

референту

АО "КАЗНИИХИМПРОЕКТ"

К приказу № 242  
от 24.07.96г.

Группа В I2



СЕРТИФИКАТ

Вице президент

АО "КазНИИХимпроект"

У.И. Юнусов.  
" 26 " 12 1995г.

ФЕРРОФОСФОР ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЙ

Технические условия

TU 659 РК 05789469-05-95

(взамен ТУ ЗОI-06-23-90)

Дата введения с 01.02.1996г.

Срок действия не ограничен

СОГЛАСОВАНО

Вице президент  
АО "ФОСФОР"

№ 5124-3004 Л.Х.Франгулиди.

" 10 " 11 1995г.

Главный инженер

АО "НОДФОР"

Д.С. Бержанов.

" 25 " 12 1995г.

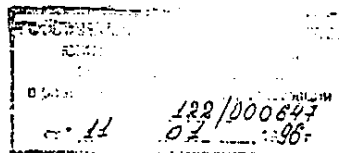
РАЗРАБОТАНО

ИТЦИИ "КазХимСертико"

Зам.директора по  
техническим вопросам

С.Т.Надышева.

" 18 " 12 1995г.



1995

Настоящие технические условия распространяются на феррофосфор электротермический, получаемый как побочный продукт при электротермическом производстве фосфора и применяемый для легирования чугуна и стали. Технические условия устанавливают требования к феррофосфору электротермическому (далее феррофосфору), поставляемому для нужд народного хозяйства и экспорта.

Запись обозначения продукта при его заказе: "Феррофосфор электротермический по ТУ 659 РК 0578946- , наименование марки."

# I Технические требования

I.1 Феррофосфор получают в соответствии с требованиями настоящих технических условий по технологическому регламенту.

I.2 Химический состав феррофосфора должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

Таблица 1

| Обозначение марок |               |              | Массовая доля, % |                         |     |     |
|-------------------|---------------|--------------|------------------|-------------------------|-----|-----|
| внутри страны     | международное | код ОНП      | P, не менее      | Si                      | Mn  | S   |
|                   |               |              |                  | не более или в пределах |     |     |
| ФФ 25-1           | FeP 25-1      | 08 6511 1000 | 25               | 1                       | 6   | 0,3 |
| ФФ 25-2           | FeP 25-2      | 08 6512 1000 | 25               | 2                       | 7,9 | 0,3 |
| ФФ 20-6           | FeP 20-6      | 08 6513 1000 | 20               | 6                       | 7,9 | 0,3 |
| ФФ 15-15          | FeP 15-15     | 08 6514-1000 | 15               | 6-15                    | 15  | 0,3 |

Все марки феррофосфора содержат титан 0,3-2,2 %, ванадия 0,2-0,4 %, углерод 0,03-0,5 %. При необходимости определение

указанных элементов производит потребитель. Отклонение массовой доли элементов от указанных пределов не является браковочным признаком.

1.3 Масса кусков феррофосфора не должна превышать 25 кг. Массовая доля мелочи, проходящей через сито с отверстиями 20 мм не должна превышать 20 % массы отгружаемой партии, а для экспортных поставок - 5 % отгружаемой партии.

1.4 На изломе кусков феррофосфора могут содержаться незначительные шлаковые (неметаллические) включения, видимые невооруженным глазом.

При неэкспортных поставках по согласованию сторон допускаются неметаллические включения в количествах, согласуемых сторонами.

## 2 Требования безопасности

2.1 Феррофосфор не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен, является стойким в условиях воздействия на него атмосферного воздуха и влаги.

2.2 При плавлении, как и все ферросплавы, феррофосфор выделяет пары содержащихся в нем элементов, в расплавленном виде по ГОСТ 12.1.007, относится к вредным веществам 2-го класса опасности.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ для воздуха рабочей зоны производственных помещений (ГОСТ 12.1.005):

пятиокси фосфора - 1 мг/м<sup>3</sup>;

марганца (в пересчете на  $MnO_2$ ) - 0,3 мг/м<sup>3</sup>.

2.3 Анализ воздуха производственных помещений на содержание фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  определяют в соответствии с "Методическими указаниями на фотометрическое определение фосфорного ангидрида в воздухе" сборник "Методические указания на определение вредных веществ в воздухе", выпуск I-5, Москва, 1981 год, утверждено Минздравом СССР 18 апреля 1977 г., № 1631-77;

соединений марганца - в соответствии с "Методическими указаниями на фотометрическое определение вредных веществ в воздухе"; сборник "Методические указания на определение вредных веществ в воздухе", выпуск I-5, 1981 г., Москва, Морфлот, утверждено Минздравом СССР 18 апреля 1977 г., № 1617-77.

2.4 Контроль за концентрацией вредных веществ в воздухе рабочей зоны осуществляет лаборатория предприятия согласно графику отбора, утвержденному главным инженером и согласованному с СЭС.

2.5 Производственные помещения для анализа и переработки феррофосфора должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

2.6 Работа с феррофосфором должна производиться в специальной одежде по ГОСТ 12.4.103 и в соответствии с правилами, утвержденными в установленном порядке.

2.7 Рабочие должны быть обеспечены индивидуальными средствами защиты органов дыхания по ГОСТ 12.4.028 глаз (защитные очки по ГОСТ 12.4.013) и кожных покровов.

2.8 На рабочих местах должны быть аптечки, снабженные необходимым набором медикаментов первой помощи, перечень которых определяется медико-санитарной частью предприятия.

2.9 При работе с феррофосфором следует строго соблюдать правила личной гигиены. По окончании работы обязательно принимать душ.

2.10 К работе допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие предварительные (для поступления на работу) и периодические медицинские осмотры, специальное обучение и инструктаж по технике безопасности и производственной санитарии.

### 3 Правила приемки

3.1 Феррофосфор поставляют партиями, составленными из нескольких сливов одной марки, содержание фосфора в которых находится в пределах одной марки.

Масса партии должна соответствовать грузоподъемности вагона (не менее 60 т).

3.2 Каждая поставляемая партия феррофосфора должна сопровождаться документом о качестве.

Документ о качестве должен содержать:

наименование предприятия-изготовителя и его товарный знак;

наименование продукта и обозначение марки;

химический состав с указанием процентного содержания фосфора, кремния, марганца;

обозначение технических условий.

3.3 Каждую партию феррофосфора подвергают приемосдаточ-

ным и периодическим испытаниям.

В каждой партии обязательному определению и указанию в документе о качестве подлежат массовая доля фосфора, марганца, кремния.

Массовую долю серы завод-изготовитель гарантирует в пределах норм, указанных в таблице. Периодический контроль производят один раз в квартал.

3.4 При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ проб, отобранных от удвоенной выборки той же партии. Результаты повторного анализа являются окончательными и распространяются на всю партию.

#### 4. Методы испытаний

##### 4.1 Отбор проб

4.1.1 Для контроля качества феррофосфора от каждого слитка и каждой партии отбирают пробы.

Точечные пробы отбирают по 0,3-0,5 кг от 3-5 тонн феррофосфора и объединяют в объединенную пробу.

