



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 223.68—1997

---

## 钢铁及合金化学分析方法 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法 测定硫含量

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy  
The potassium iodate titration method after  
combustion in the pipe furnace for the determination  
of sulfur content

1997-03-17 发布

1997-09-01 实施

---

国家技术监督局 发布



## 前 言

本标准是根据中华人民共和国国家标准 GB/T 1. 1—1993 标准化工作导则 第1单元:标准的起草与表述规则 第1部分:标准编写的基本规定和 GB 1. 4—88 标准化工作导则 化学分析方法编写规定,对 GB 223. 68—89 钢铁及合金化学分析方法 燃烧—碘酸钾容量法测定硫量进行修订。

根据 GB/T 1. 1—1993 第4章的 4. 2. 3、4. 3. 3,以及 GB 1. 4—88 第6章的 6. 10 规定,这次修订中,增加了“前言”,第2章“引用标准”、第6章“取制样”和第10章“试验报告”,同时,去掉高硫吸收杯,仅以低硫吸收杯为吸收杯。

本标准的附录 A 和附录 B 都是提示的附录。

本标准从生效之日起,同时代替 GB 223. 68—89。

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会技术归口。

本标准由上海第一钢铁厂、冶金工业部钢铁研究总院起草。

本标准主要起草人:徐明良、崔秋红、王玉兴。

本标准中,1981 年以 GB 223. 2(二)—81 首次发布,1989 年以 GB 223. 68—89 进行了修订并确定了方法精密度。



# 中华人民共和国国家标准

## 钢铁及合金化学分析方法 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法 测定硫含量

GB/T 223.68—1997

代替 GB 223.68—89

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy  
The potassium iodate titration method after  
combustion in the pipe furnace for the determination  
of sulfur content

### 1 范围

本标准规定了用管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法测定硫含量。

本标准适用于铁、钢、高温合金和精密合金中 0.003 0% (m/m) ~ 0.20% (m/m) 硫含量的测定。

### 2 引用标准

下列标准包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨、使用下列标准最新版本的可能性。

GB 222—84 钢的化学分析用试样 取样法及成品化学成分允许偏差

GB 6379—86 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

### 3 方法提要

试料与助熔剂在高温(1 250℃~1 350℃)管式炉中通氧燃烧,硫被完全氧化成二氧化硫,用酸性淀粉溶液吸收并以碘酸钾标准溶液滴定。根据消耗的碘酸钾溶液的体积,计算硫含量。

### 4 试剂和材料

4.1 氧 纯度不低于 99.5% (m/m)。

若怀疑氧中含有机杂质,则必须在净化装置(5.1)之前增加 1 只加热温度至 450℃ 以上的氧化催化剂[氧化铜(Ⅱ)或铂]管予以处理。

4.2 溶剂 适于洗涤试样表面的油质或污垢,如丙酮等。

4.3 无水氯化钙(固体)。

4.4 碘化钾(固体)。

4.5 碱石棉。

4.6 硫酸( $\rho$ 1.84 g/mL)。

4.7 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)。

4.8 氢氧化钾(100 g/L)。

4.9 助溶剂。

4.9.1 铁粉。

4.9.2 五氧化二钒 预先置于 600℃ 高温炉中灼烧 2 h~3 h, 冷却后置于磨口瓶中备用。

4.9.3 二氧化锡 筛选粒度为 0.125 mm 的二氧化锡盛于大瓷舟中, 于 1 300℃ 管式炉中通氧灼烧 2 min, 冷却后置于磨口瓶内备用。

4.10 淀粉吸收液 称取 10 g 可溶性淀粉(山芋粉), 用少量水调成糊状, 加入 500 mL 沸水, 搅拌, 加热煮沸后取下, 加 500 mL 水及 2 滴盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)搅拌均匀后静置澄清, 使用时取 25 mL 上层澄清液, 加 15 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

#### 4.11 碘酸钾标准溶液

4.11.1 碘酸钾标准溶液 [ $c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)=0.01 \text{ mol/L}$ ]

称取 0.356 0 g(准确至  $\pm 0.1 \text{ mg}$ )碘酸钾(基准试剂)溶于水后, 加 1 mL 氢氧化钾溶液(100 g/L), 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度、混匀。

4.11.2 碘酸钾标准溶液 [ $c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)=0.001 \text{ mol/L}$ ]

移取 100 mL 碘酸钾(4.11.1)于 1 000 mL 容量瓶中, 加 1 g 碘化钾(4.4)并使其溶解, 用水稀释至刻度、混匀。

4.11.3 碘酸钾标准溶液 [ $c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)=0.000 25 \text{ mol/L}$ ]

