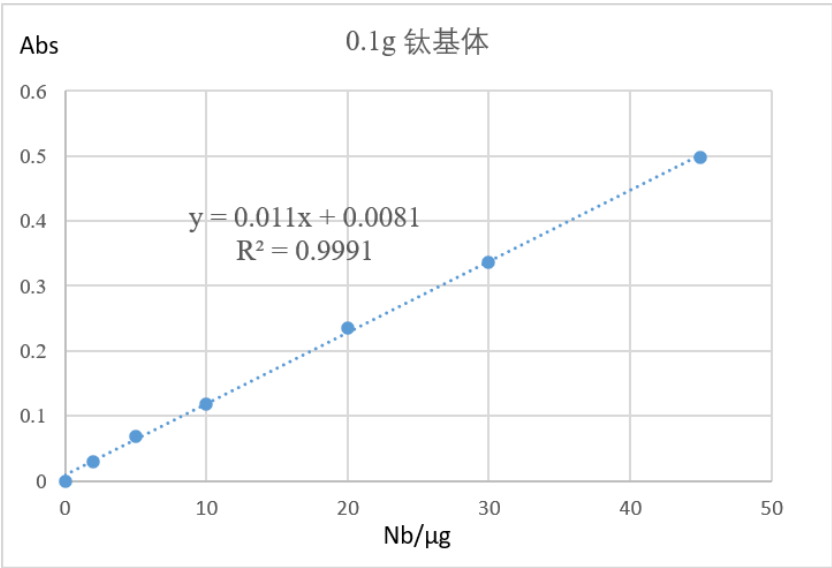


图 1 工作曲线 A

表 12 工作曲线 B (0.05 g 钛基体)

铌量 (μg)	0	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00	45.00
吸光度	0	0.023	0.051	0.103	0.218	0.310	0.486

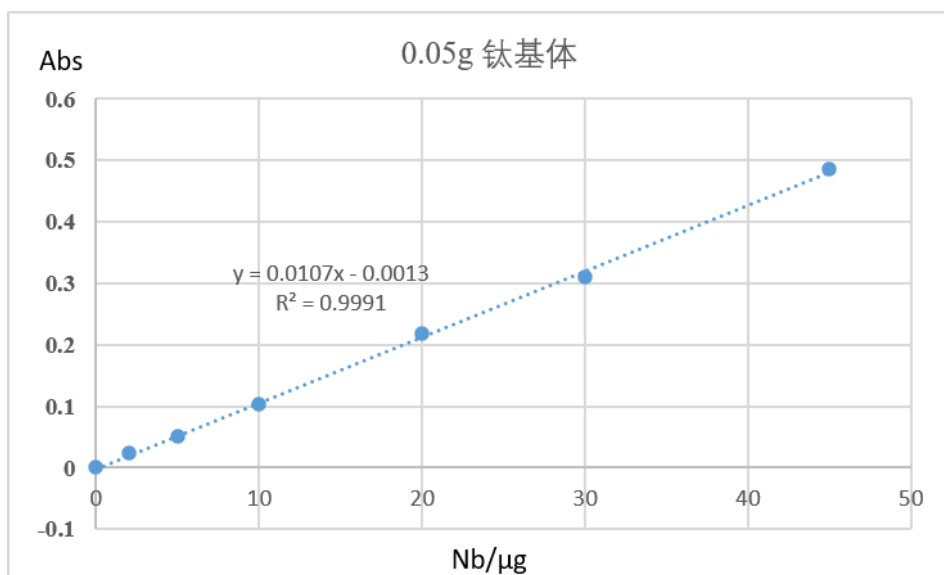


图 2 工作曲线 B

一验单位与主编单位的试验结果一致。

(十三) 方法检出限和测定下限

测定 11 次空白溶液，计算标准偏差，以 3 倍的空白值的标准偏差所对应的浓度为检出限，以 10 倍标准偏差对应的浓度作为定量下限，计算结果见表 13。以 0.10 g 计，定量下限为 0.0077%，可满足测定要求。

表 13 检出限和定量下限

分析元素	检出限/%	定量下限/%
Nb	0.0023	0.0077

一验单位的定量下限为 0.0077%，证实了该方法的定量下限满足铌的测定要求。

(十四) 精密度试验

1. 精密度数据

当前所收集的含 Nb 的钛合金有样品 1#-TA32、2#-TC12、3#-TC21 和 4#-TA31，其中 Nb 含量依次约为 0.5%、1.0%、2.2%、3.5%。按试验方法进行精密度试验，结果见表 14。

