



中华人民共和国国家标准

GB/T 5195.4—2025

代替 GB/T 5195.4—2006, GB/T 5195.5—2017

萤石化学分析方法 第4部分：总硫、硫化物含量的测定

Methods for chemical analysis of fluorspar—
Part 4: Determination of total sulfur and sulfide content

2025-08-29 发布

2026-03-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件是 GB/T 5195 的第 4 部分。GB/T 5195 已经发布了以下部分：

- GB/T 5195.1 萤石 氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法和蒸馏-电位滴定法；
- GB/T 5195.2 萤石 碳酸盐含量的测定；
- GB/T 5195.3 萤石 105 °C 质损量的测定 重量法；
- GB/T 5195.4 萤石化学分析方法 第 4 部分：总硫、硫化物含量的测定；
- GB/T 5195.6 萤石 磷含量的测定 分光光度法；
- GB/T 5195.7 萤石 锌含量的测定 原子吸收光谱法；
- GB/T 5195.8 萤石 二氧化硅含量的测定；
- GB/T 5195.9 萤石 灼烧减量的测定 重量法；
- GB/T 5195.10 萤石 铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- GB/T 5195.11 萤石 锰含量的测定 高碘酸盐分光光度法；
- GB/T 5195.12 萤石化学分析方法 第 12 部分：砷含量的测定；
- GB/T 5195.13 萤石 铝含量的测定 EDTA 滴定法；
- GB/T 5195.14 萤石 镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 5195.15 萤石 钙、铝、硅、磷、硫、钾、铁、钡、铅含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法；
- GB/T 5195.16 萤石 硅、铝、铁、钾、镁和钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- GB/T 5195.17 萤石 浮选剂含量的测定 重量法；
- GB/T 5195.18 萤石 硫酸钡含量的测定 重量法。

本文件代替 GB/T 5195.4—2006《萤石 硫化物含量的测定 碘量法》和 GB/T 5195.5—2017《萤石 总硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法》，与 GB/T 5195.4—2006 和 GB/T 5195.5—2017 相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

- a) 更改了标准的适用范围(见第 1 章, GB/T 5195.4—2006 的第 1 章、GB/T 5195.5—2017 的第 1 章)；
- b) 增加了术语和定义(见第 3 章)；
- c) 删除了碘酸钾标准滴定溶液对同类标准样品/标准物质滴定度的标定(见 GB/T 5195.5—2017 的 4.7 和 8.1.2)；
- d) 将方法二中“称取硫代硫酸钠 12.5 g”更改为“称取 12.5 g 五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)”(见 5.2.6.1, GB/T 5195.4—2006 的 4.7.1)；
- e) 增加了方法二中结果的确定和表示, 给出了确定分析结果的流程与数值修约规则(见 5.8)；
- f) 更改了试验报告的内容(见第 6 章, GB/T 5195.4—2006 的第 10 章、GB/T 5195.5—2017 的第 10 章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

GB/T 5195.4—2025

本文件起草单位：首钢集团有限公司、冶金工业信息标准研究院、首钢水城钢铁(集团)有限责任公司。

本文件主要起草人：秦汉成、赵梦莹、王姗姗、杨志强、王晓远、孟祥升、吴朝晖、柏雪、刘艳婷、徐永林、李铁、程昭阳。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——GB/T 5195.4, 1985 年首次发布, 2006 年第一次修订；

——GB/T 5195.5, 1985 年首次发布, 2006 年第一次修订, 2017 年第二次修订。



引 言

为便于对萤石中元素进行检测,按测定元素和方法分类,GB/T 5195《萤石化学分析方法》拟分为以下部分:

- 第 1 部分:氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法和蒸馏-电位滴定法;
- 第 2 部分:碳酸盐含量的测定;
- 第 3 部分:105 °C 质损量的测定 重量法;
- 第 4 部分:总硫、硫化物含量的测定;
- 第 6 部分:磷含量的测定 分光光度法;
- 第 7 部分:锌含量的测定 原子吸收光谱法;
- 第 8 部分:二氧化硅含量的测定;
- 第 9 部分:灼烧减量的测定 重量法;
- 第 10 部分:铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法;
- 第 11 部分:锰含量的测定 高碘酸盐分光光度法和火焰原子吸收光谱法;
- 第 12 部分:砷含量的测定;
- 第 13 部分:铝含量的测定 EDTA 滴定法;
- 第 14 部分:镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法;
- 第 15 部分:钙、铝、硅、磷、硫、钾、铁、钡、铅含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法;
- 第 16 部分:硅、铝、铁、钾、镁和钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法;
- 第 17 部分:浮选剂含量的测定 重量法;
- 第 18 部分:硫酸钡含量的测定 重量法。



