УДК 669.15—194:546.73.06:006.354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения кобальта

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of cobalt determination

ГОСТ 12353—78*

(СТ СЭВ 1506—79)

Взамен ГОСТ 12353—66, кроме общих указаний

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 ноября 1978 г. № 3081 срок введения установлен

с 01.01.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15.08.84 № 2877 срок действия продлен

до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения кобальта (при массовых долях от 0,0005 до 3,0%), атомно-абсорбционный метод определения кобальта (при массовых долях от 0,005 до 25,0%), метод потенциометрического титрования (при массовых долях от 2,0 до 20,0%) и гравиметрический метод определения кобальта (при массовых долях от 0,5 до 25,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1506—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа—по ГОСТ 20560—75 и СТ СЭВ 487—77.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА [0,0005—0,10%]

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-Р-солью. Светопоглощение раствора измеряют при $\lambda = 415$ нм.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

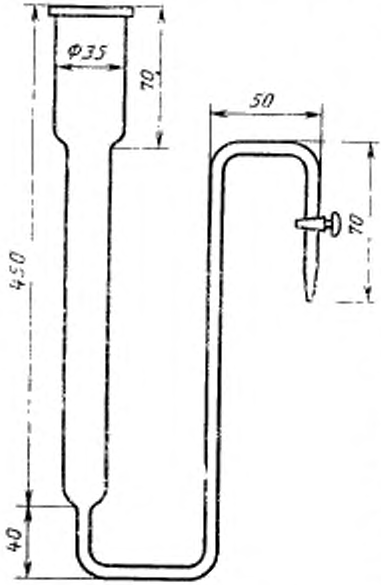
* *Переиздание март 1986 г. с Изменением № 1, утвержденным в январе 1983 г.; Пост № 276 от 20.01.83 (ИУС 5—83 г.)*

gost.e-ecolog.ru

Вольфрам, ниобий, кремний и титан отделяют кислотным гидролизом.

Кобальт предварительно отделяют от основных компонентов стали из 9 н. солянокислого раствора на сильноосновном аниоците.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы



Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Хроматографическая колонка диаметром 1,5—2 см (см. чертеж) заполненная анионитом с высотой слоя 30—35 см.

Сильноосновной анионит типа АВ-17—8чС по ГОСТ 20301—74.

Подготовка анионита к анализу.

100—150 см³ товарного анионита (выпускается в виде взвеси в воде) промывают дважды водой способом декантации. Для отделения фракции смолы с размером зерна менее 0,6 мм взвесь смолы в воде выливают на сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613—73 и промывают струей воды, собирая прошедшую сквозь сито фракцию анионита вместе с водой в сосуд вместимостью 2—3 дм³. Оставшуюся на сите смолу отбрасывают. Фракцию анионита, прошедшую сквозь сито, дважды промывают соляной кислотой 1:30 способом декантации, затем соляной кислотой 1:1 до отсутствия ионов железа (проба роданистым аммонием) и водой 4—5 раз. Смолу обрабатывают 5%-ным раствором гидроокиси натрия до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба азотнокислым серебром), а затем водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору и переносят в колонку, в нижней части которой предварительно помещают тампон из стеклянной ваты. Слой анионита в колонке должен быть ровным без пузырьков воздуха. После заполнения колонки через нее со скоростью 1 мл/мин пропускают вначале 120—150 см³ соляной кислоты 1:30, затем 120—150 см³ соляной кислоты 1:2 и 100 см³ воды.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77, 9 н., 0,5 н. и разбавленная 1:1, 1:2, 1:30, 1:100.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80 и разбавленная 1:50.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 50%-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 5%-ный раствор.

Нитрозо-Р-соль (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3, 6 дисульфокислоты) по ГОСТ 10553—75, 0,1%-ный раствор.

Аммоний роданистый, 5%-ный раствор.

Железо карбонильное, особой чистоты.

Кобальт металлический, марки К0.

Кобальт хлористый, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 0,1 г металлического кобальта помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и растворяют при нагревании в 100 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,1 мг кобальта.

Раствор Б, свежеприготовленный. 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,01 мг кобальта.

Индикатор универсальный, бумага.

2.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли кобальта (табл.1) помещают в колбу или стакан вместимостью 200—300 см³, приливают 30 см³ соляной и 10 см³ азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до растворения навески.

Таблица 1

Массовая доля кобальта, %	Масса навески, г	Разбавление, см³	Аликвотная часть, см³
От 0,0005 до 0,002	1	—	—
Св. 0,002 » 0,01	1	100	20
» 0,01 » 0,02	1	100	10
» 0,02 » 0,04	1	100	5
» 0,04 » 0,06	0,5	100	5
» 0,06 » 0,10	0,25	100	5

Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору приливают 50 см³ горячей воды, нагревают до 80—90°С, отфильтровывают выпавший осадок вольфрамовой, кремневой, ниобиевой и титановой кислот на два фильтра «белая лента» и промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой (1:100).

