

СПЛАВЫ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ**Методы определения марганца****ГОСТ
1652.4-77**

Copper-zinc alloys.

Methods for the determination manganese

ОКСТУ 1709

Дата введения 1978—07—01

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,5 до 7 %), фотометрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,01 до 4 %) и атомно-абсорбционный метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,01 до 5 %) в медно-цинковых сплавах по ГОСТ 15527, ГОСТ 17711 и ГОСТ 1020.

(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1652.1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

**2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРСУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА****2.1. Сущность метода**

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семи-валентного надсерноокислым аммонием в кислой среде в присутствии катализатора — азотнокислого серебра и титровании семивалентного марганца раствором серноватистокислого натрия до обесцвечивания раствора или солью Мора с потенциометрическим установлением конечной точки титрования или визуальным с фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Потенциометр типа ЛПМ-60М.

Электрод платиновый ЭТПЛ-01М.

Электрод азотносеребряный (готовят из хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М, не бывшего в употреблении, заполнением его насыщенным раствором азотнокислого калия).

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, насыщенный раствор.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, 0,01 моль/дм³ раствор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1 и 1:9.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 14897.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 200 г/дм³.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 10 г/дм³.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84 и 0,2 %-ный раствор.

Смесь кислот; готовят следующим образом: к 525 см³ воды приливают осторожно небольшими порциями при перемешивании 100 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 250 см³ азотной кислоты и 125 см³ ортофосфорной кислоты.

Марганец по ГОСТ 6008 марки Мр00.

Раствор марганца стандартный; готовят следующим образом: 0,1 г марганца растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г марганца.

Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, 0,0025 моль/дм³ раствор; готовят следующим образом: 1,30 г серноватисто-кислого натрия растворяют в 1 дм³ свежeproкипяченной и охлажденной воды. Для стабилизации массовой концентрации к раствору прибавляют 0,05 г углекислого натрия. Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают по стандартному раствору марганца.

Кислота фенилантраниловая, раствор 4 г/дм³, готовят следующим образом: 0,4 г фенилантраниловой кислоты растворяют в 100 см³ теплого раствора углекислого натрия. Раствор фильтруют и хранят не более 10 дней.

Соль Мора (двойная сернистая соль двухвалентного железа и аммония) по ГОСТ 4208, 0,0025 моль/дм³ раствор; готовят следующим образом: 19,608 г соли Мора растворяют в 100 см³ серной кислоты, разбавленной 1:9, и той же кислотой разбавляют до 1 дм³.

2.2.1. Установка массовой концентрации раствора тиосульфата натрия

5 см³ стандартного раствора марганца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ смеси кислот и кипятят 5 мин для удаления окислов азота. Затем приливают 80 см³ воды, 15 см³ раствора азотнокислого серебра и 20 см³ раствора надсернистой кислоты. Раствор нагревают 15—20 мин при слабом кипячении до полного разрушения избытка надсернистой кислоты, о чем свидетельствует прекращение выделения мелких пузырьков кислорода. Окрашенный в фиолетовый цвет раствор быстро охлаждают и титруют марганцовую кислоту 0,0025 моль/дм³ раствором тиосульфата натрия до исчезновения розовой окраски.

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия (T), выраженную в граммах марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,005}{V},$$

где 0,005 — масса марганца, взятая на титрование, г;

V — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, см³.

2.2.2. Установка массовой концентрации раствора соли Мора для потенциометрического титрования

К оттитрованному раствору пробы, см. п. 2.3.2, прибавляют 10 см³ 0,01 моль/дм³ раствора марганцовокислого калия и снова титруют потенциометрически раствором соли Мора до скачка потенциала.

2.2.3. Установка массовой концентрации раствора соли Мора для визуального титрования с фенилантраниловой кислотой

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см³ ортофосфорной кислоты, 100 см³ воды и 10 см³ 0,01 моль/дм³ раствора марганцовокислого калия.

Охлажденную смесь титруют раствором соли Мора до перехода розовой окраски раствора в слабо-розовую, затем прибавляют 4—5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и дотитровывают до перехода малиновой окраски в светло-желтую.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (T_1), выраженную в граммах марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{V \cdot 0,0005494}{V_1},$$

где 0,0005494 — масса марганца, соответствующая 1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора марганцовокислого калия, г;

V — объем 0,01 моль/дм³ раствора марганцовокислого калия, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора соли Мора, затраченный на титрование, см³.

2.2, 2.2.1—2.2.3. (Измененная редакция, Изм. № 4).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. При титровании раствором тиосульфата натрия

2.3.1.1. Для сплавов, содержащих не более 0,2 % кремния

Навеску сплава в зависимости от содержания марганца (табл. 1) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 20 см³ смеси кислот при нагревании.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г
От 0,5 до 1,0 включ.	0,5
Св. 1,0 » 2,0 »	0,2
» 2,0 » 7,0 »	0,1

Раствор кипятят 5 мин для удаления окислов азота, затем приливают 80 см³ воды, 10—15 см³ раствора азотнокислого серебра, 20 см³ раствора надсернического аммония, нагревают раствор до кипения и слабо кипятят в течение 15—20 мин до полного разрушения избытка надсернического аммония (до прекращения выделения мелких пузырьков кислорода) и далее раствор титруют, как указано в п. 2.3.1.2.

