

## ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания свинца,  
цинка, серебра

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

ГОСТ  
18293—72

Взамен  
ГОСТ 4614—49 и  
ГОСТ 4387—48

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25 декабря 1972 г. № 3320 срок действия установлен

с 01.01.74

до 01.01.79

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

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—73 и ГОСТ 4979—49.

1.2. Объем пробы воды для определения содержания свинца не должен быть менее 1 л.

Пробы воды консервируют добавлением 3 мл концентрированной азотной кислоты (или 2 мл ледяной уксусной кислоты) на 1 л пробы.

1.3. Объем пробы воды для определения содержания цинка не должен быть менее 300 мл.

Пробы воды консервируют добавлением 3 мл очищенной соляной кислоты (1:1) на 1 л воды.

1.4. Объем пробы воды для определения содержания серебра не должен быть менее 500 мл. Ввиду возможности адсорбции серебра стенками бутылки, пробы рекомендуется отбирать в бутылки из пластика.

Пробы воды консервируют добавлением 5 мл азотной кислоты на 1 л пробы.

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

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

Переиздание. Февраль 1976 г.

56

Пробы воды консервируют добавлением 5 мл соляной кислоты на 1 л пробы.

## 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 мл 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 при помощи шлифа. При использовании нового аппарата первые 2—3 л бидистиллята отбрасывают.

Бидистиллят проверяют на чистоту и, если потребуется, дополнительно очищают дитизоном следующим образом: в делительную воронку вместимостью 500 мл наливают 200—300 мл перегнанной воды, приливают 10—20 мл 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 мл 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 производить очистку реактивов.

#### 2.3.1. Очистка кислот и аммиака

**Соляная кислота.** Соляную кислоту квалификации х. ч. или ч. д. а. (плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>) разбавляют очищенной дистиллированной водой (1:1) и перегоняют в стеклянном перегонном аппарате. Первые 100—200 мл отбрасывают. Получаемый дистиллят соляной кислоты имеет концентрацию примерно равную исходной (1:1).

Чистоту перегнанной соляной кислоты проверяют дитизоном. Для этого к 100 мл очищенной дистиллированной воды прибавляют 1 мл испытуемой соляной кислоты, нейтрализуют ее очищенным

аммиаком по фенолфталеину, прибавляют 0,5 мл 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/см<sup>3</sup>) 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 мл кислоты отбрасывают. Полученный дистиллят серной кислоты имеет плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>.

**Азотная кислота.** Концентрированную азотную кислоту квалификации ч. д. а. (плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup>) перегоняют в стеклянном аппарате. Перегонка происходит при 86°С. Полученный дистиллят имеет плотность 1,38 г/см<sup>3</sup>.

**Аммиак водный.** Очищенную дистиллированную воду насыщают концентрированным аммиаком в плотно закрытом эксикаторе. Наливают 1 л 25%-ного аммиака на дно эксикатора и на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 500 мл очищенной воды. Эксикатор закрывают на двое суток, полученный в чашке очищенный аммиак будет иметь концентрацию около 17%. Аммиак проверяют на чистоту дитизином. Для этой цели берут 100 мл очищенной воды, в нее помещают 1 мл очищенного аммиака, добавляют 0,5 мл 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 мл хлороформа, жидкость помещают в делительную воронку вместимостью 500 мл, добавляют 10 мл 3%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 100 мл 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 водноаммиачного 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 л 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 (плюмбонем), 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 мл) — 0,5 мкг.

#### 3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоэлектроколориметр (ФЭК); кюветы с толщиной слоя 2 см. Эксикатор по ГОСТ 6371—73.

Колба для перегонки по ГОСТ 10394—72.

Стеклоанный аппарат с дефлегматором для перегонки органических растворителей.

Баня водяная.

