

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

第 25 部分：氯含量的测定

氯化银分光光度法

编

制

说

明

（送审稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2026 年 6 月

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

第 25 部分：氯含量的测定

氯化银分光光度法

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据国标委发【2025】43 号《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》有色金属国家标准《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草，项目计划编号 20253831-T-610，项目周期为 16 个月，完成年限为 2026 年 12 月。

（二）修订背景

近年来，国内钛及钛合金产业发展迅速，已成为世界钛材生产和消费大国。生产规模位居世界前列，国内的海绵钛和钛加工材的产量已跃居世界第一位。同时，在大规格棒材锻造等关键技术上也取得了突破，逐步实现了直径 500 mm 至 650 mm 大规格棒材的批量化生产。

氯含量高对钛材的影响主要体现在加工制造、材料性能和使用寿命三个方面。海绵钛是生产钛材的原料，若其氯含量高，在后续的熔炼铸锭过程中，会导致气体杂质含量偏高、气孔增多，并腐蚀真空系统，降低熔炼设备的使用寿命；原料中的氯含量高，会使钛锭中残留的高熔点颗粒增加，对后续的轧制、锻造等加工工序以及最终钛材的性能产生不利影响；氯含量高会增加熔炼难度、损害材料的力学与耐腐蚀性能，并显著缩短其服役寿命。

目前，现行标准 GB/T 4698.25—2017 主要应用于海绵钛中氯元素含量的测定，其中使用分散剂为丙酮，属易制毒化学品，现为国家管控试剂，采购手续繁琐，使用过程中存在特殊气味，故提出使用乙醇代替丙酮作为分散剂；市场出现对钛合金 TC4；TC17 中氯元素含量检测要求，对于 TA15、Ti55531、TC17 等钒、铬、镍、钼含量较高的钛合金，溶解样品后溶液存在一定颜色，会对吸光度产生影响，因此需修订标准，增加参比溶液消除基体颜色干扰，解决此类钛合金中 Cl 元素测定的需求。

本标准的修订进一步推进检测标准化，提高准确性与可比性，适应行业技术发展需求，进一步减少行业检测差距，减少因检测方法差异引发的贸易纠纷，促进钛产业良性向上发展，助力高端制造，提升国际竞争力。

（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、新疆湘润新材料科技有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、遵义钛业股份有限公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司、云南国钛金属股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司徐州分公司、国标（北京）检验认证有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、攀钢集团研究院有限公司。

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，对钛及钛合金钼元素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，并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、新疆湘润新材料科技有限公司作为第一验证单位，对标准文件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、遵义钛业股份有限公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司、云南国钛金属股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司徐州分公司、国标（北京）检验认证有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、攀钢集团研究院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。

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。

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。

遵义钛业股份有限公司是中国最大、历史最悠久的海绵钛全流程生产企业,国有控股,我国海绵钛工业摇篮,军工航空航天核心配套单位。公司集研发、生产、销售为一体,主营海绵钛、四氯化钛等产品,技术实力雄厚,广泛应用于航空、航天、化工、高端制造等领域,是国内重要的钛材料生产基地。

洛阳双瑞万基钛业有限公司是由中国船舶集团有限公司第七二五研究所和万基控股集团共同投资组建的大型全流程海绵钛生产企业,七二五所占股 78.36%。公司成立于 2005 年,厂区占地 618 亩。拥有员工 800 余人,累计专利百余项,公司现已通过“AS9100 国际航空航天”、“质量、环境、职业健康安全 ISO 三体系认证”、“GJB 9001 武器装备质量管理”、“两化融合 AAA”、“能源管理”等体系的认定,同时荣获“国家级专精特新小巨人”“国家级绿色工厂”“河南省质量标杆”“河南省智能工厂”“河南省制造业单项冠军”等多项资质荣誉。

云南国钛金属股份有限公司为全球最大钛白粉生产企业龙佰集团(股票代码:002601)控股子公司,成立于 2019 年 10 月,注册资本 21.96 亿元,在职员工 2500 余人,总部位于云南省楚雄州禄丰市,主要从事海绵钛的生产、研发及销售,并建立“钛精矿→高钛渣→四氯化钛→电解镁→海绵钛”全流程产业链,是全球唯一拥有 I 型炉和倒 U 型炉两种先进海绵钛生产工艺的企业,产能 8 万吨/年,位居全球第一。

北矿检测技术股份有限公司徐州分公司于 2022 年 6 月注册成立,是北矿检测技术股份有限公司的分支机构之一。徐州分公司位于徐州市经开区工业园,现有检验检测技术人员三十余名,其中,高级工程师 5 名,工程师 8 名。现有办公和实验场地近 2000 平米,主要仪器设备有 ICP 光谱仪,原子吸收光谱仪、激光粒度分析仪、X 射线能谱仪、超微量电子天平、自动电位滴定仪等。