Фильтр с осадком отбрасывают, а фильтрат выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 20 см³ 9 н. соляной кислоты, нагревают до растворения солей и охлаждают.

Хроматографическую колонку промывают 50 см³ 9 н. соляной кислоты. Анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью 1—1,5 мл/мин. Когда уровень раствора в колонке будет на 1—2 см выше слоя смолы, ополаскивают стакан 5—6 см³ 9 н. соляной кислоты и переносят промывную жидкость в колонку. Повторяют эту операцию еще 3 раза и обмывают верхнюю часть колонки 2—3 раза 5—6 см³ 9 н. соляной кислоты, каждый раз следя за тем, чтобы уровень раствора в колонке не опускался ниже 1—2 см над слоем смолы. Пропускают через колонку еще 100 см³ 9 н. соляной кислоты. Фильтрат отбрасывают.

Кобальт десорбируют 60—70 см³ раствора соляной кислоты 1:2 со скоростью 1—1,5 мл/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 300 см³.

Для подготовки смолы к последующим определениям кобальта хроматографическую колонку промывают 100 см³ 0,5 н. соляной кислоты, затем 250—300 см³ воды до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Промывную жидкость отбрасывают.

При содержании кобальта от 0,0005 до 0,002% элюат выпаривают до 5—10 см³, приливают несколько капель азотной кислоты и выпаривают до влажных солей. При массовой доле кобальта свыше 0,002% элюат выпаривают до объема 30—35 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают несколько капель азотной кислоты и выпаривают до влажных солей.

В обоих случаях к остатку приливают 5 см³ ортофосфорной кислоты 1:50, 1 см³ 0,1%-ного раствора нитрозо-Р-соли, 2 см³ 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и выдерживают раствор на кипящей водяной бане в течение 3 мин. Затем к раствору приливают 0,75 см³ соляной кислоты, перемешивают и вновь выдерживают на водяной бане в течение 2 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотоколориметре при $\lambda=415$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 400 до 500 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

Содержание кобальта находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.3.1. Построение градуировочного графика

В девять стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 1 г карбонильного железа. В восемь стаканов приливают последовательно 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 и 2,0 см³ стандартного раствора Б солянокислого кобальта, что соответствует 0,005; 0,007; 0,010; 0,012; 0,014; 0,016; 0,018 и 0,020 мг кобальта.

Девятый стакан служит для проведения контрольного опыта. Приливают по 30 см³ соляной и по 10 см³ азотной кислоты, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании.

Далее поступают, как указано в п. 2.3, начиная со слов: «Раствор выпаривают досуха, к сухому остатку приливают 5 см³ соляной кислоты . . .».

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного анализа. По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций кобальта строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m—масса навески стали, соответствующая колориметрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1—количество кобальта, найденное по градуировочному графику, мг.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля кобальта, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0005 до 0,001	0,0003
Св. 0,001 » 0,002	0,0005
» 0,002 » 0,005	0,0010
» 0,005 » 0,010	0,0020
» 0,010 » 0,025	0,0040
» 0,025 » 0,050	0,0080
» 0,050 » 0,10	0,010

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА (0,005—0,5%)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта с нитрозо-Р-солью.

Светопоглощение измеряют при $\lambda = 500$ или $\lambda = 530$ нм.

Влияние железа, хрома и никеля, мешающих определению, устраняют добавлением пирофосфорнокислого калия и последующим кипячением раствора с азотной кислотой или осаждением железа, алюминия, титана, хрома и других элементов окисью цинка.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Нитрозо-Р-соль (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) по ГОСТ 10553—75, 0,1%-ный и 1%-ный растворы.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 40%-ный и 50%-ный растворы.

Калий пирофосфорнокислый, 80%-ный раствор.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610—79 или с массовой долей кобальта менее 0,005%.

Окись цинка в виде водной суспензии 1:5.

Кобальт металлический марки К0 с массовой долей кобальта не менее 99,99%.

Стандартные растворы кобальта.

Раствор А: 0,1 г металлического кобальта помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, растворяют при нагревании в 100 см³ соляной кислоты 1:1 и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,1 мг кобальта.

Раствор Б: 0,2 г кобальта растворяют в 10 см³ раствора азотной кислоты, разбавляют водой, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,2 мг кобальта.

Раствор В: 2,5 г железа растворяют в 40 см³ раствора соляной кислоты (1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям, добавляют при помощи микробюретки 12,5 см³ стандартного раствора А и далее поступают, как указано в п. 3.3.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора.

1 см³ раствора В содержит 0,01 мг кобальта.

Раствор готовят перед употреблением.

