

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения олова

ГОСТ
1953.3—79

Tin bronze. Methods for the determination of tin

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический, гравиметрический методы определения олова (от 0,5 % до 12 %) и атомно-абсорбционный метод определения олова (от 0,25 % до 12 %) в оловянных бронзах по ГОСТ 5017, ГОСТ 613 и ГОСТ 614.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1528—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

2.1. Сущность метода

Метод основан на титровании двухвалентного олова раствором йода после отделения его от основы сплава соосаждением с гидроокисью железа (III), растворения гидроокиси в соляной кислоте и восстановлении олова (IV) до олова (II) алюминием, свинцом, фосфорноватистокислым натрием или кальцием.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Воронка с гидравлическим затвором.

Аппарат Киппа.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:5.

Смесь кислот азотной и соляной; готовят следующим образом: один объем азотной кислоты смешивают с одним объемом соляной кислоты.

Аммиак водный, раствор по ГОСТ 3760.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 20 г/дм³, в который добавлено 20 см³ аммиака на 1 дм³ раствора.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор; готовят следующим образом: 12 г хлорного железа растворяют в 30 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 дм³.

Ртуть однохлористая (каломель).

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201, насыщенный раствор.

Мрамор электродный по ГОСТ 4416.

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

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор 10 г/дм³.

Кальций фосфорноватистокислый.

Натрий фосфорноватистокислый по ГОСТ 20.

Алюминий металлический по ГОСТ 11069, марки АВ0 (стружка или тонкие пластинки).

Свинец металлический по ГОСТ 3778, марки С3 (пластины длиной 8—10 см, шириной 1,5—2,0 см и массой 25—30 г).

Олово металлическое по ГОСТ 860 марки О1.

Сурьма по ГОСТ 1089, с массовой долей олова менее 0,01 %, и раствор 20 г/дм³ в серной кислоте, разбавленной 1:5.

Йод кристаллический по ГОСТ 4159; 0,05 моль/дм³ раствор: готовят из фиксанала или 6,36 г кристаллического йода и 12,5 г йодистого калия, взвешивают в фарфоровой чашке, перемешивают с небольшим количеством воды, тщательно растирают пестиком и смесь растворяют в воде. После растворения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

Установка массовой концентрации раствора йода.

0,5 г олова растворяют при нагревании с 20 см³ концентрированной кислоты, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ до метки серной кислотой, разбавленной 1:5.

50 см³ этого раствора переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 20 см³ раствора хлорного железа, 80 см³ концентрированной соляной кислоты, разбавляют водой до 250 см³, добавляют 2 г алюминия, закрывают колбу воронкой с затвором, наполненным насыщенным раствором кислого двууглекислого натрия или пропускают углекислый газ из аппарата Киппа и поступают, как указано в п. 2.3.1.

Для восстановления четырехвалентного олова вместо алюминия можно использовать свинец, фосфорноватистокислый натрий или фосфорноватистокислый кальций (см. пп. 2.3.2, 2.3.3).

Массовую концентрацию раствора йода, выраженную в граммах олова в 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,05}{V},$$

где 0,05 — масса олова, содержащаяся в 50 см³ раствора олова, г;

V — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см³.

2.1, 2.2. (Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску бронзы (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 400 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при нагревании, затем прибавляют 20 см³ раствора хлорного железа, разбавляют водой до 250 см³, нагревают до 70—80 °С и добавляют

Массовая доля олова, %	Масса пробы, г
От 0,5 до 4	1,0
Св. 4 * 7	0,5
* 7 * 12	0,3

аммиак до полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор выдерживают при 60 °С в течение 10—15 мин для коагуляции осадка гидроокисей железа и олова.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают осадок и стакан 3—5 раз горячим раствором хлористого аммония. Осадок с фильтра смывают горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение гидроокисей железа и олова, и растворяют в 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1. Фильтр промывают 2—3 раза горячей водой, затем 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, и еще несколько раз горячей водой.

