МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания свинца, цинка, серебра

ГОСТ 18293—72

Drinking water.
Methods for determination of lead, zinc and silver content

Дата введения 01.01.74

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает методы определения содержания свинца, цинка и серебра.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874* и ГОСТ 24481**.

1.2. Объем пробы воды для определения содержания свинца не должен быть менее 1 $дм^3$.

Пробы воды консервируют добавлением 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (или 2 $см^3$ ледяной уксусной кислоты) на 1 $дм^3$ пробы.

1.3. Объем пробы воды для определения содержания цинка не должен быть менее 300 $см^3$.

Пробы воды консервируют добавлением 3 $см^3$ очищенной соляной кислоты (1:1) на 1 $дм^3$ воды.

1.4. Объем пробы воды для определения содержания серебра не должен быть менее 500 $см^3$. Ввиду возможности адсорбции серебра стенками бутыли пробы рекомендуется отбирать в бутыли из пластика.

Пробы воды консервируют добавлением 5 $см^3$ азотной кислоты на 1 $дм^3$ пробы.

1.5. Объем пробы воды для определения содержания свинца и цинка из одной пробы полярографическим методом не должен быть менее 200 $см^3$.

Пробы воды консервируют добавлением 5 $см^3$ соляной кислоты на 1 $дм^3$ пробы.

*На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232—98.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

Издание официальное ★ **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

2. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ ПОСУДЫ И РЕАКТИВОВ К КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА, ЦИНКА И СЕРЕБРА

2.1. Очистка посуды

В посуду, чисто вымытую хромовой смесью, содой, соляной кислотой и промытую дистиллированной водой, наливают 5—10 см³ 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять, и окрашенный розовый раствор выливают. Операцию повторяют до тех пор, пока цвет раствора дитизона не перестанет изменяться. После этого посуду промывают чистым четыреххлористым углеродом и очищенной дистиллированной водой.

2.2. Очистка дистиллированной воды

Дистиллированную воду очищают повторной перегонкой в стеклянном аппарате, в котором холодильник с колбой соединяются с помощью шлифа. При использовании нового аппарата первые 2—3 дм³ бидистиллята отбрасывают.

Бидистиллят проверяют на чистоту и, если потребуется, дополнительно очищают дитизоном следующим образом: в делительную воронку вместимостью 500 см³ наливают 200—300 см³ перегнанной воды, приливают 10—20 см³ 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 2 мин. Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизонового раствора не перестанет изменяться. Затем в очищенную воду приливают 10 см³ четыреххлористого углерода и встряхивают для очистки от следов дитизона. Дистиллированную воду на чистоту проверяют проведением холостого опыта на тот ингредиент, для определения которого эта вода используется.

2.3. Очистка реактивов

Реактивы, используемые в анализе, должны быть квалификации ос. ч. При их отсутствии необходимо проводить очистку реактивов.

2.3.1. Очистка кислот и аммиака

Соляная кислота. Соляную кислоту квалификации х. ч. или ч. д. а. (плотностью 1,19 г/см³) разбавляют очищенной дистиллированной водой (1:1) и перегоняют в стеклянном перегонном аппарате. Первые 100—200 см³ отбрасывают. Получаемый дистиллят соляной кислоты имеет концентрацию, примерно равную исходной (1:1).

Чистоту перегнанной соляной кислоты проверяют дитизоном. Для этого к 100 см³ очищенной дистиллированной воды прибавляют 1 см³ испытуемой соляной кислоты, нейтрализуют ее очищенным аммиаком по фенолфталеину, прибавляют 0,5 см³ 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 1 мин. Окраска дитизона не должна изменяться. При изменении цвета дитизона кислоту перегоняют еще раз и вновь проверяют на чистоту.

Серная кислота. Концентрированную серную кислоту квалификации х. ч. и ч. д. а. (плотностью 1,83—1,84 г/см³) перегоняют в круглодонной реторте, покрытой асбестом, на электроплитке при температуре кипения 336 °С. В реторту предварительно добавляют три-четыре капли 30 %-ного пергидроля. Первые 50 см³ кислоты отбрасывают. Полученный дистиллят серной кислоты имеет плотность 1,83 г/см³.

Азотная кислота. Концентрированную азотную кислоту квалификации

ч. д. а. (плотностью 1,40 г/см^3) перегоняют в стеклянном аппарате. Перегонка происходит при 86 °С. Полученный дистиллят имеет плотность 1,38 г/см^3.

Аммиак водный. Очищенную дистиллированную воду насыщают концентрированным аммиаком в плотно закрытом эксикаторе. Наливают 1 дм^3 25 %-ного аммиака на дно эксикатора и на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 500 см^3 очищенной воды. Эксикатор закрывают на двое суток, полученный в чашке очищенный аммиак будет иметь концентрацию около 17 %. Аммиак проверяют на чистоту дитизоном. Для этой цели берут 100 см^3 очищенной воды, в нее помещают 1 см^3 очищенного аммиака, добавляют 0,5 см^3 0,001 %-ного дитизона в четыреххлористом углероде и экстрагируют. Дитизон должен иметь бледно-зеленый или желтый цвет, но не розовый.