Раствор фона: 2,5 г железа растворяют в 40 см³ раствора соляной кислоты (1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям и далее поступают, как в п. 3.3.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Определение кобальта (0,10—0,50%)*

Массу навески стали 0,25 г при массовой доле кобальта от 0,1 до 0,2% или 0,1 г при массовой доле кобальта свыше 0,2 до 0,5% помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 15 см³ соляной кислоты и 5 см³ азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору приливают 50 см³ горячей воды, нагревают до 80—90°С, отфильтровывают осадок кремниевой, вольфрамовой, ниобиевой и титановой кислот на два фильтра «белая лента» и промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой (1:100). Фильтр с осадком отбрасывают.

Фильтрат охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора, равную 10 см³, помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ воды, 10 см³ 0,1%-ного раствора нитрозо-Р-соли, 5 см³ 40%-ного раствора уксуснокислого натрия и немедленно 5 см³ 80%-ного раствора пирофосфорнокислого калия, затем раствор нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин, приливают 5 см³ азотной кислоты (1:1) и кипятят еще 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотоколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 500$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 430 до 540 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

Раствор сравнения готовят следующим образом: аликвотную часть раствора, равную 10 см³, помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают по 10 см³ воды и азотной кислоты и кипятят 2 мин. Затем приливают 10 см³ 0,1%-ного раствора нитрозо-Р-соли, 5 см³ 40%-ного раствора уксуснокислого натрия и немедленно 5 см³ 80%-ного раствора пирофосфорнокислого калия. Раствор кипятят 1 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Содержание кобальта находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

3.3.1.1. *Построение градуировочного графика*

В семь стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,25 г карбонильного железа. В шесть стаканов или колб при-

ливают последовательно 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см³ стандартного раствора А. Седьмой стакан или колба вместимостью 250—300 см³ служит для проведения контрольного опыта. Приливают по 15 см³ соляной и по 5 см³ азотной кислот, накрывают стаканы или колбы часовыми стеклами и нагревают до растворения навесок. Далее с содержимым каждого стакана или колбы поступают, как указано в п. 3.3.1.

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций кобальта строят градуировочный график.

3.3.2. Определение кобальта (0,005—0,50%)

Массу навески пробы и объем раствора соляной кислоты для растворения пробы в зависимости от массовой доли кобальта определяют по табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля кобальта, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора соляной кислоты для растворения, см³
От 0,005 до 0,025	2,5	40
Св. 0,025 » 0,10	1,0	30
» 0,10 » 0,50	0,5	20

Навеску пробы помещают в коническую колбу вместимостью 300 см³ и растворяют в указанном объеме раствора соляной кислоты. После растворения окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, выпаривают раствор пробы до объема около 10 см³, прибавляют 25 см³ раствора соляной кислоты и снова выпаривают раствор до объема около 10 см³, нейтрализуют аммиаком до слабокислой среды. Добавляют 30 см³ воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливают водой до объема 150 см³.

Для отделения кобальта от железа, хрома, титана и других элементов к полученному раствору добавляют небольшими порциями суспензию окиси цинка, каждый раз энергично взбалтывая раствор. Суспензию окиси добавляют до тех пор, пока выпавший осадок избытка окиси цинка не соберется на дне колбы в виде слабозаметного белого осадка. Содержимое колбы доливают водой до метки, энергично перемешивают и оставляют на несколько минут до оседания осадка. Затем раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата. В зависимости от содержания кобальта отбирают согласно табл. За две аликвотные части раствора пробы и фона и помещают их в две мерные колбы вместимостью 50 см³.

Таблица 3а

Массовая доля кобальта, %	Объём аликвотной части раствора, см³	Объём раствора фона, см³	Масса пробы, соответствующая аликвотной части, г
От 0,005 до 0,025	20	—	0,2
Св. 0,25 » 0,10	10	10	0,04
» 0,10 » 0,50	5	15	0,01

Для приготовления раствора сравнения к раствору в первой колбе добавляют 10 см³ раствора уксуснокислого натрия, 10 см³ раствора азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Для приготовления окрашенного раствора к раствору во второй колбе доливают 10 см³ раствора нитрозо-*Р*-соли, 10 см³ раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Затем добавляют 10 см³ раствора азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 500—530 нм.

3.3.2.1. *Построение градуировочного графика*

Для получения раствора сравнения в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см³ отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора В. Во все колбы доливают раствор фона до объема 20 см³, добавляют по 10 см³ раствора уксуснокислого натрия и раствора азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Для получения окрашенного раствора в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см³ отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора В. Во все колбы доливают раствор фона до объема 20 см³, добавляют по 10 см³ раствора нитрозо-*Р*-соли и раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Затем добавляют по 10 см³ раствора азотной кислоты, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 500—530 нм. Раствором сравнения служит соответствующий раствор. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям кобальта строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1—масса кобальта, найденная по градуировочному графику, мг;

m—масса навески стали, соответствующая колориметрируемой аликвотной части раствора, мг.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними значениями трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3б.