Объединенную пробу измельчают, перемешивают и сокращают в несколько приемов до массы средней лабораторной пробы не менее 0,2 кг. Размер частиц средней лабораторной пробы должен быть не более 0,063 мм.

Пробу тщательно перемешивают, помещают в чистую сухую банку, плотно закрываемую пробкой. На банку наклеивают этикетку с обозначением наименования предприятия-изготовителя, наименования продукта, номера партии и даты отбора пробы и направляют на анализ.

азота кипячением и раствор I:2.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Стандартный раствор фосфора, соответствующий 0,25 кг  $P_2O_5$  в 1 см<sup>3</sup>, готовят следующим образом: 0,4794 г калия фосфорнокислого однозамещенного взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в воде и доводят объем раствора водой до метки. Массу  $P_2O_5$  в 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора уточняют весовым магнетальным методом по ГОСТ 20851.2 из аликвотной части стандартного раствора 100 см<sup>3</sup>.

Массу  $P_2O_5$  в миллиграммах в 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора (C) вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,63 \cdot 1000}{100}, \text{ где}$$

$m_1$  - масса прокаленного осадка, г,

$m_2$  - масса прокаленного осадка контрольного опыта, г,

0,63 - коэффициент пересчета пирофосфата магния на пятиокись фосфора ( $Mg_2P_2O_7$  на  $P_2O_5$ )

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 0,003 мг/см<sup>3</sup>.

Молибденово-ванадиевый реактив

Раствор А: 2,5 г аммония ванадиевокислого мета, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, растворяют в 500 см<sup>3</sup>

#### 4.2 Определение массовой доли фосфора

Метод основан на разложении навески образца кислотами и дифференциальном фотометрическом определении фосфора по окраске фосфорнованадиевомолибденового соединения.

##### 4.2.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Весы лабораторные 2 класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Колбы, стаканы по ГОСТ 25336.

Пипетки, бюретки по ГОСТ 29227 или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Термометры 0-250°C по ГОСТ 28498 с ценой деления 1°C или по ГОСТ 27544.

Чашка платиновая и тигель по ГОСТ 6563.

Фотоэлектроколориметр типа КЭК-2 или спектрофотометр типа СФ-16, или другой прибор с аналогичными метрологическими характеристиками.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей аммиака 10% и 2,5%.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х.ч. или по ТУ 6-09-4138, о.с.ч, высушенный при температуре 100°C.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, освобожденная от окислов



горячей воды с температурой 60–90°C, добавляют 20 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и, если необходимо, фильтруют.

Раствор Б: 50 г молибденовокислого аммония, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, растворяют в 500 см<sup>3</sup> воды при 50°C, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, охлаждают и доливают водой до метки; если раствор мутный, его фильтруют.

Смешивают равные объемы растворов А Б и раствора азотной кислоты 1 : 2, в указанной последовательности, раствор фильтруют. Раствор хранят в бутылки из темного стекла в холодном месте (допускается при комнатной температуре).

#### 4.2.2. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов сравнения. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10, 14, 18, 22, 26, 30 см<sup>3</sup> стандартного раствора фосфора, что соответствует 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. В каждую колбу прибавляют воды приблизительно до 70 см<sup>3</sup> и 25 см<sup>3</sup> молибденово-ванадиевого реактива. Доводят объем раствора в колбах водой до метки и через 20–30 минут измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм на спек фотоколориметре при длине волны 440–450 нм или на спектрофотометре при той же длине волны. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий 2,5 мг пятиоксида фосфора и все реактивы.

На основе полученных данных строят градуировочный график, откладывая на оси ординат оптическую плотность, на оси абсцисс массу Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в миллиграммах.

#### 4.2.3. Проведение анализа

0,3–0,4 г феррофосфора взвешивают и результат взвешивания в граммах, записывают с точностью до четвертого десятичного знака, навеску помещают в платиновую чашку, смачивают небольшим количеством воды, приливают 15 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 10 см<sup>3</sup> плавиковой кислоты и оставляют без нагревания до окончания реакции.

Затем чашку помещают на плитку и содержимое ее выпаривают до небольшого объема (5-7 см<sup>3</sup>). Прибавляют 5-7 см<sup>3</sup> азотной кислоты и снова выпаривают до небольшого объема. Приливают в чашку 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, горячей воды и после полного растворения солей раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора водой до метки. В полученном растворе (основной раствор) определяют фосфор, марганец и серу (весовым методом).

5-10 см<sup>3</sup> основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют воды приблизительно до 70 см<sup>3</sup>. 25 см<sup>3</sup> ванадиевомолибденового реактива, объем раствора в колбе доводят водой до метки и через 20-30 минут измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения, приготовленному одновременно с испытуемой пробой и так же, как при построении градуировочного графика.

Массу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в аликвотной части раствора в миллиграммах определяют по градуировочному графику.

#### 4.2.4 Обработка результатов

Массовую долю фосфора в процентах (X<sub>I</sub>) вычисляют по формуле

$$X_I = \frac{m_1 \cdot 0,4364 \cdot V}{1000 \cdot a \cdot m} \cdot 100 = \frac{m_1 \cdot 0,4364 \cdot V}{m \cdot a \cdot 10},$$

где:  $m_1$  - масса P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, найденная по градуировочному графику, мг;

$V$  - объем основного раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  - масса навески, г;

$a$  - аликвотная часть основного раствора, взятая на фотометрирование, см<sup>3</sup>

0,4364 - коэффициент пересчета с  $P_{2O_5}$  на P.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать 0,3 %.

Допускается определение массовой доли фосфора в соответствии с ГОСТ 24596.2.

#### 4.3 Определение массовой доли кремния (фотоколориметрический метод)

Метод основан на сплавлении навески образца с гидроокисью натрия и фотометрическом определении кремния по окраске восстановленной формы кремнемолибденовой гетерокислоты.

##### 4.3.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Весы лабораторные 2 класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Тигель платиновый по ГОСТ 6563.

Термометры по ГОСТ 28498 или по ГОСТ 27544.

Стаканы полиэтиленовые.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Фотоэлектроколориметр типа КЭК-2 или спектрофотометр типа СФ-16 или другой прибор с аналогичными метрологическими характеристиками.

Тигель никелевый.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы 1:1, 1:10.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор концентрации

$c(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$ .

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор с массовой долей 50 %.

Кислота аскорбиновая.

$\lambda$  - динитрофенол, индикатор, насыщенный водный раствор.

Трилон Б по ГОСТ 10652, водный раствор с массовой долей 10 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кварцевый песок, высушенный при температуре 250-300 °C.

Стандартный раствор кремния готовят из кварцевого песка следующим образом: 0,2140 г тонко измельченного и предварительно прокаленного кварцевого песка, взвешенного с точностью до четвертого десятичного знака, сплавляют в платиновом тигле с 2 г воды, взвешенной до первого десятичного знака, при температуре 1000 °C. Сплавление ведут 30-40 минут. Тигель по остывании помещают в полистиленовый стакан, выщелачивают плав 200 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, затем приливают в один <sup>прием</sup> 20 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора до метки водой, тщательно перемешивают, хранят в полистиленовой посуде. Полученный раствор соответствует 0,1 мг/см<sup>3</sup> кремния. 50 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора до метки водой, перемешивают, 1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 0,020 мг кремния.

