

---

ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ  
(EASCC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION  
(EASC)

---



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ

ГОСТ  
12353 —  
202\_  
(Проект,  
окончательная  
редакция)

---

# СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И НЕРЖАВЕЮЩИЕ

## Методы определения кобальта

*Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения*

Минск  
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации  
202

## Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

### Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 120 «Чугун, сталь, прокат»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

### 4 ВЗАМЕН ГОСТ 12353-78

*Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.*

*В случаях пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».*

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

## Содержание

1 Область применения .....	
2 Нормативные ссылки .....	
3 Термины и определения .....	
4 Обозначения и сокращения .....	
5 Общие требования .....	
6 Фотометрический метод определения кобальта (0,0005 % – 0,10 %) .....	
7 Фотометрический метод определения кобальта (0,005 % – 0,50 %) .....	
8 Фотометрический метод определения кобальта (0,50 % – 3,00 %) .....	
9 Определение кобальта (2,00 % – 20,0 %) методом потенциометрического титрования .....	
10 Атомно-абсорбционный метод определения кобальта (0,005 % – 25,0 %) .....	
11 Гравиметрический метод определения кобальта (0,50 % – 25,0 %) .....	
12 Контроль стабильности градуировочных характеристик .....	
13 Контроль приемлемости и вычисление результатов анализа.....	
14 Контроль качества результатов анализа .....	
15 Оформление результатов анализа .....	
16 Контроль приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости .....	
17 Требования к квалификации персонала .....	
18 Требования безопасности .....	
Приложение А (обязательное) Показатели качества методов, установленных в настоящем стандарте .....	
Библиография	

# МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

---

## СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И НЕРЖАВЕЮЩИЕ

### Методы определения кобальта

Alloyed and stainless steel. Methods of cobalt determination

---

Дата введения — 202 — —

## 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы для определения массовой доли кобальта в легированных и нержавеющей сталях:

- фотометрические – при массовой доле кобальта от 0,0005 % до 3,00 %;
- потенциометрического титрования – при массовой доле кобальта от 2,00 % до 20,0 %;
- атомно-абсорбционный – при массовой доле кобальта от 0,005 % до 25,0 %;
- гравиметрический – при массовой доле кобальта от 0,50 % до 25,0 %.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 123 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 177 Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3772 Реактивы. Аммоний фосфорнокислый двузамещенный. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4206 Реактивы. Калий железосинеродистый. Технические условия

ГОСТ 4223 Реактивы. Калий сернокислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5712 Реактивы. Аммоний щавелевокислый 1-водный. Технические условия

ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6981 Купорос железный технический. Технические условия

ГОСТ 10262 Реактивы. Цинка окись. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 13610 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 20301 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 27067 Реактивы. Аммоний роданистый. Технические условия

ГОСТ 28473 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 34951 (EN 10020:2000) Сталь. Определение и классификация по химическому составу и классам качества

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

**Примечание** – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации ([www.easc.by](http://www.easc.by)) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на стандарт дана недатированная ссылка, то следует использовать стандарт, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого стандарта. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 8.315, ГОСТ 34951, рекомендациям по межгосударственной стандартизации [1], [2], [3], [4] и стандарту ИСО [5], а также следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 алиquotная часть (раствора):** Объем раствора пробы, номинально необходимый для проведения анализа по конкретной методике, кратный объему раствора, приготовленного для анализа.

**3.2 навеска (стали):** Часть пробы стали установленной массы, используемая для единичного анализа.

**3.3 градуировочная характеристика:** Функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого химического элемента, выраженная в виде формулы, графика или таблицы.

**3.4 контроль стабильности градуировочной характеристики:** Определение параметров градуировочной характеристики через установленные промежутки времени, сопоставление их с первоначальными параметрами и установление на этой основе возможности продолжения текущего анализа или необходимости коррекции градуировочной характеристики.

**3.5 приемлемость результатов анализа:** Оценка соответствия полученных результатов анализа установленным требованиям или критериям качества, определяющая пригодность для дальнейшего использования.

3.6 **критический диапазон:** Допускаемое для принятой вероятности  $P = 0,95$  расхождение между результатами  $n$  единичных определений, полученных в условиях повторяемости.

## 4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

ГСО – государственный стандартный образец;

СО – стандартный образец;

СОП – стандартный образец предприятия;

$X$  – результат определения массовой доли кобальта в пробе;

$X_{\max}$  – максимальное значение трех определений;

$X_{\min}$  – минимальное значение трех определений;

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (кобальта) в пробе;

$\bar{X}_1$  – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (кобальта) первой лаборатории, %;

$\bar{X}_2$  – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (кобальта) второй лаборатории, %;

$m$  – масса навески стали/пробы;

$m_0$  – масса осадка сернокислого кобальта;

$m_1$  – масса кобальта в аликвотной части анализируемого раствора, определенная по градуировочному графику;

$V$  – исходный объем испытуемого раствора в мерной колбе;

$V_1$  – объем аликвотной части исходного испытуемого раствора;

$V_T$  – объем стандартного раствора кобальта, взятый для титрования;

$V_{T1}$  – объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование;

$V_k$  – объем конечного разбавленного раствора пробы;

$C$  – результат определения массовой доли химического элемента (кобальта) в СО;

$C_0$  – аттестованное в СО (установленное в паспорте СО) значение массовой доли химического элемента (кобальта);

$\bar{C}$  – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (кобальта) в СО для контроля;

- $C_{ст}$  – содержание кобальта в 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора кобальта;
- $C_T$  – содержание кобальта, найденное по градуировочному графику;
- $T$  – массовая концентрация (титр) раствора железосинеродистого калия, выраженная в граммах кобальта;
- $A_x$  – оптическая плотность раствора анализируемой пробы;
- $A_0$  – оптическая плотность раствора СО;
- $r$  – предел повторяемости;
- $CR_{0,95}(3)$  – критический диапазон результатов анализа для трех параллельных определений;
- $\delta_{ст}$  – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики;
- $K_T$  – норматив контроля правильности результатов анализа;
- $R_L$  – предел внутрिलाбораторной прецизионности;
- $R$  – предел воспроизводимости;
- $\Delta$  – доверительные границы погрешности,  $P = 0,95$ ;
- $U$  – расширенная неопределенность.

## 5 Общие требования

Общие требования к методам анализа – в соответствии с ГОСТ 28473 со следующим дополнением.

Весы лабораторные должны соответствовать II-му классу точности по ГОСТ 24104 или ГОСТ OIML R 76-1 или применяют любые другие весы, отвечающие указанным требованиям по своим точностным характеристикам.

## 6 Фотометрический метод определения кобальта (0,0005 % – 0,10 %)

### 6.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-Р-солью и измерении оптической плотности раствора.

Вольфрам, кремний, ниобий и титан отделяют кислотным гидролизом.

Кобальт предварительно отделяют от основных компонентов стали из солянокислого раствора молярной концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н) на сильноосновном анионите.

