

Контрольный экз



ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 1652.1-77 (ИСО 1554-76),

ГОСТ 1652.2-77 (ИСО 4749-84),

ГОСТ 1652.3-77 (ИСО 1812-76, ИСО 4748-84),

ГОСТ 1652.4-77, ГОСТ 1652.5-77 (ИСО 4751-84),

ГОСТ 1652.6-77

Издание официальное

Б3 10-96

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ

Москва

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ

Методы определения меди

ГОСТ
1652.1-77

Copper-zinc alloys.

Methods for the determination of copper

ОКСТУ 1709

Дата введения 1978-07-01

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический электролитический и титриметрический методы определения меди при массовой доле меди от 45 % и выше в медно-цинковых сплавах по ГОСТ 15527, ГОСТ 17711 и ГОСТ 1020.

Стандарт полностью соответствует ИСО 1554-76.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением: за результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех (двух) параллельных определений.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

2.1. Сущность метода

Метод основан на электролитическом выделении меди при плотности тока 1,5—2,0 А/дм² и напряжении от 2,0 до 2,5 В и взвешивании выделившегося на катоде осадка меди. Медь, оставшуюся в электролите, определяют фотометрически с купризоном или пикрамином-эпсилон или атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—воздух.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка электролизная с сетчатыми платиновыми электродами по ГОСТ 6563.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр со всеми принадлежностями.

Атомно-абсорбционный спектрометр со всеми принадлежностями и лампой с полым катодом на медь.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1 и 1:4 и раствор 1 моль/дм³.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Раствор для промывания; готовят следующим образом: 10 см³ концентрированной азотной кислоты и 20 г азотнокислого аммония растворяют в 1 дм³ воды.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:4.

Аммоний лимоннокислый, раствор: 150 г лимонной кислоты растворяют в 40 см³ воды, перемешивая, прибавляют 100 см³ аммиака и охлаждают. Затем прибавляют 100 см³ аммиака, вновь охлаждают и доливают водой до 1 дм³.

Фенолфталеин, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Бисциклогексанон-оксалилгидразон (купризон), 0,5 %-ный раствор в смеси воды и спирта (4:1).

Медь металлическая марки М0 по ГОСТ 859.

Стандартные растворы меди

Раствор А: 0,1000 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, при слабом кипячении удаляют окислы азота. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг меди.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг меди.

Раствор В: 0,1 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты (1:1). После растворения и охлаждения добавляют 5 см³ серной кислоты

(1:1) и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения остаток растворяют в 20—30 см³ серной кислоты (1 моль/дм³) при нагревании, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой (1 моль/дм³) и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 1 мг меди.

Раствор Г: 10 см³ раствора В помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой (1 моль/дм³) и перемешивают.

1 см³ раствора Г содержит 0,1 мг меди.

Раствор Д: 10 см³ раствора Г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой (1 моль/дм³) и перемешивают.

1 см³ раствора Д содержит 0,01 мг меди.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота аминосульфоновая, раствор 100 г/дм³.

Мочевина по ГОСТ 6691.

Смесь для растворения: к 600 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 40 см³ фтористоводородной кислоты и 15 г борной кислоты, перемешивают для растворения и доливают до 1 дм³. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Кислота аскорбиновая, раствор 10 г/дм³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Пикрамин-эпсилон, раствор 1 г/дм³.

2.1, 2.2. (Измененная редакция, Изм. № 4).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Для сплавов, не содержащих олова, свинца и кремния

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют сначала без нагревания, а затем при нагревании.

После растворения навески и удаления окислов азота кипячением обмывают стекло и стенки стакана водой, разбавляют раствор водой до 100—150 см³, добавляют 0,5—1 г мочевины, приливают 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, выделяют медь электролизом.

Электролиз ведут при силе тока 1,5—2 А и напряжении 2,5 В при перемешивании.

Для сплавов с массовой долей свыше 1 % железа или марганца добавляют во время электролиза 0,5 г сернокислого гидразина.

После обесцвечивания раствора стенки стакана и выступающие части электродов обмывают водой, добавляют в стакан около 20 см³ воды и продолжают электролиз еще в течение 10–15 мин. Если на вновь погруженной части катода медь не выделилась, электролиз считают законченным. В противном случае электролиз ведут еще 30 мин и вновь контролируют полноту выделения меди.

По окончании электролиза, не выключая тока, ополаскивают электроды из промывалки водой. Затем выключают ток и промывают катод с медью, погружая его поочередно в три стакана с дистиллированной водой, затем погружают в стакан, содержащий 150–200 см³ этилового спирта (спирт в стакане используют для промывания не более 15–20 катодов). Катод высушивают при температуре около 105 °С до постоянной массы, охлаждают и взвешивают.

2.3.2. Для сплавов, содержащих кремний свыше 0,05 %

Навеску сплава массой 1 г помещают в платиновую чашку, приливают 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2–3 см³ фтористоводородной кислоты, накрывают крышкой из фторопластика или платины и растворяют сначала без нагревания, а затем при нагревании. Выпаривают раствор до получения влажных солей, затем приливают 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до выделения белого дыма серной кислоты. Чашку охлаждают, растворяют соли в 30–40 см³ горячей воды, переносят раствор в стакан вместимостью 250–300 см³, доливают водой до 100–150 см³, приливают 8 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и выделяют медь электролизом, как указано в п. 2.3.1.

2.3.3. Для сплавов, содержащих олово свыше 0,05 %

2.3.3.1. С переведением олова в растворимый фторидный комплекс

Навеску сплава массой 1 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 250 см³, добавляют 6–8 капель (0,4–0,5 см³) фтористоводородной кислоты, 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, стакан закрывают фторопластовой крышкой и растворяют сначала без нагревания, а затем при нагревании. Крышку и стенки стакана обмывают водой и раствор нагревают до кипения, затем разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.1.

2.3.3.2. С отделением олова в виде метаоловянной кислоты

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После полного растворения пробы удаляют окислы азота кипячением. Стекло и стенки стакана ополаскивают водой, добавляют 3 г азотнокислого аммония и раствор выпаривают до 5—10 см³. Остаток разбавляют горячей водой до 60—70 см³, стакан накрывают часовым стеклом и раствор кипятят 5 мин. Стекло и стенки стакана обмывают водой, осадок метаоловянной кислоты отстаивают на водяной бане при 60—70 °С около 30 мин и фильтруют на плотный фильтр с фильтробумажной массой. Фильтр с осадком тщательно промывают горячим промывным раствором 7—8 раз. В фильтрат доливают воду до 150 см³, добавляют 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1.

2.3.3.3. (Исключен, Изм. № 3).

2.3.4. Для сплавов с массовой долей свинца от 0,3 до 3 %

Навеску сплава массой 1 г растворяют в 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, в стакане вместимостью 250—300 см³, накрытом часовым стеклом, при нагревании. После растворения навески и удаления окислов азота кипячением обмывают стекло и стенки стакана водой, разбавляют раствор водой до 100—150 см³ и проводят электролиз. Через 25—30 мин прибавляют 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и продолжают электролиз, как указано в п. 2.3.1.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.3.5. Универсальный метод растворения для всех марок медно-цинковых сплавов

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 25 см³ смеси для растворения без нагревания. После окончания реакции стенки стакана ополаскивают водой, нагревают раствор до температуры около 90 °С и оставляют раствор на 1 ч при этой же температуре до полного удаления окислов азота. Охлаждают до комнатной температуры и добавляют 50 см³ воды. Добавляют аммиак до появления осадка, затем азотную кислоту, разбавленную 1:1, для растворения осадка, прибавляют еще 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см³ раствора аминосульфоновой кислоты и разбавляют водой до 300 см³. Далее поступают как указано в п. 2.3.1.

2.3.6. Фотометрическое определение остаточной меди с купризоном
(Измененная редакция, Изм. № 4).

2.3.6.1. Электролит и промывные воды после отделения меди электролитическим методом, при необходимости упаривают до объема 200 см³, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3.6.2. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 25 см³ электролита, разбавляют водой приблизительно до 50 см³, прибавляют 10 см³ раствора лимоннокислого аммония, одну каплю раствора фенолфталеина и аммиак, разбавленный 1:4, до слаборозовой окраски раствора. Затем добавляют 1 см³ аммиака, разбавленного 1:4, в избыток и 10 см³ раствора купризона, немедленно доливают до метки водой и перемешивают.

Значение pH раствора должно быть 8,5—9 по индикаторной бумаге.

Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность на фотозлектропролориметре с оранжевым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 2—3 см или на спектрофотометре при 600 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

2.3.6.3. Построение градуировочного графика.

В пять из шести мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 30,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,05; 0,10; 0,15; 0,2 и 0,3 мг меди. Во все колбы наливают воду до объема приблизительно 50 см³, прибавляют по 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и далее поступают как указано в п. 2.3.6.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

По найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

2.3.6а. Фотометрическое определение остаточной меди с пикрамином-эпсилон

2.3.6а.1. Электролит и промывные воды после отделения меди электролизом выпаривают до объема 40—50 см³. После охлаждения добавляют 2 см³ серной кислоты (1:1) и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты.

После охлаждения к остатку добавляют 20—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3.6a.2. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают аликовенную часть (1 см³) полученного раствора, добавляют 4 см³ серной кислоты (1 моль/дм³), 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 2 см³ раствора пикрамина-эпсилон, доливают до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при 550 нм или на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Раствором сравнения служит раствор той же пробы, только перед добавлением пикрамина-эпсилон вводят 2 см³ раствора тиомочевины.

2.3.6a.3. *Построение градиуровочного графика*

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Д меди. Во все колбы добавляют серную кислоту (1 моль/дм³) до объема 5 см³, по 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, по 2 см³ пикрамина-эпсилон и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.6a.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

2.3.6a, 2.3.6a.1—2.3.6a.3. (Введены дополнительно, Изм. № 4).

2.3.7. *Метод атомно-абсорбционного определения меди*

2.3.7.1. Подготовка к анализу проводится также по п. 2.3.6.1.

2.3.7.2. *Приготовление градиуровочных растворов*

В восемь мерных колб вместимостью по 250 см³ помещают по 15 см³ азотной кислоты, доливают водой до 100 см³, добавляют по 7 см³ серной кислоты (1:4) и 0,5—1 г мочевины. Затем в семь мерных колб помещают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0; 16,0 и 20,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6 и 2,0 мг меди. Растворы доливают до метки водой и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.3.7.3. *Проведение анализа*

Раствор электролита распыляют в пламя ацетилен—воздух и измеряют атомную абсорбцию меди, используя излучение с длиной волны 324,7 нм, параллельно с растворами для построения градиуровочного графика и контрольного опыта.

По полученным значениям атомной абсорбции соответствующие им содержания меди в электролите определяют по построенному графику.

2.4. *Обработка результатов*

2.4.1. Массовую долю меди (X) в процентах в случае определения

оставшейся в электролите меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии вычисляют по формуле

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

где m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;

m_1 — масса катода, г;

C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора электролита, см³;

m — масса навески, г.

2.4.2. Массовую долю меди (X) в процентах в случае определения оставшейся в электролите меди фотометрическим методом вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} + \frac{m_3 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;

m_1 — масса катода, г;

m_3 — масса меди, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем раствора электролита, см³;

V_1 — объем аликовой части раствора, см³;

m — масса навески, г.

2.4.1, 2.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 3).

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать 0,15 %.

2.4.4. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух разных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость), не должны превышать 0,21 %.

