

МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ
ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ

Методы определения окиси железа

Zirconium containing refractory materials and products.
Methods for determination of iron oxideГОСТ
13997.5—84МКС 81.080
ОКСТУ 1509

Дата введения 01.07.85

Настоящий стандарт устанавливает методы определения окиси железа в материалах и изделиях огнеупорных цирконийсодержащих, а также металлического железа (в пересчете на окись железа): фотометрический метод с использованием комплексообразователя *o*-фенантролина определения окиси железа (при массовой доле окиси железа от 0,01 до 0,6 %); фотометрический метод с сульфосалициловой кислотой для определения металлического железа в пересчете на окись железа (при массовой доле окиси железа от 0,01 до 0,6 %); фотометрический метод определения окиси железа с сульфосалициловой кислотой (при массовой доле окиси железа от 0,5 до 2,5 %); атомно-абсорбционный метод определения окиси железа в пересчете на окись железа (при массовой доле окиси железа от 0,01 до 2,5 %); фотометрический метод с *o*-фенантролином определения окиси железа (при массовой доле окиси железа от 0,01 до 2,5 %) в огнеупорных материалах и изделиях из них с массовой долей двуокиси циркония до 65 % (кроме бадделитовых).

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4430—83 в части фотометрического метода с *o*-фенантролином определения окиси железа в огнеупорных материалах и изделиях из них с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделитовых.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13997.0 с дополнением: определение массовой доли металлического железа проводят из воздушно-сухой пробы материала.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА
С *O*-ФЕНАНТРОЛИНОМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности комплексного соединения двухвалентного железа с *o*-фенантролином, окрашенного в оранжевый цвет. Для восстановления железа до двухвалентного состояния применяется раствор солянокислого гидроксилamina или аскорбиновой кислоты при отсутствии в пробе двуокиси титана.

Реакция проходит при pH от 2 до 9.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотозлектроколориметр типа КФК-2 или другие, обеспечивающие требуемую точность измерения. Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:9.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор с молярной концентрацией эквивалента 3 моль/дм³.

O-Фенантролин (1,10-фенантролин) — препарат фирмы «Хемапол» (ЧССР), раствор с массовой долей 0,25 %.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 3 %.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 20 %.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей 1 %.

Железа окись по ТУ 6—09—5346, х.ч., стандартный раствор: 0,1 г высушенной при 105—110 °С в течение 1 ч окиси железа помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 50 см³ соляной кислоты (1:1), закрывают колбу часовым стеклом или стеклянным шариком, нагревают на водяной бане до растворения окиси железа. После охлаждения разбавляют раствор хлорного железа водой, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор хлорного железа с массовой концентрацией окиси железа 0,0001 г/см³ (раствор А).

Градуировочный стандартный раствор железа: 10 см³ стандартного раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 1 см³ серной кислоты (1:9), доводят до метки водой и перемешивают.

Градуировочный стандартный раствор железа с массовой концентрацией окиси железа 0,000010 г/см³ (раствор Б).

2.1, 2.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Для определения массовой доли окиси железа отбирают аликвотную часть, равную 25 см³ раствора (раствор 1 по ГОСТ 13997.3 или раствор 1,2 по ГОСТ 13997.4), в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 1 см³ раствора солянокислого гидроксиламина с массовой долей 20 % или 10 см³ аскорбиновой кислоты, перемешивают и оставляют на 10—15 мин, затем приливают 25 см³ раствора ацетата натрия 3 моль/дм³, перемешивают, приливают 5 см³ раствора *o*-фенантролина с массовой долей 0,25 %, доводят до метки водой, перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 480—580 нм) в кювете с толщиной слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

Массу окиси железа в граммах находят по градуировочному графику.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 см³ отмеряют аликвотные части градуировочного стандартного раствора Б: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см³, что соответствует 0,000005; 0,000010; 0,000025; 0,000050; 0,000075; 0,000100; 0,000200; 0,000250 г окиси железа.

