# НИКЕЛЬ

# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Издание официальное

Группа В59

УДК 669.24: 546.73.06: 006.354

#### межгосударственный СТАНДАР

#### НИКЕЛЬ

ГОСТ 13047.6-81\*

# Методы определения кобальта

Nickel. Methods for the determination of cobalt

Взамен ΓΟCT 13047.6--67

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21 декабря 1981 г. № 5514 срок введения установлен

c 01.01.82

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3-93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6-93)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения кобальта в никеле: фотометрический с роданидом и диантипирилметаном при массовой доле его от 0,1 до 0,8 %; фотометрический с нитрозо-Р-солью при массовой доле его от 0,003 до 0,8 %; потенциометрический при массовой доле его от 0.25 до 1.0 %; атомно-абсорбционный при массовой доле его от 0.003 до 0.8 %.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2249—80.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13047.1—81. Контроль точности результатов анализа осуществляют по ГСО или методом добавок.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## 2. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С РОДАНИДОМ и диантипирилметаном

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, экстракции комплексного соединения кобальта с роданидом и диантипирилметаном из 0,5 М раствора соляной кислоты и последующем измерении оптической плотности окращенного раствора при длине волны 620 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 3: 2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и 5 н. раствор.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее СССР X изд., раствор 100 г/дм<sup>3</sup>, свежеприготовленный.

Аммоний роданистый, раствор 400 г/дм<sup>3</sup>.

Хлороформ по ГОСТ 20015—88, перегнанный.

## Издание официальное

Перепечатка воспрещена



\* Переиздание (июль 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1986 г. (ИУС 10—86)

Диантипирилметан, раствор 20 г/дм<sup>3</sup> в хлороформе.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166—76.

Кобальт металлический по ГОСТ 123—98.

Стандартные растворы кобальта.

Раствор А: 1,0000 г кобальта растворяют в 30 см $^3$  соляной кислоты, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см $^3$ , доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор Б: 25 см<sup>3</sup> раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

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

### (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску никеля массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты. После удаления окислов азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

При массовой доле до 0,5 % кобальта отбирают 20 см³ раствора в стакан вместимостью 150 см³, при массовой доле свыше 0,5 % кобальта — 10 см³. В стакан приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Снова прибавляют 10 см³ соляной кислоты и повторяют выпаривание. К остатку добавляют 5 см³ раствора соляной кислоты, 5 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 10 см³ раствора роданистого аммония, доливают водой до 50 см³ и раствор в воронке перемешивают после добавления каждого реактива. Добавляют 10 см³ раствора диантипирилметана и экстрагируют в течение 2 мин. После расслоения органическую фазу переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Экстракцию повторяют два раза с 5 см³ раствора диантипирилметана. Экстракты объединяют в мерной колбе и доливают хлороформом до метки. В колбу добавляют 0,3 г сернокислого натрия и перемешивают до осветления раствора.

Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 620 нм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

Массу кобальта находят по градуировочному графику.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В пять из шести делительных воронок вместимостью по  $100 \text{ см}^3$  отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и  $5,0 \text{ см}^3$  раствора  $\mathbf{5}$ , что соответствует 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мг кобальта. Во все воронки наливают по  $5 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты и  $10 \text{ см}^3$  раствора аскорбиновой кислоты и далее анализ ведут, как указано в  $\mathbf{n}$ . 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий кобальт.

По полученным значениям оптических плотностей растворов к соответствующим им массовым концентрациям кобальта строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

- 2.4. Обработка результатов
- 2.4.1. Массовую долю кобальта (Х) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m} \; ,$$

где  $m_1$  — масса кобальта в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

 $m_2$  — масса кобальта в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

т — масса навески никеля, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля кобальта, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	Массовая доля кобальта, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0003 до 0,006	0,002	Св. 0,06 до 0,12	0,02
Св. 0,006 » 0,01	0,003	» 0,12 » 0,25	0,03
» 0,01 » 0,03	0,004	» 0,25 » 0,5	0,04
» 0,03 » 0,06	0,01	» 0,5 » 0,8	0,05

# 3. МЕТОЛ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ

### 3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, экстракции кобальта в хлороформ в виде комплексного соединения с роданидом и диантипирилметаном из  $0.5\,\mathrm{M}$  раствора соляной кислоты, реэкстракции в водный буферный раствор и измерении оптической плотности комплекса кобальта с нитрозо-P-солью при длине волны  $500\,\mathrm{mm}$ .

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

рН-метр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, растворы 3:2 и 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и 5 н. раствор.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее СССР X изд., раствор 100 г/дм<sup>3</sup>, свежеприготовленный.

Аммоний роданистый, ГОСТ 27067—86, раствор 400 г/дм<sup>3</sup>.

Диантипирилметан, раствор 20 г/дм<sup>3</sup>, в хлороформе.

