

---

**ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ  
(EACC)**

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

---



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ**

**ГОСТ**  
**12353 —**  
**202**  
*(Проект,  
первая редакция)*

**СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И  
ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ**

**Методы определения кобальта**

*Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения*

**Москва**  
**Российский институт стандартизации**  
**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 .....
11 Гравиметрический метод определения кобальта .....
12 Контроль стабильности градуировочных характеристик .....
13 Выполнение измерений, Контроль приемлемости результатов .....
14 Контроль качества результатов измерений .....
15 Оформление результатов измерений .....
16 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.....
17 Требования к квалификации персонала .....
18 Требования к безопасности .....
Приложение А (обязательное) Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля .....

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

**СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ**

**Методы определения кобальта**

Alloyed and stainless steels and alloys. Methods of cobalt determination

Дата введения — 202 — —

**1 Область применения**

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

фотометрический – при массовой доле кобальта от 0,0005 % до 3,00 %;  
атомно-абсорбционный – при массовой доле кобальта от 0,005 % до 25,0 %;  
потенциометрического титрования – при массовой доле кобальта от 2,00 % до 20,0 %;  
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 12.0.004<sup>1)</sup> 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 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

<sup>1)</sup> Применение ГОСТ 12.0.004-2015 в Российской Федерации прекращено до 1 сентября 2026 г. Пользоваться постановлением Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2021 г. N 2464 «О порядке обучения по охране труда и проверки знания требований охраны труда».

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 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

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

ГОСТ 6552 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 9264 Аммоний лимонокислый. 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 28473 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 34951 Сталь. Определение и классификация по химическому составу и классам качества

**П р и м е ч а н и е –** При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов 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 следующие термины по ГОСТ 34951, РМГ 29 [1], РМГ 61 [2], РМГ 91 [3], а также следующие термины с соответствующими определениями:

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

**3.2 навеска (стали/сплава):** Часть пробы стали (сплава) установленной массы, которая используется для единичного измерения.

**3.3 стандартный образец материала (вещества); СО:** Материал (вещество), одно или несколько свойств которого установлены метрологически обоснованными процедурами, к которому приложен документ, выданный уполномоченным органом, содержащий значения этих свойств с указанием характеристик погрешностей (неопределеностей) и утверждение о прослеживаемости.

**3.4 государственный стандартный образец; ГСО:** Стандартный образец материала (вещества), признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации в государствах, принявших настоящий стандарт, осуществляющим функции в сфере технического регулирования и метрологии.

**3.5 стандартный образец предприятия; СОП:** Стандартный образец материала (вещества), признанный руководством предприятия.

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

**3.7 характеристика погрешности результатов анализа:** Граница интервала, в котором погрешность измерений находится с доверительной вероятностью 0,95.

**3.8 неопределенность измерений:** Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеримой величине.

**3.9 расширенная неопределенность:** Величина, определяемая интервалом во-круг математического ожидания результатов измерений, охватывающим большую долю распределения значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине.

**3.10 повторяемость (сходимость):** Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получены одним методом, с использованием одного оборудования, на одной поверхности пробы, в одной лаборатории, одним и тем же оператором и практически одновременно.

**3.11 внутрилабораторная прецизионность:** Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получают при вариации всех факторов, формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

**3.12 воспроизводимость:** Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получены одним методом на идентичных объектах испытаний в различных лабораториях.

**3.13 предел повторяемости (сходимости):** Допускаемое для принятой вероятности  $P = 0,95$  расхождение между наибольшим и наименьшим из результатов двух единичных измерений, полученных в условиях повторяемости.

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

**3.15 предел внутрилабораторной прецизионности:** Допускаемое для принятой вероятности  $P = 0,95$  расхождение между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности.

**3.16 предел воспроизводимости:** Допускаемое для принятой вероятности  $P = 0,95$  расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости.

**3.17 норматив контроля:** Числовое значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов измерения соответствующим (или не соответствующим) установленным требованиям.