2.3.2. Очистка органических растворителей

Все органические растворители перегоняют в вытяжном шкафу. Фракции четыреххлористого углерода и хлороформа, которые попадают в отходы, следует хранить под слоем воды.

Четыреххлористый углерод. Очищают обычной перегонкой в стеклянном аппарате с дефлегматором при 76 °С на водяной бане.

Хлороформ. Очищают обычной перегонкой в стеклянном аппарате с дефлегматором при 61,2 °С.

2.3.3. Очистка дитизона

1 г препарата, имеющегося в продаже, растворяют в 100 см^3 хлороформа, жидкость помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 10 см^3 3 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 100 см^3 разбавленного аммиака (1:100). Встряхивают смесь в воронке в течение 2 мин, затем оставляют воронку в вертикальном положении до полного разделения слоев. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку, следя за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капелек хлороформа. Извлечение дитизона свежими порциями аммиачного раствора с аскорбиновой кислотой повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не будут окрашены в желтый цвет (для этого обычно требуется 5—6 извлечений).

Аммиачные экстракты, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку вместимостью 1 дм^3 и, осторожно помешивая, нейтрализуют соляной кислотой (1:1), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленоватый. Полученный дитизон отфильтровывают через бумажный фильтр, 2—3 раза промывают 1 %-ным раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей из промывалки в нижнюю часть фильтра, и оставляют на воздухе до высушивания.

Сухой очищенный дитизон хранят в темной бюксе или пробирке с притертой пробкой. Все работы по очистке дитизона проводят в вытяжном шкафу.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА ПЛЮМБОНОВЫМ МЕТОДОМ (КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании (при pH 7,0—7,3) соединения свинца с сульфарсазеном (плюмбоном), окрашенного в желто-оранжевый цвет. Свинец предварительно экстрагируется дитизоном в четыреххлористом углероде (при pH 9,2—9,6). Образовавшийся дитизонат свинца разрушается соляной кислотой.

При этом ионы свинца переходят в водный раствор, в котором определяется свинец.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 1000 $см^3$) 0,5 мкг.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоэлектроколориметр (ФЭК); кюветы с толщиной слоя 2 см.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Колба для перегонки по ГОСТ 25336.

Стеклянный аппарат с дефлегматором для перегонки органических растворителей.

Баня водяная.

Фильтры беззольные «белая лента» диаметром 5; 7 см.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29227, вместимостью: колбы мерные 100, 500, 1000 $см^3$, пипетки 1, 5 $см^3$ с делениями 0,01 и 0,1 $см^3$; цилиндры измерительные 10, 25, 100, 500 и 1000 $см^3$ с притертыми пробками.

Пробирки колориметрические вместимостью 15 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Воронки делительные 50, 200 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные типа 1 по ГОСТ 25336.

Пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Пробирки с оттянутым концом.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.

Бумага конго.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ТУ 6—09—07—1684.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Натрий лимоннокислый по ГОСТ 22280.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84.

Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207.

Кальций хлористый кристаллический.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота аскорбиновая.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Феноловый красный (фенолсульфофталеин).

Хлороформ (трихлорметан).

Сульфарсазен (плюмбон).

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление основного стандартного раствора азотнокислого свинца

0,160 г $Pb(NO_3)_2$ х. ч., высушенного до постоянной массы при 100—105 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисленной 0,5 $см^3$ азотной кислоты (1:5), и объем

раствора доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ этого раствора содержит 100 мкг Pb^{2+}.

3.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотнокислого свинца

Раствор готовят в день определения разбавлением основного раствора 1:100.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного стандартного раствора $Pb(NO_3)_2$ и доводят до метки 0,05 н. раствором соляной кислоты. 1 $см^3$ этого раствора содержит 1 мкг Pb^{2+}.

3.3.3. Приготовление 3 %-ного раствора аскорбиновой кислоты

3 г аскорбиновой кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 $см^3$. Необходимо применять свежеприготовленный раствор.

3.3.4. Приготовление 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина

20 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Прибавляют 3—4 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и очищенного аммиака до появления розовой окраски. Очищают от свинца взбалтыванием раствора в делительной воронке с порциями по 10 $см^3$ 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом (порциями по 10 $см^3$) до тех пор, пока четыреххлористый углерод не будет бесцветным. После этого к раствору гидроксиламина прибавляют очищенную соляную кислоту (1:1) до появления желтой окраски и доводят объем раствора очищенной дистиллированной водой до 100 $см^3$.

3.3.5. Приготовление 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде

Навеску 0,050 г очищенного дитизона растворяют в очищенном четыреххлористом углероде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$. После растворения дитизона раствор в колбе доводят четыреххлористым углеродом до метки.

3.3.6. Приготовление 10 %-ного и 1 %-ного растворов железистосинеродистого калия

10 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ растворяют в 90 $см^3$ очищенной дистиллированной воды. 1 %-ный раствор готовят разведением 10 %-ного раствора в 10 раз. Необходимо применять свежеприготовленные растворы.