## 6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- спектрофотометр, спектрофотокориметр или фотоэлектроколориметр;
- хроматографическая колонка диаметром 1,5–2 см (в соответствии с рисунком 1), заполненная анионитом с высотой слоя 30–35 см;

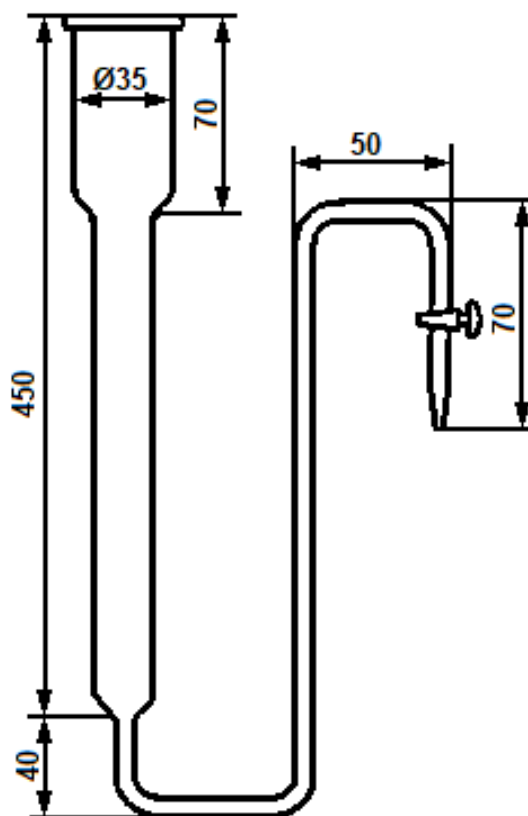


Рисунок 1 – Хроматографическая колонка

- сильноосновный анионит типа АВ-17–8чС по ГОСТ 20301, подготовленный в соответствии с 6.3.1;

- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и молярной концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н), 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5 н) и разбавленная в соотношении 1:1, 1:2, 1:30, 1:100;

- кислота азотная по ГОСТ 4461;

- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, разбавленная в соотношении 1:50;

- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, 50 %-ный раствор;

- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 5 %-ный раствор;

- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, 0,2 %-ный раствор;

- нитрозо-Р-соль по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, 0,1 %-ный раствор;
- аммоний роданистый по ГОСТ 27067, 5%-ный раствор;
- железо карбонильное, особой чистоты по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- кобальт металлический марки К0 по ГОСТ 123 или по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- стандартные растворы кобальта А и Б, приготовленные в соответствии с 6.3.2;
- сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613;
- бумага универсальная индикаторная;
- фильтр обеззоленный «белая лента» по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

### 6.3 Подготовка к анализу

#### 6.3.1 Подготовка анионита к анализу.

100–150 см<sup>3</sup> товарного анионита (выпускается в виде взвеси в воде) промывают дважды водой способом декантации. Для отделения фракции анионита с размером зерна менее 0,6 мм взвесь анионита в воде выливают на сито с сеткой № 063 и промывают струей воды, собирая прошедшую сквозь сито фракцию анионита вместе с водой в сосуд вместимостью 2–3 дм<sup>3</sup>. Оставшийся на сите анионит отбрасывают.

Фракцию анионита с размером зерна менее 0,6 мм, прошедшую сквозь сито, дважды промывают соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:30) способом декантации, затем соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:1) до отсутствия ионов железа (проба роданистым аммонием) и водой 4–5 раз.

Анионит обрабатывают 5 %-ным раствором гидроокиси натрия до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба азотнокислым серебром), а затем водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге 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 см<sup>3</sup>/мин пропускают вначале 120–150 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:30), затем 120–150 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2) и 100 см<sup>3</sup> воды.

### 6.3.2 Приготовление стандартных растворов кобальта

6.3.2.1 Стандартный раствор А: 0,1 г металлического кобальта помещают в стакан вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А содержит 0,1 мг кобальта.

6.3.2.2 Стандартный раствор Б: 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б содержит 0,01 мг кобальта.

Раствор Б готовят перед применением.

## 6.4 Проведение анализа

### 6.4.1 Приготовление анализируемой пробы и проведение анализа

6.4.1.1 Отбирают навеску стали массой, в зависимости от массовой доли кобальта, в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Массовая доля кобальта в стали, %	Масса навески стали, г	Объем раствора (разведение) пробы, см <sup>3</sup>	Аликвотная часть раствора пробы, см <sup>3</sup>
От 0,0005 до 0,002 включ.	1,00	—	—
Св. 0,002 до 0,01 включ.	1,00	100	20
Св. 0,01 до 0,02 включ.	1,00	100	10
Св. 0,02 до 0,04 включ.	1,00	100	5
Св. 0,04 до 0,06 включ.	0,50	100	5
Св. 0,06 до 0,10 включ.	0,25	100	5

Примечание – Знак «—» означает, что при данной массовой доле кобальта разведение раствора не требуется

6.4.1.2 Навеску стали в зависимости от массовой доли кобальта (таблица 1) помещают в колбу или стакан вместимостью 200–300 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> соляной и 10 см<sup>3</sup> азотной кислот, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до растворения навески.

6.4.1.3 Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору приливают 50 см<sup>3</sup> горячей воды, нагревают до температуры от 80 °С до 90 °С, после чего содержимое стакана фильтруют через двойной фильтр «белая лента». Осадок на фильтре, содержащий вольфрамовую, кремниевую, ниобиевую и титановую кислоты, промывают 6–7 раз горячей соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:100).

Фильтр с осадком отбрасывают, а фильтрат выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н), нагревают до растворения солей и охлаждают.

6.4.1.4 Хроматографическую колонку промывают 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н).

Анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью 1–1,5 см<sup>3</sup>/мин. Когда уровень раствора в колонке будет на 1–2 см выше слоя анионита, ополаскивают стакан 5–6 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н) и переносят промывную жидкость в колонку.

Повторяют эту операцию еще 3 раза и обмывают верхнюю часть колонки 2–3 раза 5–6 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н), каждый раз следя за тем, чтобы уровень раствора в колонке не опускался ниже 1–2 см над слоем анионита. Пропускают через колонку еще 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н). Элюат отбрасывают.

6.4.1.5 Кобальт десорбируют 60–70 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2) со скоростью 1–1,5 см<sup>3</sup>/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

Для подготовки анионита к последующим определениям кобальта хроматографическую колонку промывают 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5 н), затем 250–300 см<sup>3</sup> воды до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Промывную жидкость отбрасывают.

При массовой доле кобальта от 0,0005 % до 0,002 % элюат выпаривают до объема 5–10 см<sup>3</sup>, приливают несколько капель азотной кислоты и выпаривают до влажных солей.

При массовой доле кобальта свыше 0,002 % элюат выпаривают до объема 30–35 см<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора, в соответствии с таблицей 1, помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают несколько капель азотной кислоты и выпаривают до влажных солей.

6.4.1.6 В обоих случаях к остатку приливают 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты (разбавленной в соотношении 1:50), 1 см<sup>3</sup> 0,1%-ного раствора нитрозо-Р-соли, 2 см<sup>3</sup> 50%-ного раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и выдерживают раствор на кипящей водяной бане в течение 3 мин. Затем к раствору приливают 0,75 см<sup>3</sup> соляной

кислоты, перемешивают и вновь выдерживают на водяной бане в течение 2 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

6.4.1.7 Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотокolorиметре при длине волны 415 нм или на фотоэлектроcolorиметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 400 до 500 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

6.4.1.8 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу кобальта находят по градуировочному графику, построенному в соответствии с 6.4.2, с учетом поправки контрольного опыта.

6.4.1.9 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа. При этом массовая доля кобальта в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

#### **6.4.2 Построение градуировочного графика**

В девять стаканов вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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.

Во все девять стаканов приливают по 30 см<sup>3</sup> соляной и по 10 см<sup>3</sup> азотной кислот, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании.

Далее поступают в соответствии с 6.4.1.3 – 6.4.1.8.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям масс кобальта строят градуировочный график.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО кобальта в стали в соответствии с 12.

## 6.5 Обработка результатов

6.5.1 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, найденную по градуировочному графику, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса кобальта в аликвотной части анализируемого раствора, определенная по градуировочному графику, мг;

$V$  – исходный объем испытуемого раствора в мерной колбе, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем аликвотной части исходного испытуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески стали, г.

6.5.2 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_0 \cdot A_x}{A_0}, \quad (2)$$

где  $C_0$  – аттестованное в СО значение массовой доли кобальта, %;

$A_x$  – оптическая плотность раствора анализируемой пробы;

$A_0$  – оптическая плотность раствора СО.

## 7 Фотометрический метод определения кобальта (0,005 % – 0,50 %)

### 7.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта с нитрозо-Р-солью и измерении оптической плотности раствора.

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 химических элементов окисью цинка.

### 7.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- спектрофотометр, спектрофотокolorиметр или фотоэлектроколориметр;

- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:100;

- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:1;

- нитрозо-Р-соль по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, 0,1 %-ный раствор;

- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, 40 %-ный раствор;

- калий пиррофосфорнокислый, 80 %-ный раствор;

- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 или с массовой долей кобальта менее 0,005 %;

- окись цинка по ГОСТ 10262 в виде водной суспензии, разбавленной в соотношении 1:5;

- кобальт металлический марки К0 по ГОСТ 123 или кобальт металлический с массовой долей кобальта (Co) не менее 99,99 % по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;

- стандартные растворы кобальта А, Б, В, приготовленные в соответствии с 7.3.1;

- раствор фона, приготовленный в соответствии с 7.3.2;

- аммиак водный по ГОСТ 3760;

- фильтр обеззоленный «белая лента»;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

### **7.3 Подготовка к анализу**

#### **7.3.1 Приготовление стандартных растворов кобальта**

7.3.1.1 Раствор А: 0,1 г металлического кобальта помещают в стакан вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>, растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А содержит 0,1 мг кобальта.

7.3.1.2 Раствор Б: 0,2 г кобальта растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), разбавляют водой, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б содержит 0,2 мг кобальта.

7.3.1.3 Раствор В: 2,5 г железа растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям, добавляют при помощи микробюретки 12,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б и далее поступают в соответствии с 7.4.2.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора

(колбу доливают водой до объема 250 см<sup>3</sup>).

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора В содержит 0,01 мг кобальта.

Раствор готовят перед применением.

### 7.3.2 Приготовление раствора фона

2,5 г железа растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям и далее поступают в соответствии с 7.4.2.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора (колбу доливают водой до объема 250 см<sup>3</sup>).

## 7.4 Проведение анализа

### 7.4.1 Определение кобальта при массовой доле 0,10 % – 0,50 %

7.4.1.1 Навеску стали массой:

- 0,25 г – при массовой доле кобальта от 0,10 % до 0,20 %;

- 0,1 г – при массовой доле кобальта свыше 0,20 % до 0,50 %,

помещают в стакан или колбу вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>, приливают 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору приливают 50 см<sup>3</sup> горячей воды, нагревают до температуры от 80 °С до 90 °С, после чего содержимое стакана фильтруют через двойной фильтр «белая лента». Осадок на фильтре, содержащий вольфрамовую, кремниевую, ниобиевую и титановую кислоты, промывают 6–7 раз горячей соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:100). Фильтр с осадком отбрасывают.

Фильтрат охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

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

7.4.1.2 Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотокориметре или спектрофотометре при длине волны 500 нм или на фотоэлектрокориметре со

светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 430 до 540 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

7.4.1.3 Раствор сравнения готовят следующим образом: аликвотную часть раствора, равную 10 см<sup>3</sup>, помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают по 10 см<sup>3</sup> воды и азотной кислоты и кипятят 2 мин. Затем приливают 10 см<sup>3</sup> 0,1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, 5 см<sup>3</sup> 40 %-ного раствора уксуснокислого натрия и сразу 5 см<sup>3</sup> 80 %-ного раствора пиррофосфорнокислого калия. Раствор кипятят 1 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

7.4.1.4 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу кобальта находят по градуировочному графику, построенному в соответствии с 7.4.1.6, с учетом поправки контрольного опыта.

7.4.1.5 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа. При этом массовая доля кобальта в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

#### **7.4.1.6 Построение градуировочного графика**

В семь стаканов или колб вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> помещают по 0,25 г карбонильного железа. В шесть стаканов или колб приливают последовательно 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см<sup>3</sup> стандартного раствора А.

Седьмой стакан или колба вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> служит для проведения контрольного опыта.

Во все семь стаканов приливают по 15 см<sup>3</sup> соляной и по 5 см<sup>3</sup> азотной кислот, накрывают стаканы или колбы часовыми стеклами и нагревают до растворения навесок.

Далее с содержимым каждого стакана или колбы поступают в соответствии с 7.4.1.1 – 7.4.1.4.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям масс кобальта строят градуировочный график.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО кобальта в стали в соответствии с 12.

#### 7.4.2 Определение кобальта при массовой доле 0,005 % – 0,50 %

7.4.2.1 Массу навески пробы и объем раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) для растворения пробы в зависимости от массовой доли кобальта определяют по таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля кобальта в стали, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора соляной кислоты (1:1) для растворения, см <sup>3</sup>
От 0,005 до 0,025 включ.	2,5	40
Св. 0,025 до 0,10 включ.	1,0	30
Св. 0,10 до 0,50 включ.	0,5	20

7.4.2.2 Навеску пробы помещают в коническую колбу вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют в указанном объеме раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). После растворения окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, выпаривают раствор пробы до объема около 10 см<sup>3</sup>, прибавляют 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и снова выпаривают раствор до объема около 10 см<sup>3</sup>, нейтрализуют аммиаком до слабодислой среды по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 30 см<sup>3</sup> воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доливают водой до объема 150 см<sup>3</sup>.

7.4.2.3 Для отделения кобальта от железа, хрома, титана и других химических элементов к полученному раствору добавляют небольшими порциями суспензию окиси цинка, каждый раз энергично взбалтывая раствор. Суспензию окиси цинка добавляют до тех пор, пока выпавший осадок избытка окиси цинка не соберется на дне колбы в виде слабозаметного белого осадка.

Содержимое колбы доливают до метки водой, энергично перемешивают и оставляют на несколько минут до оседания осадка. Затем раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата.

В каждую из двух мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают аликвотную часть раствора пробы и аликвотную часть раствора фона, приготовленного по 7.3.2. Объемы аликвотных частей в зависимости от массовой доли кобальта в анализируемой пробе приведены в таблице 3.

Таблица 3

Массовая доля кобальта в стали, %	Объем аликвотной части раствора, см <sup>3</sup>	Объем раствора фона, см <sup>3</sup>	Масса пробы, соответствующая аликвотной части, г
От 0,005 до 0,025 включ.	20	—	0,2
Св. 0,025 до 0,10 включ.	10	10	0,04
Св. 0,10 до 0,50 включ.	5	15	0,01

Примечание – Знак «—» означает, что при данной массовой доле кобальта добавление раствора фона не требуется

7.4.2.4 Для приготовления раствора сравнения к раствору в первой колбе добавляют 10 см<sup>3</sup> 40 %-ного раствора уксуснокислого натрия, 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Для приготовления окрашенного раствора к раствору во второй колбе доливают 10 см<sup>3</sup> 0,1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, 10 см<sup>3</sup> 40 %-ного раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Затем добавляют 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

7.4.2.5 Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 500–530 нм.

7.4.2.6 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу кобальта находят по градуировочному графику, построенному в соответствии с 7.4.2.8, с учетом поправки контрольного опыта.

7.4.2.7 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа. При этом массовая доля кобальта в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

#### 7.4.2.8 Построение градуировочного графика

Для получения растворов сравнения в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см<sup>3</sup> отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В. Во все колбы доливают раствор фона до объема 20 см<sup>3</sup>, добавляют по 10 см<sup>3</sup> 40 %-ного раствора уксуснокислого натрия и азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Для получения окрашенных растворов в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см<sup>3</sup> отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В. Во все колбы доливают раствор фона до объема 20 см<sup>3</sup>, добавляют по 10 см<sup>3</sup> 0,1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли и 40 %-ного раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Затем добавляют по 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 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.

Раствором контрольного опыта является раствор в седьмой колбе.

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам кобальта строят градуировочный график.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО кобальта в стали в соответствии с 12.

#### 7.5 Обработка результатов

7.5.1 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, найденную по градуировочному графику, вычисляют по формуле (1).

7.5.2 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле (2).

## **8 Фотометрический метод определения кобальта (0,50 % – 3,00 %)**

### **8.1. Сущность метода**

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта с нитрозо-Р-солью и измерении оптической плотности раствора.

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

### **8.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы**

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- спектрофотометр, спектрофотокolorиметр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или по ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная в соотношении 1:100;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- нитрозо-Р-соль по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, 0,1 %-ный раствор;
- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, 50 %-ный раствор;
- железо карбонильное, особой чистоты по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- кобальт металлический марки К0 по ГОСТ 123 или по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 8.3;
- фильтр обеззоленный «белая лента»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

### **8.3 Подготовка к анализу. Приготовление стандартного раствора кобальта**

0,1 г металлического кобальта помещают в стакан вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>, растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора содержит 0,1 мг кобальта.

## 8.4 Проведение анализа

### 8.4.1 Приготовление анализируемой пробы и проведение анализа

8.4.1.1 Навеску стали массой 0,1 г помещают в стакан или колбу вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>, приливают 15 см<sup>3</sup> соляной и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески.

8.4.1.2 Раствор охлаждают, осторожно приливают 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, нагревают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при непрерывном перемешивании приливают 50–60 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей.

Раствор охлаждают, фильтруют через два фильтра «белая лента» в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, осадок промывают на фильтре 5–8 раз серной кислотой (разбавленной в соотношении 1:100), фильтрат в колбе доливают до метки водой и перемешивают. Фильтр с осадком отбрасывают.

8.4.1.3 Аликвотную часть раствора, равную 5 см<sup>3</sup>, помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> воды, добавляют водный аммиак, приливая его до начала выпадения осадка гидрооксидов металлов, прибавляют по каплям соляную кислоту (разбавленную в соотношении 1:1) до растворения осадка гидроокисей и избыток 1 см<sup>3</sup>. Затем к раствору приливают 5 см<sup>3</sup> 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия, 10 см<sup>3</sup> 0,1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, содержимое стакана нагревают до кипения, кипятят 2–3 мин, приливают 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и кипятят еще 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

8.4.1.4. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотокolorиметре при длине волны 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 массовой доле кобальта до 1,00 % и в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм при массовой доле кобальта от 1,00 % до 3,00 %.

8.4.1.5 Раствор сравнения готовят следующим образом: аликвотную часть раствора 5 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и кипятят 2 мин. Затем приливают 10 см<sup>3</sup> 0,1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, 5 см<sup>3</sup> 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия, раствор кипятят 1 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>,

доливают до метки водой и перемешивают.

8.4.1.6 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу кобальта находят по градуировочному графику, построенному в соответствии с 8.4.2, с учетом поправки контрольного опыта.

8.4.1.7 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа. При этом массовая доля кобальта в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

#### **8.4.2 Построение градуировочных графиков**

8.4.2.1 Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта от 0,50 % до 1,00 %

В восемь стаканов вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> помещают по 0,1 г карбонильного железа. В семь стаканов приливают последовательно 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора 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 см<sup>3</sup> служит для проведения контрольного опыта.

Во все восемь стаканов приливают по 15 см<sup>3</sup> соляной и по 5 см<sup>3</sup> азотной кислот, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании.

Далее с содержимым каждого стакана поступают в соответствии с 8.4.1.2 – 8.4.1.6.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям масс кобальта строят градуировочный график.

8.4.2.2 Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта от 1,00 % до 3,00 %

В семь стаканов вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> помещают по 0,1 г карбонильного железа. В шесть стаканов приливают последовательно 10; 14; 18; 22; 26 и 30 см<sup>3</sup> стандартного раствора кобальта, что соответствует 1,0; 1,4; 1,8; 2,2; 2,6 и 3,0 мг кобальта.

Седьмой стакан вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> служит для проведения контрольного опыта.

Во все семь стаканов приливают по 15 см<sup>3</sup> соляной и по 5 см<sup>3</sup> азотной кислот, накрывают их часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании.

Далее с содержимым каждого стакана поступают в соответствии с 8.4.1.2 – 8.4.1.6.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям масс кобальта строят градуировочный график.

8.4.2.3 Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО кобальта в стали в соответствии с 12.

## **8.5 Обработка результатов**

8.5.1 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, найденную по градуировочному графику, вычисляют по формуле (1).

8.5.2 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле (2).