## 4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

II, III – степень окисления химического элемента;

ГСО – государственный стандартный образец;

СОП – стандартный образец предприятия;

СО – стандартный образец;

$\lambda$  – длина волны;

$X$  – массовая доля кобальта;

$m$  – масса навески стали (сплава);  
 $m_1$  – масса кобальта, определенная по градуировочному графику;  
 $T$  – массовая концентрация раствора железосинеродистого калия, выраженная в граммах кобальта;  
 $V$  – объем стандартного раствора хлористого кобальта, взятый для титрования;  
 $V_1$  – объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование;  
 $C$  – значение массовой доли химического элемента;  
 $C_{ct}$  – содержание кобальта в 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлористого кобальта;  
 $C_t$  – концентрация кобальта, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;  
 $C_0$  – значение массовой доли химического элемента в СО (пробе), полученное при построении градуировочной характеристики;  
 $\bar{C}$  – результат анализа;  
 $r$  – предел повторяемости (сходимости) результатов измерений для двух параллельных определений;  
 $CR_{0.95}$  – критический диапазон результатов измерений для трех параллельных определений;  
 $\delta_{ct}$  – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики;  
 $K_t$  – норматив контроля правильности результатов измерений;  
 $R_l$  – предел внутрилабораторной прецизионности;  
 $R$  – предел воспроизводимости;  
 $\Delta$  – характеристика погрешности результата анализа,  $P = 0,95$ ;  
 $U$  – расширенная неопределенность результата измерений.

## 5 Общие требования

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

## 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. Светопоглощение раствора измеряют при длине волны  $\lambda = 415$  нм.

Вольфрам, ниобий, кремний и титан отделяют кислотным гидролизом.

Кобальт предварительно отделяют от основных компонентов стали (сплава) 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, технические средства, реактивы и растворы:

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

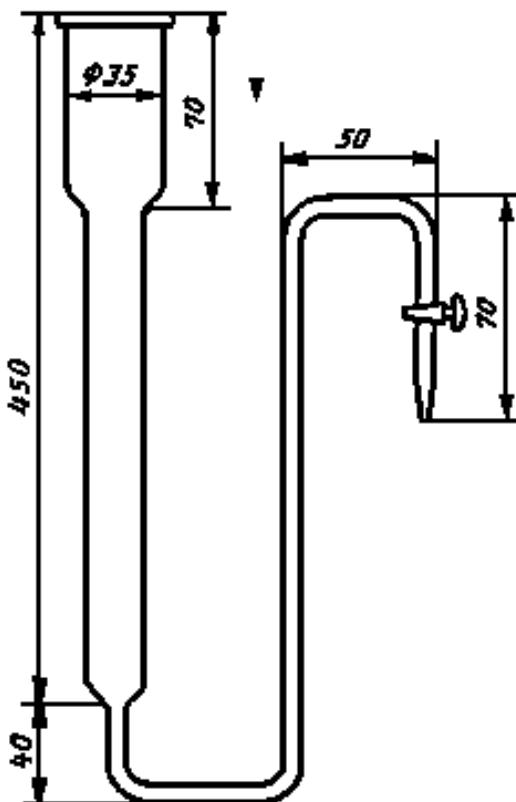


Рисунок 1 – Хроматографическая колонка

- сильноосновной анионит типа АВ-17-8ЧС по ГОСТ 20301, приготовленный в соответствии с 6.3.1;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261, 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 и разбавленная в соотношении 1:50;
- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, 50 %-ный раствор;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 5 %-ный раствор.
- нитрозо-Р-соль по [4], 0,1 %-ный раствор
- аммоний роданистый, 5%-ный раствор;
- железо карбонильное, особой чистоты;
- кобальт металлический, марки К0;
- кобальт хлористый, стандартные растворы А и Б, приготовленные в соответствии с 6.3.2;
  - сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613;
  - индикатор универсальный, бумага;
  - фильтр «белая лента».