Из раствора вновь осаждают гидроокиси металлов аммиаком, осадок отфильтровывают и промывают 6—7 раз горячим раствором хлористого аммония. Промытый осадок растворяют на фильтре в 60 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, вводя ее порциями по 20 см³. После добавления каждой порции соляной кислоты фильтр промывают горячей водой. Фильтрат собирают в прежний стакан, добавляют 5 см³ раствора сурьмы.

Раствор переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 60 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 250 см³. В раствор прибавляют 2 г алюминия, колбу

закрывают воронкой с гидравлическим затвором, наполненной насыщенным раствором кислого углекислого натрия или припускают углекислый газ из аппарата Киппа. Содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят до полного растворения алюминия. Необходимо постоянно следить за полнотой наполнения воронки раствором двууглекислого натрия во избежание проникновения воздуха в колбу. Раствор в колбе охлаждают сначала на воздухе, затем в проточной воде до комнатной температуры. Охлажденную колбу освобождают от воронки с затвором. В колбу добавляют кусочек мрамора (около 5 г), 10 см³ раствора йодистого калия, 5 см³ раствора крахмала и титруют 0,05 моль/дм³ раствором йода до появления синей окраски, не исчезающей в течение 1,0—1,5 мин.

2.3—2.3.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3.2. При восстановлении четырехвалентного олова свинцом к солянокислому раствору олова, находящемуся в конической колбе вместимостью 500 см³, прибавляют 30 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 250 см³. В колбу опускают свинцовую пластинку, закрывают колбу обычной воронкой и нагревают до слабого кипения, которое поддерживают в течение 60 мин. Объем раствора в колбе поддерживают постоянным. Перед окончанием восстановления закрывают колбу воронкой с затвором, наполненным кислым углекислым натрием, и кипятят еще 10 мин.

Далее поступают точно так же, как при восстановлении алюминием. Титруют, не вынимая из раствора свинцовую пластинку.

При повторном применении свинцовых пластинок с них необходимо каждый раз механическим способом снимать налет окислов.

2.3.3. При восстановлении четырехвалентного олова фосфорноватистокислым натрием или кальцием к солянокислому раствору, находящемуся в колбе, прибавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и воды до 250 см³. В раствор прибавляют 1,5 г фосфорноватистокислых натрия или кальция и 0,03 г каломели. Коническую колбу закрывают воронкой с затвором, наполненным кислым углекислым натрием, раствор кипятят до полного обесцвечивания и еще 5 мин после обесцвечивания.

Охлаждают раствор до 8—10 °С. Далее поступают, как при восстановлении алюминием.

2.4. **Обработка результатов**

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

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

где V — объем раствора йода, затраченный на титрование, см³;

T — массовая концентрация раствора йода по олову, г/см³;

m — масса навески пробы, г.

2.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля свинца, %	d , %	D , %
От 0,25 до 0,50 включ.	0,03	0,04
Св. 0,50 * 1,0 *	0,08	0,1
* 1,0 * 3,0 *	0,15	0,2
* 3,0 * 6,0 *	0,2	0,3
* 6,0 * 12,0 *	0,3	0,4

2.4.1, 2.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

2.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

2.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4.5. Титриметрический метод применяется в случае разногласий в оценке качества оловянных бронз.

2.4.3—2.4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

3.1. Сущность метода

Метод основан на выделении метаоловянной кислоты из азотнокислого раствора и прокаливании осадка до постоянной массы.

3.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и 1:99.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 200 г/дм³.

Аммоний йодистый по НД.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207, раствор 300 г/дм³.

3.3. Проведение анализа

Навеску бронзы массой 1 г (при массовой доле олова до 4 %), 0,5 г (при массовой доле олова от 4 % до 7 %) и 0,3 г (при массовой доле олова от 7 % до 12 %) помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения часовое стекло и стенки стакана ополаскивают водой и упаривают раствор до объема 5—10 см³. К остатку добавляют 50 см³ горячей воды, 10 см³ раствора азотнокислого аммония и выдерживают в теплом месте 1 ч.