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。

朝阳金达钛业股份有限公司成立于 2006 年，专注于生产、研发和销售高端海绵钛系列产品，是我国航空航天等重要领域高端海绵钛产品批量化生产的国家高新技术企业、国家级绿色工厂。公司是国家工信部首批授予的制造业单项冠军培育企业，公司生产的小粒度海绵钛系“制造业单项冠军产品”。公司自主研发的 MHT-90 海绵钛经两院院士鉴定，其质量及整体技术达到世界先进水平。公司深入研发的航空转子级海绵钛关键技术与装备开发技术在中国有色金属工业协会组织的科学技术成果评价中，经多名院士和专家的认证，总体技术居于国际领先。公司是多个海绵钛行业相关国家标准编制的重要参与单位，是国内主要航空航天领域钛材生产企业的重要供应商，也是中科院金属研究所、西北有色金属研究院、北京航材院等业内顶尖科研院所的核心海绵钛供应商。同时，公司产品已获得国际高端钛材客户认可，产品销售到全球十余个国家和地区。

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。

2.主要参与人员及其分工

禄妮负责试验的设计、分析方法的研究、监管测量的执行，撰写标准文本、研究报告和编制说明；魏彤负责根据标准测量方法实施测量，统计数据及报告测试中遇到的异常现象和困难；杨军红负责试验样品收集和分发、实验室征集、意见汇总与处理等。弓睿琛、谷忠亿、杨再江、杜桃花负责对标准文件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；赵燕茹、张瑾洁、王丽娟、刘红星、周童、刘雅甜、刘伟、周礼仙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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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 20253831-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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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。一验单位为宝鸡钛业股份有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、二验单位为西部超导材料科技股份有限公司、遵义钛业股份有限公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司、云南国钛金属股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司徐州分公司、国标（北京）

检验认证有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、攀钢集团研究院有限公司。

（2）样品收集及试验研究

2025 年 10 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、新疆湘润新材料科技有限公司根据市场海绵钛、钛及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 9 月～11 月，西安汉唐分析检测有限公司根据征求意见调研结果，开展了大量的系统性试验研究，包括样品的分散剂选择、分散剂加入量、水浴加热温度及时间、硝酸银加入量、比色完成时间的确定、方法检出限和定量限的试验研究、精密度试验研究，形成《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》讨论稿和研究报告。

（3）试验验证

2026 年 4 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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》讨论稿、研究报告和验证样品寄给宝鸡钛业股份有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司，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意见，优化试验步骤，完善《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》讨论稿和研究报告。

2026 年 5 月 1 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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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。5 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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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、西部新铝核材料科技股份有限公司、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。编制单位对《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》的项目背景、标准变化内容等编制说明情况进行了汇报，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。根据各单位提出的宝贵意见和建议，会后编制组进行意见汇总并对意见稿和编制说明进行认真修改、补充和完善。

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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》征询意见。

（2）标准征求意见会议

2026 年 3 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绍兴召开《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》标准预审会。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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》的项目背景、标准变化内容等编制说明情况进行了汇报，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。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。

编制组发送《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 26 个；回函并有建议或意见的单位数 4 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 25 部分：氯含量的测定 氯化银分光光度法》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

氯是海绵钛、钛及钛合金中的杂质元素，来源较为复杂，影响因素也较多，在实际生产中的波动范围也比较大。布氏硬度是材料质量的重要指标，氯杂质对材料布氏硬度有间接影响，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，对海绵钛、钛及钛合金中氯量的检测提出了更高的要求。

国外标准，如日本 JIS H1615 和原苏联 GOST 9853 标准，基本采用（氯化银或硫化银）光度法及电位滴定法，也有采用离子选择性电极法、ICP-AES 法进行测定的文献报道。分光光度法作为经典方法，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。本次标准是对国标 GB/T4698.25—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第25部分：氯量的测定 氯化银分光光度法》的修订。修订后测定范围为 0.010%~0.50%，可满足目前行业内所有海绵钛、钛及钛合金中氯量的测定需求。

该标准的修定对原标准的分散剂及其用量、水浴温度及时间、测定条件、精密度数据进行相关试验，使用更环保的乙醇替代丙酮作为分散剂，同时降低能耗将水浴温度降低，践行服务绿色发展的理念，有助于推动检测技术绿色转型，维护我国钛及钛合金基础检测能力、为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，进一步推进行业检测水平向上，满足钛产业加速发展的需求。

（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分析

（一）技术内容的变化

现行标准 GB/T 4698.25—2017 主要应用于海绵钛中氯元素含量的测定，其中使用分散剂为丙酮，属易制毒化学品，现为国家管控试剂，采购手续繁琐，使用过程中存在特殊气味，故提出使用乙醇代替丙酮作为分散剂；市场出现对钛合金 TC4、TC17 中氯元素含量检测要求，对于 TA15、Ti55531、TC17 等钒、铬、镍、钼含量较高的钛合金，溶解样品后溶液存在一定颜色，会对吸光度产生影响，因此需修订标准，增加参比溶液消除基体颜色干扰，解决此类钛合金中 Cl 元素测定的需求。