### **6.3 Подготовка к выполнению анализа**

#### **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 смолы с размером зерна менее 0,6 мм взвесь смолы 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>. Оставшуюся на сите смолу 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.

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 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 Стандартные растворы кобальта хлористого

6.3.2.1 Приготовление раствора 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 Приготовление раствора Б: 10 см<sup>3</sup> 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 Выполнение анализа

### 6.4.1 Приготовление аликовотной части раствора

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

Таблица 1

Массовая доля кобальта, %	Масса навески, г	Разбавление, см <sup>3</sup>	Аликовотная часть, см <sup>3</sup>
От 0,0005 до 0,002 включ.	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

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

6.4.1.2 Навеску стали (сплава) 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 кислоты, 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 до 90 °С, отфильтровывают выпавший осадок вольфрамовой, кремневой, ниобиевой и титановой кислот на два фильтра «белая лента» и 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 мл/мин. Когда уровень раствора в колонке будет на 1–2 см выше слоя смолы, 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 смолы. Пропускают через колонку еще 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрации 9 моль/дм<sup>3</sup> (9 н.). Фильтрат 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 мл/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

Для подготовки смолы 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 универсальному индикатору. Промывную жидкость отбрасывают.

При содержании 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 водой и перемешивают.

6.4.1.6 Аликвотную часть раствора помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают несколько капель азотной кислоты и выпаривают до влажных солей.

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 водой и перемешивают.

6.4.1.7 Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотоколориметре при длине волны  $\lambda = 415$  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.

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

#### 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 кислоты, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании.

Далее поступают в соответствии с 6.4.1.3–6.4.1.7

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.

### 6.5 Обработка результатов

Массовую долю кобальта  $X$  в процентах вычисляют по формуле

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

где  $m$  – масса навески стали (сплава), соответствующая колориметрируемой аликвотной части анализируемого раствора, мг;

$m_1$  – масса кобальта, определенная по градуировочному графику, мг.

## 7 Фотометрический метод определения кобальта (0,005 % – 0,5%)

### 7.1 Сущность метода

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

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

Влияние железа, хрома и никеля, мешающих определению, устраниют 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, технические средства, реактивы и растворы:

- спектрофотометр, спектрофотоколориметр 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 [4], 0,1 %-ный и 1,0 %-ный растворы;
- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, 40 %-ный и 50 %-ный растворы;
- калий пирофосфорнокислый, 80 %-ный раствор;
- железо карбонильное по ГОСТ 13610 или с массовой долей кобальта менее 0,005 %;
- окись цинка в виде водной суспензии, разбавленной в соотношении 1:5;
- кобальт металлический марки К0 с массовой долей кобальта не менее 99,99 %;
- 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 «белая лента».

## **7.3 Подготовка к выполнению анализа**

### **7.3.1 Стандартные растворы кобальта**

7.3.1.1 Приготовление раствора 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 Приготовление раствора 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.

7.3.1.1 Приготовление раствора В: 2,5 г железа растворяют в 40 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям, добавляют при помощи микробюretки 12,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б и далее поступают в соответствии с 7.4.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора.

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

Раствор готовят перед употреблением.

### 7.3.2 Раствор фона

Для приготовления раствора: 2,5 г железа растворяют в 40 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), окисляют азотной кислотой, добавляя ее по каплям и далее поступают в соответствии с 7.4.2 до момента осаждения железа и фильтрования раствора.

## 7.4 Проведение анализа

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

7.4.1.1 Массу навески стали (сплава) 0,25 г при массовой доле кобальта от 0,10 % до 0,20 % или 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 до 90 °С, отфильтровывают осадок кремниевой, вольфрамовой, ниобиевой и титановой кислот на два фильтра «белая лента» и 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.

Аликовотную 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 пиофосфорнокислого 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.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотоколориметре или спектрофотометре при длине волны  $\lambda = 500$  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.

7.4.1.2 Раствор сравнения готовят следующим образом: аликовотную 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 пиофосфорнокислого калия. Раствор кипятят 1 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую долю кобальта находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

#### 7.4.1.3 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 7.4.1.1–7.4.1.2.

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.