3.3.7. Приготовление 1 н. раствора хлористого кальция

110 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ х. ч. или ч. д. а. растворяют в очищенной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем водой до метки.

3.3.8. Приготовление 25 %-ного раствора гидроокиси натрия

25 г NaOH растворяют в 75 $см^3$ очищенной дистиллированной воды.

3.3.9. Приготовление 1 н. раствора углекислого натрия

53 г Na_2CO_3 или 143 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ х. ч. растворяют в очищенной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем до метки.

3.3.10. Приготовление 0,05 М раствора тетраборнокислого натрия (буры)

19,07 г перекристаллизованной буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом количестве очищенной дистиллированной воды и доводят объем до метки.

3.3.11. Приготовление 33 %-ного раствора виннокислого калия-натрия

50 г виннокислого калия-натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Для удаления свинца раствор взбалтывают в делительной воронке с

порциями по 10 см³ 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом (порциями по 10 см³) до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

3.3.12. Приготовление 0,05 %-ного раствора сульфарсазена (плюмбона)

0,05 г сульфарсазена растворяют в 20 см³ 0,05 М раствора тетраборнокислого натрия (буры) в колбе вместимостью 100 см³ и доводят тем же раствором до метки.

3.3.13. Приготовление 0,05 н. раствора соляной кислоты

Готовят из фиксанала на очищенной дистиллированной воде.

3.3.14. Приготовление 2 н. раствора соляной кислоты

Раствор готовят из очищенной соляной кислоты (1:1) на очищенной дистиллированной воде или из фиксанала. Отсутствие свинца в соляной кислоте проверяют с дитизоном по п. 2.3.1.

3.3.15. Приготовление 33 %-ного раствора лимоннокислого натрия

50 г лимоннокислого натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 3—4 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и по каплям очищенный аммиак до появления розовой окраски. Полученный раствор очищают от свинца взбалтыванием в делительной воронке с 0,01 %-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде порциями по 10 см³, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом порциями по 10 см³ до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

3.3.16. Приготовление 0,1 %-ного раствора фенолового красного

0,1 г реактива растворяют в 100 см³ 20 %-ного раствора спирта.

3.4. Проведение анализа

Определению свинца мешают марганец, цинк, никель, железо, медь, кадмий, кобальт и молибден. Для устранения влияния мешающих элементов (Mn^{4+}, Fe^{3+}, Mo) введена предварительная экстракция свинца дитизоном в присутствии солянокислого гидроксиламина. Реэкстракция свинца 0,05 н. раствором HCl устраняет влияние меди, кадмия, кобальта и никеля. Влияние цинка устраняется комплексованием его железистосинеродистым калием. Для предупреждения выпадения гидратов окисей металлов прибавляют виннокислый калий-натрий.

При содержании в воде цинка менее 0,5 мг/дм³ 100 см³ исследуемой воды помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 см³, прибавляют 1 см³ 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 1 см³ 33 %-ного раствора виннокислого калия-натрия (при больших содержаниях кальция и магния количество виннокислого калия-натрия увеличивают до 5 см³) и 5 см³ 33 %-ного раствора лимоннокислого натрия. Содержимое воронки перемешивают, прибавляют 2—3 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и по каплям очищенный концентрированный аммиак до перехода окраски раствора из желтой в розовую, затем добавляют еще две капли избытка аммиака. Из бюретки прибавляют 1—2 см³ 0,01 %-ного раствора дитизона в очищенном четыреххлористом углероде. Энергично встряхивают содержимое воронки 2 мин. Окраска раствора при этом изменяется от зеленой до красной. После разделения жидкостей нижний окрашенный слой, содержащий дитизонаты свинца и других металлов (вместе со свинцом могут экстрагироваться медь,