#### 4.3.2 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов сравнения. Для этого в ряд мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора кремния, что соответствует 0,010; 0,100; 0,152; 0,200; 0,250; 0,300 мг кремния. Доводят объем раствора водой приблизительно до 50 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 капель  $\alpha$ -динитрофенола, по каплям раствор гидроокиси натрия концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup> до появления яркожелтой окраски, 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:10, 10 см<sup>3</sup> раствора молибдата аммония при перемешивании. Через 5 минут добавляют 5 см<sup>3</sup> винной кислоты, выдерживают 5 минут и добавляют на кончике шпателя аскорбиновую кислоту (0,2 г). Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают. Измерение оптической плотности проводят через 20-30 минут на фотоэлектроколориметре при длине волны  $540 \pm 10$  нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм или на спектрофотометре при той же длине волны.

В качестве раствора сравнения применяют раствор, не содержащий кремний, приготовленный одновременно с серией растворов сравнения и содержащий все реактивы. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси ординат величину оптической плотности, по оси абсцисс - соответствующую массу кремния в мг.

#### 4.3.3 Проведение анализа

0,3 г феррофосфора взвешивают и результат взвешивания, в граммах, записывают с точностью до четвертого десятичного знака

ка. Навеску осторожно сплавляют в никелевом тигле с 3 г гидроокиси натрия в течение 10-15 минут при температуре 750-800 °С. Гидроокись натрия содержит следы адсорбированной влаги, поэтому должна быть вначале расплавлена без анализируемого материала. Взвешивают 3 г гидроокиси натрия с точностью до первого десятичного знака, помещают в тигель и осторожно в течение нескольких минут расплавляют на горячей плитке или в слабо нагретой зоне муфельной печи. Оставляют для охлаждения в эксикаторе. Навеску феррофосфора берут непосредственно на сплав и ставят тигель в слабо нагретую зону муфеля.

Затем переносят тигель в горячую зону муфеля и ведут сплавление. Такие предосторожности исключают возможность "расширения" или потери анализируемого материала. Тигель с еще неостывшим плавом помещают в полиэтиленовый стакан, куда предварительно наливают 200 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. После полного выщелачивания плава тигель вынимают, обмывая его водой. Приливают в один прием 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, быстро охлаждают, доводят объем раствора до метки водой, тщательно перемешивают, отфильтровывают в полиэтиленовый стакан, алиquotную часть раствора 10-25 см<sup>3</sup>, содержащую не более 0,300 мг кремния, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 0,1-0,2 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, дистиллированной воды до 80 см<sup>3</sup> и 10 капель  $\alpha$ -динитрофенола. Нейтрализуют раствором гидроокиси натрия концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup> до появления ярко-желтой окраски (в присутствии большого количества железа наблюдается чуть желтоватая окраска комплекса железа с триконом Б), затем прибав-

ляют по каплям до появления "всплеска" ярко-желтого оттенка. Затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:10 и далее поступают, как описано в пункте 4.3.2.

Измерение проводят на фоне холостой пробы, проведенной через весь ход анализа и содержащей те же реактивы, что и вв испытываемой пробе. Массу кремния в аликвотной части находят по градуировочному графику.

#### 4.3.4 Обработка результатов

Массовую долю кремния в процентах ( $X_2$ ) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot a} = \frac{m_1 \cdot 50}{m \cdot a},$$

где:  $m_1$  — масса кремния, найденная по градуировочному графику, мг;

$a$  — аликвотная часть раствора, взятая для определения, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $F = 0,90$  не должно превышать 0,1 %.

#### 4.4 Определение массовой доли кремния (всоевой метод)

Метод основан на разложении феррофосфора сильной соляной и азотной кислот, коагуляции кремнекислоты, ее отделении и дегидратации путем прокаливании при 1000 °С. По убыли массы осадка после удаления кремния отгонкой с фтористоводородной и серной

кислотами вычисляют массовую долю кремния.

#### 4.4.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Тигель платиновый по ГОСТ 6063

Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336.

Колбы мерные по ГОСТ 1770.

Допускается применение другой посуды с аналогичными метрологическими характеристиками.

Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104 или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Калий углекислый х.ч. по ГОСТ 4221.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:1, 1:100.

*Кислота ортофосфорная по ГОСТ 15424*

Натрий углекислый х.ч. по ГОСТ 83.

Смесь для сплавления: калий углекислый и натрий углекислый смешивают и растирают в соотношении 1:1.

#### 4.4.2 Проведение анализа

Взвешивают 0,5 г пробы, результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Навеску помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, смачивают водой, добавляют 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты и 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Содержимое стакана покрывают часовым стеклом и кипятят 30 мин. Если после этого большая часть навески остается неразложившейся, то



1:1, нагревают до полного растворения. Раствор приливают к основному фильтрату, объем раствора доводят водой по метке и перемешивают (основной раствор может быть использован для определения марганца и фосфора).

#### 4.4.3 Обработка результатов

Массовую долю кремния в процентах ( $X_2^I$ ) вычисляют по формуле

$$X_2^I = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,4674 \cdot 100}{m},$$

где:  $m_1$  — масса тигля с остатком, г;

$m_2$  — масса тигля после обработки остатка фтористоводородной и серной кислотами, г;

$m$  — масса навески, г;

0,4674 — коэффициент пересчета с  $SiO_2$  на  $Si$

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $F = 0,95$  не должно превышать 0,1 %.

#### 4.5 Определение массовой доли марганца

Метод основан на фотометрическом определении марганца в виде марганцовой кислоты.

##### 4.5.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Весы лабораторные 2 класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Бюретки по ГОСТ 29261.

проводят повторное разложение, предварительно высушив осадок в стакане до 7-10 см<sup>3</sup>. После полного разложения нагретый раствор выпаривают до объема примерно 10 см<sup>3</sup> и досуха - на водяной бане. Остаток смачивают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют для полной коагуляции перешедшей в раствор кремниевой кислоты. После этого стакан выдерживают на водяной бане 1 час. Затем прибавляют 15-20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 20-30 см<sup>3</sup> горячей воды, отфильтровывают нерастворимый осадок через фильтр (белая лента) с небольшим количеством букашной массы и промывают теплым раствором соляной кислоты 1:100.

Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Общий объем фильтрата с промывочными порциями должен составлять примерно 2/3 вместимости колбы.

Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель, осторожно озоляют, прокаливают до постоянной массы при температуре 1000 °C. Остаток в тигле смачивают несколькими каплями воды, приливают 3-5 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, 3-5 капель серной кислоты и выпаривают досуха. Тигель с остатком прокаливают 15-20 мин при температуре 1000 °C, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Все результаты доводятся до окончательных в граммах с точностью до четвертого десятичного знака.

Остаток после обработки фтористоводородной и серной кислотами сплавляют 10 минут при температуре 1000 °C с 0,5 г смеси для сплавления, введенной с точностью до второго десятичного знака.

Полученный сплав выщелачивают раствором соляной кислоты

0,3 %, кипятят, охлаждают. Переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 0,1 мг закиси марганца.