Осадок метаоловянной кислоты отфильтровывают на плотный фильтр с фильтробумажной массой и промывают фильтр с осадком горячей азотной кислотой, разбавленной 1:99, до полного удаления меди (проба с железистосинеродистым калием).

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 700—800 °С до постоянной массы. Чистая двуокись олова после охлаждения имеет белый цвет. Голубой ее оттенок указывает на загрязнение чаще всего сурьмой или свинцом, железом или другими элементами. Поправку на присутствие некоторых загрязнений в прокаленном осадке двуокиси олова проводят следующим образом. В тигель добавляют 1—1,5 г йодистого аммония, прокаливают при температуре 425—475 °С, охлаждают, обрабатывают остаток азотной кислотой, выпаривают досуха, осторожно прокаливают и снова взвешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю олова (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,7862 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком SnO₂ до обработки йодистым аммонием, г;

m_2 — масса тигля после обработки осадка йодистым аммонием, г;

m — масса пробы, г;

0,7862 — коэффициент пересчета SnO₂ на олово.

3.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз в соответствии с ГОСТ 25086.

3.4.3, 3.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении абсорбции света атомами олова, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или ацетилен-закись азота.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для олова.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и 2 моль/дм³ и 1 моль/дм³ растворы.

С. 5 ГОСТ 1953.3—79

Смесь кислот для растворения, готовят следующим образом: объем азотной кислоты смешивают с тремя объемами соляной кислоты.

Олово по ГОСТ 860 с массовой долей олова не менее 99,9 %.

Стандартные растворы олова.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,5 г олова растворяют на водяной бане в 10 см³ смеси кислот, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки 2 моль/дм³ раствором соляной кислоты.

1 см³ раствора А содержит 0,005 г олова.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки 2 моль/дм³ раствором соляной кислоты.

1 см³ раствора Б содержит 0,0005 г олова.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску бронзы массой 1 г при массовой доле олова от 0,25 % до 2 % или 0,5 г при массовой доле олова от 2 % до 12 % помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 10 см³ смеси кислот для растворения. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают стенки стакана 1 моль/дм³ раствором соляной кислоты и доливают до метки той же кислотой.

Измеряют атомную абсорбцию олова в пламени ацетилен-воздух или ацетилен-закись азота при длине волны 224,6 или 286,3 нм параллельно с градуировочными растворами.

4.3.2. Построение градуировочного графика

В десять из одиннадцати мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 4,0; 10 см³ стандартного раствора Б и 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 и 14,0 см³ стандартного раствора А олова. Все колбы доливают до метки 2 моль/дм³ раствором соляной кислоты.

Измеряют атомную абсорбцию олова, как указано в п. 4.3.1.

По полученным данным строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю олова (X) в процентах вычисляют по формуле

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

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

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

4.1—4.4.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз или сопоставлением результатов, полученных титриметрическими методами, в соответствии с ГОСТ 25086.

4.4.3, 4.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ОЛОВА от 2 % до 12 %)

5.1. Сущность метода

Метод основан на связывании содержащихся в бронзе олова, свинца, цинка, никеля в комплексы трилоном Б, титровании избытка трилона Б раствором азотнокислого свинца, разложении комплексоната олова фторидом аммония и последующем определении олова титрованием трилона Б, выделившегося при этом в количестве, эквивалентном содержанию олова, раствором азотнокислого свинца. В качестве индикатора используется — ксиленоловый оранжевый. Влияние меди устраняется тиосульфатом натрия.

5.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Смесь кислот для растворения, свежеприготовленная: смешивают три объема азотной кислоты (1:1) с 5 объемами соляной кислоты (1:1).

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 200 г/дм³.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 500 г/600 дм³ воды.

Уротропин (гексаметиленetetрамин), раствор 200 г/дм³.

Ацетатно-уротропиновый раствор — смесь растворов аммония уксуснокислого и уротропина в соотношении 1,5:2.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518, раствор 200 г/дм³.

Натрий серноватистоокислый (тиосульфат), раствор 300 г/дм³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Ксиленоловый оранжевый, раствор (свежеприготовленный) 2 г/дм³ или смесь с натрий хлористым (хорошо растертая) в соотношении 1:100.