萤石化学分析方法

第4部分：总硫、硫化物含量的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了采用管式炉燃烧-碘酸钾滴定法测定总硫含量，采用碘量法测定硫化物含量。

本文件适用于萤石中总硫、硫化物含量的测定。方法一测定总硫范围(质量分数)：0.010%～1.000%；方法二测定范围(质量分数)： $w \geq 0.001\%$ (硫化物按硫计算)，当试料中存在多硫化物时，本方法不适用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管
- GB/T 22564 萤石 取样和制样

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一：管式炉燃烧-碘酸钾滴定法测定总硫含量

4.1 原理

试料与三氧化钨混合，在氮气流中于 $1\ 200\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ 加热燃烧，将试料中硫转化为二氧化硫，以酸性碘化钾-淀粉溶液吸收二氧化硫，用碘酸钾标准滴定溶液滴定。

4.2 试剂和材料

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级或以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

- 4.2.1 助熔剂，三氧化钨(含硫量小于 0.001%)，粉状。
- 4.2.2 二氧化碳吸收剂，粒度范围：0.5 mm～2 mm。
- 4.2.3 无水高氯酸镁，粒度范围：0.5 mm～2 mm。

4.2.4 盐酸,1+66。

4.2.5 碘化钾溶液,30 g/L。

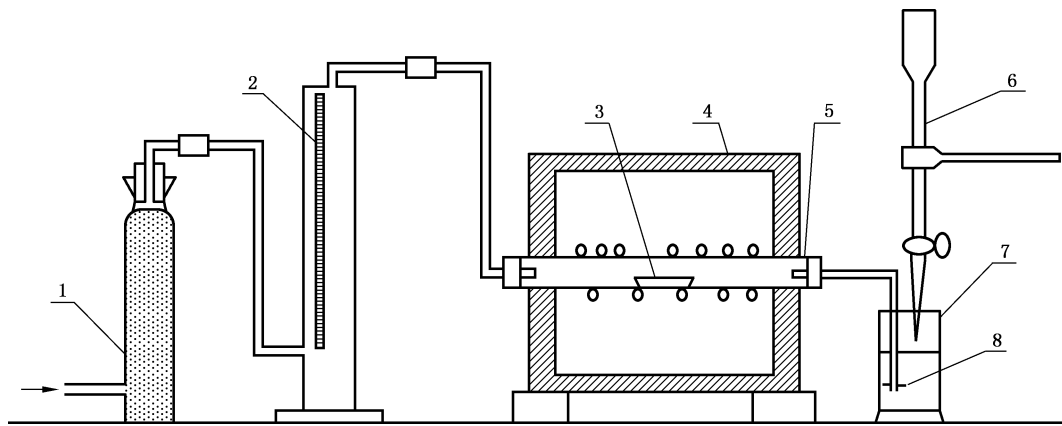
4.2.6 碘酸钾标准滴定溶液 $[c(1/6KIO_3)=0.006\ 237\ \text{mol/L}]$,称取 0.222 5 g 预先在 $105\ ^\circ\text{C}\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 并冷却至室温的碘酸钾(不低于 99.9%)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

4.2.7 淀粉溶液,20 g/L。称取 2 g 可溶解淀粉于 300 mL 烧杯中,加 10 mL 水混合均匀,加入 50 mL 沸水,不断搅拌,加热煮沸约 1 min,冷却后以水稀释至 100 mL,混匀。

4.2.8 氮气,纯度大于 99.5%。

4.3 仪器和设备

4.3.1 硫量测定装置,见图 1。



标引序号说明:

- 1——干燥塔;
- 2——流量计;
- 3——瓷舟;
- 4——管式炉;
- 5——燃烧管;
- 6——滴定管;
- 7——吸收瓶;
- 8——塑料板多孔起泡器。

图 1 硫量测定装置示意图

4.3.1.1 干燥塔,内置二氧化碳吸收剂(4.2.2)和无水高氯酸镁(4.2.3)。

4.3.1.2 流量计,量程为 0 mL/min~1 000 mL/min。

4.3.1.3 管式炉,可保持 $1\ 200\ ^\circ\text{C}\pm 25\ ^\circ\text{C}$ 的温度。

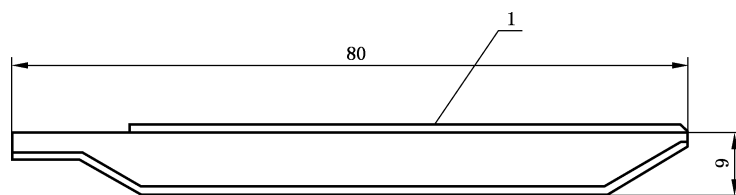
4.3.1.4 燃烧管,可承受 $1\ 200\ ^\circ\text{C}\pm 25\ ^\circ\text{C}$ 的温度。

4.3.1.5 瓷舟,一种是有配合盖的瓷舟,一种是能装配多孔蕊子的瓷舟。分别如图 2 和图 3 所示,以下是有配合盖的瓷舟和多孔蕊子的瓷舟的参考尺寸。

——有配合盖的瓷舟:长度为 80 mm,宽度为 13 mm,高度为 9 mm。

——多孔蕊子的瓷舟:长度为 50 mm,内径为 15 mm。

单位为毫米



标引序号说明：
1——配合盖。

图2 有配合盖的瓷舟示意图

单位为毫米

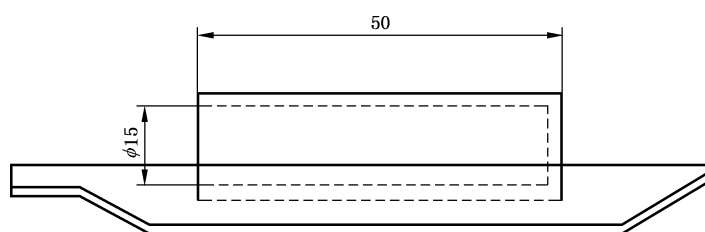


图3 多孔蕊子的瓷舟示意图

- 4.3.1.6 吸收瓶,100 mL。
4.3.1.7 滴定管,刻度精度为 0.05 mL。
4.3.2 烘箱,可控制 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度。
4.3.3 单标线容量瓶,应符合 GB/T 12806 的规定。
4.3.4 分度吸量管,应符合 GB/T 12807 的规定。
4.3.5 电子天平,分度值 0.1 mg。

4.4 取样和制样

按 GB/T 22564 进行取样和制样。试样应加工至粒度小于 0.063 mm,于烘箱(4.3.2)中在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

4.5 分析步骤

4.5.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定两次。

4.5.2 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。



表 1 试料量

总硫含量(质量分数) %	试料量 g
0.010~0.500	0.50
>0.500~1.000	0.20

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 按图 1 连接装置,将炉温逐渐升至 1 200 °C ± 25 °C。通氮气(4.2.8)调节装置,使其严密不漏气。

4.5.4.2 取 80 mL 盐酸(4.2.4)于吸收瓶(4.3.1.6)中,加入 1 mL 碘化钾溶液(4.2.5)和 1 mL 淀粉溶液(4.2.7),调节氮气流量为 150 mL/min~200 mL/min,用碘酸钾标准滴定溶液(4.2.6)滴定至吸收液呈淡蓝色。