鉴于以上，本项目对原 GB/T 4698.25—2017 进行修订，主要修订内容如下：

- 测定范围由“0.010%~0.40%”改为“0.010%~0.50%”（见第1章，2017年版第1章）；
- 将“氢氟酸（1+4）”改为“氢氟酸（1+3）”（见 5.2，2017年版的 3.1）；
- 将“丙酮”改为“无水乙醇”（见 5.4，2017年版的 3.4）；
- 测定步骤由原来的“海绵钛、钛及钛合金测定”细分为“海绵钛及钛溶液”及“钛合金溶液”两部分（见 7.3.3、7.3.4，2017年版的 6.4）；
- 新增“钛合金溶液”测定方法（见 7.3.4）。

- 无水乙醇加入量为 2.0 mL（见 7.3.3.1、7.3.4.1）。
- 硝酸银加入量由“1 mL”改为“2.0 mL”（见 7.3.3.1、7.3.4.1）；
- 水浴温度由“65℃±5℃”改为“40℃±5℃”（见 7.3.3.2）；

（二）测定范围

根据 GB/T 2524—2019《海绵钛》产品标准化学成分规定，氯元素含量为 0A 级≤0.06%到 5 级≤0.30%。同时 GB/T 3620.1—2016《钛及钛合金牌号和化学成分》中对氯元素未作规定。根据上述产品标准、行业实际生产、调研中应用情况的需求，本标准将氯的测定范围确定为 0.010%~0.50%。

（三）氢氟酸浓度的改变

原标准中 10mL 氢氟酸（1+4）可以完全溶解样品，考虑加入饱和硼酸的量及溶液总体积，在保持氢氟酸量不变，考察不同配比氢氟酸对样品过程的影响。分别加入 4mL 氢氟酸（1+1），6mL 氢氟酸（1+2），8mL 氢氟酸（1+3），10mL 氢氟酸（1+4）进行溶解实验，结果如下表 1：

表 1 氢氟酸浓度实验

溶解方式	样品状态	实验过程及现象
4mLHF（1+1）	钛碎屑	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，3-5min 溶解完全，反应剧烈，有迸溅，有盐类沉积。
	钛薄丝	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，3-5min 溶解完全，有迸溅，反应剧烈。
6mLHF（1+2）	钛碎屑	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，4-6min 溶解完全，反应剧烈。
	钛薄丝	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，6-7min 溶解完全，反应剧烈。
8mLHF（1+3）	钛碎屑	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，6-7min 溶解完全，反应较剧烈。
	钛薄丝	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，7-8min 溶解完全，反应较剧烈。
10mLHF（1+4）	钛碎屑	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，15-25min 溶解完全，反应较剧烈。
	钛薄丝	0.500g 试料置于 250mL 聚乙烯杯中，25-30min 溶解完全，反应平缓。

实验结果可以表明：当氢氟酸为（1+1）、（1+2）时，溶解反应剧烈，有迸溅，同时考虑提高实验效率，进一步减少样品溶解反应时间以及实验操作便捷性。故改为加入 10mL 氢氟酸（1+3）溶解样品。

一验单位与主编单位的试验结果一致，加入氢氟酸（1+3）体积为 10mL。

（四）分散剂的改变

通过查阅相关文献及实验室相关工作经验，常用分散剂有丙酮、无水乙醇、乙二醇，针对不加分散剂及三种不同分散剂加入量 2.0mL，进行对比试验绘制不同分散剂工作曲线，结果见图 1。