Таблица 3б

Массовая доля кобальта, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,005 до 0,01	0,001
Св. 0,01 » 0,05	0,003
» 0,05 » 0,20	0,005
» 0,20 » 0,50	0,03

Разд. 3. **(Измененная редакция, Изм. № 1)**.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА (0,50—3,00%)

4.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта с нитрозо-*Р*-солью. Светопоглощение раствора измеряют при $\lambda=500$ нм.

Влияние железа, никеля и меди, мешающих определению кобальта, устраняют кипячением раствора с азотной кислотой после добавления нитрозо-*Р*-соли.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:100.

Аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760—79.

Нитрозо-*Р*-соль (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6 дисульфокислоты) по ГОСТ 10553—75, 0,1%-ный раствор.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 50%-ный раствор.

Железо карбонильное, особой чистоты.

Кобальт металлический, марки К0.

Кобальт хлористый, стандартный раствор; 0,1 г металлического кобальта помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, растворяют при нагревании в 100 см³ соляной кислоты 1:1 и охлажда-

ют. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,1 мг кобальта.

4.3. Проведение анализа

0,1 г стали помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 15 см³ соляной и 5 см³ азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор охлаждают, осторожно приливают 5 см³ серной кислоты, нагревают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при непрерывном перемешивании приливают 50—60 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» в стакан или колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Фильтр с осадком отбрасывают. Аликвотную часть раствора, равную 5 см³, помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ воды, добавляют раствор аммиака, приливая его до начала выпадения осадка гидроокисей металлов, прибавляют по каплям соляную кислоту 1:1 до растворения осадка гидроокисей и избыток 1 см³. Затем к раствору приливают 5 см³ 50%-ного раствора уксуснокислого натрия, 10 см³ 0,1 %-ного раствора нитрозо-*Р*-соли, содержимое стакана нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин, приливают 10 см³ азотной кислоты 1:1 и кипятят еще 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотоколориметре при λ=500 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 430 до 540 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм при содержании кобальта до 1% и в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм при содержании кобальта от 1 до 3%.

Раствор сравнения готовят следующим образом: аликвотную часть раствора 5 см³ помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты 1:1 и кипятят 2 мин. Затем приливают 10 см³ 0,1%-ного раствора нитрозо-*Р*-соли, 5 см³ 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия, раствор кипятят 1 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой и перемешивают.

Содержание кобальта находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

4.3.1. *Построение градуировочных графиков*

4.3.1.1. *Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта в стали от 0,5 до 1%.*

В восемь стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,1 г карбонильного железа. В семь стаканов приливают последова-

тельно 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 см³ стандартного раствора хлористого кобальта, что соответствует 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 мг кобальта. Восьмой стакан вместимостью 250—300 см³ служит для проведения контрольного опыта. В стаканы приливают по 15 см³ соляной и по 5 см³ азотной кислот, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании. Далее с содержимым каждого стакана поступают, как указано в п. 4.3, начиная со слов: «Раствор охлаждают, осторожно приливают 5 см³ серной кислоты и нагревают до выделения ее паров . . . ».

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций кобальта строят градуировочный график.

4.3.1.2. *Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта в стали от 1,0 до 3,0 %.*

В семь стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,1 г карбонильного железа. В шесть стаканов приливают последовательно 10; 14; 18; 22; 26 и 30 см³ стандартного раствора хлористого кобальта, что соответствует 1,0; 1,4; 1,8; 2,2; 2,6 и 3,0 мг кобальта. Седьмой стакан вместимостью 250—300 см³ служит для проведения контрольного опыта.

В стаканы приливают по 15 см³ соляной и по 5 см³ азотной кислот, накрывают их часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании.

Далее с содержимым каждого стакана поступают, как указано в п. 4.3, начиная со слов: «Раствор охлаждают, осторожно приливают по 5 см³ серной кислоты и нагревают до выделения ее паров . . . ».

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта. По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций кобальта строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m — масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, мг;

m_1 — масса кобальта, найденная по градуировочному графику, мг.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля кобальта, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,5 до 1,00	0,040
Св. 1,00 » 2,00	0,060
» 2,00 » 3,00	0,10

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА (2,00—20,0%) МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

5.1. Сущность метода

Кобальт отделяют от марганца, хрома, никеля и других элементов селективной сорбцией на аниоките из солянокислого раствора. В элюате кобальт (II) титруют потенциометрически в аммиачной среде раствором железосинеродистого калия; при этом кобальт (II) окисляется до кобальта (III).

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования: пара электродов: индикаторный платиновый электрод и электрод сравнения — каломельный, хлорсеребряный или вольфрамовый;

магнитная мешалка;

милливольтметр постоянного тока или pH-метр, позволяющие четко фиксировать скачок потенциала в точке эквивалентности при титровании с выбранной парой электродов. При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, которое позволяет производить измерения в пределах шкалы прибора.

Хроматографическая колонка диаметром 1,5—2 см, заполненная анионитом с высотой слоя 40—45 см.