4.5.4.3 将试料(4.5.2)置于预先盛有 1 g 三氧化钨(4.2.1)的瓷坩埚中,用玻璃棒搅匀。小心转移至有配合盖的瓷舟(图 2)或多孔蕊子的瓷舟(图 3)中,用不锈钢长钩将瓷舟推入管式炉(4.3.1.3)中。推入瓷舟大约 1 min 后,调节氮气流量为 150 mL/min~200 mL/min,加热燃烧后的混合气体导入吸收瓶中,立即用碘酸钾标准滴定溶液(4.2.6)滴定,使吸收液在滴定过程中始终保持蓝色。当吸收液色泽褪色减慢时,相应降低滴定速度至淀粉吸收液的色泽与原调节的终点色泽相同。间歇通氮气(4.2.8)三次,吸收液色泽仍不改变即为终点。记下试料消耗的碘酸钾标准滴定溶液毫升数 V_1 和空白消耗的碘酸钾标准滴定溶液毫升数 V_0 。

4.5.4.4 关闭氮气,用不锈钢长钩将瓷舟拉出。

4.6 分析结果计算及表示

按式(1)计算总硫含量,以质量分数(%)表示。

$$\omega_{s1} = \frac{c_1 \times (V_1 - V_0) \times M_1}{m_1 \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- ω_{s1} —— 总硫含量(质量分数), %;
- c_1 —— 碘酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 滴定试料消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 空白试验消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);
- M_1 —— 16.03,与 1.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6KIO_3) = 1.00 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫的质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- m_1 —— 试料量,单位为克(g)。

4.7 允许差

两次测定结果的差值应不大于表 2 的规定。

表 2 允许差

总硫含量(质量分数) %	允许差 %
0.010~0.020	0.002
>0.020~0.050	0.004
>0.050~0.100	0.006
>0.100~0.200	0.010

表 2 允许差 (续)

总硫含量(质量分数) %	允许差 %
>0.200~0.500	0.015
>0.500~1.000	0.030

4.8 结果的确定和表示

根据附录 A 的程序,按式(1)计算独立重复测定结果,并与允许差进行比较,来确定分析结果。最终结果是试样可接受值的算术平均值,或者是按附录 A 中规定的操作测得的其他值。分析结果按 GB/T 8170 的规定修约,将数值修约至 3 位小数。

5 方法二:碘量法测定硫化物含量

5.1 原理

试料与盐酸、氯化亚锡和硼酸溶液在密闭容器中溶解,释放出的硫化氢由无氧氮气或氮气流带出,用乙酸锌溶液吸收,用碘量法测定所生成的硫化锌。

5.2 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级或以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

5.2.1 硼酸。

5.2.2 盐酸,1+2。

5.2.3 氯化亚锡溶液,200 g/L。用 300 mL 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL)溶解 200 g 二水氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.2.4 乙酸锌溶液,30 g/L。用水溶解 30 g 二水合乙酸锌,加 6 mL 的冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.2.5 碘标准溶液, $c(1/2\text{I}_2)=0.005$ mol/L。此标准溶液是由碘标准溶液 $c(1/2\text{I}_2)=0.05$ mol/L 新稀释而成。

5.2.5.1 碘标准溶液 $c(1/2\text{I}_2)=0.05$ mol/L 的配制:称取固体碘 6.3 g,加入碘化钾 10 g,用 100 mL 水溶解,转移至 1 000 mL 的棕色容量瓶中,加水稀至刻度,混匀。

5.2.6 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01$ mol/L。此硫代硫酸钠标准溶液需是由硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10$ mol/L 新稀释而成。

5.2.6.1 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10$ mol/L 的配制:称取 12.5 g 五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),用水溶解,并加入 0.1 g 碳酸钠,转移至 500 mL 的棕色容量瓶中,加水稀至刻度,混匀。

5.2.6.2 重铬酸钾标准溶液 $c[1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)]=0.1000$ mol/L 的配制:称取 4.9035 g 预先于 150 °C ~ 170 °C 干燥 1 h,置于干燥器中冷却至室温的重铬酸钾(基准试剂),用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀至刻度,混匀。

5.2.6.3 碘化钾溶液,20%。

5.2.6.4 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10$ mol/L 的标定:移取 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液置

于 300 mL 锥形瓶中,加入 8 mL 盐酸(5.2.2)、10 mL 碘化钾溶液(5.2.6.3),混匀,盖上表面皿,迅速放入暗处,5 min~10 min 后取出,加入 100 mL 水,用硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(5.2.7),继续滴定至溶液呈亮绿色为终点(最后几滴需剧烈振荡,以免过量)。

按式(2)计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c_2 = \frac{c_3 V_3}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