марганец, никель, остатки цинка и другие), сливают в пробирку с притертой пробкой, а к водному раствору, оставшемуся в делительной воронке, приливают еще 1—2 $см^3$ раствора дитизона, снова встряхивают 2 мин и после разделения жидкостей сливают экстракт дитизоната в ту же пробирку. Эту операцию повторяют до тех пор, пока окраска раствора дитизона не перестанет изменяться. Необходимо следить, чтобы вместе с экстрактом дитизоната свинца не был спущен водный раствор. Если все же немного водного раствора попадет в пробирку, то его надо осторожно удалить фильтровальной бумагой, не затрагивая слоя органического растворителя. Экстракт дитизоната свинца переносят из пробирки в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$. Прибавляют 3 $см^3$ 0,05 н. раствора соляной кислоты и энергично встряхивают 2 мин. При этом свинец переходит в водную фазу. После разделения жидкостей нижний слой сливают из делительной воронки в ту же пробирку, а солянокислый раствор свинца сливают в другую пробирку с оттянутым дном для удаления мелких капелек раствора дитизона в очищенном четыреххлористом углероде. Органическую фазу, содержащую дитизонат свинца, вновь помещают в делительную воронку и прибавляют 3 $см^3$ 0,05 н. раствора соляной кислоты. Энергично встряхивают 2 мин. После разделения жидкостей нижний слой сливают в склянку для сбора отходов, а солянокислый раствор свинца присоединяют к первой порции в ту же пробирку. Объединенному раствору в пробирке дают постоять 5—10 мин, время от времени встряхивая для быстрого оседания капелек очищенного четыреххлористого углерода на дно пробирки. Затем отбирают пипеткой с резиновой грушей 5 $см^3$ раствора свинца и помещают в пробирку вместимостью 15 $см^3$ для колориметрирования, вводят 0,2 $см^3$ свежеприготовленного раствора железистосинеродистого калия, 4,5 $см^3$ 0,05 н. раствора тетраборнокислого натрия и перемешивают. Затем добавляют 0,5 $см^3$ 0,05 %-ного раствора плюмбона и вновь тщательно перемешивают содержимое пробирки. Полученный раствор оставляют на 30 мин для развития окраски. Интенсивность окраски измеряют визуально или фотометрически, пользуясь шкалой стандартных растворов, приготовленной в тех же условиях, что и исследуемая проба воды.

Измерение оптической плотности проводят с зеленым светофильтром (λ = 515 нм), используя кювету с толщиной рабочего слоя 2 см. Из найденных значений оптической плотности каждого раствора вычитают оптическую плотность холостого определения.

При визуальном определении интенсивность окраски рассматривают сверху вниз на белом фоне.

Стандартную шкалу готовят из серии образцовых стандартных растворов с содержанием свинца 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг. В делительные воронки наливают по 50 $см^3$ очищенной дистиллированной воды, добавляют стандартные растворы, соответственно содержанию свинца в образцах стандартных растворов, подкисляют одной каплей HCl (1:1), добавляют те же реактивы, что и к исследуемой воде (гидроксиламин и др.), проводят экстракцию дитизоном и реэкстракцию свинца раствором HCl. Переносят солянокислый раствор свинца в пробирки и прибавляют реактивы для колориметрирования. Стандартная шкала сохраняется в течение суток.

При содержании цинка более 0,5 $мг/дм^3$ в исследуемой воде свинец определяют с предварительным выделением свинца из исследуемого раствора путем осаждения его с карбонатом кальция.

Для этого 1000 см³ подкисленной исследуемой воды помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Вводят 3 см³ 10 %-ного раствора железистосинеродистого калия, дают 10 мин постоять, нейтрализуют 25 %-ным раствором гидроокиси натрия по бумаге конго до перехода фиолетового цвета в красный и хорошо перемешивают воду после каждого добавления щелочи.

В нейтрализованную воду добавляют с помощью измерительного цилиндра 10 см³ 1 н. раствора углекислого натрия и перемешивают, добавляют 10 см³ 1 н. раствора хлористого кальция, еще раз перемешивают и оставляют стоять в течение 12—18 ч. Иногда осадок углекислого кальция выпадает не сразу. Если осадок не выпадает в течение 30 мин, следует добавить еще 10 см³ раствора углекислого натрия, перемешать и оставить стоять 12—18 ч. После отстаивания осадок карбоната обычно плотно пристает ко дну и стенкам колбы. На следующий день после осаждения раствор сливают с помощью сифона, следя за тем, чтобы не взмутить осадок. Если осадок неплотно пристал к стенкам и раствор не удается целиком отсифонировать, остаток раствора отфильтровывают через фильтр «белая лента» диаметром 5; 7 см. Фильтры готовят заранее. Для этого обрабатывают пачку фильтров 2 н. раствором соляной кислоты, затем тщательно промывают дистиллированной водой и сушат. Осадок карбонатов на фильтре и в колбе растворяют в 10 см³ 2 н. раствора соляной кислоты. На этом этапе вода частично освобождается от цинка. Кислый раствор из колбы переносят в делительную воронку, тщательно смывая очищенной дистиллированной водой содержимое колбы и фильтр. К раствору в делительной воронке добавляют 1 см³ раствора солянокислого гидроксиламина (для восстановления Mn^{4+} и Fe^{3+}), 1 см³ раствора виннокислого калия-натрия и 5 см³ 33 %-ного раствора лимоннокислого натрия. Раствор доводят до 100 см³ дистиллированной водой. Содержимое воронки перемешивают, прибавляют 2—3 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и по каплям очищенный концентрированный аммиак и продолжают анализ, как описано выше.

3.5. Обработка результатов

Содержание свинца (X), мг/дм³, определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000},$$

где a — содержание свинца, найденное по шкале стандартных растворов или калибровочному графику, мкг;

V — объем исследуемой воды, взятый на определение, см³.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 0,0025 мг/дм³, если содержание свинца в воде не превышает 0,01 мг/дм³, при более высокой концентрации свинца в воде — 25 отн. %.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА ДИТИЗОНОВЫМ МЕТОДОМ (КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

4.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет соединения цинка с дитизоном с дальнейшим извлечением дитизоната цинка в слой четыреххлористого углерода (при pH 4,5—4,8).