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

7.4.2.1 Массу навески пробы и объем раствора соляной кислоты для растворения пробы в зависимости от массовой доли кобальта определяют по таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля кобальта, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора соляной кислоты для растворения, см <sup>3</sup>
От 0,005 до 0,025 включ.	2,5	40
Св. 0,025 » 0,10 »	1,0	30
» 0,10 » 0,50 »	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. 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> раствора соляной кислоты и снова выпаривают раствор до объема около 10 см<sup>3</sup>, нейтрализуют аммиаком до слабокислой среды. 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 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 складчатый фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата.

В зависимости от массовой доли кобальта отбирают по таблице 3 две аликвотные части раствора пробы и фона и помещают их в две мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Таблица 3

Массовая доля кобальта, %	Объем аликовотной части раствора, см <sup>3</sup>	Объем раствора фона, см <sup>3</sup>	Масса пробы, соответствующая аликовотной части, г
От 0,005 до 0,025 включ.	20	—	0,2
Св. 0,025 » 0,10 »	10	10	0,04
» 0,10 » 0,50 »	3	15	0,01
Примечание – Знак «—» означает, что при данной массовой доле кобальта разведение раствора не требуется			

7.4.2.4 Для приготовления раствора сравнения к раствору в первой колбе добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого натрия, 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Для приготовления окрашенного раствора к раствору во второй колбе доливают 10 см<sup>3</sup> раствора нитрозо-Р-соли, 10 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и оставляют на 10 мин при температуре от 15 °C до 25 °C. Затем добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 500–530 нм.

#### 7.4.2.4 Построение градуировочного графика

Для получения раствора 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> 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 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> раствора нитрозо-Р-соли и раствора уксуснокислого натрия, перемешивают и оставляют на 10 мин при температуре от 15 °C до 25 °C. Затем добавляют по 10 см<sup>3</sup> 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 массовымолям кобальта строят градуировочный график.

## 7.5 Обработка результатов

Массовую долю кобальта  $X$  в процентах вычисляют по формуле (1).

## 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. Светопоглощение раствора измеряют при длине волны  $\lambda = 500$  нм.

Влияние железа, никеля и меди, мешающих определению кобальта, устраниют 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, технические средства, реактивы и растворы:

- спектрофотометр, спектрофотоколориметр 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 раствор по ГОСТ 3760;
- нитрозо-Р-соль по [4], 0,1 %-ный и 1,0 %-ный растворы;
- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, 50 %-ный раствор;
- железо карбонильное, особой чистоты;
- кобальт металлический, марки К0;
- кобальт хлористый, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 8.3;
- фильтр «белая лента».

### 8.3 Подготовка к выполнению анализа

Стандартный раствор кобальта хлористого. Для приготовления раствора: 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 Выполнение анализа

### 8.4.1 Приготовление аликовотной части раствора

8.4.1.1 Навеску стали (сплава) 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 м<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, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 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.

8.4.1.3 Аликовотную 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 раствор аммиака, приливая его до начала выпадения осадка гидроокисей 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 водой до метки и перемешивают.

8.4.1.4. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или спектрофотоколориметре при длине волны  $\lambda = 500$  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 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: аликовотную 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 водой и перемешивают.

8.4.1.6 Массовую долю кобальта находят по градуировочному графику с учетом

поправки контрольного опыта.

#### **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 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 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.

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.

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 хлористого 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.

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.

## 8.5 Обработка результатов

Массовую долю кобальта  $X$  в процентах вычисляют по формуле (1).