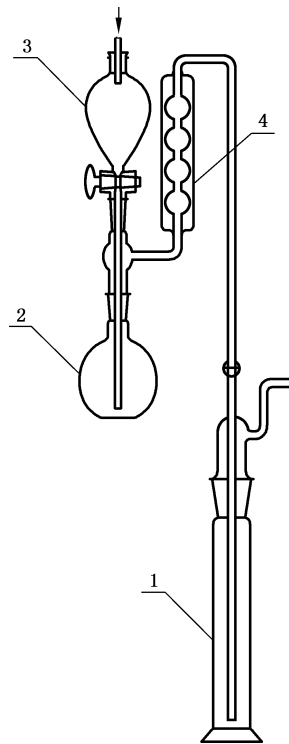
- c_2 —— 硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_3 —— 重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 —— 重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 滴定所消耗硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5.2.7 淀粉溶液。将 1 g 研细的可溶淀粉在大约 10 mL 水中混合,慢慢地将此混合物加入 200 mL 沸水中。继续煮沸 1 min,冷却后过滤至一个有玻璃塞的瓶子内。

5.2.8 氮气或氩气,纯度大于 99.5%,无氧。如含氧,需先通过装有碱性焦性没食子酸溶液的洗气瓶。

5.3 仪器和设备

5.3.1 气体发生和吸收装置,见图 4。



标引序号说明:

- 1——洗气瓶;
- 2——平底烧瓶;
- 3——分液漏斗;
- 4——回流冷凝器。

图 4 气路与吸收装置

5.3.1.1 洗气瓶。

5.3.1.2 平底烧瓶,装配一个分液漏斗和一个回流冷凝器。

5.3.1.3 流量计,量程为 0 mL/min~100 mL/min。

5.3.2 滴定管,刻度精度为 0.05 mL。

5.3.3 烘箱,温度可维持在 105 °C ± 5 °C。

5.3.4 电子天平,分度值 0.1 mg。

5.4 取样和制样

按 GB/T 22564 的规定制备样品。将试样在玛瑙钵中研细,使其全部通过 0.063 mm 的筛孔。

5.5 分析步骤

5.5.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定两次。

5.5.2 试料量

试样于烘箱(5.3.3)中 105 °C ± 5 °C 的温度下干燥 2 h,在干燥器中冷却后称取约 3 g 试料,精确至 1 mg。当试料中含硫超过 0.03 % (质量分数)时,需减少称样量。

5.5.3 空白试验

随同试料进行空白试验。

5.5.4 测定

在洗气瓶(5.3.1.1)中加入 50 mL 乙酸锌溶液(5.2.4)。将试料(5.5.2)加入平底烧瓶(5.3.1.2)中,加入 3 g 硼酸(5.2.1),装配好仪器(5.3.1)。通过分液漏斗加入 50 mL 盐酸(5.2.2)和 10 mL 氯化亚锡溶液(5.2.3)。在分液漏斗的颈部装入一个带玻璃管的单孔塞,以 50 mL/min 的速度向仪器内通入氮气或氩气(5.2.8)。将烧瓶煮沸 1 h,同时不断通气,然后取下洗气瓶。取下洗气瓶的进气管,快速加入 10.0 mL 的碘标准溶液(5.2.5)和 8 mL~10 mL 盐酸(5.2.2)。立即将进气管放进洗气瓶内,封闭洗气瓶的进出口,静止约 10 min。然后打开密封,仔细冲洗进气管 3 次~5 次,确保进气管上附着的硫化锌全部溶解,将洗涤液收入洗气瓶。用硫代硫酸钠溶液(5.2.6)反滴定未反应的碘,在到达终点前加入 1 mL 淀粉溶液(5.2.7),以蓝色消失为滴定终点,记录消耗的硫代硫酸钠标准溶液(5.2.6)体积 V_5 。

5.6 分析结果计算及表示

按式(3)计算硫化物含量,以硫的质量分数(%)表示。

$$w_{s_2} = \frac{c_4 \times (V_4 - V_5) \times M_2}{m_2 \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w_{s_2} ——硫化物含量(质量分数), %;

c_4 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_4 ——空白试验中消耗的硫代硫酸钠溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_5 ——试料分析中消耗的硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

