УДК 669.15—194:546 73.06:006 354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГОСТ 12353—78*

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения кобальта

Alloyed and high alloyed steels
Methods of cobalt determination

(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. 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

★

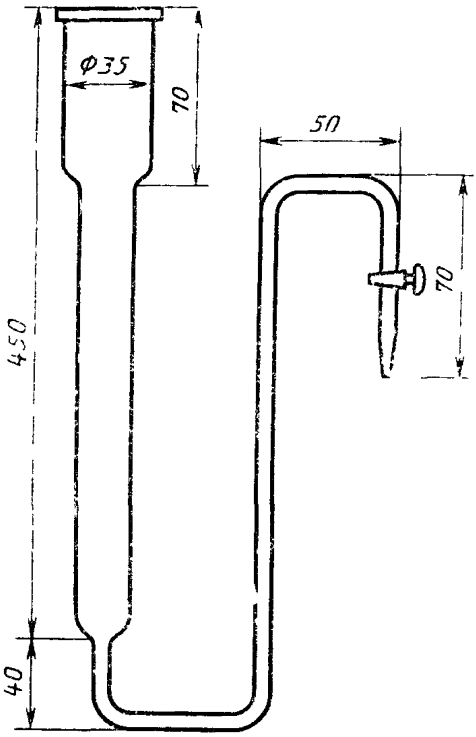
* *Переиздание март 1986 г. с Изменением № 1, утвержденным в январе 1983 г., Пост № 276 от 20.01 83 (ИУС 5—83 г.)*

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 см^3, растворяют при нагревании в 100 см^3 соляной кислоты 1:1 и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора содержит 0,1 мг кобальта.

Раствор Б: 0,2 г кобальта растворяют в 10 см^3 раствора азотной кислоты, разбавляют водой, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,2 мг кобальта.

Раствор В: 2,5 г железа растворяют в 40 см^3 раствора соляной кислоты (1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям, добавляют при помощи микробюретки 12,5 см^3 стандартного раствора А и далее поступают, как указано в п. 3.3.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора.

1 см^3 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 солянои 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 см^3, растворяют при нагревании в 100 см^3 соляной кислоты 1 1 и охлажда-

ют. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора содержит 0,1 мг кобальта.

4.3. Проведение анализа

0,1 г стали помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см^3, приливают 15 см^3 соляной и 5 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор охлаждают, осторожно приливают 5 см^3 серной кислоты, нагревают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при непрерывном перемешивании приливают 50—60 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, 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 см^3, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 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 см^3. Затем к раствору приливают 5 см^3 50%-ного раствора уксуснокислого натрия, 10 см^3 0,1 %-ного раствора нитрозо-*Р*-соли, содержимое стакана нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин, приливают 10 см^3 азотной кислоты 1:1 и кипятят еще 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотоколориметре 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 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 см^3 помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 азотной кислоты 1:1 и кипятят 2 мин. Затем приливают 10 см^3 0,1%-ного раствора нитрозо-*Р*-соли, 5 см^3 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия, раствор кипятят 1 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, 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 см^3 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 аниоците 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 $см^3$ 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 $дм^3$. 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

$$T = \frac{V\,C_{ст}}{V_1},$$

где V—объем стандартного раствора хлористого кобальта, взятый для титрования, $см^3$;

$C_{т}$—содержание кобальта в 1 $см^3$ стандартного раствора хлористого кобальта, г;

V_1—объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, $см^3$.

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 $см^3$, приливают 40—50 $см^3$ соляной кислоты и 5—10 $см^3$ азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при умеренном нагревании, осторожно приливают 5—10 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают до объема 15—20 $см^3$. Разбавляют горячей водой до 150—200 $см^3$, 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 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают почти досуха.

К остатку в стакане приливают 20 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$ соляной кислоты 3:1 и полученный фильтрат отбрасывают.

Кобальт десорбируют 200—250 $см^3$ соляной кислоты 1:2 со скоростью 1—1,5 мл/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 400 $см^3$. Для подготовки смолы к последующим определениям хроматографическую колонку промывают 100 $см^3$ 0,5 н. соляной кислоты и 250—300 $см^3$ воды до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Промывную жидкость отбрасывают. К элюату приливают 30 $см^3$ азотной кислоты, 15 $см^3$ серной кислоты и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно приливают 40 $см^3$ 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 $см^3$ 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, $см^3$;

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 см^3 фосфорной кислоты и 300 см^3 серной кислоты (1:1) смешивают, охлаждают и доливают водой до объема 1 дм^3.

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 см^3 при нагревании в 20 см^3 соляной кислоты с добавлением 2 см^3 азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют при нагревании в 20 см^3 соляной кислоты (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора А содержит 2 мг кобальта.

Раствор Б: 50 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают раствором соляной кислоты (1.40) до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 1 мг кобальта.

Раствор В: 25 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают раствором соляной кислоты (1:40) до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора В содержит 0,5 мг кобальта.

Раствор Г: 25 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают раствором соляной кислоты (1:40) до метки и перемешивают 1 см^3 раствора Г содержит 0,1 мг кобальта.

Раствор Д: 50 см^3 раствора Г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают раствором соляной кислоты (1 40) до метки и перемешивают. 1 см^3 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	Объём 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 снова 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 ислоты. 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 см^3, 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 см^3 азотной кислоты, нагревают до удаления избытка кислоты, охлаждают, добавляют 0,5—1 см^3 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.

Разд. 7. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru