

Реактивы

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ МЕДИ
КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИГОСТ
10554—74

Reagents. Determination of copper with colorimetric methods

МКС 71.040.30
ОКСТУ 26 09Дата введения 01.07.75

Настоящий стандарт распространяется на химические реактивы и устанавливает колориметрические методы определения примеси меди:

- с применением диэтилдитиокарбамата свинца или диэтилдитиокарбамата натрия;
- с применением купризонна (бис-циклогексанон-оксалилдигидразона).

1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

1.1а. Общие указания по проведению анализа — по ГОСТ 27025.

При выполнении операций взвешивания применяют лабораторные весы по ГОСТ 24104* 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г или 1 кг.

Допускается применение импортной лабораторной посуды и реактивов по качеству не ниже отечественных аналогов.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.1. Величину навески анализируемого реактива, в зависимости от массовой доли в нем меди, устанавливают в нормативно-технической документации на соответствующий реактив.

В навеске анализируемого реактива масса меди должна быть в количествах, указанных ниже: 0,001—0,020 мг — при определении с применением диэтилдитиокарбамата свинца или диэтилдитиокарбамата натрия;

при этом в растворах сравнения для построения градуировочного графика масса меди: 0,0010, 0,0025, 0,0050, 0,0100 и 0,0200 мг;

0,002—0,030 мг — при определении купризоновым методом;

при этом в растворах сравнения для построения градуировочного графика масса меди: 0,002, 0,005, 0,010, 0,020 и 0,030 мг.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.2. Навеску анализируемого реактива, а также навески реактивов для приготовления необходимых растворов, применяемых при определении массовой доли меди, взвешивают и результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.3. **(Исключен, Изм. № 1).**

1.4. Раствор, содержащий 1 мг/см³ меди, готовят по ГОСТ 4212.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.5. При проведении анализа после добавления каждого реактива растворы перемешивают.

1.6. Фотометрические определения проводят на спектрофотометрах или фотоэлектроколориметрах при соответствующей длине волны.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

Для фотометрического определения строят градуировочный график по растворам сравнения. Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение величины оптической плотности из трех параллельных определений. Градуировочный график должен иметь вид прямой линии.

Градуировочный график проверяют не реже одного раза в 30 дней, а также при смене реактивов или приборов.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.7. Выбор метода и дополнительные условия определения предусматриваются в нормативно-технической документации на соответствующий реактив.

1.8. При работе с органическими растворителями необходимо соблюдать меры предосторожности: все работы проводят вдали от огня в вытяжном шкафу с сильной тягой.

1.9. При фотометрическом определении массовую долю меди (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1 \cdot 1000},$$

m — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг;

m_1 — масса навески препарата, г.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Метод с применением диэтилдитиокарбамата свинца

Метод основан на образовании окрашенного в желтовато-коричневый цвет комплексного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом свинца и экстракции его хлороформом. Интенсивность окраски хлороформенного слоя определяют фотометрически или визуально-колориметрически. Определение проводят при рН 1—6.

2.1.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 по ТУ 3—3.1766, ТУ 3—3.1860, ТУ 3—3.2164 или прибор с такой же погрешностью (1 %), имеющий светофильтр с максимумом поглощения (440 ± 10) нм.

Воронка ВД—1 (3)—1000 ХС по ГОСТ 25336.

Воронка ВД—1 (3)—50 (100) ХС по ГОСТ 25336.

Колба Кн—2—100—22 по ГОСТ 25336.

Колба 1—50—2 и 2—100—2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 6 (7)—2—5 (10) и 6 (7)—2—25 по ГОСТ 29227.

Пробирки П—2—20—14/23 ХС по ГОСТ 1770.

Цилиндр 2—100 по ГОСТ 1770.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей аммиака 5 %.

Бумага индикаторная универсальная.

Вата медицинская гигроскопичная по ГОСТ 5556.

Натрия N , N -диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор с массовой долей N , N -диэтилдитиокарбамата натрия 0,4 %, свежеприготовленный.

Свинца N , N -диэтилдитиокарбамат, раствор с массовой долей N , N -диэтилдитиокарбамата свинца 0,025 %; готовят следующим образом: 50 см³ раствора N , N -диэтилдитиокарбамата натрия и 1 г 4-водного виннокислого калия-натрия помещают в воронку ВД-1 (3)-1000, прибавляют 50 см³ раствора уксуснокислого свинца и нейтрализуют раствором аммиака по феноловому красному. В раствор с образовавшимся осадком приливают 500 см³ хлороформа и встряхивают. При этом осадок растворяется. Хлороформенный раствор дважды промывают, встряхивая его с порциями воды по 100 см³ каждая, затем фильтруют через ватный тампон в сухую колбу 2—1000—2, доводят объем раствора хлороформом до метки и перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла (с притертой пробкой). Раствор устойчив в течение месяца.

Калий-натрий виннокислый 4-водный по ГОСТ 5845.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/дм³ (1 н.).

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой долей уксуснокислого свинца 0,4 %.

С. 3 ГОСТ 10554—74

Феноловый красный (фенолсульфоталеин) индикатор, водно-спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %; готовят по ГОСТ 4919.1.

Хлороформ медицинский.

2.1.2. Визуально-колориметрическое определение

25—50 см³ нейтрального анализируемого раствора помещают в цилиндр, доводят рН раствора до 1—6 (по универсальной индикаторной бумаге) раствором серной кислоты, прибавляют 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца и энергично встряхивают в течение 2 мин.

После полного расслоения жидкости окраску хлороформенного слоя анализируемого раствора сравнивают с окраской хлороформенного слоя раствора сравнения, приготовленного одновременно с анализируемым таким же образом и содержащего в таком же объеме массу миллиграммов меди, соответствующее нормам нормативно-технической документации на соответствующий реактив и те же количества реактивов.

Окраска хлороформенного слоя анализируемого раствора не должна быть интенсивнее окраски хлороформенного слоя раствора сравнения.

Окраска диэтилдитиокарбаматного комплекса устойчива в течение 7 сут.

2.1.1, 2.1.2. (Измененная редакция, Изм. № 2).

2.1.3. Фотометрическое определение

2.1.3.1. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят пять растворов сравнения. Для этого в воронке ВД-1 (3)—50 (100) ХС каждую помещают пипеткой 6 (7)—2—25 растворы, содержащие в 25 см³ соответственно: 0,001; 0,0025; 0,005; 0,010 и 0,020 мг Си.

Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий Си.

К каждому раствору прибавляют раствор серной кислоты до значения рН 1—6 (по универсальной индикаторной бумаге), 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца и энергично встряхивают в течение 2 мин. После разделения органический слой фильтруют через ватный тампон в сухую пробирку. К водному раствору снова прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца, встряхивают 1 мин и после разделения фильтруют органический слой через тот же фильтр в ту же пробирку. Объем объединенных экстрактов доводят хлороформом до 10 см³ и перемешивают.

Оптическую плотность растворов сравнения и контрольного раствора измеряют по отношению к хлороформу в кюветках с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм, пользуясь синим светофильтром, при длине волны 410—453 нм ($\lambda_{\max} = 436$ нм).

При определении массы меди 0,01—0,02 мг оптическую плотность растворов сравнения и контрольного раствора допускается измерять в кюветках с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

Перед каждым определением кюветы должны быть промыты хлороформом.

Из значения оптической плотности растворов сравнения вычитают оптическую плотность контрольного раствора.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс введенные в растворы сравнения массы Си в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.1.3.2. Проведение анализа

К 25—50 см³ нейтрального анализируемого раствора прибавляют раствор серной кислоты до значения рН 1—6 (по универсальной индикаторной бумаге), помещают в воронку ВД—1 (3)—50 (100), прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца и энергично встряхивают в течение 2 мин. После разделения органический слой фильтруют через ватный тампон в пробирку.