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 100 см³) 5 мкг/дм³.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169, ГОСТ 29227 и ГОСТ 29251 вместимостью: пипетки 10 и 100 $см^3$ без делений; пипетки 5 и 2 $см^3$ с делениями 0,01 и 0,1 $см^3$; бюретки 25 $см^3$; воронка делительная 150—200 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Пробирки колориметрические с притертыми пробками по ГОСТ 25336.

Цинк металлический.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ТУ 6—09—07—1684.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199.

Натрий сернова тистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.3. Подготовка к анализу

4.3.1. Приготовление основного стандартного раствора цинка

0,100 г чистого металлического цинка растворяют в пробирке 2 $см^3$ соляной кислоты (1:1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят дистиллированной водой до метки. 1 $см^3$ раствора содержит 100 мкг Zn^{2+}.

4.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора цинка

Основной раствор разбавляют 1:100. 1 $см^3$ раствора содержит 1 мкг Zn^{2+}. Необходимо применять свежеприготовленный раствор.

4.3.3. Приготовление 2 н. раствора уксуснокислого натрия

68 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 250 $см^3$ дистиллированной водой.

4.3.4. Приготовление 2 н. раствора уксусной кислоты

30 $см^3$ ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 250 $см^3$.

4.3.5. Приготовление буферного раствора (ацетатного)

Смешивают равные объемы 2 н. раствора уксуснокислого натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) и 2 н. раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) и очищают так же, как и 20 %-ный раствор сернова тистокислого натрия (см. ниже).

4.3.6. Приготовление 0,01 %-ного и 0,002 %-ного растворов дитизона в четыреххлористом углероде (CCl_4)

0,05 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в небольшом количестве CCl_4. Затем доводят до метки четыреххлористым углеродом и получают 0,01 %-ный раствор. Из 0,01 %-ного раствора готовят 0,002 и 0,001 %-ные растворы. Для этого берут соответственно 20 и 10 $см^3$ раствора дитизона и доводят до метки четыреххлористым углеродом в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$.

4.3.7. Приготовление 20 %-ного раствора сернова тистокислого натрия

20 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды и очищают взбалтыванием в делительной воронке с 0,01 %-ным раствором дитизона порциями по 5—10 $см^3$ до тех пор, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом порциями по 10 $см^3$ до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

4.4. Проведение анализа

В условиях прописи метода можно определить цинк в количестве от 5 до 50 мкг/дм^3. Если потребуется определить количество цинка, выходящее за указанные пределы, отбирают на определение соответственно большее или меньшее количество воды.

Определению цинка мешает содержание меди более 0,001 мг в исследуемой воде. При содержании меди более 0,001 мг ее связывают в комплекс добавлением серноватистокислого натрия из расчета на каждые 10 мкг меди в исследуемой воде 5 см^3 20 %-ного раствора $Na_2S_2O_3$. При содержании окисного железа более 0,05 мг и закисного 0,03 мг в пробе исследуемой воды необходимо воду предварительно разбавить очищенной дистиллированной водой и затем профильтровать через плотный фильтр, промытый горячей дистиллированной водой.

100 см^3 исследуемой воды, подкисленной при отборе [если исследуемая вода не была подкислена, ее подкисляют 2—3 каплями очищенной HCl (1:1)], помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 см^3. Добавляют 5 см^3 буферного раствора, перемешивают, приливают 1 см^3 20 %-ного раствора серноватистокислого натрия и снова перемешивают. Добавляют из бюретки 4 см^3 0,002 %-ного рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 2 мин. Окраска раствора дитизона в зависимости от содержания цинка изменяется от зеленой до красной. Ставят воронку вертикально в штатив и ожидают расслоения жидкостей. Экстракт дитизоната сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой. К водному раствору в делительной воронке приливают вновь 2 см^3 раствора дитизона. Энергично встряхивают в течение 2 мин и после разделения жидкостей сливают слой дитизоната цинка в ту же пробирку.

Перемешивают и сравнивают со стандартной шкалой, приготовленной в тех же условиях.

Для приготовления стандартной шкалы отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 рабочего стандартного раствора Zn (1 см^3 раствора содержит 1 мкг Zn^{2+}), доводят объем дистиллированной водой до 100 см^3 и обрабатывают так же, как исследуемую воду. Образцы шкалы соответственно будут содержать 0,0—0,5—1,0—2,0—3,0—4,0—5,0 мкг Zn^{2+}.

Шкала устойчива в течение трех суток при хранении в темном месте.