## **9 Определение кобальта (2,00 % – 20,0 %) методом потенциометрического титрования**

### **9.1 Сущность метода**

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

### **9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы**

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, 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 рН-метр, позволяющий 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;

- сильноосновный анионит типа АВ-17–8С по ГОСТ 20301, подготовленный в соответствии с 6.3.1;

- сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613;

- кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная в соотношении 3:1; 1:1; 1:2 и 1:30 и молярной концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5 н);

- кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:100;

- кислота серная по ГОСТ 4204;

- аммиак водный по ГОСТ 3760;

- аммоний хлористый по ГОСТ 3772;

- аммоний лимоннокислый по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;

- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 5 %-ный раствор;

- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, 0,2 %-ный раствор;

- аммоний роданистый по ГОСТ 27067, 5%-ный раствор;

- кобальт металлический марки К0 по ГОСТ 123 или по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 9.3.1;

- калий железосинеродистый по ГОСТ 4206, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 9.3.2;

- бумага универсальная индикаторная по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;

- фильтр обеззоленный «синяя лента»;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

### 9.3 Подготовка к анализу

#### 9.3.1 Приготовление стандартного раствора кобальта

0,5 г металлического кобальта растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). Раствор выпаривают почти досуха, приливают 10–15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают почти досуха. Операцию выпаривания

ривания после прибавления соляной кислоты повторяют еще дважды. Соли растворяют в 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора содержит 0,001 г кобальта.

### 9.3.2 Стандартный раствор калия железосинеродистого

9.3.2.1 Приготовление стандартного раствора калия железосинеродистого: 8,25 г железосинеродистого калия помещают в стакан вместимостью 600–800 см<sup>3</sup> и растворяют в 400–500 см<sup>3</sup> воды. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор переливают в склянку из темного стекла.

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

15 см<sup>3</sup> стандартного раствора кобальта помещают в стакан вместимостью 200–300 см<sup>3</sup> и выпаривают почти досуха.

Далее поступают в соответствии с 9.4.2 начиная со слов «К остатку в стакане приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 3:1) и растворяют соли при умеренном нагревании» по 9.4.4.

9.3.2.2 Массовую концентрацию (титр) раствора железосинеродистого калия  $T$ , выраженную в граммах кобальта, вычисляют по формуле

$$T = \frac{V_T \cdot C_{ст}}{V_{T1}}, \quad (3)$$

где  $V_T$  – объем стандартного раствора кобальта, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

$V_{T1}$  – объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$C_{ст}$  – содержание кобальта в 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора кобальта, г/см<sup>3</sup>.

## 9.4 Проведение анализа

### 9.4.1 Навеску стали массой:

- 0,5 г – при массовой доле кобальта от 2,00 % до 5,00 %;
- 0,25 г – при массовой доле кобальта от 5,00 % до 10,0 %;
- 0,1 г – при массовой доле кобальта от 10,0 % до 20,0 %,

помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 40–50 см<sup>3</sup> соляной кислоты и 5–10 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и растворяют навеску

при умеренном нагревании, осторожно приливают 5–10 см<sup>3</sup> азотной кислоты и выпаривают до объема 15–20 см<sup>3</sup>. Разбавляют горячей водой до объема 150–200 см<sup>3</sup>, нагревают до кипения и для полного выделения вольфрамовой кислоты выдерживают на теплой плите в течение 1,5–2 ч.

Содержимое стакана фильтруют через фильтр «синяя лента», в который предварительно помещают небольшое количество фильтробумажной массы. Внутренние стенки стакана два-три раза обмывают горячим раствором азотной кислоты (разбавленным в соотношении 1:100), сливая промывную жидкость на фильтр, после чего фильтр с осадком промывают еще 10–12 раз горячим раствором азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:100). Фильтр с осадком отбрасывают.

9.4.2 Фильтрат выпаривают почти досуха, прибавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей.

К остатку в стакане приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 3:1) и растворяют соли при умеренном нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в ионообменную колонку с анионитом, предварительно промытую 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 3:1).

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

9.4.3 Кобальт десорбируют 200–250 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2) со скоростью 1–1,5 см<sup>3</sup>/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Для подготовки анионита к последующим определениям хроматографическую колонку промывают 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5 н) и 250–300 см<sup>3</sup> воды до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Промывную жидкость отбрасывают.

К элюату приливают 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 15 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно

приливают 40 см<sup>3</sup> воды и снова охлаждают. Добавляют водный аммиак до начала выделения осадка гидроокисей металлов, который растворяют, прибавляя по каплям соляную кислоту (разбавленную в соотношении 1:1).

9.4.4 Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 г лимоннокислого аммония, 15 г хлористого аммония, 20–25 см<sup>3</sup> водного аммиака, перемешивают раствор мешалкой до полного растворения солей и сразу 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, при котором происходит резкий скачок потенциала, фиксируемый милливольтметром постоянного тока или рН-метром, принимают за объем, пошедший на титрование.

## 9.5 Обработка результатов

Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_{T1} \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где  $V_{T1}$  – объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$T$  – массовая концентрация (титр) раствора железосинеродистого калия, выраженная в граммах кобальта, г/см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески стали, г.

## 10 Атомно-абсорбционный метод определения кобальта (0,005 % – 25,0 %)

### 10.1 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.

### 10.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, 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 и разбавленная в соотношении 1:1 и 1:40;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная в соотношении 1:1;
- смесь ортофосфорной и серной кислот, приготовленная в соответствии с 10.3.1;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 или с массовой долей кобальта менее 0,005 %;
- кобальт металлический марки К0 по ГОСТ 123 или кобальт металлический с массовой долей кобальта (Co) не менее 99,99 % по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- стандартные растворы кобальта А, Б, В, Г, Д, приготовленные в соответствии с 10.3.2;
- фильтр обеззоленный «белая лента»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

### 10.3 Подготовка к анализу

#### 10.3.1 Приготовление смеси ортофосфорной и серной кислот

150 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и 300 см<sup>3</sup> серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) смешивают, охлаждают и доливают водой до объема 1 дм<sup>3</sup>.

#### 10.3.2 Приготовление стандартных растворов кобальта

10.3.2.1 Раствор А: 1 г металлического кобальта растворяют в стакане вместимостью 200 см<sup>3</sup> при нагревании в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты с добавлением 2 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А содержит 2 мг кобальта.

10.3.2.2 Раствор Б: 50 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:40) до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б содержит 1 мг кобальта.

10.3.2.3 Раствор В: 25 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:40) до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора В содержит 0,5 мг кобальта.

10.3.2.4 Раствор Г: 25 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:40) до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Г содержит 0,1 мг кобальта.

10.3.2.5 Раствор Д: 50 см<sup>3</sup> раствора Г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:40) до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Д содержит 0,05 мг кобальта.

#### 10.3.3 Подготовка прибора

Подготовку прибора проводят в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

Настраивают спектрофотометр на резонансную линию длиной волны 240,7 нм или 252,1 нм.

После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нулевое показание прибора.

### 10.4 Проведение анализа

#### 10.4.1 Определение кобальта при массовой доле 0,25 % – 5,00 %

10.4.1.1 Отбирают навеску пробы, масса которой приведена в таблице 4 в зависимости от массовой доли кобальта в стали.