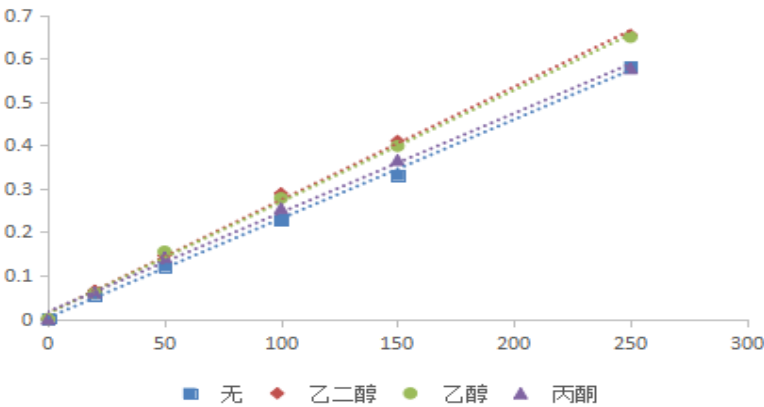
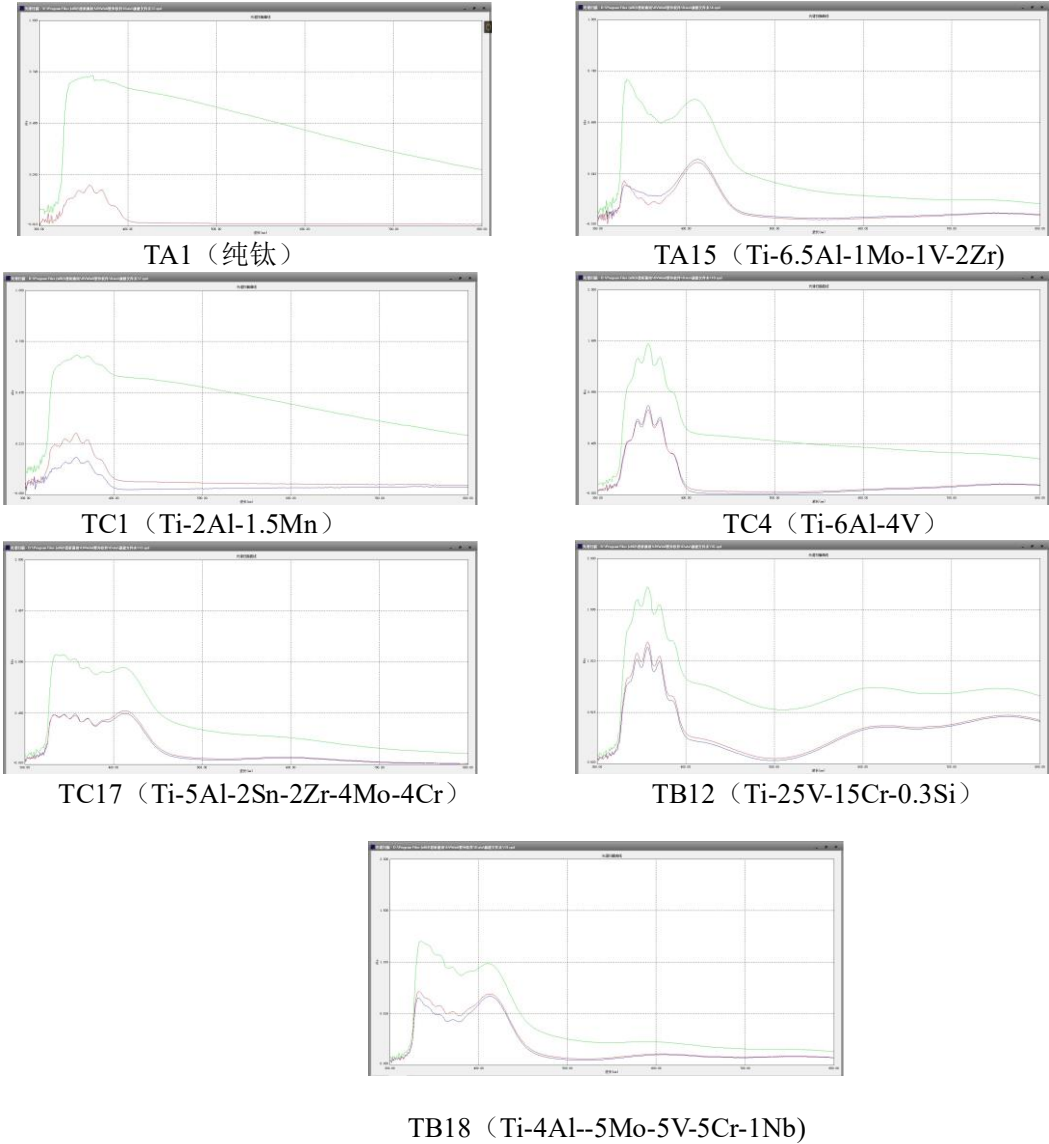


图 1 不同分散剂工作曲线

经实验，以无水乙醇作为分散剂，吸光度值高，工作曲线满足检测要求。同时考虑环保减少有机试剂使用的需求，将分散剂由丙酮改为无水乙醇。

（五）含铬、钒、钼钛合金吸光度影响考察

选取常规钛合金牌号 TA1、TA15、TC1、TC4、TC17、TB12、TB18 称取 0.500 g；按照实验方法分别分取 20.00 mL 于 3 个 50 mL 容量瓶中，分别加入 0 μg 、10 μg 、250 μg 氯标准溶液，进行 300 nm~800 nm 的全波长扫描，见下图。



由以上谱图可以看出，当溶液本身吸光度值过高时，加入 10 μg 氯标准溶液后的溶液吸光度基本无法区分。因此，当溶液本身吸光度值高则不能使用本标准进行检测，经过实验，铬元素对检测结果影响明显，因此本标准不适用于含铬元素的钛合金。

（六）饱和硼酸络合时间

考察饱和硼酸络合时间对吸光度的影响，称取 0.500g 纯钛，分别加入 0.25mg、2.50mg 氯标准溶液，按照实验方法进行实验，在加入饱和硼酸后，按照 5min、10min、20min、30min 分别分取溶液进行实验，结果如下表 2：