表 14 起草单位精密度

样品编号	质量分数/(n=7)							平均值/%	RSD/%
样品 1#-TA32	0.505	0.504	0.493	0.498	0.496	0.503	0.509	0.501	1.125
样品 2#-TC12	0.968	0.983	0.976	0.990	0.995	0.969	0.987	0.981	1.065
样品 3#-TC21	2.175	2.185	2.146	2.182	2.196	2.187	2.157	2.175	0.818
样品 4#-TA31	3.423	3.491	3.413	3.501	3.471	3.527	3.474	3.471	1.183

采用格拉布斯检验方法，对表 14 数据进行异常值情况分析，结果见表 15。

表 15 不同铌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/%	G7	G7'	舍弃界限值 n=7, $\alpha=0.05$	结论
样品 1#-TA32	0.501	0.006	1.33	1.33	1.938	无异常值
样品 2#-TC12	0.981	0.010	1.30	1.40	1.938	无异常值
样品 3#-TC21	2.175	0.018	1.61	1.17	1.938	无异常值
样品 4#-TA31	3.471	0.041	1.14	1.41	1.938	无异常值

根据格拉布斯检验方法，查表得：n=7，a=0.05 时，舍弃界限值为 1.938。由表 15 数据可知不同铌含量水平样品的 7 次测定数据无异常值，表明该方法重复性好，精密度高。

按照标准方法，8 个实验室对钛及钛合金样品中铌元素进行四个水平的精密度试验，实验室代码见表 16。

表 16 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	5	西安中钛华测检测技术有限公司
2	宝鸡钛业股份有限公司	6	攀钢集团研究院有限公司
3	广东省科学院工业分析检测中心	7	陕西天成先进材料实验室有限公司
4	宁夏东方钨业股份有限公司	8	浙江创欣新材料有限公司

每个实验室对合成样品 1#、2#、3#、4#、平行 7 次测定铌元素含量，原始数据见附录 A。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。

2.测试结果的一致性检查

在图 3 和图 4 给出了计算得到的曼德尔 h 和 k 一致统计量的值，水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