移取 25.00 mL 碘酸钾(4.11.1)于 1 000 mL 容量瓶中, 加 1 g 碘化钾(4.4)并使其溶解, 用水稀释至刻度、混匀。

4.11.4 碘酸钾标准溶液的标定 称取三份与试样钢种相似、含量相近的标准样品, 按 7.3~7.6 操作。三份标准样品所消耗碘酸钾标准溶液毫升数的极差值不超过 0.20 mL, 即可取其平均值。按式(1)计算碘酸钾标准溶液对硫的滴定度。

$$T = \frac{S \cdot m}{(V - V_0) \cdot 100} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $T$ ——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度, g/mL;

$S$ ——标准样品中的硫含量, % (m/m);

$V$ ——滴定标准样品消耗碘酸钾标准溶液的平均体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白试液消耗碘酸钾标准溶液的平均体积, mL;

$m$ ——试料量, g。

注: 标准样品必须是国家一级标准物质。

#### 4.12 玻璃棉

### 5 仪器与设备

分析中, 除下列规定外, 仅用通常的实验室仪器、设备(见图 1)。

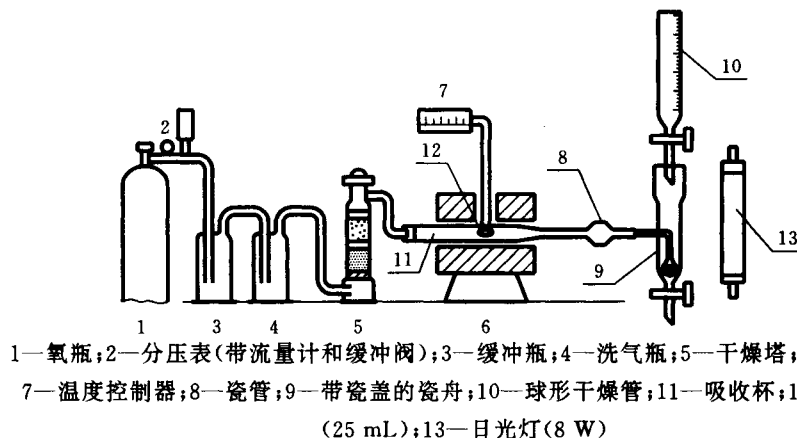


图 1 仪器与装置图

## 5.1 氧净化装置

5.1.1 缓冲瓶(见图1中3)。

5.1.2 洗气瓶(见图1中4):内盛硫酸( $\rho 1.84 \text{ g/mL}$ ),其装入量约为洗气瓶容积的三分之一。

5.1.3 干燥塔(见图1中5):上层装碱石棉(或碱石灰)、下层装无水氯化钙,中间隔以玻璃棉(4.12),底部及顶端亦铺以玻璃棉(4.12)。

## 5.2 管式炉(见图1中6)

附热电偶与温度自动控制器。高温加热设备也可用高频加热装置。

5.3 瓷管(或高铝管见图1中8):瓷管(或高铝管)长600 mm,内径23 mm(亦可用近似规格的瓷管)。用带玻璃管的硅橡胶塞联接瓷管和内装脱脂棉的球形干燥管,再用医用橡皮管将干燥管与吸收杯联接。使用时先检查是否漏气并灼烧。

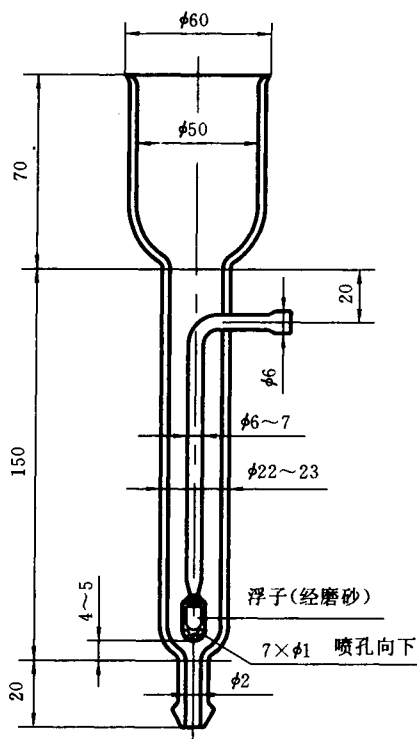


图2 硫吸收杯

## 5.4 瓷舟(带盖)

瓷舟(见图1注9):长88 mm或97 mm,使用前应于1200℃的管式炉中通氧灼烧2 min~4 min,也可于1000℃高温炉中灼烧1 h以上。冷却后贮于盛有碱石棉或碱石灰及无水氯化钙的未涂油脂的干燥器中备用。