Сильноосновной анионит типа АВ—17—8чС по ГОСТ 20301—74.

Подготовка анионита к анализу, 100—150 см³ товарного анионита (выпускается в виде взвеси в воде) промывают дважды водой способом декантации. Для отделения фракции смолы с размером зерна менее 0,6 мм взвесь смолы в воде выливают на сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613—73 и промывают струей воды, собирая прошедшую сквозь сито фракцию анионита вместе с водой в сосуд вместимостью 2—3 дм³. Оставшуюся на сите смолу отбрасывают. Фракцию анионита с размером зерна менее 0,6 мм дважды промывают декантацией соляной кислотой 1:30, затем соляной кислотой 1:1 до отсутствия ионов железа (проба роданистым аммони-

ем) и водой 4—5 раз. Смолу обрабатывают 5%-ным раствором гидрата окиси натрия до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба азотнокислым серебром), а затем водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору и переносят в колонку, в нижней части которой предварительно помещают тампон из стеклянной ваты. Слой анионита в колонке должен быть ровным без пузырьков воздуха. После заполнения колонки через нее со скоростью примерно 1 мл/мин пропускают вначале 120—150 см³ соляной кислоты 1:30, затем 120—150 см³ соляной кислоты 1:2 и 100 см³ воды.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 3:1; 1:1; 1:2 и 1:30.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:100.

Аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760—79.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3772—74.

Аммоний лимоннокислый по ГОСТ 9264- 79.

Кобальт металлический, марки К0.

Кобальт хлористый, стандартный раствор, 0,5 г металлического кобальта растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты 1:1. Раствор выпаривают почти досуха, приливают 10—15 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают почти досуха. Операцию выпаривания после прибавления соляной кислоты повторяют еще дважды. Соли растворяют в 50 см³ соляной кислоты 1:1, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ этого раствора содержит 0,001 г кобальта.

Калий железосинеродистый по ГОСТ 4206—75, стандартный раствор. 8,25 г железосинеродистого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 400—500 см³ воды. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор переливают в склянку из темного стекла.

Массовую концентрацию раствора устанавливают каждый раз перед использованием по стандартному раствору хлористого кобальта, пропущенному через колонку с анионитом.

15 см³ стандартного раствора хлористого кобальта помещают в стакан вместимостью 200—300 см³ и выпаривают почти досуха.

Далее поступают, как указано в п. 5.3, начиная со слов «К остатку в стакане приливают 20 см³ соляной кислоты 3:1 и растворяют соли при умеренном нагревании».

Массовая концентрация раствора железосинеродистого калия, выраженная в граммах кобальта, (T) вычисляют по формуле

$$T = \frac{V \cdot C_{ст}}{V_1},$$

где V — объем стандартного раствора хлористого кобальта, взятый для титрования, см³;

$C_{.т}$ — содержание кобальта в 1 см³ стандартного раствора хлористого кобальта, г;

V_1 — объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, см³.

5.3. Проведение анализа

Навеску стали:

0,5 г при массовой доле кобальта от 2 до 5%
0,25 г » » » » от 5 до 10%
0,1 г » » » » от 10 до 20%

помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 40—50 см³ соляной кислоты и 5—10 см³ азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при умеренном нагревании, осторожно приливают 5—10 см³ азотной кислоты и выпаривают до объема 15—20 см³. Разбавляют горячей водой до 150—200 см³, нагревают до кипения и для полного выделения вольфрамовой кислоты выдерживают на теплой плите в течение 1,5—2 ч.

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы и промывают 10—12 раз горячей азотной кислотой 1:100. Фильтр с осадком отбрасывают.

Раствор выпаривают почти досуха, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают почти досуха.

К остатку в стакане приливают 20 см³ соляной кислоты 3:1 и растворяют соли при умеренном нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в ионообменную колонку со смолой, предварительно промытой 100 см³ соляной кислоты 3:1.

Раствор пропускают через колонку со скоростью примерно 1 мл/мин. Когда уровень раствора в колонке будет на 1—2 см выше слоя смолы, ополаскивают стакан 5—6 см³ соляной кислоты 3:1 и переносят промывную жидкость в колонку. Повторяют эту операцию еще трижды и смывают верхнюю часть колонки 2—3 раза 5—6 см³ соляной кислоты 3:1, каждый раз следя за тем, чтобы уровень раствора в колонке не опускался ниже 1—2 см над слоем смолы. Пропускают через колонку еще 120—150 см³ соляной кислоты 3:1 и полученный фильтрат отбрасывают.