2.3.1.2. Для сплавов с массовой долей свыше 0,2 % кремния

Навеску сплава в зависимости от содержания марганца (см. табл. 1) помещают в платиновую чашку и растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2—3 см³ фтористово-

дородной кислоты. После полного растворения сплава приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают 30 см³ воды, нагревают до растворения солей и раствор переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³, ополаскивая чашку 20 см³ воды. Затем приливают 10 см³ ортофосфорной кислоты, 15 см³ раствора азотнокислого серебра и 20 см³ раствора надсернохислого аммония. Смесь слабо кипятят в течение 15—20 мин для полного разрушения избытка надсернохислого аммония (до прекращения выделения мелких пузырьков кислорода).

Окрашенный в фиолетовый цвет раствор быстро охлаждают и титруют марганцовую кислоту 0,0025 моль/дм³ раствором тиосульфата натрия до исчезновения розовой окраски.

2.3.1.1, 2.3.1.2. (Измененная редакция, Изм. № 4).

2.3.2. При потенциометрическом титровании раствором соли Мора

Массу навески сплава (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³ или платиновую чашку. Растворение навески и окисление марганца проводят также, как указано в пп. 2.3.1.1 и 2.3.1.2.

2.3.2.1. Горячий раствор, окрашенный в фиолетовый цвет, быстро титруют потенциометрически раствором соли Мора.

2.3.3. При визуальном титровании раствором соли Мора с фенилантраниловой кислотой

Растворение навески и окисление марганца проводят также, как указано в пп. 2.3.1.1 и 2.3.1.2. Раствор после разложения избытка надсернохислого аммония быстро охлаждают, разбавляют водой до объема 100—150 см³ и титруют 0,005 моль/дм³ раствором соли Мора до слабо-розового окрашивания, затем прибавляют 4—5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и продолжают титровать до перехода окраски из малиновой в светло-желтую.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

2.4. Обработка результатов

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

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

где V — объем раствора тиосульфата натрия (или соли Мора), затраченный на титрование, см³;

T — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия (или соли Мора) по марганцу, г/см³;

m — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимости) не должны превышать допустимых значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	d , %	D , %
От 0,5 до 1,0 включ.	0,04	0,06
Св. 1,0 * 2,5 *	0,06	0,08
* 2,5 * 5,0 *	0,08	0,1
* 5,0 * 7,0 *	0,1	0,14

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

2.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнения результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4.3, 2.4.4. (Измененная редакция, Изм. № 4).

2.4.4.1, 2.4.4.2. (Исключены, Изм. № 4).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семи-валентного в кислой среде периодатом калия и измерении фиолетовой окраски образовавшегося перманганата-иона.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота борная по ГОСТ 9656, насыщенный раствор.

60 г борной кислоты растворяют в 1 дм³ горячей воды и после растворения охлаждают до комнатной температуры.

Смесь кислот для растворения; готовят следующим образом 100 см³ фтористоводородной кислоты добавляют к 900 см³ насыщенного раствора борной кислоты и хорошо перемешивают (раствор хранят в полиэтиленовой посуде).

Йоднокислый калий.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 50 г/дм³.

Медь марки М1, М0 или М00.

Марганец по ГОСТ 6008 марки Мр00.

Раствор марганца стандартный; готовят следующим образом: 0,1 г марганца растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и хорошо перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г марганца.

Вода без восстановительных веществ; дистиллированную воду подкисляют раствором серной кислоты (10 см³ серной кислоты на 1 л воды), кипятят, добавляют несколько кристаллов йоднокислого калия и кипятят 10 мин, затем воду охлаждают.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Для сплавов, содержащих олово и кремний

Навеску сплава, масса которой устанавливается в зависимости от массовой доли марганца (табл. 2), помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ смеси кислот, 15 см³ воды, 15 см³ концентрированной азотной кислоты и 5 см³ ортофосфорной кислоты, вначале растворяют без нагревания, а затем при нагревании и удаляют окислы азота кипячением. При массовой доле марганца свыше 0,2 % охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 2а

Массовая доля марганца, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см ³
От 0,01 до 0,2	1	Весь
Св. 0,2 » 1,0	1	20
» 1,0 » 4,0	0,5	20

К аликвотной части раствора, согласно табл. 2а, добавляют 0,3 г йоднокислого калия. Раствор охлаждают, добавляют 0,3 г йоднокислого калия и кипятят 5 мин.

Затем раствор продолжают нагревать 20 мин на водяной бане при 80—90 °С, после чего охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 1 см на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром при длине волны 540 нм или на спектрофотометре при длине волны 528 нм. В качестве раствора сравнения используют часть раствора той же пробы, в которой семивалентный марганец восстанавливают до двухвалентного прибавлением по каплям раствора азотнокислого натрия до обесцвечивания.