Если концентрация цинка в исследуемой воде не превышает 50 мкг/дм^3, весь цинк из исследуемой воды обычно переходит в дитизонат при первом встряхивании. Цвет раствора дитизона при повторном экстрагировании остается зеленым. Если цвет раствора дитизона будет иметь иную окраску, то это значит, что в воде содержится цинка более 50 мкг/дм^3. В этом случае определение повторяют, отбирая для анализа 50—25 см^3 исследуемой воды. При этом количество прибавляемого буферного раствора и серноватистокислого натрия остается прежним. Если необходимо брать еще меньшее количество исследуемой воды, ее нужно разбавлять очищенной дистиллированной водой до объема 25 см^3. При малых концентрациях цинка в исследуемой воде (0,5—1,0 мкг) экстракцию следует проводить более разбавленным раствором дитизона (0,001 %). При первой экстракции добавляют 3 см^3 0,001 %-ного раствора дитизона, второй раз 1 см^3.

Полученные экстракты сливают вместе в пробирку с притертой пробкой и

колориметрируют. Стандартную шкалу (0,5—1,0 мкг Zn^{2+}) готовят в тех же условиях.

4.5. Обработка результатов

Содержание цинка *(X)*, мг/дм³, определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000},$$

где a — содержание цинка, найденное по шкале стандартных растворов, мкг;

V — объем исследуемой воды, взятый на определение, см³.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 5 мкг/дм³, если содержание цинка не превышает 20 мкг/дм³, при более высоких концентрациях —25 отн. %.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА ДИТИЗОНОВЫМ МЕТОДОМ (КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

5.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет соединения серебра с дитизоном и дальнейшем извлечении дитизоната серебра в слой четыреххлористого углерода при pH 1,5—2,0. Колориметрирование проводится по способу стандартных серий по смешанной окраске.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 200 см³) 1 мкг/дм³.

5.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29227 и ГОСТ 29251, вместимостью: цилиндры измерительные 10 и 250 см³; пипетки мерные 1 и 5 см³ с делениями на 0,01 и 0,1 см³; бюретка 25 см³ с притертым краном.

Пробирки колориметрические с притертыми пробками по ГОСТ 25336.

Воронки делительные вместимостью 250—300 см³ по ГОСТ 25336.

Капельница по ГОСТ 25336.

Аммоний надсернокислый (персульфат).

Аммиак водный по ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ТУ 6—09—07—1684.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота аскорбиновая.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.

Трилон Б по ГОСТ 10652.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Диэтилдитиокарбамат натрия.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.3. Подготовка к анализу

5.3.1. Приготовление основного стандартного раствора азотнокислого серебра

0,157 г $AgNO_3$ х. ч. растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисляют 2—3 каплями концентрированной азотной кислоты и объем раствора доводят водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 100 мкг Ag^+.

5.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотнокислого серебра

Раствор получают путем разбавления основного раствора 1:100, последовательно разбавляя в 10 и 100 раз. 1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мкг Ag^+.

5.3.3. Приготовление 20 %-ного раствора аскорбиновой кислоты

20 г аскорбиновой кислоты растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

5.3.4. Приготовление 0,01 %-ного раствора дитизона

0,05 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в небольшом количестве четыреххлористого углерода и после растворения доводят до метки четыреххлористым углеродом.

5.3.5. Приготовление 0,0005 %-ного раствора дитизона

Раствор готовят разбавлением 0,01 %-ного раствора дитизона очищенным четыреххлористым углеродом.

5.3.6. Приготовление 0,2 н. раствора трилона Б

36 г двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 $дм^3$ в мерной колбе.

5.3.7. Приготовление 25 %-ного раствора надсернокислого аммония

100 г персульфата аммония растворяют в 300 $см^3$ дистиллированной воды и очищают. Для этого раствор фильтруют в делительную воронку, в которую предварительно добавлено несколько кубических сантиметров диэтилдитиокарбамата свинца (ДДК), растворенного в четыреххлористом углероде, и энергично встряхивают в течение 1—2 мин. Экстрагирование ДДК свинцом повторяют до тех пор, пока органический слой не станет бесцветным.

5.3.8. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца

В 50—100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 0,10 г $Pb(CH_3COO)_2$, добавляют 0,10 г растворенного в воде диэтилдитиокарбамата натрия. При этом образуется белый осадок ДДК свинца. Раствор с осадком переносят в делительную воронку, прибавляют 250 $см^3$ CCl_4 и взбалтывают. Осадок растворяют в CCl_4. Водный слой отбрасывают, а слой CCl_4 отфильтровывают через сухой фильтр в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Доводят до метки CCl_4. Раствор устойчив в течение трех месяцев.

5.4. Проведение анализа

Определению мешают медь и ртуть. Хлориды в концентрации до 300 $мг/дм^3$ не мешают определению. Влияние меди устраняется связыванием в комплекс с трилоном Б, а ртути (Hg^{2+}) — восстановлением до ртути (Hg^+). В качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота. Восстановление протекает в азотнокислой среде. Реакция восстановления (Hg^{2+} в Hg^+) аскорбиновой кислотой протекает во времени. В качестве катализатора применяют серебро (для исследуемой воды используют 0,5 мкг стандартного раствора серебра). Одновалентная ртуть не мешает определению серебра.