表 2 饱和硼酸络合试验

放置时间/min	250 μg 吸光度 Abs	2500 μg 吸光度 Abs
----------	------------------------------	-------------------------------

5	0.179	0.737
10	0.175	0.731
20	0.170	0.730
30	0.172	0.742

资料显示，硼酸与氢氟酸络合反应在硼酸过量的条件下，2-3min 即可完全络合，以上实验数据显示络合时间对检测结果基本没有影响。考虑实验过程中，定容、混匀过程络合反应已完全，故不再对饱和硼酸加入后放置时间进行规定。

一验单位与主编单位的试验结果一致。

（七）分散剂加入量改变

为了研究分散剂加入量溶液对吸光度值的影响，于已含有 20 µg、250 µg 氯标准溶液的 50 mL 容量瓶中加入不同体积的分散剂溶液，结果见表 3。

表 3 分散剂溶液对吸光度的影响

分散剂溶液加入量 mL	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs	分散剂溶液加入量 mL	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs
0	0.059	0.656	2.0	0.068	0.684
0.5	0.062	0.684	2.5	0.068	0.699
1.0	0.065	0.686	3.0	0.065	0.697
1.5	0.068	0.672	4.0	0.067	0.696

由表 3 可知，分散剂加入量大于 1.5mL，吸光度值进本趋于稳定。**分散剂加入量由 1.0 mL 更改为 2.0 mL。**

一验单位与主编单位的试验结果一致。

（八）水浴加热温度的改变

考察不同水浴温度对吸光度的影响，于 50 mL 容量瓶中分别加入 20 µg、250 µg 氯标准溶液，选择不同水浴温度进行实验。

表 4 水浴温度对吸光度值的影响

水浴温度/℃	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs
20	0.046	0.639
40	0.061	0.676
60	0.066	0.677
70	0.064	0.675

实验表明：水浴温度为 40℃ 以上时，吸光度值达到最大。考虑冷却时间，与环保节能需求，将水浴温度由“65℃±5℃”改为“40℃±5℃”。

一验单位与主编单位的试验结果一致。

（九）水浴加热时间对吸光度值的影响

考察不同水浴时间对吸光度的影响，于 50 mL 容量瓶中分别加入 20 µg、250 µg 氯标准溶液，选择不同水浴时间进行吸光度值测定。结果见表 5。

表 5 水浴时间对吸光度值的影响

水浴时间/min	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs
5	0.063	0.695
10	0.063	0.666
15	0.062	0.656
20	0.063	0.621

由表 5 可知，水浴时间越长对低含量影响不大，高含量会随着时间变长，吸光度值降低。**考虑操作可行性，选择水浴时间为 10 min。**

一验单位与主编单位的试验结果一致。

（十）硝酸银加入量对吸光度值影响

研究硝酸银加入量对吸光度值的影响，于已含有 20 µg、250 µg 氯标准溶液的 50 mL 容量瓶中加入不同体积的硝酸银溶液进行吸光度进行测定，结果见表 6。

表 6 硝酸银加入量吸光度的影响

硝酸银溶液加入量 mL	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs	硝酸银溶液加入量 mL	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs
0	0.000	0.000	2.0	0.061	0.658
0.5	0.063	0.651	2.5	0.061	0.672
1.0	0.066	0.653	3.0	0.063	0.654
1.5	0.062	0.676			

由表 6 可知，溶液中随着硝酸银的增加，吸光度值先增加后趋于稳定。在加入了量为 1.5 mL~2.5 mL 吸光度值基本稳定，**硝酸银加入量由 1.0 mL 更改为 2.0 mL。**

一验单位与主编单位的试验结果一致。

（十一）悬浊液稳定性

研究氯化银悬浊液稳定性对吸光度值的影响。按实验方法，以 20 µg、250 µg 氯标准溶液进行试验，对冷却后溶液不同放置时间吸光度进行测定，结果见表 7。

表 7 冷却后放置时间与悬浊液稳定性试验

放置时间/min	20 µg 吸光度 Abs	250 µg 吸光度 Abs
0	0.063	0.666
10	0.065	0.669
20	0.066	0.664
30	0.065	0.634
40	0.066	0.587

由表 7 可知，冷却至室温后低浓度悬浊液稳定性良好，高浓度吸光度值在 20 min 后开始明显降低，应尽快比色，**建议在 20 min 内完成实验。**

一验单位与主编单位的试验结果一致。

（十二）工作曲线和检出限

准确移取 0 mL，0.20 mL，0.50 mL，1.00 mL，1.50 mL，2.50 mL 氯标准溶液，随后按照实验步骤完成。在 420 nm 处进行测量，其线性方程分别为 $y=0.0026x+0.0133$ ，相关系数为 0.9981。方法的测定范围为：0.010%~0.50%。在同样条件下，对空白溶液连续测定 11 次，以 3 倍空白标准偏差为检出限为 0.02 µg/mL，10 倍空白标准偏差为测定下限 0.08 µg/mL。以 0.50 g 计，定量下限为 0.004%，可满足测定要求。