2.4.3, 2.4.4. (Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

2.4.5. 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 в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В СПЛАВАХ, С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ НЕ БОЛЕЕ 0,1 % ЖЕЛЕЗА И НЕ БОЛЕЕ 0,2 % КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на восстановлении Cu (II) до Cu (I) йодидом калия и титровании выделившегося йода раствором серноватистокислого натрия.

3.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота сульфаминовая, насыщенный раствор.

Мочевина по ГОСТ 6691, насыщенный раствор; готовят следующим образом: 100 г мочевины растворяют в 100 см³ горячей воды.

Натрий серноватистокислый по ГОСТ 27068; 0,05 М раствор; готовят из фиксанала или 25 г соли растворяют в воде и разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³ до метки. Для стабилизации раствора прибавляют 0,3—0,5 см³ хлороформа на 1 дм³ раствора.

Калий йодистый по ГОСТ 4232 и раствор 200 г/дм³, свежеприготовленный.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067.

Смесь Брунса: готовят следующим образом: 20 г йодистого калия и 64 г роданистого аммония растворяют в воде и разбавляют до 1 дм³.

Крахмал водорастворимый по ГОСТ 10163, раствор 5 г/дм³, свежеприготовленный.

Медь марки М0к или М00к по ГОСТ 859.

3.3. Проведение анализа

Навеску сплава массой 0,3 г при содержании меди не более 70 % и 0,2 г для остальных сплавов помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при нагревании. После окончания растворения прибавляют 2 см³ раствора сульфаминовой кислоты или 1 см³ раствора мочевины для удаления окислов азота. Стенки колбы обмывают водой, разбавляют до 100 см³, приливают 20 см³ раствора йодистого калия или 10 см³ смеси Брунса и титруют раствором серноватистокислого натрия.

Когда коричневая окраска раствора станет едва заметной, прибавляют 2—5 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

3.4. Определение массовой концентрации раствора серноватистокислого натрия

0,2 г меди помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³,

приливают 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при нагревании. Добавляют 2 см³ раствора сульфаминовой кислоты или 1 см³ раствора мочевины, приливают 100 см³ воды, 20 см³ раствора йодистого калия или 10 см³ смеси Брунса и титруют раствором серноватистокислого натрия, как указано в п. 3.3.

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

$$T = \frac{m}{V},$$

где m — масса навески меди, г;

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

3.5. О б р а т к а р е з у л т а т о в

3.5.1. Массовую долю меди (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m},$$

где T — массовая концентрация раствора серноватистокислого натрия, выраженная в граммах меди на 1 см³;

V — объем раствора серноватистокислого натрия, затраченный на титрование пробы, см³;

m — масса навески сплава, г.

3.5.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать 0,30 %.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3, 4).

3.5.3. 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 0,42 %.

(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

3.5.4. 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 в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

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

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

3. ВЗАМЕН ГОСТ 1652.1-71

4. Стандарт полностью соответствует ИСО 1554-76

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315-91	2.4.5, 3.5.4
ГОСТ 859-78	2.2, 3.2
ГОСТ 1020-77	Вводная часть
ГОСТ 3652-69	2.2
ГОСТ 3760-79	2.2
ГОСТ 4204-77	2.2
ГОСТ 4232-74	3.2
ГОСТ 4461-77	2.2, 3.2
ГОСТ 5457-75	2.2
ГОСТ 5841-74	2.2
ГОСТ 6344-73	2.2
ГОСТ 6563-75	2.2
ГОСТ 6691-77	2.2, 3.2
ГОСТ 9656-75	2.2
ГОСТ 10163-76	3.2
ГОСТ 10484-78	2.2
ГОСТ 15527-70	Вводная часть
ГОСТ 17711-93	Вводная часть
ГОСТ 18300-87	2.2
ГОСТ 22867-77	2.2
ГОСТ 25086-87	1.1, 2.4.5, 3.5.4
ГОСТ 27067-86	3.2
ГОСТ 27068-86	3.2

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

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в октябре 1981 г., ноябре 1987 г., октябре 1989 г., декабре 1992 г. (ИУС 12-81, 2-88, 2-90, 3-93)