#### 4.5.2 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов сравнения. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца, что соответствует 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мг закиси марганца, доводят объем раствора в колбах приблизительно до 50 см<sup>3</sup>, прибавляют 3 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 2 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты, 0,3-0,5 г калия йоднокислого, нагревают раствор до кипения, выдерживают при температуре кипения пять минут и охлаждают. Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и через 20-30 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре при длине волны  $540 \pm 10$  нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм на спектрофотометре при той же длине волны.

В качестве раствора сравнения применяют раствор, не содержащий марганец, приготовленный одновременно с серией растворов сравнения, содержащий все реактивы. По результатам измерения строят градуировочный график, откладывая на оси ординат оптическую плотность на оси абсцисс - массу закиси марганца в миллиграммах.

Допускается определять массовую долю марганца по методике с применением персульфата аммония.

Колбы мерные по ГОСТ 1770.

Стаканы по ГОСТ 25336.

Фотоэлектроколориметр типа КЭК-2 или спектрофотометр типа СФ-16, или другой прибор с аналогичными метрологическими характеристиками.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Калий иоднокислый (перодат калия) импортный.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор 1:4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, х.ч.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 177.

Стандартный раствор марганца :

35,22 см<sup>3</sup> раствора концентрации  $(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$  или  $\frac{3,522}{N}$  см<sup>3</sup> иной доли нормальности, вливают из бюретки в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:4) и восстанавливают марганцовую кислоту, добавляя из бюретки точно до обесцвечивания раствор с массовой долей перекиси водорода 0,3 %, кипятят, охлаждают. Объем раствора доводят до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 0,1 мг закиси марганца.

Раствор может быть приготовлен следующим образом: навеску 0,1113 г перекристаллизованного калия марганцовокислого, взятого с точностью до четвертого десятичного знака, растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 20 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:4 и восстанавливают марганцовую кислоту, добавляя по каплям точно до обесцвечивания раствор с массовой долей перекиси водорода

## 4.5.3 Проведение анализа

5-50 см<sup>3</sup> (в зависимости от содержания марганца) основного раствора, приготовленного по п.4.4.3, помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 30-50 см<sup>3</sup> воды, 3 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 2 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты, 0,3-0,5 г калия йоднокислого. Нагревают содержимое стакана до кипения и выдерживают раствор при температуре, близкой к кипению, около 5 минут. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, охлаждают, объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и через 20-30 минут измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения так же, как при построении градуировочного графика. Массу закиси марганца в миллиграммах определяют по градуировочному графику.

## 4.5.4 Обработка результатов

Массовую долю марганца в процентах ( $X_3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 0,7744 \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot a \cdot m} = \frac{m_1 \cdot 0,7744 \cdot V}{10 \cdot a \cdot m}$$

где  $m_1$  - масса закиси марганца, найденная по градуировочному графику, мг;

$V$  - объем основного раствора, см<sup>3</sup>;

$a$  - аликвотная часть раствора, взятая на фотокolorиметрирование, см<sup>3</sup>;

$m$  - масса навески, г;

0,7744 - коэффициент пересчета закиси марганца на марганец.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 0,2 %.

#### 4.6 Определение массовой доли серы

##### 4.6.1 Метод сжигания

##### 4.6.1.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Весы лабораторные 2 класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г или другие с аналогичными метрологическими характеристиками.

Печь трубчатая горизонтальная электрическая, обеспечивающая температуру нагрева до 1300 °С.

Терморегулятор для регулирования температуры печи.

Термопара платиновой - платина для измерения температуры по ГОСТ 3044 с милливольтметром.

Кислород в баллоне технический по ГОСТ 6331.

Редуктор балонный для кислорода по ГОСТ 1361.

Трубка фарфоровая неглазурованная с внутренним диаметром 18-20 мм длиной 750 мм.

Лодочки фарфоровые по ГОСТ 9147 длиной 70-130 мм.

Стаканы по ГОСТ 1770.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор с массовой долей 40 %.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой долей 4 % в растворе гидроксид калия с массовой долей 40 %.

Калий роданидный по ГОСТ 4232.

Калий йодноватокислый по ГОСТ 4202.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор с массовой долей 0,05 % свежеприготовленный: 0,5 г крахмала смешивают с

50 см<sup>3</sup> холодной воды, суспензию вливают в химический стакан, содержащий 950 см<sup>3</sup> воды, нагретой до кипения. Добавляют к раствору 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и кипятят 2-3 минуты. После охлаждения при постоянном перемешивании добавляют до бледно-голубого окрашивания раствор Йодид-Йодата.

Олово металлическое, гранулированное.

Йодид-Йодат (раствор А), 0,0862 г Йодноватокислого калия, 17 г Йодистого калия и 0,4 г гидроксида калия (1 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей гидроксида калия 40 %) помещают в стакан, растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

Йодид-Йодат (раствор Б); 250 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, прибавляют 0,3 г гидроксида калия и доводят объем раствора водой до метки. Оба раствора хранят в склянках из темного стекла.

Титр раствора Б по сере, выраженный в г/см<sup>3</sup>, устанавливают по трем навескам стандартного образца феррофосфора, близкого к анализируемой пробе по химическому составу и массовой доле серы, и вычисляют по формуле

$$T = \frac{C \cdot m}{(V - V_0) \cdot 100},$$

где: C - массовая доля серы в стандартном образце, %;

m - масса навески стандартного образца, г;

V - объем раствора Б Йодид-Йодата, израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем раствора В Йодид-Йодата, израсходованный на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>.

#### 4.6.1.2 Подготовка установки для проведения анализов

В склянку 2 наливают около 100 см<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия с массовой долей 4 % в растворе гидроксидной калия с массовой долей 40 %.

Сборку аппаратуры производят по схеме, приведенной на чертеже 1. Отдельные части аппаратуры соединяют плотно друг с другом помощи резиновых и стеклянных трубок.

Печь нагревают до 1250-1300 °С и проверяют установку на герметичность с помощью аспиратора.

В поглотительную склянку 8 и склянку сравнения 12 наливают по 10 см<sup>3</sup> раствора крахмала. Пропускают ток кислорода со скоростью 3 дм<sup>3</sup>/мин (измеряют и устанавливают по реометру).

Пропускают кислород в течение 4-5 мин.

Если крахмальный раствор в поглотительном сосуде 8 обесцветился, что указывает на выделение из ферфоровой трубки для сжигания газов, восстанавливающих раствор Йодид-Йодата калия, то, не прекращая тока кислорода, из бюретки в поглотительный сосуд приливают по каплям раствор Йодид-Йодата калия до тех пор, пока интенсивность окраски в поглотительном сосуде и сосуде сравнения не будет одинакова.

#### 4.6.1.3 Проведение анализа

0,5-2 г феррофосфора (в зависимости от массовой доли серы) взвешивают и результат взвешивания, в граммах, записывают с



точностью до четвертого десятичного знака (навеску берут в предварительно взвешенную с той же точностью лодочку), равномерно распределяют по дну лодочки, засыпают сверху 1,5 - 2 г металлического олова, помещают лодочку в наиболее нагретую часть трубки, быстро закрывают отверстие трубки пробкой и пропускают ток кислорода со скоростью 3 дм<sup>3</sup>/мин.