## 5.5 球形干燥管

球形干燥管(见图1中10)内装干燥的脱脂棉。

## 5.6 吸收杯(见图1中11,图2)

## 5.7 滴定管

滴定管(见图1中12)为背白蓝线A级滴定管,25.00 mL。

## 5.8 长钩 用镍铬丝或耐热合金丝制成,用以推进、拉出瓷舟。

## 6 取制样

按照GB 222或适当的铁的国家标准取制样。

## 7 分析步骤

安全须知:对燃烧分析来说,危险主要来自预先灼烧瓷舟和熔融时的烧伤。分析中无论何时取用瓷舟都必须使用镊子并用适宜的容器盛放。操作盛氧钢瓶必须有正规的预防措施。由于狭窄空间中存在高浓度氧时有引发火灾的危险,必须将燃烧过程的氧有效地从设备中排出。

7.1 装上瓷管,接通电源,升温。铁、碳钢及低合金钢试样,升温至  $1\,250^{\circ}\text{C}\sim 1\,300^{\circ}\text{C}$ ,中高合金钢及高温合金,精密合金升温至  $1\,300^{\circ}\text{C}$  以上。

7.2 通入氧,其流量调节为  $1\,500\text{ mL/min}\sim 2\,000\text{ mL/min}$ ,检查整个装置的管路及其活塞是否漏气,调节并保持仪器装置在正常的工作状态。当更换洗气瓶内的硫酸、球形干燥管内的脱脂棉及换瓷管后均应先燃烧几个非标准试样,以其二氧化硫饱和系统后才能开始分析操作。

### 7.3 空白试验

在测定试样前应按试料分析步骤 7.6.1~7.6.3,但不加试料反复做瓷舟、瓷盖和助熔剂的空白试验,直至空白试验数值稳定,而且,在测量试样的过程中仍须经常做空白试验并得到稳定的数值( $V_0$ )。

7.4 选择适当的标准样品按分析步骤 7.5~7.6.3 的规定测量,以检查仪器装置。在装置达到要求后才能开始试样分析。

### 7.5 试料量

以适量的溶剂(4.2)洗涤试样表面的油质或污垢。加热蒸发除去残留的洗涤液。

按表 1 规定称取试料量。

表 1 试料量

| 硫含量, % (m/m)  | 试料量, g                      |
|---------------|-----------------------------|
| 0.003 0~0.010 | $1.00\pm 0.01$ , 准确至 1 mg   |
| >0.010~0.050  | $0.50\pm 0.01$ , 准确至 1 mg   |
| >0.050~0.100  | $0.25\pm 0.01$ , 准确至 0.1 mg |
| >0.100~0.200  | $0.10\pm 0.01$ , 准确至 0.1 mg |

注: 高温合金试料量不超过  $0.50\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 。

### 7.6 测定

7.6.1 于吸收杯(5.6)中加入 25 mL 淀粉吸收液(4.10),通氧,用碘酸钾标准溶液(4.11.2 或 4.11.3)滴定至淀粉吸收液呈浅蓝色,此色为起始色泽。在分析过程中,每测一次试料,都要更换一次淀粉吸收液,并调节好起始色泽。

7.6.2 将试料(7.5)置于瓷舟中,按表 2 规定取适量助熔剂均匀覆盖于试料上。

表 2 助熔剂量

| 加入量, g<br>名称<br>试样种类 | 五氧化二钒<br>(4.9.2) | 五氧化二钒(4.9.2)<br>+ 铁粉(4.9.1)<br>(3+1) | 二氧化锡(4.9.3)+<br>铁粉(4.9.1)<br>(3+4) |
|----------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 生铁、铁粉<br>碳钢和低合金钢     | 0.10~0.30        | —                                    | —                                  |
| 中高合金钢,高温<br>合金等难熔试样  | —                | 0.40~1.00                            | 0.40~1.00                          |

7.6.3 启开硅橡胶塞,将装好试料和助熔剂的瓷舟,盖上瓷盖,放入瓷管内,用长钩推至瓷管加热区的中部,立即塞紧硅橡胶塞,预热[铁、碳钢和低合金钢不超过 30 s,中高合金钢及高温合金,精密合金约