# 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, технические средства, 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, 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;
- сильноосновной анионит типа АВ-17-8ЧС по ГОСТ 20301, приготовленный в соответствии с 6.3.1;
- сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613;
- кислота соляная по ГОСТ 3118, молярной концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5 н.) и разбавленная в соотношении 3:1; 1:1; 1:2 и 1:30;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная в соотношении 1:100;
- аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760;
- аммоний хлористый по ГОСТ 3772;

- аммоний лимоннокислый по ГОСТ 9264;
- кобальт металлический, марки К0.
- кобальт хлористый, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 9.3.1;
- калий железосинеродистый по ГОСТ 4206, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 9.3.2;
- индикатор универсальный, бумага;
- фильтр «синяя лента».

### **9.3 Подготовка к выполнению анализа**

#### **9.3.1 Стандартный раствор кобальта хлористого**

Для приготовления раствора: 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 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 кобальта хлористого содержит 0,001 г кобальта.

#### **9.3.2 Стандартный раствор калия железосинеродистого**

9.3.2.1 Для приготовления раствора: 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 хлористого кобальта, пропущенному через колонку с анионитом.

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

Далее поступают в соответствии с 9.4.

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

$$T = \frac{V \cdot C_{ct}}{V_1}, \quad (2)$$

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

$V_1$  – объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

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

#### 9.4. Проведение анализа

9.4.1 Навеску стали (сплава) 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.

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» с добавлением небольшого количества бессольной фильтробумажной массы и промывают 10–12 раз горячей азотной кислотой (разбавленной в соотношении 1:100). Фильтр с осадком отбрасывают.

9.4.2 Раствор выпаривают почти досуха, прибавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают почти досуха.

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 температуры от 15 °С до 25 °С и переносят в ионообменную колонку со смолой, предварительно промытой 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 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<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 смолы. Пропускают через колонку еще 120–150 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 3:1) и полученный фильтрат отбрасывают.

9.4.3 Кобальт десорбируют 200–250 см<sup>3</sup> соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2) со скоростью 1–1,5 мл/мин, собирая элюат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Для подготовки смолы 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 универсальному индикатору. 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 раствор аммиака до начала выделения осадка гидроокисей металлов, который растворяют, прибавляя по каплям соляную кислоту (разбавленную в соотношении 1:1).

9.4.4 Раствор охлаждают до температуры от 15°C до 25°C, прибавляют 10 г лимоннокислого аммония, 15 г хлористого аммония, 20–25 см<sup>3</sup> 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 burette и показания прибора после прибавления каждой капли.

Объем раствора в burette, соответствующий максимальному изменению показаний прибора, принимают за объем, пошедший на титрование.

## 9.5 Обработка результатов

Массовую долю кобальта ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$T = \frac{V_1 T \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где  $V_1$  – объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

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

$m$  – масса навески, 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, при длине волны 240,7 нм или 252,1 нм.

Метод применяют при разногласии в оценке качества сталей (сплавов).

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

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, технические средства, 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, 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 и разбавленная в соотношении 1:1;
- смесь фосфорной и серной кислот, приготовленная в соответствии с 10.3.1;
- железо электролитическое или карбонильное с содержанием кобальта менее 0,005 %;
- кобальт металлический, содержащий не менее 99,99 % кобальта (Со), марки К0;
- стандартные растворы кобальта А, Б, В, Г, Д, приготовленные в соответствии с 10.3.2;
- фильтр «белая лента».

### 10.3 Подготовка к выполнению измерений

#### 10.3.1 Смесь фосфорной и серной кислот

Для приготовления смеси: 150 см<sup>3</sup> фосфорной 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 Стандартные растворы кобальта

10.3.2.1 Приготовление раствора 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 Приготовление раствора 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 Приготовление раствора 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 Приготовление раствора 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 Приготовление раствора 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 Выполнение анализа

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

10.4.1.1 Отбирают навеску стали (сплава) массой, в зависимости от массовой доли кобальта, в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4

Массовая доля кобальта, %	Масса навески, г	Разбавление, см <sup>3</sup>
От 0,25 до 1,5 включ.	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/см <sup>3</sup>

10.4.1.2 Навеску стали (сплава) 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 выпаривают 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 приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают до метки и перемешивают.

10.4.1.4 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 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 нулевого раствора 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 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.