К водному раствору прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца, встряхивают в течение 1 мин и фильтруют через тот же фильтр в ту же пробирку. Объем объединенных экстрактов доводят хлороформом до 10 см³ и перемешивают.

Одновременно готовят контрольный раствор так же, как при построении градуировочного графика.

Значение оптической плотности анализируемого и контрольного растворов измеряют по отношению к хлороформу так же, как при построении градуировочного графика.

Перед каждым определением кюветы должны быть промыты хлороформом.

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

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу меди в анализируемом растворе в миллиграммах.

2.1.3.3. Чувствительность метода — 0,0005 мг в 10 см³ экстрагента.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемого расхождения, приведенного в табл. 1.

Пределы допускаемой относительной суммарной погрешности анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Масса меди, мг	Допускаемое расхождение, %	Предел допускаемой суммарной погрешности, %
0,0010	50	±30
0,0025	20	±10
0,0050	15	±10
0,0100	15	±10
0,0200	15	±10

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.1а. Метод с применением диэтилдитиокарбамата натрия

Метод основан на образовании окрашенного в желтовато-коричневый цвет комплексного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия и экстракции его изоамиловым спиртом. Интенсивность окраски изоамилового слоя определяют фотометрически.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.1а.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 по ТУ 3—3.1766, ТУ 3—3.1860, ТУ 3—3.2164 или прибор с такой же погрешностью (1 %), имеющий светофильтр с максимумом поглощения (440±10) нм.

Воронка ВД—1 (3)—50 (100) ХС по ГОСТ 25336.

Колба 1—50 (100)—2 по ГОСТ 1770.

Колба Кн—2—100—22 ХС по ГОСТ 25336.

Пипетки 6 (7)—2—5 (10), 4 (5)—2—1 и 6 (7)—2—20 по ГОСТ 29227.

Цилиндр 1—50 по ГОСТ 1770.

Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652, раствор с массовой долей лимонной кислоты 25 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с массовой долей 25 %.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор с массовой долей N, N-диэтилдитиокарбамата натрия 0,1 %, свежеприготовленный.

Натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342, раствор с массовой долей пирофосфорнокислого натрия 5 %.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (ди-Na-ЭДТА) по ГОСТ 10652, раствор с массовой долей ди-Na-ЭДТА 5 %.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.1а.2. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика готовят пять растворов сравнения. Для этого в воронку помещают пипеткой 6 (7) — 2—20 растворы, содержащие в 30 см³ соответственно 0,001; 0,0025; 0,005; 0,010 и 0,020 мг меди. Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий меди.

К каждому раствору прибавляют 1 см³ раствора соляной кислоты, 1 см³ раствора ди-Na-ЭДТА и 2 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия. Добавляют в каждый раствор пипеткой по 6 см³ воды, перемешивают, добавляют по 7 см³ изоамилового спирта и дважды по 1 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, тщательно перемешивая сразу после каждого добавления раствора

С. 5 ГОСТ 10554—74

диэтилдитиокарбамата натрия в течение 1 мин. После полного расслоения водные слои отбрасывают, а спиртовые слои переносят в кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм, добавляют по 0,2 см³ этилового спирта, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и накрывают кюветы стеклянными крышками.

Через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения по отношению к контрольному раствору при длине волны 410—453 нм ($\lambda_{\text{max}} = 436$ нм).

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс введенные в растворы сравнения массы меди в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей.

2.1а.3. Проведение анализа

30 см³ анализируемого раствора помещают в воронку, добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты, 1 см³ раствора ди-Na-ЭДТА, 2 см³ раствора пиррофосфорнокислого натрия, добавляют пипеткой 6 см³ воды, по 1 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, тщательно перемешивают сразу после каждого прибавления раствора диэтилдитиокарбамата натрия в течение 1 мин.

После полного расслоения водный слой отбрасывают, спиртовой переносят в кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм, добавляют 0,2 см³ этилового спирта, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и накрывают кювету стеклянной крышкой.