一验单位在同样条件下，对试剂空白溶液连续测定 11 次，以 3 倍空白标准偏差为检出限为 0.018 µg/mL，10 倍空白标准偏差为测定下限 0.082 µg/mL。证实了该方法的定量下限满足氯的测定要求。

（十三）精密度试验

收集海绵钛样品 3 个分别为 1#、2#、3#，含量为 0.5% 左右样品收集困难，使用 0.500g 纯钛加入 2500ug 氯标准溶液合成样品 4#，按照实验步骤进行，结果见表 8

表 8 精密度试验结果 (n=7)

试样名称	测定结果/%	平均值/%	RSD%
1#	0.018, 0.016, 0.017, 0.019, 0.017, 0.018, 0.016	0.017	6.44
2#	0.030, 0.028, 0.029, 0.032, 0.028, 0.031, 0.029	0.030	5.11
3#	0.135, 0.138, 0.136, 0.145, 0.152, 0.147, 0.137	0.141	4.63
4#	0.501, 0.499, 0.495, 0.501, 0.498, 0.500, 0.502	0.499	0.47

由于钛合金在熔炼过程中氯元素高温挥发，基本无残留，调研结果显示只有 TC4 钛合金测定需求，故使用 0.500gTC4 合金加入 50ug，2500ug 氯标准溶液合成样品 5#，6#，含量分别为 0.010%，0.50%；按照实验步骤进行，结果见表 9

表 9 精密度试验结果 (n=7)

试样名称	测定结果/%	平均值/%	RSD%
5#	0.010, 0.011, 0.008, 0.009, 0.010, 0.010, 0.012	0.010	12.9
6#	0.500, 0.499, 0.503, 0.502, 0.498, 0.504, 0.495	0.500	0.63

采用格拉布斯检验方法，对表 8、表 9 数据进行异常值情况分析，结果见表 10。

表 10 系列样品分析结果异常值分析

试样名称	$\bar{X}$ /%	标准偏差 S/%	G ₁ /%	G _n /%	舍弃界限值 n=7, a=0.05	结论
1#	0.017	0.0011	0.91	1.82	1.938	无异常值
2#	0.030	0.0015	1.33	1.33	1.938	无异常值
3#	0.141	0.0066	1.66	1.41	1.938	无异常值
4#	0.499	0.0024	0.91	1.67	1.938	无异常值
5#	0.010	0.0013	1.54	1.54	1.938	无异常值
6#	0.500	0.0031	1.61	1.29	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 11 数据可知，不同氯含量样品测试数据无异常值。

按照标准方法，11 个实验室对钛及钛合金样品中氯元素进行四个水平的精密度试验，实验室代码见表 11。

表 11 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	7	云南国钛金属股份有限公司
2	宝鸡钛业股份有限公司	8	北矿检测技术股份有限公司徐州分公司
3	新疆湘润新材料科技有限公司	9	国标（北京）检验认证有限公司
4	西部超导材料科技股份有限公司	10	朝阳金达钛业股份有限公司
5	遵义钛业股份有限公司	11	攀钢集团研究院有限公司
6	洛阳双瑞万基钛业有限公司		

每个实验室对样品及合成样品 1#、2#、3#、4#、5#、6# 平行 7 次测定氯元素含量，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。

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 $p = 11$ ，柯克伦检验 5% 临界值为 0.283，1% 临界值为 0.334。

在水平 1，实验室 10 的 s 最大，检验统计量值为 0.293，存在歧离值但无离群值，因此不做剔除。

在水平 2，实验室 10 的 s 最大，检验统计量值为 0.198，无歧离值和离群值。

在水平 3，实验室 5 的 s 最大，检验统计量值为 0.205，无歧离值和离群值。

在水平 4，实验室 5 的 s 最大，检验统计量值为 0.439，存在离群值，将实验室 5 剔除。

在水平 5，实验室 4 的 s 最大，检验统计量值为 0.179，无歧离值和离群值。

在水平 6，实验室 3 的 s 最大，检验统计量值为 0.378，存在离群值，将实验室 3 剔除。
将格拉布斯检验应用于单元平均值，得到下面结果。

表 12 对单元平均值的格拉布斯检验

水平	单个低值	单个高值
1 ($p=11$)	1.760	1.060
2 ($p=11$)	2.422*	1.308
3 ($p=11$)	1.751	2.041
4 ($p=10$)	1.382	2.598**
5 ($p=11$)	0.528	2.789**
6 ($p=10$)	1.093	2.695**
5%临界值	2.355 ($p=11$)	2.355 ($p=11$)
1%临界值	2.564 ($p=11$)	2.564 ($p=11$)
*看作歧离值 **看作离群值		