1 min],通氧燃烧。将燃烧后的气体导入吸收杯,待淀粉吸收液的蓝色开始消退,立即用碘酸钾标准溶液[硫含量小于0.010%(m/m)时用碘酸钾标准溶液(4.11.3),硫含量大于0.010%(m/m)时用碘酸钾标准溶液(4.11.2)]滴定。滴定速度以使液面保持蓝色为佳(滴定生铁等高硫试样时,开始可适当多过量一些碘酸钾标准溶液)。褪色速度变慢时,相应降低滴定速度至吸收液色泽与起始色泽一致。当间歇通氧三次色泽仍不改变时即为滴定终点。读取滴定所消耗的碘酸钾标准溶液的毫升数( $V_0$ )。

注:如分析高硫试料后,要测低硫试料,应做空白试验(7.3),直至空白试验结果稳定后,才能接着做低硫试料分析。

7.6.4 关闭氧源,启开硅橡胶塞,用长钩拉出瓷舟。检查试料是否燃烧完全。如熔渣不平,熔渣断面有气孔,表明燃烧不完全,应重新称试料测定。

注:在连续测定中应经常清除瓷管中的氧化物等粉尘,并更换球形干燥管中的脱脂棉。分析高锰钢、生铁时,瓷管和球形干燥管内粉尘积聚较为严重,更应该经常清除,并将试料和标准样品交叉测定。

## 8 分析结果及其表示

以质量百分数表示的硫含量由式(2)计算。

$$S[\%(m/m)] = \frac{T \cdot (V - V_0)}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $T$ ——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度, g/mL;

$V$ ——滴定试料消耗碘酸钾标准溶液的体积, mL;

$V_0$ ——空白试验消耗碘酸钾标准溶液的体积, mL;

$m$ ——试料量, g。

## 9 精密度

本标准的精密度是在1988年由10个实验室选出8个硫的水平,每个实验室对每个硫的水平按照GB 6379的规定测定三次所作的共同试验确定的。试验用试样见附录A(提示的附录)。各实验室报出的原始数据(测量值)见附录B(提示的附录)。原始数据按照GB 6379进行统计分析。精密度见表3。

表3 精密度

| 水平范围, %(m/m) | 重复性 $r$                              | 再现性 $R$                       |
|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| 0.003 0~0.20 | $\lg r = -1.665\,2 + 0.504\,1 \lg m$ | $R = 0.002\,461 + 0.086\,68m$ |

如果应用本标准得到的两个独立测定值之间的差值超过表3中所列精密度函数式计算出的重复性值或再现性值,则认为这两个测定值是可疑的。

## 10 试验报告

试验报告应当包括下列内容:

- 1) 鉴别试样,实验室和分析日期的资料;
- 2) 遵守本标准的程度;
- 3) 分析结果及其表示;
- 4) 测定中观察到的异常现象;
- 5) 对分析结果可能有影响而本标准中未包括的操作,或者任选的操作。

## 附录 A

(提示的附录)

## 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法精密度试验所用的试样

表 A1 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法精密度试验所用的试样

| 试 样            | 硫的含量(标准值), % (m/m) |
|----------------|--------------------|
| 0Cr18Ni12Mo2Ti | 0.003 0            |
| 碳 钢            | 0.012              |
| 碳 钢            | 0.031              |
| 碳 钢            | 0.052              |
| 铸 铁            | 0.086              |
| 碳 钢            | 0.12               |
| 易切削钢           | 0.166              |
| 生 铁            | 0.223              |

## 附录 B

(提示的附录)

## 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法精密度试验原始数据

表 B1 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法精密度试验原始数据

| 原始数据<br>实验室 | 水平      |         |         |         |         |       |       |       |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|
|             | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6     | 7     | 8     |
| 1           | 0.003 4 | 0.011 2 | 0.032 7 | 0.051 6 | 0.090 9 | 0.101 | 0.161 | 0.211 |
|             | 0.003 5 | 0.011 2 | 0.033 6 | 0.049 3 | 0.087 4 | 0.099 | 0.164 | 0.208 |
|             | 0.003 8 | 0.011 3 | 0.031 7 | 0.057 1 | 0.087 2 | 0.102 | 0.166 | 0.209 |
| 2           | 0.004 5 | 0.012 7 | 0.031 0 | 0.051 6 | 0.087 0 | 0.107 | 0.147 | 0.197 |
|             | 0.004 4 | 0.012 8 | 0.031 1 | 0.052 4 | 0.084 0 | 0.102 | 0.147 | 0.204 |
|             | 0.004 7 | 0.012 6 | 0.031 4 | 0.051 7 | 0.086 5 | 0.106 | 0.150 | 0.200 |
| 3           | 0.002 5 | 0.011 1 | 0.031 1 | 0.051 8 | 0.093 2 | 0.112 | 0.154 | 0.219 |
|             | 0.002 6 | 0.011 5 | 0.030 6 | 0.051 3 | 0.093 0 | 0.111 | 0.153 | 0.219 |
|             | 0.002 5 | 0.011 2 | 0.031 3 | 0.051 0 | 0.092 0 | 0.110 | 0.154 | 0.217 |