Когда сернистый газ, поступающий из печи в поглотительный сосуд 8, начнет обесцвечивать поглотительную жидкость, из бюретки 7 прибавляют в поглотительный сосуд 8 по каплям раствор В, йодид-йодата до выравнивания окраски в поглотительном сосуде 8 и сосуде сравнения 12.

Для проверки полноты сгорания навески кислород продолжают пропускать еще 1 мин и, если интенсивность окраски не изменилась, определение считают законченным, если окраска изменилась - титрование продолжают.

После завершения определения подачу кислорода прекращают, быстро вынимают пробку из фарфоровой трубки, достают крышечкой лодочку.

Поглотительный раствор выливают, сосуд промывают водой и заполняют новой порцией раствора крахмала для следующего определения.

#### 4.6.1.4 Обработка результатов

Массовую долю серы в процентах ( $X_4$ ) вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m},$$

где  $V$  - объем раствора йодид-йодата, израсходованный на титрование анализируемого образца, см<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем раствора Йодид-Йодата, израсходованный на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>;

$T$  - титр раствора Йодид-Йодата калия, выраженный в г/см<sup>3</sup> серы;

$M$  - масса навески феррофосфора, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать при содержании серы:

от 0,01 до 0,03 % - 0,003 %

от 0,03 до 0,05 % - 0,006 %

от 0,05 до 0,10 % - 0,008 %

от 0,10 до 0,20 % - 0,012 %

от 0,20 и выше - 0,020 %

#### 4.6.2 Весовой метод

##### 4.6.2.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г или другие с аналогичными метрологическими характеристиками

Термометр по ГОСТ 28498 или по ГОСТ 27544.

Серебро азотнокислород по ГОСТ 1277, раствор концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, водный раствор с массовой долей 10 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

##### 4.6.2.2 Проведение анализа

50-150 см<sup>3</sup> основного раствора, приготовленного по п.4.2.3, помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 4 см<sup>3</sup> соляной

4.7 Определения массовой доли титана производят с помощью пирилметаном, ванадия в виде фосфорнованадиевоольфрамового соединений углерода по ГОСТ 27069

4.8 Определение массовой доли мелочи

4.8.1 Аппаратура

Сита с квадратными отверстиями 20 мм по ГОСТ 22310.

Лопата.

Совок.

4.8.2 Отбор проб

Точечные пробы феррофосфора отбирают из штабеля перед погрузкой в вагоны или емкости. Ст каждой партии массой от 50 до 80 тонн отбирают 4 точечные пробы по периметру штабеля или перед погрузкой от четырех выбранных емкостей.

Массу точечной пробы определяют по таблице 2 в соответствии с ГОСТ 22310.

Таблица 2

Размер максимальной частицы (куска), мм

Масса точечной пробы, кг (не менее)

315

81

200

46

150

32

100

19

75

13

50

8

35,5

5

25

3

Отбор точечной пробы производят механической лопатой.

кислоты, нагревают раствор до кипения и приливают в один прием 10 см<sup>3</sup> нагретого до кипения раствора хлористого бария.

После осаждения сернокислого бария содержимое стакана нагревают до кипения и отстаивают в течение 3-х часов, пока раствор станет прозрачным.

Содержимое стакана фильтруют через беззольный фильтр (синяя лента). Осадок промывают декантацией горячей водой до отсутствия ионов хлора (проба с азотнокислым серебром в азотнокислом растворе). Фильтр с осадком переносят в предварительно взвешенный до четвертого десятичного знака фарфоровый тигель, озоляют при возможно низкой температуре, прокалывают при температуре 750-800 °С, охлаждают и взвешивают с той же точностью.

Параллельно проводят контрольную пробу на содержание серы в реактивах, начиная с разложения навески феррофосфора.

#### 4.6.2.3 Обработка результатов

Массовую долю серы в процентах ( $X_4$ ) вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,1373 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50},$$

где:  $m_1$  — масса осадка BaSO<sub>4</sub>, г;

$m_2$  — масса осадка контрольной пробы, г;

$m$  — масса навески, г;

0,1373 — коэффициент пересчета сернокислого бария на серу.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать 0,05 %.

либо вручную с помощью стальной лопаты или совка.

#### 4.8.3 Проведение анализа

После отбора точечных проб и их взвешивания куски феррофосфора свыше 100 мм классифицируют ручным размещением и откладывают в сторону. Допускается обирать куски размером более 100 мм щеточкой с квадратными отверстиями или линейкой.

Оставшуюся часть феррофосфора (менее 100 мм) просеивают на ситах с квадратными отверстиями 20 мм и взвешивают подрешетный продукт.

Допускается просеивание пробы двумя и более загрузками.

Рассев производят вручную или на механическом устройстве.

#### 4.8.4 Обработка результатов

Массовую долю феррофосфора, проходящую через сито с размером ячеек или отверстий 20 мм, в процентах ( $X_5$ ) вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

где  $m_1$  — масса подрешетного продукта, кг;

$m$  — масса объединенной пробы, кг.

Результат анализа, усредняют до целых процентов.

4.9 Допускается применение других методов контроля, не уступающих по точности указанным в данных технических условиях.

4.10 Допускается определение массовой доли кремния, марганца, серы и фосфора проводить рентгеноспектральным методом.

Метод основан на зависимости интенсивности флуоресцентного излучения атомов определяемых элементов от их содержания в анализируемом образце феррофосфора.

Метод состоит в прессовании таблетки-излучателя из измельченного в механическом истирателе порошкообразного феррофосфора, смешанного

ного со слабопоглощающим разбавителем или с борной кислотой, и измерением интенсивности флуоресцентного рентгеновского излучения от этого излучателя на рентгеновском спектрометре СРМ-25.

При количественном определении кремния, марганца и серы используется одномерная линейная регрессия:

$$C = a_0 + a_1 \cdot N_i \quad (1),$$

где  $C_i$  — массовая доля, в процентах, определяемого элемента в пробе;

$N_i$  — скорость счета в канале спектрометра, выделяющего аналитическую линию определяемого элемента в спектре анализируемой пробы.

При определении массовой доли фосфора в феррофосфоре используется уравнение множественной регрессии вида

$$C_p = a_0 + a_1 \cdot N_p \cdot 10^5 + a_2 \cdot N_{Si} \cdot 10^3 + a_3 \cdot N_{Fe} \cdot 10^5 \quad (2)$$

$a_0$  и  $a_1$  — коэффициенты, которые определяют экспериментально методом наименьших квадратов с применением промышленных образцов феррофосфора известного химического состава.

Метод предназначен для экспрессного определения массовой доли, %: кремния 0,1–16; марганца 0,1–15; серы 0,01–0,3 и фосфора 10–27.

Время анализа одного образца на определение массовой доли четырех вышеуказанных элементов составляет 10–20 мин в зависимости от выбранного способа пробоподготовки (без учета затрат времени на изготовление стандартных образцов и градуирование спектрометра).

#### 4.10.1 Аппаратура, реактивы и материалы

Рентгеновский флуоресцентный спектрометр типа СРМ-25 или другой с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, снабженный спектрометрическими каналами для выделения из вторичного рентгеновского спектра  $K\alpha$  — линий кремния, марганца, серы и фосфора.