Таблица 4

Массовая доля кобальта в стали, %	Масса навески пробы, г	Объем приготовленного раствора (разведение) пробы, см <sup>3</sup>
От 0,25 до 1,5 включ.	0,2	100
Св. 1,5 до 3,0 включ.	0,1	100
Св. 3,0 до 5,0 включ.	0,1	Разбавляют так, чтобы массовая доля кобальта была 0,005–0,03 мг/см <sup>3</sup>

10.4.1.2 Навеску пробы помещают в стакан или колбу вместимостью 200–300 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> соляной и 5 см<sup>3</sup> азотной кислот. Раствор выпа-

ривают досуха. Приливают 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 15 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

10.4.1.3 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт.

Для приготовления раствора контрольного опыта в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

10.4.1.4 Распыляют раствор контрольного опыта и испытуемые растворы в порядке увеличения абсорбции в пламени воздух – ацетилен при длине волны 252,1 нм до получения стабильных показаний прибора для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевого показания прибора.

#### 10.4.1.5 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см<sup>3</sup> стандартного раствора В кобальта, что соответствует 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 и 3 мг кобальта, прибавляют по 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления раствора контрольного опыта в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с раствора контрольного опыта.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевого показания прибора.

Из среднего значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам кобальта строят градуировочный график.

### 10.4.2 Определение кобальта при массовой доле 0,005 % – 25,0 %

10.4.2.1 Отбирают навеску пробы, масса которой приведена в таблице 5 в зависимости от массовой доли кобальта в стали.

Таблица 5

Массовая доля кобальта в стали, %	Масса навески пробы, г	Объем основного раствора, см <sup>3</sup>	Объем аликвотной части, см <sup>3</sup>	Объем разбавленного раствора, см <sup>3</sup>
От 0,005 до 0,025 включ.	1,00	50	Весь	—
Св. 0,025 до 0,05 включ.	0,50	50	Весь	—
Св. 0,05 до 0,5 включ.	0,25	250	Весь	—
Св. 0,5 до 5,0 включ.	0,25	250	10	100
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,25	250	5	100
Св. 10,0 до 25,0 включ.	0,25	250	5	250

Примечание – Знак «—» означает, что при данной массовой доле кобальта разведение раствора не требуется

Пробу помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной кислот. После растворения раствор окисляют несколькими каплями азотной кислоты.

При анализе нержавеющей стали пробу растворяют в 20 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и 3 см<sup>3</sup> азотной кислоты, выпаривают до небольшого объема и добавляют 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной 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 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей.

Раствор переносят в мерную колбу соответствующей вместимости согласно таблице 5, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата, и в случае необходимости разбавляют согласно таблице 5.

10.4.2.2 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт.

Для приготовления раствора контрольного опыта в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

10.4.2.3 Распыляют раствор контрольного опыта и испытуемые растворы в порядке увеличения абсорбции в пламени ацетилен – воздух или закись азота – ацети-

лен при длине волны 240,7 нм до получения стабильных показаний прибора для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевого показания прибора.

#### 10.4.2.4 Построение градуировочного графика

При массовой доле кобальта от 0,005 % до 0,025 % в шесть стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают по 1 г железа и в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Д.

Затем в каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной 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 см<sup>3</sup>. Далее поступают в соответствии с 10.4.2.1 начиная со слов «доливают до метки водой и перемешивают» и 10.4.2.3.

Раствором контрольного опыта является раствор в шестом стакане.

При массовой доле кобальта от 0,025 % до 0,05 % включительно в пять стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают по 0,5 г железа и в четыре из них отмеряют 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Д.

Затем в каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной 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 см<sup>3</sup>. Далее поступают в соответствии с 10.4.2.1 начиная со слов «доливают до метки водой и перемешивают» и 10.4.2.3.

Раствором контрольного опыта является раствор в пятом стакане.

При массовой доле кобальта свыше 0,05 % до 0,5 % включительно в семь стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> стандартного раствора Г.

Затем в каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной кислот, после растворения растворы окисляют несколькими каплями азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Далее поступают в соответствии с 10.4.2.1 начиная со слов «доливают до метки водой и перемешивают» и 10.4.2.3.

Раствором контрольного опыта является раствор в седьмом стакане.

При массовой доле кобальта свыше 0,5 % до 5,0 % включительно в семь стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б.

В каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной кислот и растворяют, окисляют и выпаривают до появления паров серной кислоты. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Из полученных растворов отмеряют по 10 см<sup>3</sup> в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Далее проводят измерения в соответствии с 10.4.2.3.

Раствором контрольного опыта является раствор в седьмом стакане.

При массовой доле кобальта свыше 5,0 % до 10,0 % включительно в семь стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают по 0,1 г железа и в шесть из них отмеряют 2,5; 3,0; 3,5; 4,0, 4,5 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора А.

В каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной кислот и растворяют, окисляют, выпаривают до появления паров серной кислоты. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Из полученных растворов отмеряют по 5 см<sup>3</sup> в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Далее проводят измерения в соответствии с 10.4.2.3.

Раствором контрольного опыта является раствор в седьмом стакане.

При массовой доле кобальта свыше 10,0 % до 25,0 % включительно в восемь стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> стандартного раствора А.

В каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси ортофосфорной и серной кислот и растворяют, окисляют и выпаривают вышеизложенным способом. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Из полученных растворов отмеряют по 5 см<sup>3</sup> в мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Далее проводят измерения в соответствии с 10.4.2.3.

Раствором контрольного опыта является раствор в восьмом стакане.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам кобальта строят градуировочный график.

10.4.3 Определяют среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов.

10.4.4 По градуировочному графику находят содержание кобальта в испытуемом растворе.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО кобальта в стали в соответствии с 12.

### 10.5 Обработка результатов

10.5.1 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, при выполнении определения по 10.4.1 вычисляют по формуле (1).

10.5.2 Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, при выполнении определения по 10.4.2 вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_r \cdot V_k \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

где  $C_r$  – содержание кобальта, найденное по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;

$V_k$  – объем конечного разбавленного раствора пробы по таблице 5, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески пробы, соответствующая отобранной части раствора, г.

## 11 Гравиметрический метод определения кобальта (0,50 % – 25,0 %)

### 11.1 Сущность метода

Метод основан на растворении стали в соляной кислоте, отделении кобальта от остальных компонентов окисью цинка, осаждении его 1-нитрозо-2-нафтолом, прокаливании осадка до закиси – окиси кобальта и переведении в сернокислый кобальт с последующим прокаливанием и взвешиванием.