由表 12 可知，对于水平 2，单个低值为歧离值；对于水平 4、5、6，单个高值为离群值，不再参与计算。

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 13 $\bar{x}$ 、 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	11	0.015	0.0011	0.0032
2	10	0.033	0.0016	0.0046
3	11	0.139	0.0045	0.0080
4	9	0.499	0.0046	0.0060
5	10	0.010	0.0012	0.0013
6	9	0.499	0.0047	0.0061

重复性限和再现性限的计算

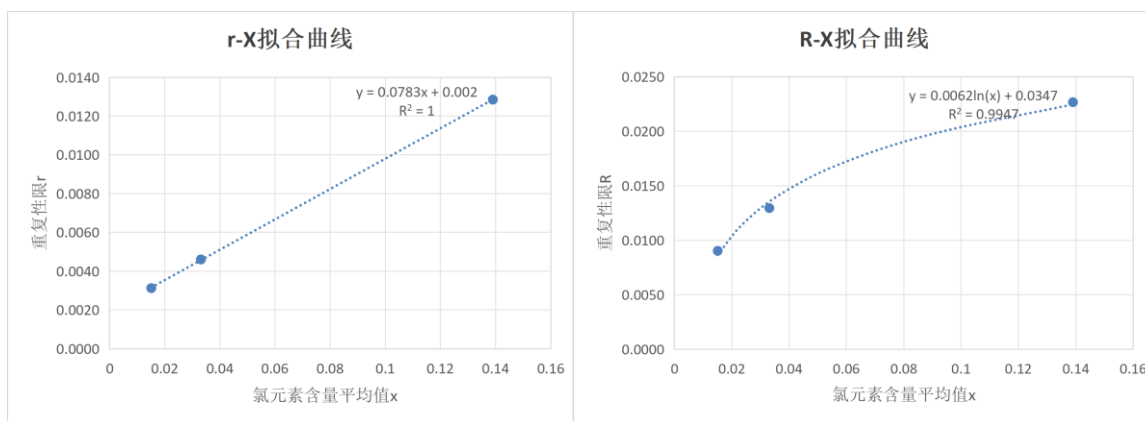
氯元素测定结果可接受的实验室个数、平均值、重复性标准差、再现性标准差等从实验室间试验结果得到的统计数据见表 14。

表 14 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) /%
Cl	1	/	11	77	0.015	0.0011	0.0031	0.0032	0.0090
	2	7	10	70	0.033	0.0016	0.0046	0.0046	0.0129
	3	/	11	77	0.139	0.0045	0.0129	0.0080	0.0227
	4	5、10	9	63	0.499	0.0046	0.0129	0.0060	0.0170
	5	10	10	70	0.010	0.0012	0.0035	0.0013	0.0038
	6	3、10	9	63	0.499	0.0047	0.0133	0.0061	0.0174

由表 14 可以看出合成样品重复性限、再现性限由于实际样品，考虑合成样品均匀度的特殊性，选择实际样品中氯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：

表 14 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: $r=0.0783x+0.002$

再现性限: $R=0.0062\ln(x)+0.0347$

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。氯是海绵钛、钛及钛合金中的杂质元素，来源较为复杂，影响因素也较多，在实际生产中的波动范围也比较大。布氏硬度是材料质量的重要指标，氯杂质对材料布氏硬度有间接影响，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，对海绵钛、钛及钛合金中氯量的检测提出了更高的要求。氯含量的准确测定是海绵钛级别评价的重要指标。本标准的修订进一步推进检测标准化，进一步减少行业检测差距，减少贸易差距，促进钛产业良性向上发展。

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；完善升级了国家标准，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、钛及钛合金中氯元素的测定，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 4698.25—2017《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 25 部分：氯量的测定 氯化银分光光度法》。

十三、其他应予说明的事项

无。

附录 A

(资料性)