Рентгеновская трубка с ртутным анодом типа ЗРХВ1-Рн или другой

с аналогичными техническими характеристиками, обеспечивающая возбуждение флуоресцентного рентгеновского спектра определяемых элементов.

Машина для испытания на сжатие типа ИП-1 или другой гидравлический пресс, обеспечивающий давление  $80 \text{ кН/см}^2$ .

Виброистиратель типа 75ТДРМ или другой, обеспечивающий измельчение феррофосфора до величины частиц не более  $40 \text{ мкм}$ .

Черпаки-дозаторы, емкость которых соответствует 1 г феррофосфора и 3 г порошкообразного полистирола или борной кислоты.

Агатовая или яшмовая ступка диаметром 70-100 мм с пестиком.

Набор сит с величиной отверстий диаметром не более  $40 \text{ мкм}$ .

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Порошкообразный ударопрочный полистирол марки "Стан" Кузовского химического завода.

Этиловый спирт по ГОСТ 18300, 1-й сорт (из расчета  $2,0 \text{ см}^3$  на приготовление одного излучателя).

Лак типа "Прелесть" или другой, обеспечивающий упрочнение поверхности излучателя.

#### 4.10.2 Подготовка приборов к работе

Включение спектрометра производят согласно технической инструкции за 30-40 мин до начала измерений.

Условия работы спектрометра приведены в таблице 3.

Для проведения анализа на рентгеновском спектрометре используются каналы Иогана (кристалл-анализатор кварц IO11) со сцинтилляционным блоком детектирования БДС-8 (для выделения линий железа и марганца) и каналы по схеме Соллера (кристалл-анализатор германий) с проточно-пропорциональным блоком детектирования БДП-3 (для выделения линий серы и фосфора).

Таблица 3

| Параметры работы<br>прибора и условия<br>измерения | Каналы |                |    |    |    |
|----------------------------------------------------|--------|----------------|----|----|----|
|                                                    | Fe     | Н <sub>и</sub> | Si | S  | P  |
|                                                    | :      | :              | :  | :  | :  |
| Анодное напряжение,<br>кВ                          | 40     | 40             | 40 | 40 | 40 |
| Анодный ток, мА                                    | 35     | 35             | 35 | 35 | 35 |
| Время измерения, с                                 | 20     | 20             | 20 | 20 | 20 |

#### 4.10.3 Подготовка к измерениям

##### 4.10.3.1 Изготовление таблеток-излучателей

Предлагается два равноправных способа пробеподготовки. Оба способа предусматривают строгое соблюдение условий предварительного измельчения поступающего на анализ феррофосфора.

Проба измельченного до 100 мкм феррофосфора в количестве 15 г помещается в вибронстиратель и истирается в течение 5 мин. Размер зерна материала после истирания не должен превышать 40 мкм.

Первый способ: 1 г растертой пробы феррофосфора смешивают в течение 10 мин в яшмовой ступке с 3 г ударопрочного порешкообразного полистирола типа "Стан". Полученную смесь помещают в пресс-форму диаметром 40 мм и с помощью машины сжатия под давлением 30 кН/см<sup>2</sup> прессуют таблетки-излучатели.

Второй способ: Из истертой пробы феррофосфора таблетки-излучатели прессуют в виде двухслойных дисков. Для этого в матрицу пресс-формы вставляют металлическое кольцо, насыпают истертую пробу, выравнивая и уплотняя ее вручную с помощью стеклянной пластинки. Затем металлическое кольцо удаляют, на пробу насыпают слой борной кислоты и прессуют таблетку. Полученная таблетка-излучатель имеет края и подложку из борной кислоты. Для закрепления поверхности феррофосфора таблет-



ку покрывают тонким слоем лака из пульверизатора.

#### 4.10.3.2 Градуирование спектрометра

Для градуирования спектрометра используют образцы феррофосфора, в которых массовые доли кремния, марганца, серы и фосфора установлены с помощью химических методов анализа в соответствии с разделом 4 ТУ 659 РК 05789469-

Для градуирования спектрометра по сере используют стандартный образец железорудного сырья (СО 2е).

Все стандартные образцы, как и анализируемые пробы проводят через принятую (с порошкообразным полистиролом или борной кислотой) процедуру пробоподготовки. Из каждого эталонного образца готовят по две таблетки-излучателя, которые помещают в камеру спектрометра. Измерение скорости счета от каждой таблетки проводят в течение нескольких (минимум 3-х) дней. Расчет уравнений (1,2) проводят по усредненным для каждого стандартного образца и определяемого элемента данным с учетом временного дрейфа прибора, проводимого с помощью реперного образца.

Полученные уравнения с применением рентгеновского спектрометра СРМ-25 при условиях, указанных в таблице 3, и пробоподготовке с порошкообразным полистиролом приведены в таблице 4 (для  $C_2$  - использовался второй способ пробоподготовки - с  $H_3BO_3$ )

Таблица 4

| № : определяемый<br>п/п : элемент | Уравнение                                                                                                     |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 Кремний                         | $C_{Si} = -0,28 + 1,686 \cdot N_{Si} \cdot 10^{-4}$ (3)                                                       |
| 2 Марганец                        | $C_{Mn} = -0,06 + 0,163 \cdot N_{Mn} \cdot 10^{-4}$ (4)                                                       |
| 3 Сера                            | $C_S = -0,23 + 0,9 \cdot N_S \cdot 10^{-3}$ (5)                                                               |
|                                   | $C_S = -0,15 + 0,23 \cdot N_S \cdot 10^{-5}$ (5)                                                              |
| 4 Фосфор                          | $C = 52,3 + 14,13 \cdot N_P \cdot 10^{-5} - 1,1 \cdot N_{Si} \cdot 10^{-4} - 4,2 \cdot N_S \cdot 10^{-5}$ (6) |

Значение  $N_i$  служит также для проверки стабильности и правильности работы спектрометра.

Если относительное расхождение между результатами 2-х измерений интенсивностей линий (в начале и конце установленного промежутка времени) от реперного образца превышает более чем в 2 раза сумму основной аппаратурной и теоретической статистической погрешности и подтверждается повторными измерениями, следует принять меры по устранению нарушений в работе аппаратуры.

#### 4.10.5 Обработка результатов

По приведенным и усредненным значениям  $N_i$  и уравнениям таблицы рассчитывают (возможно применение СНД) массовые доли, в %, определяемых элементов в феррофосфоре.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать при определении кремния 0,2%, при определении марганца 0,1%, при определении серы 0,01% и при определении фосфора 0,3%.

#### 5 Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

5.1 Феррофосфор транспортируют всеми видами транспорта в соответствии с Правилами перевозок грузов, действующими на каждом виде транспорта, а также требованиями ГОСТ 21235, предусматривающими сохранность вагонов при погрузочно-разгрузочных работ.

5.2 Феррофосфор транспортируют в соответствии с ГОСТ 26590.

По железной дороге продукт транспортируют повагонными отправками.

5.3 Транспортная маркировка по ГОСТ 14192 с указанием класса опасности 9, подкласс 9.2 - в соответствии с ГОСТ 19433.