В каждую колбу приливают по 1 см³ раствора солянокислого гидроксиламина или 10 см³ аскорбиновой кислоты, перемешивают и оставляют на 10—15 мин, затем приливают 25 см³ раствора ацетата натрия 3 моль/дм³, перемешивают, приливают 5 см³ раствора *o*-фенантролина, перемешивают, доводят до метки водой, снова перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам окиси железа строят градуировочный график.

2.3.1, 2.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где m_1 — масса окиси железа, найденная по градуировочному графику, г;

250 — исходный объем раствора, см³;

V — аликвотная часть раствора, см³;

m — масса навески, г.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли окиси железа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля окиси железа, %	Δ , %	Допускаемое расхождение, %		
		d_1	d_2	δ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,007	0,009	0,008	0,005
Св. 0,02 * 0,05 *	0,011	0,014	0,012	0,007
* 0,05 * 0,1 *	0,016	0,020	0,017	0,011

Массовая доля окиси железа, %	Δ , %	Допускаемое расхождение, %		
		d_L	d_S	δ
Св. 0,1 до 0,2 включ.	0,022	0,028	0,023	0,014
» 0,2 » 0,5 »	0,04	0,04	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,05	0,06	0,05	0,03
» 1,0 » 2,0 »	0,07	0,09	0,08	0,05
» 2,0 » 2,5 »	0,11	0,14	0,12	0,07

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении интенсивности окраски трисульфосалицилатного комплекса железа в аммиачной среде при использовании в качестве комплексообразователя сульфосалициловой кислоты.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 25 %.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478, раствор с массовой долей 30 %.

Аммоний виннокислый по ТУ 6—09—08—2007, раствор с массовой долей 25 %.

Градуировочный стандартный раствор железа: 20 см³ стандартного раствора А по п. 2.2 переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 1 см³ серной кислоты (1:9), доводят до метки водой и перемешивают.

Градуировочный стандартный раствор железа с массовой концентрацией окиси железа 0,000020 г/см³ (раствор В).

Остальные реактивы, растворы и аппаратура — по п. 2.2.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Для получения исходного раствора навеску материала массой 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 300 см³, приливают 60 см³ раствора соляной кислоты (1:1), 1—2 см³ раствора перекиси водорода и кипятят с шариковым воздушным холодильником в течение 7 мин.

Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³ декантацией, доводят до метки водой и перемешивают.

Затем раствор фильтруют через сухой фильтр диаметром 11 см «синяя лента». Отбросив первые две порции фильтрата, отбирают пипеткой аликвотную часть раствора 25 см³ (при массовой доле металлического железа до 0,1 %) или 10 см³ (при массовой доле металлического железа до 0,25 %), 5 см³ (при массовой доле металлического железа 0,25 %) в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 2 см³ раствора виннокислого аммония, 5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, раствор аммиака до появления устойчивой желтой окраски и еще 5 см³ в избыток; раствор охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (область пропускания 400—450 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 или 50 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массу окиси железа в граммах находят по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см³ отмеряют аликвотные части градуировочного раствора В: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 см³, что соответствует 0,00002; 0,00005; 0,00010; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006 г окиси железа. Добавляют соответственно 29,0; 27,5; 25,0; 20,0; 15,0; 10,0; 5,0 см³ воды.

В каждую колбу прибавляют по 2 см³ раствора виннокислого аммония, 5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, раствор аммиака до перехода окраски раствора в желтую и 5 см³ в избыток. Растворы в колбах доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 400—450 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 30—50 мм. В качестве раствора сравнения используют

раствор контрольного опыта, содержащий в соответствующих ходу анализа количествах все применяемые растворы, кроме раствора железа.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам строят градуировочный график.

3.3.1, 3.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю металлического железа в пересчете на окись железа (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m_1},$$

где m — масса окиси железа, найденная по градуировочному графику, г;

250 — исходный объем раствора, см³;

V — объем аликвотной части раствора, см³;

m_1 — масса навески, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли окиси железа приведены в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

Определение массовой доли окиси железа от 0,5 до 2,5 % проводят по ГОСТ 2642.5, разд. 2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА В ПЕРЕСЧЕТЕ НА ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА ОТ 0,01 ДО 2,5 %)

5.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении пробы анализируемого материала с калием пироксерническим и растворении сплава в соляной кислоте при определении окиси железа или растворении металлического железа в соляной кислоте и окислении его перекисью водорода. Заканчивают определение, измеряя абсорбцию растворов в пламени воздух — ацетилен при длине волны 243,3 нм.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр типа Сатурн или другие, обеспечивающие требуемую точность измерения.