Хлороформ по ГОСТ 20015—88, перегнанный.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75 и растворы 1:1 и 0,2 М.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 50 %-ный и 0,2 М растворы.

Буферный раствор:  $150 \text{ см}^3 0.2 \text{ M}$  раствора уксусной кислоты смешивают с  $850 \text{ см}^3 0.2 \text{ M}$  раствора уксуснокислого натрия. pH раствора должно быть  $5.3 \pm 0.1$ . Устанавливают его на pH-метре добавлением уксусной кислоты или 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия.

Нитрозо-*P*-соль по ТУ 6—09—07—1582—87, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>.

Раствор хранят в темном сосуде.

Кобальт металлический по ГОСТ 123-98.

Стандартные растворы кобальта.

Раствор А: 0,2000 г кобальта растворяют в  $30~{\rm cm}^3$  соляной кислоты, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью  $1000~{\rm cm}^3$ , доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор Б: 25 см<sup>3</sup> раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

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

- 3.1, 3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).
- 3.3. Проведение анализа
- 3.3.1. Навеску никеля массой, установленной в зависимости от массовой доли кобальта, в соответствии с табл. 2, помещают в стакан вместимостью  $250 \text{ см}^3$  и растворяют в растворе азотной кислоты 3:2.

После удаления окислов азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля кобальта, %	Масса навески никеля, г	Объем раствора азотной кислоты 3:2 для растворения, см <sup>3</sup>	Объем аликвотной части анализируемого раствора, см <sup>3</sup>
От 0,003 до 0,01	5	40	40
Св. 0,01 » 0,1	1	15	25
» 0,1	0,5	10	10
» 0,5	0,5	10	5

Аликвотную часть раствора в соответствии с табл. 2 отбирают в стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают досуха. Вновь приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривание повторяют. К остатку добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, 5 см<sup>3</sup> воды и

нагревают до растворения. Раствор охлаждают, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора роданистого аммония, перемешивая после добавления каждого реактива. Раствор доливают водой до 50 см<sup>3</sup> и перемешивают. Добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора диантипирилметана и экстрагируют в течение 1 мин. После расслоения фаз помещают органический слой в другую делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К водной фазе добавляют два раза по 5 см<sup>3</sup> раствора диантипирилметана и экстракцию повторяют. Экстракты объединяют и кобальт дважды реэкстрагируют в течение 1 мин буферным раствором, добавляя его по 15 см<sup>3</sup>. Реэкстракты сливают в стакан, прибавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты 1 : 1, и раствор выпаривают до 10—20 см<sup>3</sup>. Затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия и кипятят 2—3 мин. Затем добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора нитрозо-*P*-соли, снова кипятят 2—3 мин, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты 1 : 1 и еще раз кипятят в течение 1 мин.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемещивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 500 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу кобальта находят по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи делительных воронок вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отбирают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,10 мг кобальта. Во все воронки наливают по 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора роданистого аммония, доводят водой до объема 50 см<sup>3</sup>, перемешивают, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора диантипирилметана и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий кобальт.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим массовым концентрациям кобальта строят градуировочный график.

- 3.3.1, 3.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).
- 3.4. Обработка результатов
- 3.4.1. Массовую долю кобальта (Х) в процентах вычисляют по формуле

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

где  $m_1$  — масса кобальта, найденная по градуировочному графику, г;

*m* — масса навески никеля, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

### 4. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

#### 4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте и последующем титровании кобальта раствором железосинеродистого калия.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Потенциометр.

Мешалка электромагнитная типа ММ-3.

Электроды, состоящие из платиновых проволок, впаянных в стеклянные трубочки (см. чертеж).

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, перегнанная и раствор 3:2.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный.

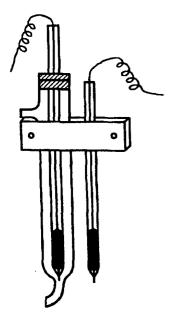
Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, раствор 300 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3769—78, раствор 250 г/дм<sup>3</sup>.

Калий железосинеродистый по ГОСТ 4206—75, перекристаллизованный из водного раствора и высушенный при 70—75 °C.

Растворы железосинеродистого калия для титрования кобальта.

# Электроды для выполнения анализа потенциометрическим методом



Раствор А: 5,58 г перекристаллизованной соли растворяют в 50—60 см<sup>3</sup> воды. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки водой и перемешивают.

 $1 \text{ cm}^3$  полученного раствора соответствует примерно 1 мr кобальта.

Раствор хранят в темной склянке.

Раствор Б: 250 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует приблизительно 0,5 мг ко-бальта.