Маркировку, характеризующую продукцию, наносят на ящики в соответствии с ГОСТ 26590.

Допускается использование и других математических моделей, выражающих зависимость содержания элемента в пробе от значений интенсивности его излучения при условии обеспечения ими требуемых метрологических характеристик.

#### 4.10.3.3 Изготовление реперного образца

Реперный образец (не менее двух) подбирают из числа стандартных образцов или анализируемых проб со средним содержанием определяемого элемента, из них готовят таблетки-излучатели по принятой процедуре пробоподготовки.

В случае использования порошкообразного полистирола таблетки реперного образца можно упрочнить горячим прессованием, когда смесь полистирола с феррофосфором в пресс-форме нагревают перед прессованием на электроплитке в течение 5 мин. Относительное расхождение между относительными интенсивностями линий для всех экземпляров одного и того же образца не должно превышать более чем в 1,3 раза сумму основной аппаратурной и теоретической статистической погрешности (при времени измерения не менее 100 с).

#### 4.10.4 Проведение анализа

Перед началом измерений и через каждые 10 анализируемых проб проводят измерение скоростей счета в каждом канале определяемого элемента (и железа) от реперного образца.

Учет временного дрейфа прибора осуществляют путем приведения полученных данных делением их на коэффициент пересчета, определяемый по формуле

$$K_{n_i} = \frac{N_i}{N_i'}, \text{ где}$$

$N_i$  – скорость счета в канале каждого определяемого элемента от реперного образца в день анализа,

$N_i'$  – скорость счета в канале каждого определенного элемента от реперного образца при градуировании спектрометра.

Для реперного образца при градуировке  $N_{Fe}$  7247307,  $N_{Mn}$  227305,  $N_{Zn}$  20873,  $N_{S}$  4340, и  $N_{P}$  25560.

12-009-11-00703403-12-91

5.4 Феррофосфор хранят на складах изготовителя (потребителя) навалом на открытой чистой площадке с твердым покрытием или в помещении, снабженном вентиляцией, при любых климатических условиях.

## 6 Гарантии изготовителя

6.1 Изготовитель гарантирует соответствие качества продукта требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем условий транспортирования и хранения.

6.2 Срок хранения продукта не ограничен.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 % и 20 %.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор концентрации  $c\left(\frac{1}{5} \text{ КМnO}_4\right) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

Перекись водорода по ГОСТ 177, раствор с массовой долей 1 %.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016.

Бумага конго индикаторная по ТУ 6-09-3104.

Ванадия окись (ванадиевый ангидрид)

Стандартный раствор ванадия. Раствор А : 0,1785 г пятиокси-  
си ванадия взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака,  
растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия  
с массовой долей 5 %, нейтрализуют раствором серной кислоты  
и добавляют избыток раствора серной кислоты до слабого потемнения  
раствора. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>  
доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует  
0,1 мг ванадия.

Раствор В: получают пятикратным разбавлением раствора А.  
1 см<sup>3</sup> раствора В соответствует 0,02 мг ванадия.

### 1.3 Построение градуировочного графика

В пять стаканов вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 2, 1, 5, 8,  
10 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,04; 0,08;  
0,12; 0,16; 0,20 мг ванадия, приливают по 3 см<sup>3</sup> азотной кислоты,  
0,5 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода, 5 см<sup>3</sup> раствора фосфорной  
кислоты и по каплям при перемешивании раствор марганцово-  
кислого калия до исчезающей яркокрасной окраски. Через 10 мин  
прибавляют при энергичном перемешивании по каплям раствор азот-

I Определение массовой доли ванадия фотоколориметрическим методом

I.1 Сущность метода

Соли ванадия образуют фосфорно-вольфрамованадиевые соединения, окрашенные в желтый цвет и растворимые в изобутиловом спирте. Экстракцию проводят в присутствии фосфорной кислоты, при этом ванадий отделяется от большинства элементов, мешающих его определению.

I.2 Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр типа СФ-16 или фотоэлектроколориметр типа КЭК-2, или другой прибор с аналогичными метрологическими характеристиками.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, раствор 1:2.

Примеси восстановителей окисляют раствором марганцовокислого калия концентрации 0,10 моль/дм<sup>3</sup> (прибавляют по каплям до розового окрашивания при постоянном перемешивании). Избыток марганцовокислого калия восстанавливают раствором азотнокислого натрия, прибавляя по каплям при интенсивном перемешивании.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой долей 1 %.

Натрий вольфрамнокислый по ГОСТ 16259, раствор с массовой долей 10 %.

нокислого натрия до полного обесцвечивания раствора (энергично перемешивать после добавления каждой капли), затем прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора натрия вольфрамозинкового и доводят раствор до кипения. Кипятят несколько секунд, охлаждают и переносят в делительную воронку, обмывая стакан небольшим количеством воды так, чтобы общий объем раствора составлял 25 см<sup>3</sup>. Прибавляют к раствору в делительной воронке 10 см<sup>3</sup> изобутилового спирта и перемешивают в течение 2 минут. После расслаивания фильтруют органический слой через вату в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки изобутиловым спиртом. Оптическую плотность измеряют относительно изобутилового спирта на спектрофотометре при длине волны 400 нм или на фотоэлектроколориметре при той же длине волны в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 20 нм.

На основании полученных данных строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы ванадия.

#### 1.4 Проведение анализа

Аликвотную часть основного раствора, полученного по п. 1.2.3, содержащую не более 0,2 мг ванадия, помещают в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют раствор нитрата натрия с массовой долей 20 % до pH = 4 (побурение бумажки Конко) и 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Прибавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора пероксид водорода, 5 см<sup>3</sup> раствора фосфорной кислоты и по каплям при перемешивании раствор паронитроном до тех пор, пока не исчезнет яркорозовая окраска.

Далее анализ проводят как указано при построении градуировочного графика.

Массовую долю ванадия в процентах (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{a \cdot m \cdot 10^3} \cdot 250$$

где:  $m_1$  - масса ванадия, найденная по градуировочному графику, мг;

$a$  - аликвотная часть раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  - масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать при доверительной вероятности  $P=0,95$  при массовой доле ванадия:

от 0,5 до 2 % - 0,08 %

от 2,0 до 6,0 % - 0,3 %

## 2 Определение массовой доли титана фотоколориметрическим методом

### 2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения, окрашенного в золотисто-желтый цвет, в результате взаимодействия четырехвалентного титана с диантипирилметаном. Мешающее влияние трехвалентного железа и пятивалентного ванадия устраняют восстановлением аскорбиновой кислотой до низших валентностей.

### 2.2 Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр типа СФ-16 или фотоэлектроколориметр типа КЭК-2 или другой прибор с аналогичными метрологическими характеристиками.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 1:1.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 3118 и раствор 1:1.



Кислота аскорбиновая пищевая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 5 %.

Диантипирилметан, свежеприготовленный раствор с массовой долей 1 %: 10 г диантипирилметана растворяют в 100 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Для восстановления слесов железа в раствор добавляют 1 г аскорбиновой кислоты.

Калия гексафтортитанат.