Лампа с полым катодом для определения железа.

Баллон с ацетиленом.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, типа СО-45А.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:4 и раствор с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³.

Циркония хлорокись, х.ч.

Стандартный раствор двуокиси циркония: навеску хлорокиси циркония 13—14 г растворяют в 50—60 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³ в стакане вместимостью 200 см³. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают этим же раствором соляной кислоты до метки и перемешивают.

Стандартный раствор соли циркония с массовой концентрацией двуокиси циркония около 0,005 г/см³.

Калий пироксернический по ГОСТ 7172.

Раствор фона: 5—6 г пироксернического калия растворяют в 60 см³ раствора соляной кислоты (1:4), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор хлорного железа (раствор А), градуировочный стандартный раствор железа (раствор В) и остальные реактивы и растворы по п. 2.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5.3. Проведение анализа

5.3.1. При определении массовой доли окиси железа навеску материала массой 0,5 г смешивают с 5—6 г пироксернического калия и сплавляют в муфельной печи при 800—850 °С в течение 20—25 мин. Остывший сплав растворяют в стакане вместимостью 300—400 см³ в 60 см³ соляной

кислоты (1:4) при нагревании, обмывают тигель горячей водой. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают (раствор 1).

При определении массовой доли металлического железа подготовку исходного раствора проводят по п. 3.3.1.

Для определения массовой доли окиси железа и металлического железа в пересчете на окись железа в мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают соответственно аликвотные части раствора 1 или раствора, полученного по п. 3.3.1: 50 см³ (при массовой доле окиси железа от 0,01 до 0,10 %), 25 см³ (при массовой доле окиси железа от 0,1 до 0,6 %), 10 см³ (при массовой доле окиси железа от 0,6 до 2,5 %) доводят до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию железа в пламени воздух—ацетилен при длине волны 243,3 нм. Допускается использование аликвотной части раствора 1 ГОСТ 13997.3 или ГОСТ 13997.4 при определении окиси железа.

Массу окиси железа и металлического железа в пересчете на окись железа в граммах определяют по градуировочному графику.

5.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ стандартного раствора циркония, 25 см³ раствора фона и затем прибавляют соответственно 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 17,5; 20,0; 22,5; 25,0 см³ градуировочного стандартного раствора В окиси железа. Колбы доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию полученных растворов железа в пламени воздух—ацетилен при длине волны 243,3 нм.

По найденным значениям абсорбции и соответствующим им массам окиси железа в граммах строят градуировочный график. Градуировочный график строят один раз в смену при проведении партии анализов, используя ранее приготовленные стандартные растворы окиси железа.

5.3.1, 5.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю окиси железа (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса окиси железа, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, содержащаяся в 100 см³ конечного раствора, г.

5.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли окиси железа приведены в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

(в огнеупорных материалах и изделиях с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бабделитовых)

6.1. Сущность метода

Метод основан на предварительном восстановлении общего железа гидросиламином гидрохлоридом. Двухвалентные ионы железа образуют с 1,10-фенантролином оранжево-красный комплекс.

6.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типа КФК-2 или другие, обеспечивающие требуемую точность измерения.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоживают по ГОСТ 13997.3.

Смесь для сплавления, состоящая из безводных углекислого натрия и тетраборнокислого натрия в соотношении 2:1.

Гидросиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота уксусная по ГОСТ 61 и разбавленная 1:1.

О-Фенантролин (1,10-фенантролин) — препарат фирмы «Хемапол» (ЧССР), 1,0 г о-фенантролина растворяют в 100 см³ раствора уксусной кислоты (1:1).

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 25 %.

Универсальная индикаторная бумага.

Буферный раствор pH 6: 140 см³ уксусной кислоты разбавляют в 1700 см³ воды, приливают осторожно при постоянном перемешивании 140 см³ аммиака. Раствор охлаждают, приливают аммиак или уксусную кислоту до установления pH 6 по универсальной индикаторной бумаге.

