



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 4698.12—2017  
代替 GB/T 4698.12—1996

## 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 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

Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys—  
Part 12: Determination of vanadium content—  
Ammonium ferrous sulfate titration and inductively coupled plasma  
atomic emission spectrometry

2017-09-29 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

GB/T 4698《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法》分为以下部分：

- 第 1 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：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 次甲基蓝分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第 7 部分：氧量、氮量的测定；
- 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)；
- 第 11 部分：铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法(不含钒)；
- 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 EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：碳量的测定；
- 第 15 部分：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：钨量的测定 硫氰酸盐示差光度法；
- 第 21 部分：锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、铅量的测定 原子发射光谱法
- 第 22 部分：铌量的测定 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：钡量的测定 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：氯量的测定 氯化银分光光度法；
- 第 26 部分：钽量和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 27 部分：铈量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 28 部分：钎量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为 GB/T 4698 的第 12 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 4698.12—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钒量》。

本部分与 GB/T 4698.12—1996 相比主要变化如下：

- 删除了“引用标准”(1996 年版的第 2 章)；
- 保留滴定法，测定范围由“1.00%~15.00%”扩大至“1.00%~25.00%”；增加了试样条款(见 2.3)和精密度条款(见 2.6,1996 年版的第 7 章)
- 增加电感耦合等离子体原子发射光谱法，测定范围为 0.010%~15.00%(见第 3 章)；
- 增加了试验报告条款(见第 4 章)。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

**GB/T 4698.12—2017**

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:西北有色金属研究院、国标(北京)检验认证有限公司、德国耶拿分析仪器股份公司北京代表处、广东省工业分析检测中心、中南大学化学化工学院、湖南出入境检验检疫局技术中心、朝阳金达钛业股份有限公司。

本部分主要起草人:孙宝莲、王金磊、朱丽、李波、禄妮、罗琳、李满芝、张殿凯、陈映纯、李甜、麦丽碧、熊晓燕、许洁瑜、王津、吕万良、沙德仁、陈晓东、李虹昭、刘伟、邓飞跃、刘健、杨万彪、彭丁、李虹昭、刘伟。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 4698.12—1996。

# 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

## 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

#### 1 范围

GB/T 4698 的本部分规定了海绵钛、钛及钛合金中钒量的测定方法。

本部分适用于海绵钛、钛及钛合金中钒量的测定。测定范围：方法一为 1.00%~25.00%；方法二为 0.010%~15.00%。测定范围重叠时，方法一为仲裁分析方法。

#### 2 方法一 硫酸亚铁铵滴定法

##### 2.1 方法提要

试料用硫酸溶解。在硫酸介质中用高锰酸钾将钒氧化，在尿素存在下，加入亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾，以 N-苯基邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定钒。

##### 2.2 试剂

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

2.2.1 硝酸( $\rho=1.42$  g/L)。

2.2.2 硫酸(1+1)。

2.2.3 高锰酸钾溶液(5 g/L)。

2.2.4 尿素溶液(100 g/L)。

2.2.5 亚硝酸钠溶液(10 g/L)。

2.2.6 钒标准贮存溶液：称取 1.785 g 预先在 105 °C 干燥过的五氧化二钒( $\geq 99.95\%$ )置于 250 mL 烧杯中，加入 50 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)，加热溶解，用硫酸(2.2.2)酸化后再过量 10 mL，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钒。

2.2.7 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [ $c(\text{Fe}^{2+}) \approx 0.01$  mol/L]。

2.2.7.1 配制：称取 4.0 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(2.2.2)，使其溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2.2.7.2 标定：按表 1 移取三份钒标准贮存溶液(2.2.6)分别置于三个 300 mL 锥形瓶中，以下按 2.4.4.1~2.4.4.4 进行。平行标定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(2.2.7)体积的极差值应不大于 0.10 mL，取其平均值。