Кобальт десорбируют 200—250 см³ соляной кислоты 1:2 со скоростью 1- 1,5 мл/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 400 см³. Для подготовки смолы к последующим определениям хроматографическую колонку промывают 100 см³ 0,5 н. соляной кислоты и 250—300 см³ воды до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Промывную жидкость отбрасывают. К элюату приливают 30 см³ азотной кислоты, 15 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно приливают 40 см³ воды и снова охлаждают. Добавляют

раствор аммиака до начала выделения осадка гидроокисей металлов, который растворяют, прибавляя по каплям соляную кислоту 1:1.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 г лимоннокислого аммония, 15 г хлористого аммония, 20—25 см³ раствора аммиака, перемешивают раствор мешалкой до полного растворения солей и тут же титруют раствором железосинеродистого калия. Вначале раствор железосинеродистого калия приливают быстро, а вблизи точки эквивалентности—по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли. Объем раствора в бюретке, соответствующий максимальному изменению показаний прибора, принимают за объем, пошедший на титрование.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{VT \cdot 100}{m},$$

где V—объем раствора железосинеродистого калия, пошедший на титрование кобальта, см³;

T—массовая концентрация раствора железосинеродистого калия, выраженная в граммах кобальта;

m—масса навески, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля кобальта, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 2,00 до 5,00	0,10
Св. 5,00 » 10,0	0,15
» 10,0 » 20,0	0,20

6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА (0,005—25,0 %)

6.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами кобальта, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух—ацетилен или ацетилен—закись азота, при длине волны 240,7 нм или 252,1 нм.

6.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения кобальта.

Баллон с ацетиленом.

Баллон с закисью азота.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и 1:40.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1.

Смесь кислот: 150 см³ фосфорной кислоты и 300 см³ серной кислоты (1:1) смешивают, охлаждают и доливают водой до объема 1 дм³.

Железо электролитическое или карбонильное с содержанием кобальта менее 0,005%.

Кобальт металлический, содержащий не менее 99,99% Со, марки К0.

Стандартные растворы кобальта.

Раствор А: 1 г металлического кобальта растворяют в стакане вместимостью 200 см³ при нагревании в 20 см³ соляной кислоты с добавлением 2 см³ азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют при нагревании в 20 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 2 мг кобальта.

Раствор Б: 50 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты (1:40) до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 1 мг кобальта.

Раствор В: 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты (1:40) до метки и перемешивают. 1 см³ раствора В содержит 0,5 мг кобальта.

Раствор Г: 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают раствором соляной кислоты (1:40) до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Г содержит 0,1 мг кобальта.

Раствор Д: 50 см³ раствора Г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты (1:40) до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,05 мг кобальта.

6.3. Подготовка прибора

Подготовку прибора проводят в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 240,7 нм или 252,1 нм. После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нуль прибора.

6.4. Проведение анализа

6.4.1. *Определение кобальта (0,25—5,00%)*

Навеску стали в зависимости от массовой доли кобальта (табл. 6) помещают в стакан или колбу вместимостью 200—300 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ соляной и 5 см³ азотной кислот. Раствор выпаривают досуха. Приливают 4 см³ соляной кислоты, 15 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Таблица 6

Массовая доля кобальта, %	Масса навески, г	Разбавление, см³
От 0,25 до 1,5	0,2	100
Св 1,5 » 3	0,1	100
» 3 » 5	0,1	Разбавляют так, чтобы массовая доля кобальта была 0,005—0,03 мг/см³

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки и перемешивают. Распыляют нулевой и испытуемые растворы в порядке увеличения абсорбции в пламени воздух—ацетилен при длине волны 252,1 нм до получения стабильных показаний для каждого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки

6.4.1. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см³ стандартного раствора В кобальта, что соответствует 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 и 3 мг кобальта, прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с нулевого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду. Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности нулевого раствора. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям кобальта строят градуировочный график.

6.4.2. *Определение кобальта (0,005—25,0%)*

Массу навески пробы в зависимости от массовой доли кобальта определяют по табл. 7.

Таблица 7

Массовая доля кобальта, %	Масса навески пробы, г	Объем основного раствора, см³	Объем аликвотной части, см³	Объем разбавленного раствора, см³
От 0,005 до 0,025	1,0	50	Весь	—
Св. 0,025 » 0,05	0,5	50	Весь	—
» 0,05 » 0,5	0,25	250	Весь	—
» 0,5 » 5,0	0,25	250	10	100
» 5,0 » 10,0	0,25	250	5	100
» 10,0 » 25,0	0,25	250	5	250

Пробу помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 20 см³ смеси кислот. После растворения раствор окисляют несколькими каплями азотной кислоты. При анализе высоколегированных сталей пробу растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и 3 см³ азотной кислоты, выпаривают до небольшого объема и добавляют 20 см³ смеси кислот. Полученный раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, при наличии нерастворившихся карбидов добавляют несколько капель азотной кислоты и сноза выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения добавляют 20 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу соответствующей вместимости (см. табл. 7), доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата, и в случае необходимости разбавляют согласно табл. 7. Атомную абсорбцию кобальта измеряют при длине волны 240,7 нм в пламени ацетилен—воздух или закись азота—ацетилен.