Одновременно готовят контрольный раствор так же, как при построении градуировочного графика. Через 5 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к контрольному раствору так же, как при построении градуировочного графика.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу меди в анализируемом растворе в миллиграммах.

2.1а.2, 2.1а.3. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.1а.3.1а. Чувствительность метода — 0,0005 мг в 10 см³ экстрагента.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемого расхождения, приведенного в табл. 2.

Пределы допускаемой относительной суммарной погрешности результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ представлены табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Масса меди, мг	Допускаемое расхождение, %	Предел допускаемого значения суммарной погрешности, %
0,0010	50	±30
0,0025	20	±10
0,0050	15	±10
0,0100	15	±10
0,0200	15	±10

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

2.1а.3.1. Определение примеси меди в солях железа проводят с добавлением 10 см³ 25 %-ного раствора лимонной кислоты после прибавления пиррофосфорнокислого натрия. Соли окиси железа предварительно должны быть восстановлены гидрохлоридом гидроксилamina.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2.2. Метод с применением купризона

Метод основан на образовании окрашенного в синий цвет комплексного соединения меди (II) с купризом. Интенсивность окраски определяют фотометрически или визуально-колориметрически. Определение проводят в аммиачно-цитратной среде при рН 8,5—9,5.

2.2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 по ТУ 3—3.1766, ТУ 3—3.1860, ТУ 3—3.2164 или прибор с такой же погрешностью (1 %), имеющий светофильтр с максимумом поглощения (590±10) нм.

Колба 2—50—2 по ГОСТ 1770—74.

Пипетки 6 (7)—2—5 (10), 6 (7)—2—20 (25) по ГОСТ 29227.

Цилиндр 1—50 и 2—100 по ГОСТ 1770.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей аммиака 10 %; готовят по ГОСТ 4517.

Аммоний лимоннокислый однозамещенный по ТУ 6—09—01—766, раствор с массовой долей однозамещенного лимоннокислого аммония 10 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Купризон (био- (циклогексанон)-оксалилдигидразон), водно-спиртовой раствор с массовой долей купризона 0,1 %; раствор готовят следующим образом: 0,100 г купризона помещают в мерную колбу, растворяют в 50 см³ горячего этилового спирта, раствор охлаждают, доводят объем раствора до метки и перемешивают; раствор устойчив при хранении в течение месяца.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт, раствор с массовой долей этилового спирта 50 %.

2.2.2. Визуально-колориметрическое определение

30 см³ нейтрального анализируемого раствора помещают в цилиндр 2—100, прибавляют 2,5 см³ раствора лимоннокислого аммония, доводят рН раствором аммиака до 8,5—9,5 (по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют 2,5 см³ раствора купризона и доводят объем раствора водой до 50 см³.

Через 10 мин на фоне молочного стекла в проходящем свете сравнивают окраску анализируемого раствора с окраской раствора сравнения, приготовленного одновременно с анализируемым и содержащего в таком же объеме массу миллиграммов меди, соответствующую нормам нормативно-технической документации на соответствующий реактив, и те же количества реактивов.

Окраска анализируемого раствора не должна быть интенсивнее окраски раствора сравнения.

Окраска купризонного комплекса устойчива в течение 1 ч.

2.2.1, 2.2.2. (Измененная редакция, Изм. № 2).

2.2.3. Фотометрическое определение

2.2.3.1. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят пять растворов сравнения. Для этого в мерные колбы помещают пипеткой растворы, содержащие в 30 см³ соответственно: 0,002; 0,005; 0,010; 0,020 и 0,030 мг меди.

Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий меди.

В каждый раствор прибавляют по 2,5 см³ раствора лимоннокислого аммония, 1 см³ раствора аммиака (рН раствора должен быть 8,5—9,5), 2,5 см³ раствора купризона и доводят объемы растворов водой до меток.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения по отношению к контрольному раствору в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм, пользуясь желтым светофильтром при длине волны 580—620 нм ($\lambda_{\max} = 600$ нм).