Соль динатриевая этилендиамина — N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,025 моль/дм³, готовят из фиксанала или 9,305 г соли растворяют в 300 см³ теплой воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доливают до метки водой.

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236, раствор 0,025 моль/дм³, 8,2805 г азотнокислого свинца растворяют в 200 см³ воды, добавляют 30 см³ концентрированной азотной кислоты, доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Массовую концентрацию раствора азотнокислого свинца устанавливают по стандартному образцу бронзы, близкому по составу и массовой доле олова к анализируемой бронзе, проведенному через весь ход анализа, как указано в п. 5.3.

Массовую концентрацию азотнокислого свинца (T), выраженную в граммах олова, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot m_1}{V},$$

где m — масса навески стандартного образца, г;

m_1 — массовая доля олова в стандартном образце, %;

V — объем раствора азотнокислого свинца, израсходованного на второе титрование, см³.

5.3. Проведение анализа

Навеску бронзы массой 0,20—0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 8 см³ смеси кислот, накрывают колбу часовым стеклом (можно воронкой) и растворяют при нагревании, не допуская кипения. После растворения бронзы стекло ополаскивают водой, добавляют 20—25 см³ раствора трилона Б, 50—60 см³ воды и нагревают раствор до начала кипения. К охлажденному раствору добавляют 8—9 см³ раствора уксуснокислого натрия (окраска раствора должна оставаться светло-голубой), 15 см³ раствора тиосульфата натрия (раствор должен стать бесцветным). Если раствор окрашен (имеет голубой цвет), добавляют при перемешивании строго по каплям соляную кислоту (1:1) до полного обесцвечивания раствора. Затем добавляют 35—40 см³ ацетатно-уротропинового раствора, 0,3 г (на кончике шпателя) смесь ксиленолового оранжевого с хлористым натрием и медленно особенно к концу титруют раствором азотнокислого свинца до перехода светло-желтой окраски в устойчиво оранжево-красную. Тотчас добавляют 18 см³ раствора фтористого аммония, хорошо перемешивают и спустя 30 с снова медленно особенно к концу титруют раствором азотнокислого свинца до перехода светло-желтой окраски в устойчиво оранжево-красную. Окраска должна быть устойчивой в течение одной минуты.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю олова (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где V — объем раствора свинца азотнокислого, израсходованного на второе титрование, см³;

T — массовая концентрация раствора азотнокислого свинца, выраженная в граммах олова, г/см³;

m — масса навески бронзы, г.

5.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в табл. 2.

С. 7 ГОСТ 1953.3—79

5.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

5.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, в соответствии с ГОСТ 25086.

Разд. 5. (Введен дополнительно, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.79 № 3899

3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1528—79

4. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.3—74

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который даны ссылки	Номер раздела, пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который даны ссылки	Номер раздела, пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—97	5.4.4	ГОСТ 4201—79	2.2
ГОСТ 20—85	2.2	ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 199—78	5.2	ГОСТ 4207—75	3.2
ГОСТ 613—79	Вводная часть	ГОСТ 4232—74	2.2
ГОСТ 614—97	Вводная часть	ГОСТ 4233—77	5.2
ГОСТ 860—75	2.2	ГОСТ 4236—77	5.2
ГОСТ 1089—82	2.2	ГОСТ 4416—94	2.2
ГОСТ 1953.1—79	1.1	ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 5.2
ГОСТ 3117—78	5.2	ГОСТ 4518—75	5.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 5.2	ГОСТ 5017—74	Вводная часть
ГОСТ 3760—79	2.2	ГОСТ 10163—76	2.2
ГОСТ 3773—72	2.2	ГОСТ 10652—73	5.2
ГОСТ 3778—98	2.2	ГОСТ 11069—74	2.2
ГОСТ 4147—74	2.2	ГОСТ 22867—77	3.2
ГОСТ 4159—79	2.2	ГОСТ 25086—87	1.1, 2.4.4, 3.4.4, 4.4.4

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

7. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6—83, 11—90)