6.4.2.1. *Построение градуировочного графика*

При массовой доле кобальта от 0,005 до 0,025% в шесть стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 1 г железа и в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Д. Затем в каждый стакан добавляют по 20 см³ смеси кислот, после растворения растворы окисляют несколькими каплями азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения растворы переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³ и поступают далее так, как указано в п. 6.4.2.

При массовой доле кобальта от 0,025 до 0,05% в пять стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 0,5 г железа и в четыре из них отмеряют 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Д. Затем в каждый стакан добавляют по 20 см³ смеси кислот, после растворения растворы окисляют несколькими каплями азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. После ох-

лаждения растворы переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³ и поступают далее так, как указано в п. 6.4.2.

При массовой доле кобальта свыше 0,05 до 0,5% в семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 0,1 г железа и в шесть из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Г. Затем в каждый стакан добавляют по 20 см³ смеси кислот и поступают далее по п. 6.4.2 (растворы переносят в колбу вместимостью 100 см³). При массовой доле кобальта свыше 0,5 до 5,0% в семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 0,1 г железа и в шесть из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б.

В каждый стакан добавляют по 20 см³ смеси кислот и растворяют, окисляют и выпаривают вышеизложенным способом. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Из полученных растворов отмеряют по 10 см³ в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Далее поступают так, как указано в п. 6.4.2.

При массовой доле кобальта свыше 5,0 до 10,0% в семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 0,1 г железа и в шесть из них отмеряют 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора А. В каждый стакан добавляют по 20 см³ смеси кислот и растворяют, окисляют, выпаривают вышеизложенным способом. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Из полученных растворов отмеряют по 5 см³ в мерные колбы вместимостью 100 см³ и поступают далее так, как указано выше.

При массовой доле кобальта свыше 10,0 до 25,0% в восемь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 0,1 г железа и в семь из них отмеряют 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 и 12,5 см³ стандартного раствора А. Добавляют по 20 см³ смеси кислот и растворяют, окисляют и выпаривают вышеизложенным способом. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Из полученных растворов отмеряют по 5 см³ в мерные колбы вместимостью 250 см³ и поступают далее так, как указано выше.

6.5. Обработка результатов

Определяют среднее значение оптической плотности нулевого раствора и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов. По градуировочному графику находят содержание кобальта в испытуемом растворе.

6.5.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах при выполнении определения по п. 6.4.1 вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1—масса кобальта, найденная по градуировочному графику, мг;

m—масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, мг.

6.5.2. Массовую долю кобальта (X_1) в процентах при выполнении определения по п. 6.4.2 вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C—концентрация кобальта, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

V—объем конечного раствора пробы (см. табл. 7), см^3;

m—масса навески пробы, соответствующая отобранной части раствора, г.

6.5.3. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними значениями результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 8.

Таблица 8

Массовая доля кобальта, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,005 до 0,01	0,001
Св. 0,01 » 0,05	0,003
» 0,05 » 0,20	0,005
» 0,20 » 0,50	0,03
» 0,50 » 2,5	0,05
» 2,5 » 5,0	0,1
» 5,0 » 10,0	0,2
» 10,0 » 20,0	0,3
» 20,0 » 25,0	0,4

6.5.4. Метод применяют при разногласии в оценке качества сталей.

Разд. 6. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

7. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА (0,50—25,0%)

7.1. Сущность метода

Метод основан на растворении стали в соляной кислоте, отделении кобальта от остальных компонентов окисью цинка, осажде-

нии его 1-нитрозо-2-нафталом, прокаливании осадка до закиси—окиси кобальта и переведении в сернокислый кобальт.

7.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:10, насыщенная сероводородом.

Кислота хлорная, 60%-ный раствор.

Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61—75.

Аммоний щавелевокислый, кристаллический по ГОСТ 5712—78.

Калий кислый сернокислый.

Перекись водорода 3%-ный раствор, свежеприготовленный.

Окись цинка по ГОСТ 10262—73 в виде водной суспензии 1:5.

1-нитрозо-2-нафтол по ГОСТ 7756—73 свежеприготовленный, 2%-ный раствор.

2 г 1-нитрозо-2-нафтола помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и смачивают 1—2 см³ уксусной кислоты. Содержимое колбы растворяют при перемешивании в 50 см³ уксусной кислоты, добавляют 50 см³ горячей воды, энергично взбалтывают в течение 5 мин и фильтруют.

Железо сернокислое $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 10%-ный раствор.

Сероводород.

7.3. Проведение анализа

7.3.1. Массу навески пробы и объем раствора соляной кислоты (1:1) для растворения пробы в зависимости от массовой доли кобальта определяют по табл. 9.

Таблица 9

Массовая доля кобальта, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора соляной кислоты (1:1), см³
От 0,5 до 5,0	2	35
Св. 5,0 » 10,0	1	30
» 10,0 » 25,0	0,5	25

Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при умеренном нагревании в растворе соляной кислоты (1:1).