При определении массы меди 0,01—0,03 мг оптическую плотность раствора сравнения и контрольных растворов допускается измерять в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс введенные в растворы сравнения массы меди в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей.

2.2.3.2. Проведение анализа

30 см³ нейтрального анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ или коническую колбу, прибавляют 2,5 см³ раствора лимоннокислого аммония, доводят рН раствора раствором аммиака до значения 8,5—9,5 (по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют 2,5 см³ раствора купризона и доводят объем раствора водой до метки. Одновременно контрольный раствор так же, как при построении градуировочного графика.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к контрольному раствору так же, как при построении градуировочного графика.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу меди в анализируемом растворе в миллиграммах.

2.2.3.1, 2.2.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

С. 7 ГОСТ 10554—74

2.2.3.3. Чувствительность метода — 0,001 мг в 25 см³ раствора.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемого расхождения, приведенного в табл. 3.

Пределы допускаемой относительной суммарной погрешности результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Масса меди, мг	Допускаемое расхождение, %	Предел допускаемого значения суммарной погрешности, %
0,002	30	±20
0,005	30	±20
0,010	15	±10
0,020	15	±10
0,030	15	±10

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ПРИЛОЖЕНИЕ
Справочное

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ О СООТВЕТСТВИИ ГОСТ 10554—74 И СТ СЭВ 807—77

Вводная часть ГОСТ 10554—74 соответствует вводной части СТ СЭВ 807—77;

разд. 1 соответствует разд. 1;

разд. 2 соответствует разд. 2;

п. 2.1 соответствует п. 2.1.1;

п. 2.1.1 соответствует п. 2.1.2;

п. 2.1.2 соответствует п. 2.1.3;

п. 2.1.3 соответствует п. 2.1.4;

п. 2.1а соответствует п. 2.2;

п. 2.2 соответствует п. 2.3;

вводная часть п. 2.2 соответствует п. 2.3.1;

п. 2.2.1 соответствует п. 2.3.2;

п. 2.2.2 соответствует п. 2.3.3;

п. 2.2.3 соответствует п. 2.3.4;

п. 2.2.3.1 соответствует п. 2.3.4.1;

п. 2.2.3.2 соответствует п. 2.3.4.2;

п. 2.2.3.3 соответствует пп. 2.4 и 2.5.

ПРИЛОЖЕНИЕ. (Введено дополнительно, Изм. № 1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической промышленности СССР
2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.05.74 № 1266
3. ВЗАМЕН ГОСТ 10554—63
4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 342—77	2.1а.1	ГОСТ 5845—79	2.1.1
ГОСТ 1027—67	2.1.1	ГОСТ 6709—72	2.2.1
ГОСТ 1770—74	2.1.1, 2.1а.1, 2.2.1	ГОСТ 8864—71	2.1.1, 2.1а.1
ГОСТ 3118—77	2.1а.1	ГОСТ 10652—73	2.1а.1
ГОСТ 3652—69	2.1а.1	ГОСТ 18300—87	2.1а.1, 2.2.1
ГОСТ 3760—79	2.1.1, 2.2.1	ГОСТ 24104—88	1.1а, 2.2.1
ГОСТ 4204—77	2.1.1	ГОСТ 25336—82	2.1.1, 2.1а.1
ГОСТ 4212—76	1.4	ГОСТ 27025—86	1.1а
ГОСТ 4517—87	2.2.1	ГОСТ 29227—91	2.1.1, 2.1а.1, 2.2.1
ГОСТ 4919.1—77	2.1.1	ТУ 3—3.1766—82	2.1.1, 2.1а.1, 2.2.1
ГОСТ 5456—79	2.1а.1	ТУ 3—3.1860—85	2.1.1, 2.1а.1, 2.2.1
ГОСТ 5556—81	2.1.1	ТУ 3—3.2164—89	2.1.1, 2.1а.1, 2.2.1
ГОСТ 5830—79	2.1а.1	ТУ 6—09—01—766—89	2.2.1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)
6. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в декабре 1980 г., феврале 1987 г. (ИУС 2—80, 5—87)