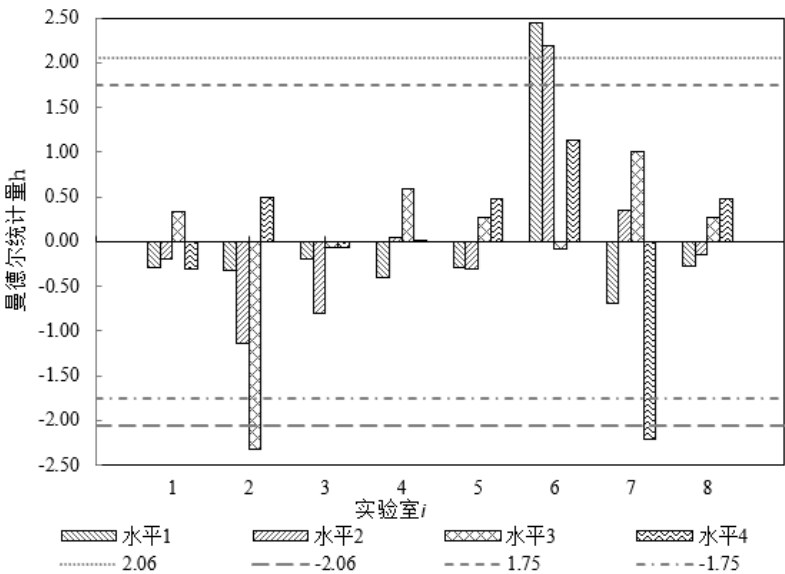


图3 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

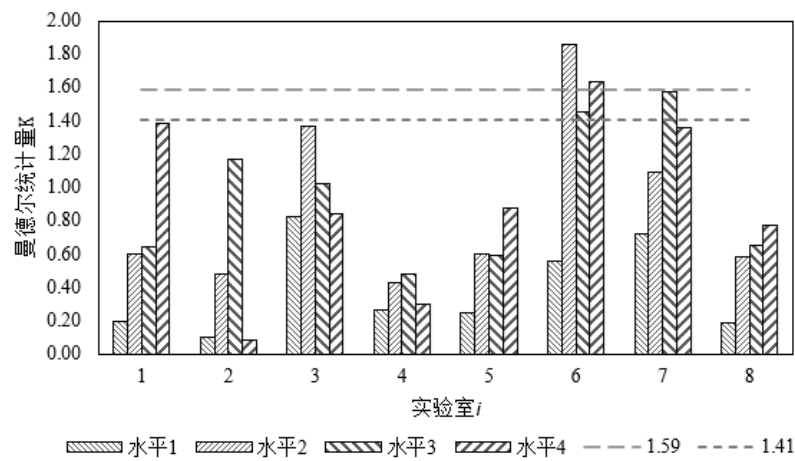


图4 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

h 图清晰地表示出实验室 6 在水平 1 和水平 2 下的试验结果超过显著性水平为 1%时的临界值，实验室 2 在水平 3 下的试验结果超过显著性水平为 1%时的临界值，实验室 7 在水平 4 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。

k 图显示了在实验室 6 和实验室 7 中的多次重复测试结果之间有很大的变异。然而，这些测试结果似乎还没有严重到要求采取特别行动的程度，在柯克伦检验时持续关注，来决定是保留还是剔除该实验室。

3.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 $p = 8$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.336，1%临界值为 0.393。

在水平 1，实验室 3 的 s 最大，检验统计量值为 0.085，无岐离值和离群值。

在水平 2，实验室 6 的 s 最大，检验统计量值为 0.433，存在离群值，将实验室 6 剔除。

在水平 3，实验室 7 的 s 最大，检验统计量值为 0.293，无岐离值和离群值。

在水平 4，实验室 6 的 s 最大，检验统计量值为 0.310，无岐离值和离群值。

将格拉布斯检验应用于单元平均值，得到下面结果。

表 17 对单元平均值的格拉布斯检验

水平	单个低值	单个高值
1 ($p = 8$)	0.6871	2.447**
2 ($p = 7$)	1.6362	1.308
3 ($p = 8$)	2.316**	1.012
4 ($p = 8$)	2.214*	1.143
5%临界值	2.126 ($p = 8$)	2.126 ($p = 8$)
1%临界值	2.274 ($p = 8$)	2.274 ($p = 8$)
*看作岐离值		
**看作离群值		

由表 17 可知，对于水平 1，单个高值为离群值；对于水平 3，单个低值为离群值，不再参与计算。

4.总平均值和方差的计算

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 18。

表 18 $\bar{x}$ 、 S_r 、 S_R 的计算值

水平	可接受实验室个数 (P) 个	总平均值 ($\bar{x}$) %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %
1	7	0.50	0.010	0.015
2	7	0.98	0.014	0.024
3	7	2.18	0.025	0.036
4	8	3.48	0.031	0.046

由表 18 可知，随着 $\bar{x}$ 值的加大标准差也在增加。

5. 重复性限和再现性限的计算

铌元素测定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 19。

表 19 从实验室间试验结果得到的统计数据

元素	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) /%
Nb	1	6	7	49	0.50	0.010	0.03	0.015	0.04
	2	6	7	49	0.98	0.014	0.04	0.024	0.07
	3	2	7	49	2.18	0.025	0.07	0.036	0.10
	4	/	8	56	3.48	0.031	0.09	0.046	0.13