按式(1)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液(2.2.7)的实际浓度。

$$c = \frac{m_1}{V_1 \times 0.050\ 94} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c$  ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(2.2.7)的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$m_1$  ——钒的质量，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(2.2.7)的体积平均值,单位为毫升(mL);

0.050 94——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,以克表示的钒的质量。

2.2.8 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。

2.3 试样

按照已颁布的海绵钛、钛及钛合金取制样标准进行。

2.4 分析步骤

2.4.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1 称取试料量及标定用钒标准溶液体积

钒的质量分数/%	试样量/g	标定用钒标准溶液体积/mL
1.00~2.00	0.50	10.00
>2.00~6.00	0.20	10.00
>6.00~15.00	0.10	10.00
>15.00~25.00	0.10	20.00

2.4.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

2.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.4.4 测定

2.4.4.1 将试料(2.4.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 硫酸(2.2.2),加热溶解,滴加硝酸(2.2.1)至溶液清亮,继续加热至冒硫酸白烟,取下,冷却。

2.4.4.2 加水至体积约 100 mL,滴加高锰酸钾溶液(2.2.3)至溶液呈稳定的红色,放置 3 min。

2.4.4.3 加入 10 mL 尿素溶液(2.2.4),滴加亚硝酸钠溶液(2.2.5)至溶液红色消失,放置 2 min。

2.4.4.4 加入 5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液(2.2.8),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(2.2.7)滴定至溶液由桃红色恰变为黄绿色即为终点。

2.5 分析结果的计算

钒量以钒的质量分数  $w_V$  计,按式(2)计算:

$$w_V = \frac{c \cdot V_1 \times 0.050\ 94}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$c$  ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(2.2.7)的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V_1$  —— 滴定试液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(2.2.7)的体积,单位为毫升(mL);

$m_1$  —— 试料的质量,单位为克(g)。

0.050 94——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,以克表示的钒的质量。

计算结果保留至小数点后两位。

## 2.6 精密度

### 2.6.1 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,在以下给出的平均值范围内,这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。

表 2 重复性限

$w_V/\%$	2.24	4.19	8.18	9.49	14.21	22.90
$r/\%$	0.08	0.10	0.13	0.15	0.16	0.19

### 2.6.2 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,在以下给出的平均值范围内,这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。

表 3 再现性限

$w_V/\%$	2.24	4.19	8.18	9.49	14.21	22.90
$R/\%$	0.12	0.18	0.22	0.23	0.25	0.28

## 3 方法二 电感耦合等离子体原子发射光谱法

### 3.1 方法提要

用盐酸和氢氟酸溶解试料,滴加硝酸氧化钛。用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定,按工作曲线法计算钒的质量浓度,以质量分数表示测定结果。

### 3.2 试剂

除另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

3.2.1 盐酸( $\rho = 1.18 \text{ g/mL}$ )。

3.2.2 氢氟酸( $\rho = 1.15 \text{ g/mL}$ )。

3.2.3 硝酸( $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ )。

3.2.4 金属钛( $w_{Ti} \geq 99.95\%$ ,  $w_V < 0.005\%$ )。

3.2.5 钒标准贮存溶液:称取 1.785 g 预先在 105 °C 干燥过的五氧化二钒 ( $w_{V_2O_5} \geq 99.95\%$ ) 置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L),加热溶解,用硫酸(1+1)酸化后再过量 10 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钒。

3.2.6 钒标准溶液 A: 移取 10.00 mL 钒标准贮存溶液(3.2.5)置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(3.2.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  钒。

3.2.7 钒标准溶液 B: 移取 10.00 mL 钒标准溶液 A(3.2.6)置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(3.2.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10  $\mu\text{g}$  钒。