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

10.4.2.1 Отбирают навеску пробы массой, в зависимости от массовой доли кобальта, в соответствии с таблицей 5.

Таблица 5

Массовая доля кобальта, %	Масса навески пробы, г	Объем основного раствора, см <sup>3</sup>	Объем аликовотной части, см <sup>3</sup>	Объем разбавленного раствора, см <sup>3</sup>
От 0,005 до 0,025 включ.	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 »	0,23	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 кислот. После растворения раствор окисляют несколькими каплями азотной кислоты.

При анализе нержавеющих сталей 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 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 в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата, и в случае необходимости разбавляют согласно таблице 5.

Атомную абсорбцию кобальта измеряют при длине волны 240,7 нм в пламени

ацетилен – воздух или закись азота – ацетилен.

#### 10.4.2.2 Построение градуировочного графика

10.4.2.2.1 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 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> и поступают далее в соответствии с 10.4.2.1.

10.4.2.2.2 При массовой доле кобальта от 0,025 % до 0,05 % 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 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> и поступают далее в соответствии с 10.4.2.1.

10.4.2.2.3 При массовой доле кобальта выше 0,05 % до 0,5 % 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 кислот и поступают далее в соответствии с 10.4.2.1 (растворы переносят в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>).

10.4.2.2.4 При массовой доле кобальта выше 0,5 % до 5,0 % 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. Изначально берут 7 стаканов и добавляют железо, потом 6 стаканов (т.к. одна проба холостая)

В каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси 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 поступают в соответствии с 10.4.2.1.

10.4.2.2.5 При массовой доле кобальта выше 5,0 % до 10,0 % 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 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> и поступают далее в соответствии с 10.4.2.1.

10.4.2.2.6 При массовой доле кобальта свыше 10,0 % до 25,0 % 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. Добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси кислот и растворяют, окисляют и выпаривают вышеизложенным способом. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой и перемешивают.

Из полученных растворов отмеряют по 5 см<sup>3</sup> в мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> и поступают далее в соответствии с 10.4.2.1.

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

По градуировочному графику находят массовую долю кобальта в испытуемом растворе.

## 10.5 Обработка результатов

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

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

$$X = \frac{C_r \cdot V_k \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где  $C_r$  – концентрация кобальта, найденная 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 отобранный части раствора г.

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

### 11.1 Сущность метода

Метод основан на растворении стали (сплава) 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.

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

При выполнении анализа применяют следующие технические средства, 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 и 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;
- перекись водорода 3 %-ный раствор, свежеприготовленный;
- окись цинка по ГОСТ 10262 в виде водной суспензии, разбавленная с соотношением 1:5;
- 1-нитрозо-2-нафтол по [5] свежеприготовленный, 2 %-ный раствор, приготовленный в соответствии с 11.3;
- железо сернокислое  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10 %-ный раствор;
- сероводород.

### 11.3 Подготовка к выполнению измерений

Раствор 1-нитрозо-2-нафтол, 2 %-ный.

Для приготовления раствора: 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, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора соляной кислоты (1:1), см <sup>3</sup>
От 0,5 до 5,0 включ.	2	35
Св. 5,0 » 10,0 »	1	30
» 10,0 » 25,0 »	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 10 см<sup>3</sup>, прибавляют 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и вновь выпаривают до объема 10 см<sup>3</sup>. Затем раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, а стакан ополаскивают водой, которую присоединяют к раствору. Объем раствора в колбе не должен превышать 300 см<sup>3</sup>.

11.4.3 При анализе стали с массовой долей вольфрама от 6 % до 20 % пробу растворяют в растворе соляной кислоты объемом на 20 см<sup>3</sup> 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 и азотной кислот прибавляют 20 см<sup>3</sup> раствора хлорной кислоты, выпаривают до появления ее паров, охлаждают, добавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до восстановления хрома. Затем добавляют около 120 см<sup>3</sup> воды, 15 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> на 1 г навески

пробы, добавляя 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты. После растворения пробы раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup>, кипятят и фильтруют через плотный фильтр с фильтробумажной массой выделившуюся кремниевую кислоту. Фильтр нагревают до температуры 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 (разбавленной в соотношении 1:10), насыщенной сероводородом. К фильтрату прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода, выпаривают до объема 40 см<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и разбавляют водой до объема 300 см<sup>3</sup>.