M_2 ——16.03,与 1.00 mL 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫的质量,单位为克每摩尔(g/mol);

m_2 ——试料的质量,单位为克(g)。

5.7 允许差

两个独立分析结果的差值应不大于表 3 的规定。

表 3 允许差

硫的质量分数 %	允许差 %
0.001~0.005	0.001
>0.005~0.010	0.002
>0.010~0.050	0.004
>0.050	0.008

5.8 结果的确定和表示

根据附录 A 的程序,按式(3)计算独立重复测定结果,并与允许差进行比较,来确定分析结果。最终结果是试样可接受值的算术平均值,或者是按附录 A 中规定的操作测得的其他值。分析结果按 GB/T 8170 的规定修约,将数值修约至 3 位小数。

6 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期或检测报告日期等所需的全部资料;
- b) 所使用的标准,例如:GB/T 5195.4—2025;
- c) 分析结果及其表示的单位;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本文件未包括的操作,或者任选的操作。

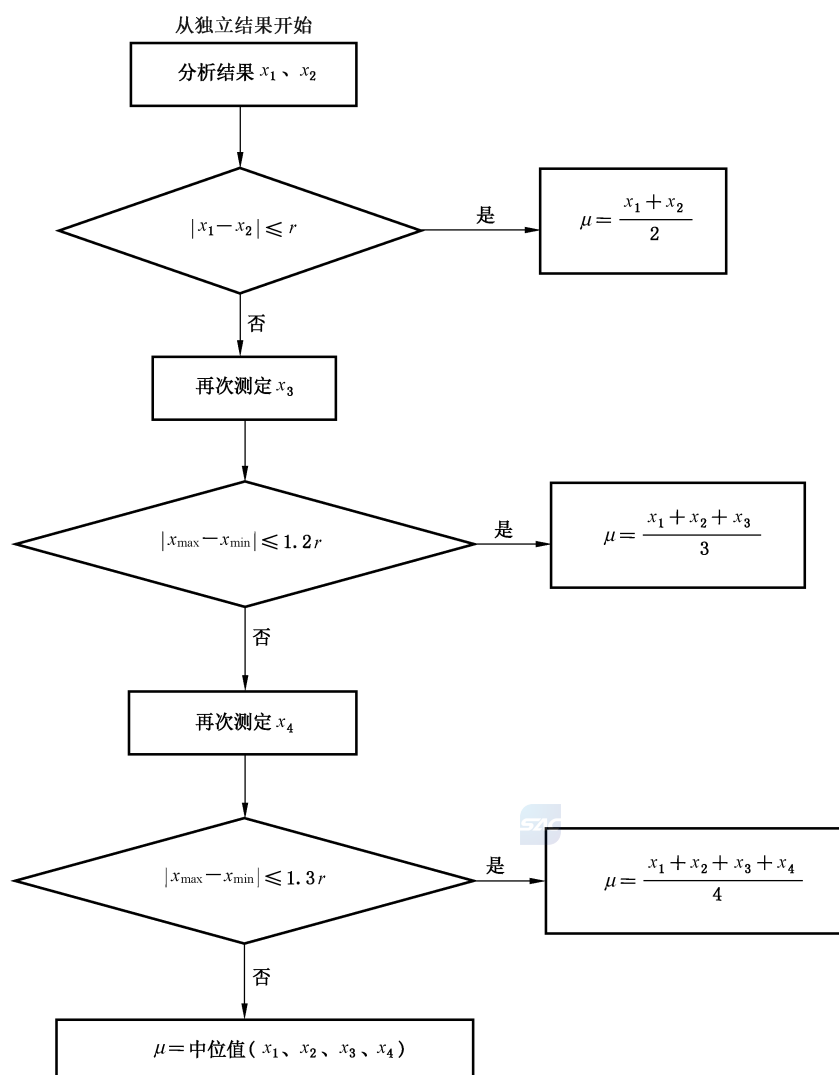


附录 A

(规范性)

试样分析结果接受程序流程图

试样分析结果接受程序流程图如图 A.1 所示。



注： r 为允许差。

图 A.1 试样分析结果接受程序流程图