3.3.2. Для сплавов, не содержащих олова и кремния

Навеску сплава (см. п. 3.3.1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 30 см³ воды, 15 см³ концентрированной азотной кислоты и 5 см³ ортофосфорной кислоты. Сначала растворение ведут без нагревания, а затем для полного растворения пробы раствор нагревают до 80—90 °С. Далее анализ проводят как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. Построение градуировочного графика

В семь стаканов вместимостью по 250 см³ помещают по 1 г (или 0,1 г) меди, добавляют по 15 см³ смеси кислот, по 15 см³ воды, по 15 см³ концентрированной азотной кислоты, по 5 см³ ортофосфорной кислоты и растворяют без нагревания, а затем при нагревании. Затем удаляют окислы азота кипячением. Вводят 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора марганца, добавляют по 0,3 г йоднокислого калия и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю марганца (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m — масса марганца, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески сплава, г.

3.5. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	d , %	D , %
До 0,05	0,005	0,007
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,014
Св. 0,10 » 0,25 »	0,015	0,02
» 0,25 » 0,50 »	0,025	0,03
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,06
» 1,0 » 2,0 »	0,06	0,08
» 2,0 » 5,0 »	0,15	0,2

3.6. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

3.5, 3.6. (Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

3.7. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

3.7. (Измененная редакция, Изм. № 4).

3.7.1—3.7.3. (Исключены, Изм. № 4).

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси соляной и азотной

кислот или в присутствии кремния в азотной и фтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции марганца в пламени ацетилен-воздух, используя излучение с длиной волны 279,5 или 403,1 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампа с полым катодом для марганца.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Смесь кислот соляной и азотной в соотношении 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная, разбавленная 1:1.

Марганец по ГОСТ 6008.

Стандартный раствор марганца: 0,1 г марганца растворяют в 15 см³ азотной кислоты, кипячением удаляют окислы азота, раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,1 мг марганца

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Для сплавов, содержащих кремний до 0,05 %, навеску сплава массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот и растворяют при нагревании. После растворения раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. При массовой доле марганца свыше 0,1 % отбирают аликвотную часть, согласно табл. 4, в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию марганца в анализируемом растворе параллельно с растворами для построения градуировочного графика и раствором контрольного опыта в пламени ацетилен-воздух, используя излучение с длиной волны 279,5 или 403,1 нм при массовой доле марганца свыше 1 %.

4.3.2. Для сплавов, содержащих кремний свыше 0,05 %, навеску сплава массой 0,5 г помещают в платиновую чашку и растворяют в 3 см³ фтористоводородной кислоты и 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляемой по частям. После растворения добавляют 10 см³ хлорной кислоты и упаривают до выделения белого дыма хлорной кислоты. После охлаждения добавляют 30 см³ воды, остаток растворяют и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100

или 250 см³, прибавляют 20 см³ смеси кислот, доливают до метки водой и перемешивают. Далее поступают в зависимости от содержания марганца, как указано в п. 4.3.1.

Таблица 4

Массовая доля марганца, %	Вместимость мерной колбы, см ³	Объем аликвотной части раствора, см ³
От 0,01 до 0,1 включ.	—	Весь
Св. 0,1 » 1,0 »	100	20
» 1,0 » 2,0 »	250	25
» 2,0 » 5,0 »	250	10

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.3.3. Построение градуировочного графика

В семь из восьми мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора марганца, что соответствует 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг марганца. Во все колбы наливают по 20 см³ смеси кислот, растворы доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию марганца непосредственно перед и после измерения абсорбции в анализируемом растворе пробы.

По полученным значениям строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю марганца (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C_1 — концентрация марганца в анализируемом растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — концентрация марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем мерной колбы для приготовления окончательного раствора пробы, см³;

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

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимости) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 3.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

4.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

4.4.4. (Измененная редакция, Изм. № 4).

4.4.4.1—4.4.4.3. (Исключены, Изм. № 4).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю.Ф. Шевакин, М.Б. Таубкин, А.А. Немодрук, Н.В. Егизарова (руководитель темы), И.А. Воробьева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.04.77 № 1062

3. ВЗАМЕН ГОСТ 1652.4—71

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначения НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—91	2.4.4, 3.7, 4.4.4
ГОСТ 84—76	2.2
ГОСТ 1020—77	Вводная часть
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 1652.1—77	1.1
ГОСТ 3118—77	4.2
ГОСТ 4197—74	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2
ГОСТ 4208—72	2.2
ГОСТ 4217—77	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 6008—90	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 6552—80	3.2
ГОСТ 9656—75	3.2
ГОСТ 10484—78	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 14897—69	2.2
ГОСТ 15527—70	Вводная часть
ГОСТ 17711—93	Вводная часть
ГОСТ 20478—75	2.2
ГОСТ 20490—75	2.2
ГОСТ 25086—87	1.1, 2.4.4, 3.7, 4.4.4
ГОСТ 27068—86	2.2

5. Постановлением Госстандарта от 28.12.92 № 1525 снято ограничение срока действия

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1991 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в октябре 1981 г., ноябре 1987 г., октябре 1989 г., декабре 1992 г. (ИУС 12—81, 2—88, 2—90, 3—93)