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 фильтруют через сухой фильтр 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-нафтала, 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 на двойной бессольный фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, и промывают его сначала от трех до шести раз холодным 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 сернокислым калием и выщелачивают плав водой. Полученный раствор разбавляют водой до объема 250–300 см<sup>3</sup>, 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<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.

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 измерений

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

$$X = \frac{m_0 \cdot 0,3804 \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

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

0,3804 – коэффициент пересчета сернокислого кобальта на кобальт;

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

## 12 Контроль стабильности градуировочных характеристик

12.1 Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляют не реже одного раза в смену для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений с помощью СО или однородных проб.

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

Для СО (пробы) выполняют два измерения в условиях повторяемости и проверяют приемлемость полученных результатов измерений в соответствии с пунктом 12.2.

12.2 Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое значение массовой доли химического элемента (кобальта)  $C$ , в процентах, и разность  $\Delta C$  по формуле

$$\Delta C = C_0 - C, \quad (6)$$

где  $C_0$  – значение массовой доли химического элемента в СО (пробе), полученное при построении градуировочной характеристики, %.

12.3 Если  $\Delta C$  превышает допускаемое значение  $\delta_{ст}$  в соответствии с таблицей А.1, измерения повторяют. Если при повторных измерениях  $\Delta C$  превышает допускаемое значение, осуществляют восстановление градуировочной характеристики.

### 13 Выполнение измерений, контроль приемлемости результатов

13.1 Выполняют два измерения массовой доли кобальта в пробе в условиях повторяемости.

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

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает предела  $r$

$$|C_1 - C_2| \leq r, \quad (7)$$

результаты признают приемлемыми и в качестве окончательно приводимого результата принимают среднее арифметическое значение двух измерений.

13.3 Если условие (7) не выполняется, проводят еще одно измерение и вычисляют разность между максимальным  $C_{\max}$  и минимальным  $C_{\min}$  результатами измерений.

Полученное значение сравнивают с критическим диапазоном  $CR_{0.95}$  в соответствии с таблицей А.1.

Если абсолютное расхождение между результатами трех измерений не превышает предела  $CR_{0.95}$ , определенного по формуле (8)

$$|C_{\max} - C_{\min}| \leq CR_{0.95}, \quad (8)$$

где  $C_{\max}$  – максимальное значение трех измерений, %;

$C_{\min}$  – минимальное значение трех измерений, %,

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

13.4 Если условие (8) не выполняется, результаты измерений располагают в ряд по возрастанию ( $C_1 < C_2 < C_3$ ) и в качестве окончательного результата принимают значение второго наименьшего измерения ( $C_2$ ) с последующим выяснением и устранением причин повышенного разброса результатов.

13.5 Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и соответствующее значение характеристики погрешности результата анализа  $\Delta$  ( $U$ ), приведенное в таблице А.1.

## 14 Контроль качества результатов измерений

### 14.1 Контроль правильности результатов анализа

14.1.1 Контроль правильности проводят по результатам воспроизведения аттестованных значений массовой доли химических элементов в ГСО или СОП. Норматив контроля правильности результатов  $K_T$  представлен в таблице А.1.

14.1.2 Число результатов при контроле правильности должно быть не менее 0,3 % общего числа определений за контролируемый период.

14.1.3 Правильность измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов, превышающих допускаемое значение  $K_T$ , составляет не более 5 % числа проконтролированных результатов.

### 14.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений

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

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

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

14.3 При соблюдении условий разделов 13 и 14 характеристика погрешности (расширенная неопределенность) результата измерений не превысит значения  $\Delta$  ( $U$ ), приведенного в таблице А.1.