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#	1	0.018	0.016	0.017	0.019	0.017	0.018	0.016	0.017
	2	0.017	0.019	0.018	0.019	0.019	0.018	0.018	0.018
	3	0.018	0.017	0.018	0.019	0.019	0.018	0.019	0.018
	4	0.013	0.014	0.014	0.016	0.014	0.015	0.016	0.015
	5	0.017	0.018	0.017	0.018	0.016	0.016	0.017	0.017
	6	0.0089	0.0098	0.0096	0.0102	0.0112	0.0095	0.0097	0.0098
	7	0.013	0.011	0.010	0.013	0.013	0.012	0.011	0.012
	8	0.014	0.016	0.017	0.015	0.017	0.014	0.016	0.016
	9	0.017	0.019	0.018	0.018	0.017	0.016	0.017	0.017
	10	0.0085	0.0093	0.0100	0.0107	0.0144	0.0123	0.0117	0.011
	11	0.014	0.014	0.015	0.016	0.016	0.016	0.015	0.015
样品 2#	1	0.030	0.028	0.029	0.032	0.028	0.031	0.029	0.030
	2	0.037	0.037	0.038	0.040	0.040	0.038	0.041	0.039
	3	0.031	0.033	0.031	0.030	0.034	0.033	0.034	0.032
	4	0.040	0.035	0.039	0.038	0.039	0.036	0.037	0.038
	5	0.032	0.033	0.034	0.03	0.03	0.034	0.032	0.032
	6	0.0412	0.0388	0.0397	0.0375	0.0418	0.0422	0.0416	0.040
	7	0.016	0.015	0.014	0.013	0.014	0.015	0.016	0.015
	8	0.030	0.028	0.029	0.031	0.028	0.032	0.029	0.030
	9	0.030	0.031	0.028	0.030	0.029	0.032	0.031	0.030
	10	0.0255	0.0325	0.0301	0.0272	0.0302	0.0301	0.0307	0.029
	11	0.030	0.031	0.030	0.031	0.030	0.031	0.031	0.031
样品 3#	1	0.135	0.138	0.136	0.145	0.152	0.147	0.137	0.141
	2	0.149	0.154	0.152	0.154	0.153	0.150	0.153	0.152
	3	0.137	0.136	0.135	0.142	0.139	0.140	0.138	0.138
	4	0.138	0.141	0.138	0.133	0.130	0.128	0.127	0.134
	5	0.146	0.134	0.128	0.133	0.127	0.138	0.141	0.135
	6	0.1305	0.1374	0.1451	0.1365	0.1460	0.1353	0.1318	0.140
	7	0.136	0.134	0.142	0.144	0.142	0.134	0.136	0.138
	8	0.142	0.146	0.147	0.143	0.145	0.147	0.146	0.145
	9	0.141	0.140	0.143	0.141	0.139	0.135	0.146	0.141
	10	0.1331	0.1208	0.1299	0.1216	0.1287	0.1239	0.1303	0.127
	11	0.136	0.131	0.135	0.130	0.130	0.131	0.136	0.133
样品 4# (0.5g 纯 钛+2500 µg 氯标 准溶液)	1	0.501	0.499	0.495	0.501	0.498	0.500	0.502	0.499
	2	0.506	0.499	0.500	0.502	0.503	0.503	0.501	0.502
	3	0.501	0.498	0.501	0.496	0.504	0.501	0.501	0.500
	4	0.504	0.502	0.505	0.499	0.502	0.497	0.501	0.501
	5	0.498	0.471	0.504	0.494	0.510	0.496	0.485	0.494
	6	0.5047	0.4972	0.5173	0.5056	0.4973	0.4974	0.4887	0.501
	7	0.504	0.502	0.503	0.503	0.499	0.500	0.495	0.501
	8	0.489	0.485	0.495	0.485	0.498	0.488	0.485	0.489
	9	0.499	0.495	0.500	0.498	0.499	0.503	0.497	0.499
	10	0.5242	0.5272	0.5278	0.5344	0.5254	0.5198	0.5195	0.525
	11	0.491	0.496	0.503	0.505	0.492	0.495	0.503	0.498
样品 5# (0.5g TC4+50 µg 氯标 准溶液)	1	0.010	0.011	0.008	0.009	0.010	0.010	0.012	0.010
	2	0.011	0.012	0.009	0.010	0.008	0.011	0.010	0.010
	3	0.012	0.010	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011	0.011
	4	0.008	0.010	0.011	0.009	0.012	0.013	0.010	0.010
	5	0.0085	0.0088	0.0079	0.0094	0.011	0.011	0.010	0.010
	6	0.0105	0.0090	0.0094	0.0101	0.0116	0.0127	0.0090	0.010
	7	0.012	0.011	0.011	0.009	0.011	0.009	0.009	0.010
	8	0.010	0.011	0.013	0.012	0.011	0.013	0.010	0.011
	9	0.010	0.012	0.011	0.010	0.011	0.013	0.011	0.011
	10	0.0146	0.0132	0.0129	0.0146	0.0157	0.0146	0.0143	0.014
	11	0.010	0.009	0.010	0.008	0.009	0.010	0.011	0.010

样品 6# (0.5g TC4+2500 µg 氯 标准溶液)	1	0.500	0.499	0.503	0.502	0.498	0.504	0.495	0.500
	2	0.508	0.496	0.503	0.510	0.505	0.498	0.502	0.503
	3	0.521	0.501	0.501	0.512	0.504	0.529	0.526	0.514
	4	0.506	0.503	0.505	0.503	0.500	0.504	0.501	0.503
	5	0.488	0.486	0.489	0.490	0.490	0.491	0.495	0.490
	6	0.5014	0.4917	0.5093	0.5001	0.5014	0.4829	0.5021	0.498
	7	0.505	0.506	0.503	0.501	0.497	0.503	0.499	0.502
	8	0.501	0.492	0.498	0.495	0.500	0.497	0.498	0.498
	9	0.500	0.496	0.502	0.501	0.497	0.503	0.499	0.500
	10	0.5238	0.5314	0.5378	0.5344	0.5268	0.5424	0.5324	0.534
	11	0.509	0.503	0.506	0.496	0.498	0.492	0.491	0.499