表 B1(完)

| 原始数据<br>实验室 | 水平      |         |         |         |         |       |       |       |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|
|             | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6     | 7     | 8     |
| 4           | 0.003 8 | 0.011 2 | 0.029 8 | 0.049 5 | 0.085 5 | 0.105 | 0.157 | 0.199 |
|             | 0.003 8 | 0.011 7 | 0.029 3 | 0.047 8 | 0.087 3 | 0.107 | 0.150 | 0.193 |
|             | 0.003 8 | 0.010 5 | 0.028 3 | 0.049 7 | 0.083 2 | 0.103 | 0.154 | 0.193 |
| 5           | 0.001 9 | 0.012 1 | 0.030 3 | 0.051 6 | 0.094 4 | 0.111 | 0.155 | 0.209 |
|             | 0.001 6 | 0.010 3 | 0.030 4 | 0.049 5 | 0.094 6 | 0.102 | 0.149 | 0.207 |
|             | 0.002 1 | 0.010 8 | 0.030 4 | 0.050 2 | 0.091 0 | 0.103 | 0.150 | 0.206 |
| 6           | 0.005 6 | 0.013 0 | 0.028 5 | 0.050 7 | 0.082 7 | 0.101 | 0.151 | 0.188 |
|             | 0.006 1 | 0.013 5 | 0.028 6 | 0.052 1 | 0.083 7 | 0.102 | 0.151 | 0.191 |
|             | 0.006 9 | 0.013 8 | 0.028 7 | 0.055 6 | 0.087 1 | 0.109 | 0.152 | 0.192 |
| 7           | 0.004 1 | 0.011 0 | 0.031 1 | 0.055 0 | 0.084 0 | 0.110 | 0.154 | 0.202 |
|             | 0.005 5 | 0.011 2 | 0.030 0 | 0.055 0 | 0.087 0 | 0.106 | 0.154 | 0.199 |
|             | 0.004 8 | 0.011 1 | 0.030 4 | 0.053 0 | 0.089 6 | 0.106 | 0.152 | 0.202 |
| 8           | 0.004 1 | 0.011 8 | 0.033 6 | 0.054 9 | 0.090 3 | 0.111 | 0.152 | 0.196 |
|             | 0.004 2 | 0.011 6 | 0.031 7 | 0.053 9 | 0.090 4 | 0.108 | 0.149 | 0.200 |
|             | 0.003 7 | 0.011 9 | 0.029 3 | 0.050 0 | 0.092 3 | 0.111 | 0.150 | 0.202 |
| 9           | 0.003 4 | 0.011 7 | 0.031 5 | 0.050 8 | 0.084 7 | 0.105 | 0.151 | 0.208 |
|             | 0.003 2 | 0.011 9 | 0.030 5 | 0.053 4 | 0.083 6 | 0.104 | 0.157 | 0.208 |
|             | 0.003 0 | 0.011 9 | 0.030 7 | 0.051 3 | 0.085 9 | 0.104 | 0.155 | 0.201 |
| 10          | 0.005 2 | 0.011 9 | 0.030 0 | 0.048 2 | 0.078 2 | 0.105 | 0.145 | 0.202 |
|             | 0.005 8 | 0.011 8 | 0.027 7 | 0.047 9 | 0.081 9 | 0.104 | 0.143 | 0.200 |
|             | 0.005 5 | 0.011 9 | 0.031 2 | 0.048 1 | 0.080 9 | 0.110 | 0.145 | 0.201 |

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
钢铁及合金化学分析方法  
管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法  
测定硫含量

GB/T 223.68—1997

\*

中国标准出版社出版  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
版权专有 不得翻印

\*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 千字  
1997 年 10 月第一版 1998 年 4 月第三次印刷  
印数 1 601—3 600

\*

书号: 155066·1-14116 定价 10.00 元

\*

标 目 320—23



GB/T 223.68—1997