### 11.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующее вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная в соотношении 1:1;

- кислота серная по ГОСТ 4204;

- кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:4;

- кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная в соотношении 1:10, насыщенная сероводородом;

- кислота хлорная, 60 %-ный раствор;

- кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61;

- аммоний щавелевокислый, кристаллический по ГОСТ 5712;

- калий кислый сернокислый по ГОСТ 4223;
- перекись водорода по ГОСТ 177, 3 %-ный раствор, свежеприготовленный;
- окись цинка по ГОСТ 10262 в виде водной суспензии, разбавленная с соотношении 1:5;
- 1-нитрозо-2-нафтол по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, 2 %-ный раствор, приготовленный в соответствии с 11.3;
- железо сернокислое  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  по ГОСТ 6981, 10 %-ный раствор;
- сероводород;
- фильтр обеззоленный «белая лента»;
- фильтр обеззоленный «синяя лента»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

### 11.3 Подготовка к анализу. Приготовление 2 %-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола

2 г 1-нитрозо-2-нафтола помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и смачивают 1–2 см<sup>3</sup> уксусной кислоты. Содержимое колбы растворяют при перемешивании в 50 см<sup>3</sup> уксусной кислоты, добавляют 50 см<sup>3</sup> горячей воды, энергично взбалтывают в течение 5 мин и фильтруют.

Раствор готовят перед применением.

### 11.4 Проведение анализа

11.4.1 Массу навески пробы и объем раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) для растворения пробы в зависимости от массовой доли кобальта определяют по таблице 6.

Таблица 6

Массовая доля кобальта в стали, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора соляной кислоты (1:1) для растворения, см <sup>3</sup>
От 0,50 до 5,0 включ.	2,0	35
Св. 5,0 до 10,0 включ.	1,0	30
Св.10,0 до 25,0 включ.	0,5	25

11.4.2 Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют при умеренном нагревании в растворе соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1).

После растворения, не прерывая нагревания, раствор окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, выпаривают раствор пробы до объема приблизительно  $10 \text{ см}^3$ , прибавляют  $25 \text{ см}^3$  соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и вновь выпаривают до объема приблизительно  $10 \text{ см}^3$ . Затем раствор переносят в мерную колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , а стакан ополаскивают водой, которую присоединяют к раствору. Объем раствора в колбе не должен превышать  $300 \text{ см}^3$ .

11.4.3 При анализе стали с массовой долей вольфрама от 6 % до 20 % пробу растворяют в растворе соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) объемом на  $20 \text{ см}^3$  больше указанного в таблице 6. После прибавления азотной кислоты раствор нагревают до кипения.

При анализе стали с массовой долей хрома от 10 % до 25 % и углерода от 1 % до 2 % после неполного растворения пробы в растворе соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и азотной кислоты прибавляют  $20 \text{ см}^3$  раствора хлорной кислоты, выпаривают до появления ее паров, охлаждают, добавляют  $5 \text{ см}^3$  соляной кислоты и нагревают до восстановления хрома. Затем добавляют около  $120 \text{ см}^3$  воды,  $15 \text{ см}^3$  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 % каждого пробу растворяют в растворе азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) в количестве  $10 \text{ см}^3$  на 1 г навески пробы, добавляя  $5 \text{ см}^3$  соляной кислоты. После растворения пробы раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в  $25 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), разбавляют водой до  $200 \text{ см}^3$ , кипятят и фильтруют через фильтр «синяя лента», уплотненный фильтробумажной массой, для отделения выделившейся кремниевой кислоты. Фильтрат нагревают до температуры  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  и пропускают через него сероводород. Выделившиеся сульфиды меди и молибдена отделяют фильтрованием содержимого стакана через фильтр «белая лента», уплотненный фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:10), насыщенной сероводородом. К фильтрату прибавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора перекиси водорода, выпаривают до объема  $40 \text{ см}^3$ .

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$  и разбавляют водой до объема  $300 \text{ см}^3$ .

11.4.4 Раствор, полученный согласно 11.4.1 – 11.4.3, нагревают до температуры от 70 °С до 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 см<sup>3</sup>, энергично перемешивают и оставляют до оседания осадка.

Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор с осадком фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата, и отбирают 250 см<sup>3</sup> фильтрата в стакан вместимостью 800 см<sup>3</sup>. Раствор в стакане разбавляют водой до объема около 400 см<sup>3</sup>, добавляют 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, нагревают до температуры 70 °С и осаждают кобальт раствором 1-нитрозо-2-нафтола, прибавляя его в количестве 20 см<sup>3</sup> 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 через двойной фильтр «белая лента», уплотненный фильтробумажной массой, и промывают его от трех до шести раз раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 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 температуре от 750 °С до 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 серноокислым калием и выщелачивают плав водой. Полученный раствор разбавляют водой до объема 250–300 см<sup>3</sup>, снова осаждают кобальт раствором 1-нитрозо-2-нафтола и до стадии прокаливания поступают так, как описано выше начиная со слов «осаждают кобальт раствором 1-нитрозо-2-нафтола, прибавляя его в количестве 20 см<sup>3</sup>».

Прокаленный осадок закиси – окиси кобальта смачивают в тигле 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, нагревают до удаления избытка кислоты, охлаждают, добавляют 0,5–1 см<sup>3</sup>

серной кислоты и осторожно нагревают до полного удаления кислоты (до прекращения выделения паров серной кислоты).

Сухой остаток прокаливают в течение нескольких минут при температуре 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.

### 11.5 Обработка результатов

Массовую долю кобальта в пробе стали  $X$ , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_0 \cdot 0,3804 \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

где  $m_0$  – масса осадка сернокислого кобальта, г;

0,3804 – коэффициент пересчета сернокислого кобальта на кобальт;

$m$  – масса навески пробы, соответствующая отобранной части раствора, г.

## 12 Контроль стабильности градуировочных характеристик

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют не реже одного раза в смену или одновременно с проведением анализа для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений с помощью СО или однородных рабочих проб.

Допускается проводить контроль только для верхнего (нижнего) предела или середины диапазона измерений.

Для СО (пробы) выполняют два определения в условиях повторяемости и проверяют приемлемость полученных результатов анализа в соответствии с 13.

12.2 Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое значение массовой доли химического элемента (кобальта) в СО для контроля  $\bar{C}$ , в процентах, и разность  $\Delta C$  по формуле (7).

$$\Delta C = C_0 - \bar{C}, \quad (7)$$

где  $C_0$  – аттестованное в СО (установленное в паспорте СО) значение массовой доли химического элемента (кобальта), %.

12.3 Если  $\Delta C$  превышает допустимое значение норматива контроля  $\delta_{СТ}$  в соответствии с таблицей А.1, определения повторяют.

Если при повторных определениях  $\Delta C$  вновь превышает норматив контроля  $\delta_{СТ}$ , построение градуировочного графика проводят заново.

## 13 Контроль приемлемости и вычисление результатов анализа

13.1 При анализе каждой пробы стали определения проводят одновременно из двух навесок, получая два параллельных результата в условиях повторяемости.

13.2 Абсолютное расхождение полученных по 13.1 результатов определений сравнивают с пределом повторяемости  $r$  в соответствии с таблицей А.1.

Если абсолютное расхождение между результатами двух определений  $X_1$  и  $X_2$  не превышает предела  $r$ , т.е. выполняется условие (8),

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (8)$$

результаты признают приемлемыми и в качестве окончательного результата анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений.

13.3 Если условие (8) не выполняется, проводят еще одно определение и вычисляют разность между максимальным ( $X_{\max}$ ) и минимальным ( $X_{\min}$ ) результатами.