## 15 Оформление результатов измерений

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

Совместно с результатом измерений представляют характеристику погрешности  $\Delta$  (расширенную неопределенность  $U$ ) и представляют в виде

$$\bar{C} \pm \Delta(U), \quad (9)$$

где  $\bar{C}$  – результат измерения химического элемента в пробе, %;

$\Delta(U)$  – значение характеристики погрешности результата измерений (расширенная неопределенность), %.

Примечание – Вместо указания характеристики погрешности (расширенной неопределенности) допускается сопровождать результат ссылкой на настоящий стандарт.

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

Результаты, полученные в двух лабораториях, признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними не превышает предела воспроизводимости  $R$ , приведенного в таблице А.1.

## **17 Требования к квалификации персонала**

Выполнение измерений может производить оператор, владеющий техникой работы с химическими реактивами и на соответствующем приборе в зависимости от применяемого метода определения кобальта

## **18 Требования безопасности**

При выполнении измерений следует соблюдать следующие требования безопасности:

- электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;
- организацию обучения работающих безопасности труда по 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)**

**Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля**

Таблица А.1

В процентах

Массовая доля химического элемента С	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$ ( $P = 0,95$ )	Предел повторяемости $r$ ( $P = 0,95$ )	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0,95}$ ( $P = 0,95$ )	Предел воспроизводимости $R$ ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\delta_{ct}$ ( $P = 0,90$ )	Норматив контроля правильности $K_T$ ( $P = 0,90$ )	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_l$ ( $P = 0,95$ )
От 0,0005 до 0,001 включ.	0,0004	0,0004	0,0005	0,0006	0,0004	0,0004	0,0005
Св. 0,001 » 0,002 »	0,0007	0,0007	0,0009	0,0011	0,0006	0,0006	0,0009
» 0,002 до 0,005 »	0,0012	0,0012	0,0015	0,0017	0,0010	0,0010	0,0015
» 0,005 до 0,010 »	0,0018	0,0018	0,0022	0,0026	0,0015	0,0015	0,0022
» 0,010 » 0,02 »	0,0025	0,0025	0,0030	0,0036	0,0021	0,0021	0,0030
» 0,02 » 0,05 »	0,004	0,004	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005
» 0,05 » 0,10 »	0,009	0,009	0,011	0,013	0,008	0,008	0,011
» 0,10 » 0,20 »	0,017	0,017	0,020	0,024	0,014	0,014	0,020
» 0,20 » 0,5 »	0,026	0,025	0,030	0,036	0,021	0,021	0,030
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04
» 1,0 » 2,0 »	0,05	0,05	0,06	0,07	0,04	0,04	0,06

Массовая доля химического элемента С	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$ ( $P = 0,95$ )	Предел повторяемости $r$ ( $P = 0,95$ )	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0,95}$ ( $P = 0,95$ )	Предел воспроизведимости $R$ ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\delta_{ct}$ ( $P = 0,90$ )	Норматив контроля правильности $K_T$ ( $P = 0,90$ )	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_L$ ( $P = 0,95$ )
» 2,0 » 5,0 »	0,08	0,08	0,10	0,12	0,07	0,07	0,10
» 5,0 » 10,0 »	0,12	0,12	0,14	0,17	0,10	0,10	0,14
» 10,0 » 20,0 »	0,17	0,16	0,20	0,24	0,14	0,14	0,20
» 20,0 » 25,0 »	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 91–2019 | Государственная система обеспечения единства измерений. Использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерений». Общие принципы                 |
| [4] ТУ 6-09-5320-86   | Индикатор химический Нитрозо-р-соль. Технические условия   |
| [5] ТУ 6-09-07-1689-89  | 1-нитрозо-2-нафтол. Технические условия  |

УДК 669.15-194:546.73.06:006.354

МКС 77.080.20

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

Заместитель директора НИЦ «Металлтест»  
ГНЦ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»

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

К.А. Чудный

С.А. Горшков