В коническую колбу вместимостью 300 $см^3$ помещают 200 $см^3$ предварительно профильтрованной воды, 10 $см^3$ очищенной серной кислоты (1:1) и 1 $см^3$ 25 %-ного раствора персульфата аммония. Пробу кипятят 10 мин (считая с момента закипания), охлаждают водой и доводят объем пробы в измерительном цилиндре дважды перегнанной дистиллированной водой до объема 200 $см^3$. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250—300 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ 0,2 н. раствора трилона Б, перемешивают и добавляют из бюретки 2 $см^3$ 0,0005 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, энергично встряхивают 1 мин. Окраска дитизона в присутствии серебра изменяется от зеленой до желтой. После отстаивания нижний окрашенный слой дитизоната

серебра сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой, перемешивают и сравнивают интенсивность окраски со шкалой образцов.

Для приготовления шкалы стандартных растворов в измерительные цилиндры вместимостью 250 см³ вносят: 0,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 см³ рабочего стандартного раствора азотнокислого серебра и доводят до 200 см³ дистиллированной водой. Получают шкалу образцовых растворов с содержанием 0,0—0,2—0,3—0,5—0,7—1,0 мкг Ag^+ в 200 см³ раствора. Растворы переносят в колбы вместимостью по 300 см³. В каждую колбу добавляют по 10 см³ серной кислоты (1:1) и 1 см³ 25 %-ного раствора персульфата аммония. Далее анализ продолжают, как описано выше. Шкала устойчива в течение суток при условии хранения ее в темном месте.

Если исследуемая вода содержит ртуть, то необходимо устранить ее влияние. Для этого в исследуемую воду, перенесенную в делительную воронку после разрушения органических веществ персульфатом аммония, прибавляют 2 капли очищенной азотной кислоты (1:1), 0,5 см³ азотнокислого серебра, содержащего 1 мкг/см³ Ag^+ (катализатор), и 5 см³ свежеприготовленного 20 %-ного раствора аскорбиновой кислоты. Раствор перемешивают и оставляют стоять на 20—30 мин. Далее анализ продолжают, как описано выше.

При определении результатов введенные в пробу 0,5 мкг серебра вычитают.

5.5. Обработка результатов

Содержание серебра (X), мг/дм³, определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000},$$

где a — содержание серебра, найденное по шкале стандартных растворов, мкг;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, см³.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 25 отн. %.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И ЦИНКА В ОДНОЙ ПРОБЕ (ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД)

6.1. Сущность метода

Метод основан на восстановлении ионов свинца и цинка на ртутно-капельном электроде до соответствующего металла. В среде 1 М раствора фосфорной кислоты потенциал полуволны свинца 0,53 В и цинка 1,13 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 100 см³) 0,01 мг/дм³ свинца и 0,1 мг/дм³ цинка.

6.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Полярограф переменного тока ППТ 1 или вектор-полярограф Ц. Л. А.

Баня водяная.

Баня песчаная.

Центрифуга Ц.Л.Н.2 или другого аналогичного типа, обеспечивающая скорость вращения до 5000 мин$^{-1}$.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29227, вместимостью: колбы мерные 1000, 500 и 100 см³; пипетки 10, 5, 2 и 1 см³ с делениями 0,1; 0,05 и 0,01 см³; цилиндры измерительные 100, 25 и 10 см³.

Пробирки центрифужные вместимостью 10 см³.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336, типа I.

Пробирки с притертыми пробками по ГОСТ 25336.
Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336.
Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 25336.
Палочки стеклянные.
Кислота азотная по ГОСТ 4461.
Кислота серная по ГОСТ 4204.
Кислота соляная по ГОСТ 3118.
Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.
Цинк металлический.
Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.
Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Все реактивы должны быть квалификации х. ч.

6.3. Подготовка к анализу

6.3.1. Приготовление основного стандартного раствора азотнокислого свинца

1,600 г $Pb(NO_3)_2$ растворяют в дистиллированной воде, содержащей 1 см³ концентрированной HNO_3, и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ этого раствора содержит 1 мг Pb^{2+}.

6.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотнокислого свинца

Раствор готовят в день построения градуировочного графика разбавлением основного стандартного раствора 1:1000. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 10 см³ основного стандартного раствора свинца и доводят объем до метки 0,001 н. раствором HNO_3. 1 см³ раствора содержит 100 мкг Pb^{2+}. Затем 10 см³ рабочего раствора вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем 0,001 н. раствором HNO_3 до метки. 1 см³ раствора содержит 1 мкг Pb^{2+}.

6.3.3. Приготовление основного стандартного раствора цинка

1,000 г металлического цинка растворяют в 7 см³ HCl (1:1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят дистиллированной водой до метки. 1 см³ раствора содержит 1 мг Zn^{2+}.

6.3.4. Приготовление рабочего стандартного раствора цинка

Основной раствор разбавляют 1:100 в день построения градуировочного графика. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 10 см³ основного раствора и доводят до метки 0,001 н. раствором HCl. 1 см³ раствора содержит 10 мкг Zn^{2+}.