Стандартный раствор гексафтортитаната калия: 0,0013 г

$K_2TiF_6$  выпаривают с 5 см<sup>3</sup> серной кислоты в платиновой чашке.

Затем содержимое охлаждают, обмывают стенки чашки водой и повторяют выпаривание до сильного выделения паров серной кислоты.

Эту операцию производят 2-3 раза. Содержимое чашки переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и, учитывая прибавляемый объем кислоты, прибавляя раствор серной кислоты 1:1 с таким расчетом, чтобы окончательная ее концентрация была 0,5 (по формуле).

Раствор А: 1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 0,6 мкг титана.

Раствор Б: готовят разбавлением раствора А в 100 раз.

Массовая концентрация титана в растворе Б соответствует 0,006 мкг в 1 см<sup>3</sup>.

### 2.3 Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 1; 2; 4; 6; 8; 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,006; 0,012; 0,024; 0,036; 0,048; 0,072 мкг титана.

В каждую колбу прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты. Растворам дают постоять 5-10 мин до полного восстановления железа. Затем приливают 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1 и 12 см<sup>3</sup> диантипиририкетана. Раствор в колбах разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 1 час измеряют оптическую плотность растворов относительно пробы, не содержащей титан, на спектрофотометре при длине волны 400 нм или на фотоспектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

На основании получения данных строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы титана.

#### 2.4 Проведение анализа

Аликвотную часть основного раствора, полученного по п.1.2.3, содержащую не более 0,05 мг титана, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 2 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и дают раствору постоять 5-10 минут. При этом раствор должен быть бесцветным. Если он окрашен, добавляют еще 1-2 см<sup>3</sup> аскорбиновой кислоты. Затем к раствору приливают 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1, 12 см<sup>3</sup> раствора диантипиририкетана. Добавят объем раствора водой до метки и перемешивают. Через 1 час оптическую плотность полученного раствора измеряют как описано при построении градуировочного графика.

#### 2.5 Обработка результатов

Массовую долю титана в процентах (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_t \cdot 100 \cdot 250}{a \cdot m \cdot 10^3},$$

где:  $m_t$  - масса титана, найденная по градуировочному графику, мг;

Приложение 2

и ТУ 659 ПК 05789102-03-96

Ссылочные нормативно-технические документы

Обозначение НТД, по  
которому дана ссылка

Номер пункта, подпункта,  
приложения

I

2

ГОСТ 83-79  
ГОСТ 177-77  
ГОСТ 23436  
ГОСТ 1217-76  
ГОСТ 1270-74

ГОСТ 3041-84  
ГОСТ 3118-77

ГОСТ 3760-79  
ГОСТ 3765-78  
ГОСТ 4108-72  
ГОСТ 4197-74  
ГОСТ 4198-75  
ГОСТ 4202-75  
ГОСТ 4204-77

ГОСТ 4221-76  
ГОСТ 4232-74  
ГОСТ 4325-77  
ГОСТ 4451-77

ГОСТ 4817-77  
ГОСТ 6016-77  
ГОСТ 6331-78  
ГОСТ 6552-80  
ГОСТ 6563-75  
ГОСТ 6709-72

4.10.1  
4.11.1; 1,2 приложения I  
4.8.1, 4.9.1  
4.12.2.1  
4.8.1, 4.9.1, 4.10.1,  
4.11.1, 4.12.1.1  
4.12.1.1  
4.10.1, 4.12.1.1, 4.12.2.1,  
2,2 приложения I  
4.8.1  
4.8.1, 4.9.1  
4.12.2.1  
1,2 приложения I  
4.8.1  
4.8.1, 4.12.1.1  
4.9.1, 4.10.1, 4.11.1  
1,2 приложения I, 2.2  
приложения I  
4.10.1  
4.12.1.1  
4.9.1, 1,2 приложения I  
4.8.1, 4.10.1, 1,2  
приложения I  
4.9.1  
1,2 приложения I  
4.12.1.1  
4.11.1, 1,2 приложения I  
4.8.1, 4.9.1, 4.10.1  
4.8.1, 4.9.1, 4.10.1

## I

ГОСТ 9147-80  
ГОСТ 9335-75  
ГОСТ 10153-75  
ГОСТ 10484-78

ГОСТ 10812-73  
ГОСТ 13851-80  
ГОСТ 14192-77  
ГОСТ 18232-73  
ГОСТ 19433-80  
ГОСТ 29227  
ГОСТ 20130-75

ГОСТ 20851.2-75  
ГОСТ 22235-75  
ГОСТ 22310-81  
ГОСТ 24104-88  
ГОСТ 24353-80  
ГОСТ 24596.2-81  
ГОСТ 25335-82

ГОСТ 26590-85  
ГОСТ 27039-88  
ГОСТ 28498  
ГОСТ 12.1.005-88  
ГОСТ 12.1.007-76  
ГОСТ 12.4.013-85  
ГОСТ 12.4.023-78  
ГОСТ 12.4.103-83  
СТ СЭВ 512-83  
ТУ 6-02-3191-78  
ТУ 6-02-4133-78

## 2

4.12.1.1  
4.8.1  
4.12.1.1  
4.8.1, 4.10.1, 1,2 приложения I  
4.9.1  
4.12.1.1  
5.3  
1,2 приложения I  
5.3  
4.8.1, 4.11.1  
4.11.1, 4.12.1.1,  
1,2 приложения I  
4.8.1  
5.1  
4.14.1  
4.10.1  
4.12.1.1  
4.8.1  
4.8.1, 4.10.1, 4.11.1,  
4.12.2.1  
5.2, 5.3  
4.13  
4.8.1, 4.9.1  
2.2  
2.2  
3.7  
3.7  
3.6  
4.1  
1.2 приложения I  
4.8.1

# Лист регистрации изменений

| Изм. | Номера листов(страниц) |                      |       |                               | Всего<br>листов<br>(стра-<br>ниц)<br>в до-<br>кумен-<br>те | В доку-<br>мента | Вход-<br>ный в<br>сопра-<br>води-<br>тель-<br>ного<br>докумен-<br>та и дата | Под-<br>пись | Дата |
|------|------------------------|----------------------|-------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------|------|
|      | изме-<br>нен-<br>ных   | запе-<br>нен-<br>ных | новых | анну-<br>лиро-<br>ван-<br>ных |                                                            |                  |                                                                             |              |      |

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к ТУ 359 РК 05789469-

"Феррофосфор

электротермический"

Феррофосфор электротермический, используемый для легирования чугуна и стали производят по ОСТ 113-25-44-36, разработанный ЛенГИИГипрохимсн.

На основании письма Министерства промышленности Республики Казахстан от 3.05.93г. за № 10/1131 в части о преводе отраслевых стандартов, утвержденных предприятиями бывшего союзного подчинения, в категорию технических условий отрасли, ОСТ 113-25-44-36 "Феррофосфор электротермический" пересмотрен и переводится в категорию технических условий Республики Казахстан.

При разработке настоящих технических условий использованы требования СТ РК 1.3-93 "Порядок разработки, согласования и утверждения и государственной регистрации технических условий"

Зам.директора по техни-  
ческим вопросам "КазХимСертифико"

С.Т.Надышева.