После растворения, не прерывая нагревания, окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, выпаривают раствор пробы до объема 10 см³, прибавляют 25 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и вновь выпаривают до объема 10 см³. Затем раствор переносят в мерную колбу вместимостью

500 см³, а стакан ополаскивают водой, которую присоединяют к раствору. Объем раствора в колбе не должен превышать 300 см³.

При анализе стали с массовой долей вольфрама 6—20% пробу растворяют в растворе соляной кислоты объемом на 20 см³ больше указанного в табл. 10. После прибавления азотной кислоты раствор нагревают до кипения. При анализе стали с массовой долей хрома 10—25% и углерода 1—2% после неполного растворения пробы в растворе соляной и азотной кислот прибавляют 20 см³ раствора хлорной кислоты, выпаривают до появления ее паров, охлаждают, добавляют 5 см³ соляной кислоты и нагревают до восстановления хрома. Затем добавляют около 120 см³ воды, 15 см³ раствора сернокислого железа и кипятят до растворения солей. Избыток сернокислого железа окисляют несколькими каплями азотной кислоты.

При анализе стали с массовой долей меди, алюминия и молибдена свыше 2% пробу растворяют в растворе азотной кислоты в количестве 10 см³ на 1 г навески пробы, добавляя 5 см³ соляной кислоты. После растворения пробы раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 см³ раствора соляной кислоты (1:1), разбавляют водой до 200 см³, кипятят и фильтруют через плотный фильтр с фильтробумажной массой выделившуюся кремниевую кислоту. Фильтр нагревают до 80°С и пропускают через него сероводород. Выделившиеся сульфиды меди и молибдена фильтруют на фильтр средней плотности, уплотненной фильтробумажной массой, и промывают раствором соляной кислоты (1:10), насыщенной сероводородом. К фильтрату прибавляют 10 см³ раствора перекиси водорода, выпаривают до объема 40 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и разбавляют водой до объема 300 см³.

7.3.2. Раствор, полученный согласно п. 7.3.1, нагревают до температуры 70—80°С и добавляют к нему небольшими порциями суспензию окиси цинка, каждый раз энергично взбалтывая раствор. Суспензию добавляют до тех пор, пока выпавший осадок избытка окиси цинка не соберется на дне колбы в виде слабозаметного белого осадка. Затем раствор разбавляют горячей водой до объема около 350 см³, энергично перемешивают и оставляют до оседания осадка.

Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата, и отбирают 250 см³ фильтрата в стакан вместимостью 800 см³. Раствор в стакане разбавляют водой до объема около 400 см³, добавляют 15 см³ соляной кислоты, нагревают до 70°С и осаждают кобальт раствором 1-нитрозо-2-нафтала, прибавляя его в количестве 20 см³ на каждые 0,01 г кобальта.

Раствор 1-нитрозо-2-нафтола прибавляют медленно, непрерывно перемешивая. Раствор с осадком кипятят 5 мин и оставляют на 2 ч при температуре 60°С. Осадок фильтруют на двойной беззольный фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, и промывают его сначала от трех до шести раз холодным раствором соляной кислоты (1:4), а затем 3 раза водой.

Фильтр с осадком после удаления из него по возможности наибольшего количества влаги складывают таким образом, чтобы осадок был хорошо прикрыт бумагой, помещают его в предварительно прокаленный до постоянного веса и взвешенный фарфоровый тигель, покрывают сверху щавелевокислым аммонием и осторожно высушивают в сушильном шкафу. Затем тигель прикрывают крышкой, осторожно избегая воспламенения, озоляют фильтр, снимают крышку, тигель помещают в муфельную печь и прокаливают осадок 40 мин при 750—850°С.

Если осадок был выделен из пробы с массовой долей свыше 10% никеля, прокаленный осадок растворяют, умеренно нагревая, в соляной кислоте или сплавляют с кислым сернокислым калием и выщелачивают плав водой. Полученный раствор разбавляют водой до 250—300 см³, снова осаждают кобальт 1-нитрозо-2-нафтолом и до стадии прокаливания поступают так, как описано выше.

Прокаленный осадок закиси—окиси кобальта смачивают в тигле 5 см³ азотной кислоты, нагревают до удаления избытка кислоты, охлаждают, добавляют 0,5—1 см³ серной кислоты и осторожно нагревают до полного удаления кислоты.

Сухой остаток прокаливают в течение нескольких минут при 500°С. Содержимое тигля охлаждают, смачивают 1—2 каплями воды, снова выпаривают, прокаливают, как описано выше, до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

7.4. Обработка результатов

7.4.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 0{,}3804 \cdot 100}{m},$$

где m_1—масса осадка сернокислого кобальта, г;

0,3804—коэффициент пересчета сернокислого кобальта на кобальт;

m—масса навески пробы, соответствующая отобранной части раствора, г.

7.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 8.

веден дополнительно, Изм. № 1).

gost.e-ecolog.ru