钛及钛合金中铌元素浓度水平与重复性限和再现性限的关系拟合情况为下图 5：

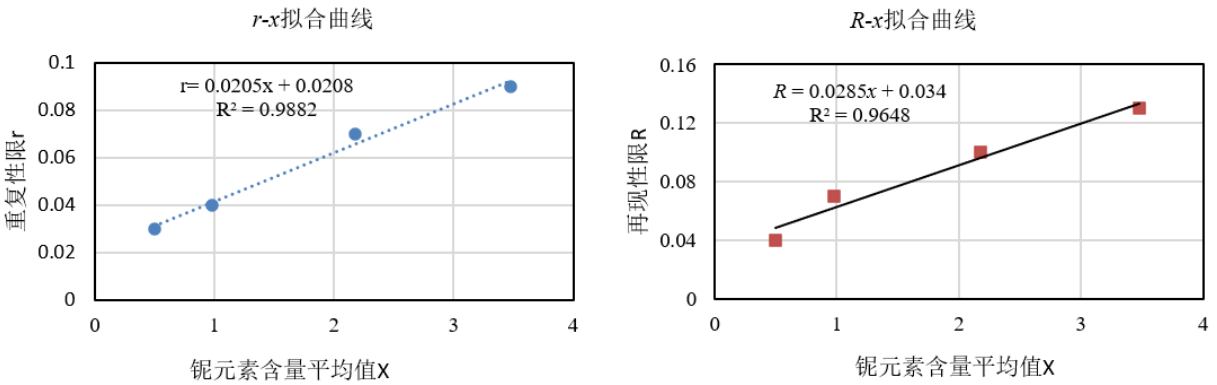


图 5 表 19 中数据的 $\bar{x}$ 与 r 、 R 的拟合关系图

精密度的最终值为：

重复性限： $r = 0.0205\bar{x} + 0.022$

再现性限： $R = 0.0285\bar{x} + 0.034$

四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会经济效益等情况

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。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）》。铌元素作为钛合金的关键合金元素，它通过稳定钛合金的 β 相组织，显著降低合金弹性模量，同时借助固溶强化作用提升合金强度与塑性；此外，其还能降低钛合金锻造温度、改善高温强度，助力复杂形状构件的制备。因此重新修订钛及钛合金化学分析方法对于我国材料进步、航天航空事业的发展具有重要意义。而材料的化学组成成分直接影响材料的性能，因此，钛及钛合金合金材料的化学分析方法研究有利于把控该材料的质量以及帮助材料性能提升。

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、标准性质的建议说明

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、钛及钛合金中铌元素的测定，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

建议废止原标准 GB/T 4698.22—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 22 部分：铌量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法》。

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	平均值
样品 1#-TA32	1	0.505	0.504	0.493	0.498	0.496	0.503	0.509	0.50
	2	0.493	0.497	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.50
	3	0.487	0.509	0.534	0.496	0.541	0.503	0.474	0.51
	4	0.487	0.482	0.491	0.499	0.502	0.496	0.502	0.49
	5	0.490	0.495	0.505	0.502	0.496	0.510	0.508	0.50
	6	0.654	0.644	0.635	0.680	0.661	0.677	0.660	0.66
	7	0.482	0.492	0.499	0.434	0.486	0.474	0.477	0.48
	8	0.503	0.509	0.502	0.497	0.501	0.507	0.493	0.50
样品 2#-TC12	1	0.968	0.983	0.976	0.99	0.995	0.969	0.987	0.98
	2	0.940	0.928	0.940	0.948	0.937	0.951	0.950	0.94
	3	0.975	0.943	0.982	0.979	0.959	0.924	0.931	0.96
	4	0.981	0.984	0.99	0.998	0.996	1.001	0.989	0.99
	5	0.969	0.979	0.985	0.982	0.956	0.979	0.985	0.98
	6	1.053	1.055	1.034	1.109	1.112	1.110	1.087	1.08
	7	0.991	1.03	1.02	1.02	0.989	0.992	0.983	1.00
	8	0.995	0.987	0.981	0.971	0.993	0.969	0.986	0.98
样品 3#-TC21	1	2.175	2.185	2.146	2.182	2.196	2.187	2.157	2.18
	2	1.985	1.998	1.965	2.003	1.976	2.002	2.065	2.00
	3	2.112	2.145	2.12	2.167	2.189	2.171	2.134	2.15
	4	2.169	2.18	2.19	2.195	2.208	2.201	2.198	2.19
	5	2.165	2.158	2.196	2.148	2.166	2.178	2.184	2.17
	6	2.145	2.174	2.173	2.079	2.113	2.198	2.147	2.15
	7	2.25	2.20	2.15	2.26	2.24	2.18	2.26	2.22
	8	2.175	2.178	2.146	2.147	2.196	2.179	2.174	2.17
样品 4#-TA31	1	3.423	3.491	3.413	3.501	3.471	3.527	3.474	3.50
	2	3.500	3.498	3.500	3.506	3.501	3.500	3.500	3.50
	3	3.443	3.482	3.512	3.504	3.467	3.494	3.461	3.48
	4	3.467	3.49	3.485	3.478	3.489	3.479	3.492	3.48
	5	3.469	3.493	3.554	3.489	3.496	3.501	3.499	3.50
	6	3.529	3.454	3.474	3.594	3.564	3.533	3.525	3.52
	7	3.41	3.42	3.32	3.39	3.41	3.41	3.45	3.40
	8	3.492	3.513	3.469	3.487	3.485	3.531	3.524	3.50