6.3.5. Приготовление 0,001 н. раствора азотной кислоты

Раствор готовят из фиксанала соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

6.3.6. Приготовление 0,001 н. раствора соляной кислоты

Раствор готовят из фиксанала соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

6.3.7. Приготовление 1 М раствора ортофосфорной кислоты

65,4 см³ 87 %-ной ортофосфорной кислоты (плотностью 1,72 г/см³) вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и разбавляют объем дистиллированной водой до метки.

6.4. Проведение анализа

В среде 1 М раствора ортофосфорной кислоты потенциал полуволны свинца 0,53 В и цинка 1,13 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Определению свинца мешает олово (Sn^{2+}) в концентрации, превышающей в 1000 раз содержание свинца в исследуемой воде. Определению цинка мешает

никель в концентрации, превышающей в 10 раз содержание цинка в пробе. Обычно эти концентрации олова и никеля в питьевой воде не встречаются.

Для определения отбирают 100 $см^3$ исследуемой воды, подкисленной при отборе воды (если исследуемая вода не была подкислена, ее подкисляют 0,5 $см^3$ концентрированной HCl), помещают в химический стакан и выпаривают на водяной бане. Сухой остаток минерализуют на песчаной бане. Для этого к сухому остатку добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и по каплям 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Затем добавляют 0,5 $см^3$ перекиси водорода и 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают на водяной бане. Для удаления остаточного количества кислоты сухой остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой (порциями примерно 10 $см^3$) с последующим выпариванием до сухого остатка.

После такой обработки сухой остаток количественно растворяют в 10 $см^3$ 1 М раствора ортофосфорной кислоты (фона) и переносят в центрифужную пробирку. Раствор центрифугируют 2—3 мин при скорости вращения 3000 $мин^{-1}$, удаляют кислород продуванием азотом и полярографируют при выбранных условиях, найденных при построении градуировочного графика. По полученной высоте полярографической волны, в миллиметрах, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию свинца и цинка, в микрограммах, в пробе.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ наливают рабочий стандартный раствор свинца с содержанием в 1 $см^3$ раствора 1 мкг свинца и цинка с содержанием в 1 $см^3$ раствора 10 мкг цинка в следующих количествах: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10 $см^3$. Затем все колбы доливают до метки дистиллированной водой. Получают стандартную шкалу с содержанием 0,0—1,0—2,0—4,0—6,0—8,0—10 мкг Pb^{2+} и 0,0—10—20—40—60—80—100 мкг Zn^{2+}. Обрабатывают образцовые растворы так же, как исследуемую воду. По полученным данным высот полярографических волн строят градуировочный график зависимости высоты полярографической волны от концентрации в мкг Pb^{2+} и Zn^{2+}.

Выявление условий полярографирования.

В зависимости от периода капания ртути и количества электронов, восстанавливающихся на ртутно-капельном электроде, выбирают условия полярографирования: чувствительность, амплитуду, скорость изменения напряжения и период задержки.

Начальное напряжение для свинца — 0,4 В, для цинка — 0,9 В.

При построении градуировочного графика и исследовании проб воды необходимо контролировать период капания ртути и соблюдать одинаковые условия полярографирования.

6.5. Обработка результатов

Содержание свинца (X), мг/$дм^3$, и цинка (X_1), мг/$дм^3$, определяют по формулам:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000};$$

$$X_1 = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000},$$

где a — содержание свинца или цинка, найденное по градуировочному графику, мкг;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, см^3.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 10 отн. %.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25.12.72 № 2320

2. ВЗАМЕН ГОСТ 4614—49 и ГОСТ 4387—48

3. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	4.2	ГОСТ 5456—79	3.2
ГОСТ 84—76	3.2	ГОСТ 5845—79	3.2
ГОСТ 199—78	4.2	ГОСТ 6552—80	6.2
ГОСТ 1027—67	5.2	ГОСТ 6709—72	3.2, 4.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 1277—75	5.2	ГОСТ 10652—73	5.2
ГОСТ 1770—74	3.2, 4.2, 5.2, 6.2	ГОСТ 10929—76	6.2
ГОСТ 2874—82	1.1	ГОСТ 20288—74	3.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 3118—77	3.2, 4.2, 6.2	ГОСТ 22280—76	3.2
ГОСТ 3760—79	3.2, 4.2, 5.2	ГОСТ 24481—80	1.1
ГОСТ 4199—76	3.2	ГОСТ 25336—82	3.2, 4.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 4204—77	5.2, 6.2	ГОСТ 27068—86	4.2
ГОСТ 4207—75	3.2	ГОСТ 29227—91	3.2, 4.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 4236—77	3.2, 6.2	ГОСТ 29251—91	4.2, 5.2
ГОСТ 4328—77	3.2	ТУ 6—09—07—	
ГОСТ 4461—77	3.2, 5.2, 6.2	—1684—89	3.2, 4.2, 5.2

4. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 25.12.91 № 2120

5. ПЕРЕИЗДАНИЕ

gost.e-ecolog.ru