3.2.8 氩气(体积分数 $\geq 99.99\%$ )。

### 3.3 仪器

电感耦合等离子体原子发射光谱仪:配耐氢氟酸进样系统,分辨率小于 0.006 nm(200 nm 处)。

### 3.4 试样

按照已颁布的海绵钛、钛及钛合金取制样标准进行。

### 3.5 分析步骤

#### 3.5.1 试料

称取 0.10 g 试样(3.4),精确至 0.000 1 g。

#### 3.5.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

#### 3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

#### 3.5.4 试液的制备

##### 3.5.4.1 分析试液的制备

将试料(3.5.1)置于聚四氟乙烯烧杯中,吹入少量水,加入 5 mL 盐酸(3.2.1),加入 1 mL 氢氟酸(3.2.2),低温加热至样品完全溶解,然后逐滴加入 0.5 mL 硝酸(3.2.3),至溶液清亮。取下冷却至室温,转入 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

对于含钒 $\geq 8\%$ 的试样,需分取测定。移取 10.00 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸(3.2.1),用水稀释至刻度,混匀。

##### 3.5.4.2 工作曲线溶液的制备

曲线 1(钒的质量分数为 0.010%~8.00%):称取与试料(3.5.1)含钛量相当的金属钛(3.2.4)7 份于一系列 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,随同试样按 3.5.4.1 进行溶解,待溶液冷却后,转入 7 个 100 mL 塑料容量瓶中。依次加入 0 mL、1.00 mL 钒标准溶液 B(3.2.7)、1.00 mL 钒标准溶液 A(3.2.6)、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 钒标准贮存溶液(3.2.5),用水稀释至刻度,混匀。

曲线 2(钒的质量分数为 8.00%~15.00%):称取与试料(3.5.1)含钛量相当的金属钛(3.2.4)于一个 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,随同试样按 3.5.4.1 进行溶解、冷却及定容。分取 10.00 mL 试液于 6 个 100 mL 塑料容量瓶中,依次加入 0 mL、3.00 mL、6.00 mL、9.00 mL 钒标准溶液 A(3.2.6)、1.20 mL、1.60 mL 钒标准贮存溶液(3.2.5),用水稀释至刻度,混匀。

#### 3.5.5 测量

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪,在选定的波长处(没有特别规定光谱线,钒元素推荐分析线

波长 292.402 nm, 在使用时, 应仔细检查谱线的干扰情况), 测定工作曲线溶液(3.5.4.2), 当工作曲线线性  $r \geq 0.999$  时, 进行分析试液(3.5.4.1)的测定, 检查元素谱线的背景并在适当的位置进行校正, 由计算机自动给出钒元素的质量浓度。

### 3.6 分析结果的计算

钒量以钒的质量分数  $w_V$  计, 按式(3)计算:

$$w_V = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot V_4 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_2 \cdot V_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$\rho_1$  ——自工作曲线上查得的测定溶液中钒的浓度, 单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$\rho_2$  ——自工作曲线上查得的空白溶液中钒的浓度, 单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$V_2$  ——试液总体积, 单位为毫升(mL);

$V_3$  ——分取试液体积, 单位为毫升(mL);

$V_4$  ——测定试液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_2$  ——试料的质量, 单位为克(g)。

计算结果 1.00% 以下时保留两位有效数字, 1.00% 及以上时保留至小数点后两位。

### 3.7 精密度

#### 3.7.1 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, 在以下给出的平均值范围内, 这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 4 数据采用线性内插法或外延法获得。

表 4 重复性限

$w_V/\%$	2.28	4.22	8.12	9.51	14.12
$r/\%$	0.10	0.12	0.16	0.18	0.20

#### 3.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差不大于再现性限( $R$ ), 超过再现性限( $R$ )的情况不超过 5%, 再现性限( $R$ )按表 5 数据采用线性内插法或外延法获得。

表 5 再现性限

$w_V/\%$	2.28	4.22	8.12	9.51	14.12
$R/\%$	0.13	0.20	0.24	0.27	0.30

## 4 试验报告

试验报告应包括下列内容:

——试样;

——使用的标准(GB/T 4698.12—2017);



**GB/T 4698.12—2017**

- 使用的方法；
  - 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。
-