Полученное значение сравнивают с критическим диапазоном  $CR_{0,95}(3)$  в соответствии с таблицей А.1.

Если абсолютное расхождение между результатами трех определений не превышает предела  $CR_{0,95}(3)$ , т.е. выполняется условие (9),

$$|X_{\max} - X_{\min}| \leq CR_{0,95}(3), \quad (9)$$

где  $X_{\max}$  – максимальное значение трех определений, %;

$X_{\min}$  – минимальное значение трех определений, %,

то результаты признают приемлемыми и в качестве окончательно приводимого результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех определений.

13.4 Если условие (9) не выполняется, результаты определений располагают в ряд по возрастанию ( $X_1 < X_2 < X_3$ ) и в качестве окончательного результата принимают значение второго наименьшего результата определения ( $X_2$ ) с последующим выяснением и устранением причин повышенного разброса результатов.

## 14 Контроль качества результатов анализа

### 14.1 Контроль правильности результатов анализа

14.1.1 Не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб проводят анализ СО для контроля (ГСО, СОП).

14.1.2 Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата анализа массовой доли химического элемента (кобальта)

в СО для контроля  $\bar{C}$  от аттестованного значения  $C_0$  не превышает норматив контроля правильности  $K_T$  в соответствии с таблицей А.1, т.е. выполняется условие (10),

$$|\bar{C} - C_0| \leq K_T \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) определения повторяют.

При повторном невыполнении условия (10) измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

14.1.3 При отсутствии СО допускается проводить контроль правильности методом добавок.

## 14.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

14.2.1 С целью контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа выполняют определение массовой доли химического элемента (кобальта) в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

14.2.2 Число повторных определений должно быть не менее 0,3 % общего числа измерений за контролируемый период.

14.2.3 Внутрилабораторную прецизионность результатов анализа считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализов, превышающих допустимое значение предела внутрилабораторной прецизионности  $R_L$ , приведенное в таблице А.1, составляет не более 5 % числа проконтролированных результатов.

14.3 При соблюдении условий разделов 13 и 14 доверительные границы погрешности  $\Delta$  (расширенная неопределенность  $U$ ) результата анализа не превысят значение, приведенное в таблице А.1.

## 15 Оформление результатов анализа

15.1 Результаты анализа оформляют записью в журнале, протоколом или регистрируют на электронных носителях.

Форма протокола и журнала устанавливается руководителем лаборатории (предприятия).

Совместно с результатом анализа указывают доверительные границы погрешности  $\Delta$  (расширенную неопределенность  $U$ ) и представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta (U), \quad (11)$$

где  $\bar{X}$  – результат анализа (среднеарифметическое значение результатов определения) химического элемента (кобальта) в пробе, %;  
 $\Delta (U)$  – доверительные границы погрешности (расширенная неопределенность) результата анализа, приведенные в таблице А.1, %.

#### Примечания

1 Вместо указания доверительных границ погрешности (расширенной неопределенности) допускается сопровождать результат ссылкой на настоящий стандарт.

2 В случае, когда за окончательный результат анализа принимают медиану, результат анализа представляют без указания доверительных границ его погрешности.

### **16 Контроль приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости**

Результаты анализа, полученные в двух лабораториях, признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними не превышает значение предела воспроизводимости  $R$ , приведенное в таблице А.1, т.е. выполняется условие (12),

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R, \quad (12)$$

где  $\bar{X}_1$  – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (кобальта) первой лаборатории, %;

$\bar{X}_2$  – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (кобальта) второй лаборатории, %.

При невыполнении данного условия устанавливают причины, вызвавшие недопустимое расхождение результатов анализа.

### **17 Требования к квалификации персонала**

Выполнение анализа может проводить специалист, владеющий техникой количественного химического анализа, работы с химическими реактивами, изучивший инструкции по эксплуатации приборов и оборудования, используемых при анализе, и прошедший инструктаж по требованиям безопасности и обращению с химическими реактивами.

## **18 Требования безопасности**

При выполнении анализа следует соблюдать следующие требования безопасности:

- электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;
- обучение специалистов правилам безопасности должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004;
- помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009;
- требования инструкции по охране труда и промышленной безопасности, действующей в лаборатории.

**Приложение А**  
**(обязательное)**

**Показатели качества методов, установленных в настоящем стандарте**

В процентах

Массовая доля кобальта	Доверительные границы погрешности $\Delta$ (расширенная неопределенность $U$ ) ( $P = 0,95$ )	Предел повторяемости $r$ ( $P = 0,95$ )	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0,95}(3)$ ( $P = 0,95$ )	Предел воспроизводимости $R$ ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\delta_{ст}$ ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля правильности $K_T$ ( $P = 0,95$ )	Предел внутрилабораторной прецизионности $R_{л}$ ( $P = 0,95$ )
От 0,0005 до 0,001 включ.	0,0004	0,0004	0,0005	0,0006	0,0004	0,0004	0,0005
Св. 0,001 до 0,002 включ.	0,0007	0,0007	0,0009	0,0011	0,0006	0,0006	0,0009
Св. 0,002 до 0,005 включ.	0,0012	0,0012	0,0015	0,0017	0,0010	0,0010	0,0015
Св. 0,005 до 0,010 включ.	0,0018	0,0018	0,0022	0,0026	0,0015	0,0015	0,0022
Св. 0,010 до 0,020 включ.	0,0025	0,0025	0,0030	0,0036	0,0021	0,0021	0,0030
Св. 0,020 до 0,05 включ.	0,004	0,004	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005
Св. 0,05 до 0,10 включ.	0,009	0,009	0,011	0,013	0,008	0,008	0,011
Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,017	0,017	0,020	0,024	0,014	0,014	0,020
Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,026	0,025	0,030	0,036	0,021	0,021	0,030
Св. 0,50 до 1,0 включ.	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,05	0,05	0,06	0,07	0,04	0,04	0,06
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,08	0,08	0,10	0,12	0,07	0,07	0,10
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,12	0,12	0,14	0,17	0,10	0,10	0,14
Св. 10,0 до 20,0 включ.	0,17	0,16	0,20	0,24	0,14	0,14	0,20
Св. 20,0 до 25,0 включ.	0,25	0,25	0,30	0,36	0,21	0,21	0,30

## Библиография

- |   |   |
|---|---|
| [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29–2013 | Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения  |
| [2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61–2010 | Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки  |
| [3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2014 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа  |
| [4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 91–2019 | Государственная система обеспечения единства измерений. Использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерений». Общие принципы  |
| [5] ИСО 5725-1:2023   | Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения.<br>(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 1: General principles and definitions) |

---

УДК 669.15-194:546.73.06:006.354

МКС 77.080.20

Ключевые слова: легированная сталь, нержавеющая сталь, массовая доля, кобальт, фотометрический метод, атомно-абсорбционный метод, потенциометрический метод, гравиметрический метод

---

Директор НИЦ «Металлтест»  
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»



К.А. Чудный

Директор ЦССМ  
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»



С.А. Горшков