Железо металлическое 99,99 или окись железа по ТУ 6—09—5346, х.ч.

Водорода перекись по ГОСТ 177, раствор с массовой долей 30 %.

Стандартный раствор железа: 0,6995 г железа (или 1,000 г окиси железа) помещают в колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 100 см³ соляной кислоты (1:1). Добавляют несколько капель раствора перекиси водорода и нагревают раствор до кипения. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор железа с массовой концентрацией окиси железа 0,001 г/см³ (раствор А₁).

Разбавленный стандартный раствор железа: отмеривают пипеткой 50 см³ стандартного раствора А₁ в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор железа, разбавленный с массовой концентрацией окиси железа 0,0001 г/см³ (раствор В₁).

Градуировочный стандартный раствор железа: отмеривают пипеткой 50 см³ стандартного раствора В₁ в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Градуировочный стандартный раствор железа с массовой концентрацией окиси железа 0,00001 г/см³ (раствор В₁).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6.3. Проведение анализа

Навеску материала массой 1,0 г помещают в платиновый тигель, добавляют 10—12 г смеси для сплавления и сплавляют при (1000±20) °С. Сплав растворяют в 50 см³ раствора соляной кислоты (1:1) при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отмеривают пипеткой аликвотную часть раствора от 10 до 50 см³, в котором должно быть не менее 0,00001 г окиси железа.

Для определения массовой доли окиси железа может быть использована аликвотная часть раствора I после выделения двуокиси кремния по ГОСТ 13997.3, разд. 2.

К аликвотной части раствора добавляют 2 см³ гидроксиламина солянокислого для восстановления железа до двухвалентного и 5 см³ раствора о-фенантролина. Прибавляют буферный раствор до рН 3,5 (по универсальной индикаторной бумаге). Оставляют стоять раствор 15 мин, затем доводят водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора при 510 нм или при использовании зеленого светофильтра. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массу окиси железа в граммах находят по градуировочному графику, который строят в тех же условиях.

6.3.1. Построение градуировочного графика

В восемь из девяти мерных колб вместимостью 100 см³ отмеряют 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 см³ градуировочного стандартного раствора В₁. Во все колбы добавляют по 2 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида и поступают далее, как указано в п. 6.3. По измеренным значениям оптической плотности и соответствующим им массам окиси железа в граммах строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6.4. Обработка результатов

6.4.1. Массовую долю окиси железа (X₃) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где m₁ — масса окиси железа, найденная по градуировочному графику, г;

V — общий объем исходного раствора, см³;

m — масса навески, г;

V₁ — объем аликвотной части раствора, см³.

6.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля окиси железа, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,10 включ.	0,005
Св. 0,10 » 0,50 »	0,01
» 0,50 » 1,0 »	0,02
» 1,0 » 2,5 »	0,05

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Л.А. Коробка, Г.И. Дмитренко, Л.А. Павлова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.09.84 № 3242

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13997.3—78

4. Стандарт соответствует СТ СЭВ 4430—83 в части фотометрического метода с *O*-фенантролином

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	6.2	ГОСТ 4478—78	3.2
ГОСТ 83—79	6.2	ГОСТ 5456—79	2.2, 6.2
ГОСТ 177—88	6.2	ГОСТ 7172—76	5.2
ГОСТ 199—78	2.2	ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 2642.5—97	Разд. 4	ГОСТ 13997.0—84	1.1
ГОСТ 3118—77	2.2, 5.2, 6.2	ГОСТ 13997.3—84	2.3.1, 5.3.1, 6.2, 6.3
ГОСТ 3760—79	3.2, 6.2	ГОСТ 13997.4—84	2.3.1, 5.3.1
ГОСТ 4199—76	6.2	ТУ 6—09—5346—87	2.2, 6.2
ГОСТ 4204—77	2.2	ТУ 6—09—08—2007—89	3.2

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

7. ИЗДАНИЕ с Изменением № 1, утвержденным в ноябре 1989 г. (ИУС 2—90)