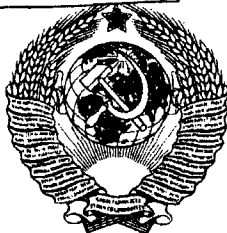


Контрольный ЭКЗ



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

БЗ 10—96

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

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, оставшаяся в электролите, определяют фотометрически с купризеном или пикраминном-эпсилон или атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—воздух.

2.2. А п п а р а т у р а , р е а к т и в ы и р а с т в о р ы
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 серноокислый по ГОСТ 5841.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Спирт этиловый ректификованный 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 гидроксида.

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 фторопласта 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 переводением 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 слабозеленой окраски раствора. Затем добавляют 1 см³ аммиака, разбавленного 1:4, в избыток и 10 см³ раствора куприона, немедленно доливают до метки водой и перемешивают.

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

Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре 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 пикрамин-ε-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.

2.3.6а.2. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают али-квотную 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.

2.3.6а.3. Построение градуировочного 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. 2.3.6а.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

2.3.6а, 2.3.6а.1—2.3.6а.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 градуировочных 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 градуировочного 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 спектроскопии 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 аликвотной 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 серноватистокислового 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 фиксаля 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 серноватистокислового 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 серноватистокислового 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. Обработка результатов

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 — сходимостъ) 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 — воспроизводимостъ) 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)