Массовую концентрацию раствора железосинеродистого калия устанавливают по стандартному образцу никеля. Для этого берут навеску стандартного образца никеля массой 1 г и далее проводят анализ, как указано в п. 4.3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

Навеску никеля массой 1 г растворяют при нагревании в  $15 \text{ см}^3$  раствора азотной кислоты 3:2, выпаривают раствор до  $5-6 \text{ см}^3$ , прибавляют  $30 \text{ см}^3$  воды, кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. В холодный раствор приливают  $10 \text{ см}^3$  рас-

твора сернокислого аммония, 5 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты, 40—60 см<sup>3</sup> аммиака и 80 см<sup>3</sup> воды. Аммиак следует добавлять небольшими порциями, следя за тем, чтобы раствор не разогревался. При разогревании раствор следует быстро охладить.

В подготовленный раствор погружают электроды, включают потенциометр и мотор мешалки. Титруют раствором железосинеродистого калия, добавляя его из бюретки по одной капле.

Конец титрования устанавливают по резкому отклонению стрелки гальванометра или по сигнальной лампе потенциометра.

4.4. Обработка результатов

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

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

где V — объем раствора железосинеродистого калия, израсходованный на титрование, см $^3$ ;

C — массовая концентрация раствора железосинеродистого калия по кобальту, г/см<sup>3</sup>;

m — масса никеля, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля кобальта, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
От 0,25 до 0,50 Св. 0,50 » 0,75	0,04 0,05	
» 0,75 » 1,00	0,06	

# 5. МЕТОД АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ

#### 5.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте с последующим измерением атомной абсорбции кобальта в пламени ацетилен — воздух при длине волны 240,7 нм.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями.

Источник излучения для кобальта.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 1:1.

Порошок никелевый по ГОСТ 9722—97 с массовой долей кобальта менее 0,001 %.

Раствор никеля: 25,0 г никеля растворяют в 200 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты. После удаления окислов азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Кобальт металлический по ГОСТ 123-98.

Стандартные растворы кобальта.

Раствор А: 1,0000 г кобальта растворяют в 30 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, удаляют окислы азота кипячением, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор Б: 25 см<sup>3</sup> раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор В: 50 см<sup>3</sup> раствора Б отбирают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,02 мг кобальта.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Навеску никеля массой, установленной в зависимости от массовой доли кобальта в пробе, в соответствии с табл. 4, помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в растворе азотной кислоты.

Таблипа 4

Массовая доля кобальта, %	Масса навески никеля, г	Объем раствора азотной кислоты для растворения, см <sup>3</sup>
От 0,003 до 0,005 включ.	1,5	20
CB. 0,005 » 0,10 »	1,0	15
» 0,1 » 0,8 »	0,5	10

После удаления окислов азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. При массовой доле в никеле свыше 0,1 % кобальта отбирают в другую мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> аликвотную часть анализируемого раствора 20 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Измеряют атомную абсорбцию кобальта в анализируемом растворе в пламени ацетилен — воздух при длине волны 240,7 нм параллельно с растворами для построения градуировочного графика и растворами контрольного опыта.

Концентрацию кобальта находят по градуировочному графику.

Для определения концентрации кобальта допускается использовать метод добавок.

5.3.2. Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта в пробе до 0,005 %

В пять из щести мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отбирают 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 и 0,08 мг кобальта. Во все колбы наливают по 30,0 см<sup>3</sup> раствора никеля, доливают до метки водой и перемешивают. Атомную абсорбцию кобальта измеряют в пламени ацетилен — воздух при длине волны 240,7 нм непосредственно перед и после измерения абсорбции кобальта в анализируемом растворе.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим массовым концентрациям кобальта строят градуировочный график с введением поправки на абсорбцию раствора, не содержащего кобальта.

5.3.1, 5.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

5.3.3. Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта в никеле свыше 0,005 до 0,1~%

В семь из восьми мерных колб вместимостью по  $100 \text{ см}^3$  отбирают 0,50; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см $^3$  стандартного раствора 6, что соответствует 0,050; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 и 1,0 мг кобальта. Во все колбы наливают по  $20 \text{ см}^3$  раствора никеля, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию кобальта, как указано в 6. 6. 6. 6. 6. 6.

5.3.4. Построение градуировочного графика при массовой доле кобальта свыше 0,1 %

В семь из восьми мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отбирают 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 и

#### С. 7 ГОСТ 13047.6-81

8,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 и 0,8 мг кобальта. Во все колбы наливают по 2 см<sup>3</sup> раствора никеля, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию кобальта, как указано в п. 5.3.2.

- 5.4. Обработка результатов
- 5.4.1. Массовую долю кобальта (Х) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V \cdot 100}{m},$$

- где  $C_1$  концентрация кобальта в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;
  - $C_2$  концентрация кобальта в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;
  - V объем фотометрического раствора, см<sup>3</sup>;
  - т масса навески никеля, соответствующая аликвотной части раствора, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Редактор М.И. Максимова
Технический редактор Л.А. Кузнецова
Корректор Т.И. Кононенко
Компьютерная верстка Е.Н. Мартемьяновой

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.07.99. Подписано в печать 10.08.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 132 экз. С3486. Зак. 648.