Фильтры беззольные (белая лента) диаметром 5; 7 см.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770—74 и ГОСТ 20292—74 вместимостью: колбы мерные 100, 500, 1000 мл; пипетки 1,5 мл с делениями 0,01 и 0,1 мл; цилиндры измерительные 10, 25, 100, 500 и 1000 мл с притертыми пробками.

Пробирки колориметрические вместимостью 15 мл по ГОСТ 10515—75.

Воронки делительные 50, 200 мл по ГОСТ 8613—75.

Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 9876—73.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613—75.

Пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 мл по ГОСТ 10515—75.

Пробирки с оттянутым концом.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 7148—70.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25 %-ный раствор.

Бумага конго.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165—62.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328—66.

Натрий лимоннокислый по ГОСТ 5.1314—72.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—66.

Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199—66.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845—70.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207—75.

Кальций хлористый кристаллический по ГОСТ 4141—66.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815—54.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Феноловый красный (фенолсульффталеин) по ГОСТ 4599—73.

Хлороформ (трихлорметан).

Сульфарсазен (плюмбон).

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236—67.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

### 3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. *Подготовление основного стандартного раствора азотно-кислого свинца*

0,160 г  $Pb(NO_3)_2$  х. ч., высушенного до постоянной массы при 100—105° С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисленной 0,5 мл азотной кислоты (1 : 5), и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг  $Pb^{2+}$ .

3.3.2. *Приготовление рабочего стандартного раствора азотно-кислого свинца*

Раствор готовится в день определения разбавленным основным раствором 1 : 100.

В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 1 мл основного стандартного раствора  $Pb(NO_3)_2$  и доводят до метки 0,05 н раствором соляной кислоты. 1 мл 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 мл. Необходимо применять свежеприготовленный раствор.

### 3.3.4. *Приготовление 20%-ного раствора солянокислого гидроксиламина*

20 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 50 мл 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 мл 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 мл) 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 мл.

### 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 мл. После растворения дитизона раствор в колбе доводят четыреххлористым углеродом до метки.

### 3.3.6. *Приготовление 10 и 1%-ного раствора железистосинеродистого калия*

10 г  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  растворяют в 90 мл 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 л и доводят объем водой до метки.

### 3.3.8. *Приготовление 25%-ного раствора едкого натра*

25 г NaOH растворяют в 75 мл 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 л и доводят объем до метки.

### 3.3.10. *Приготовление 0,05 М раствора тетраборнокислого натрия (бура)*

19,07 г перекристаллизованной буры  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л 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 мл дистиллированной воды. Для удаления свинца раствор взбалтывают в делительной воронке, с порциями по 10 мл 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 мл) до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

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

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

**3.3.13. Приготовление 0,05 н раствора соляной кислоты**

Готовят из фиксаля 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 фиксаля. 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 мл 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 мл, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл, 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 мл 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 железосинеродистым калием. Для предупреждения выпадения гидратов окисей металлов прибавляют виннокислый калий-натрий.

При содержании в воде цинка менее 0,5 мг/л 100 мл исследуемой воды помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 мл, прибавляют 1 мл 20%-ного раствора солянокислого

гидроксиламина, 1 мл 33%-ного раствора виннокислого калия-натрия (при больших содержаниях кальция и магния количество виннокислого калия-натрия увеличивают до 5 мл) и 5 мл 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 мл 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 мл 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 мл. Прибавляют 3 мл 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 мл 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 мл раствора свинца и помещают в пробирку вместимостью 15 мл для колориметрирования, вводят 0,2 мл свежеприготовленного раствора железистосинеродистого калия, 4,5 мл 0,05 н раствора тетраборнокислого натрия и перемешивают. Затем добавляют 0,5 мл 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 зеленым светофильтром ( $\lambda=515$  нм), используя кювету с толщиной рабочего слоя 2 см. Из найденных величин 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 мл 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/л в исследуемой воде свинец определяют с предварительным выделением свинца из исследуемого раствора путем осаждения его с карбонатом кальция.

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

В нейтрализованную воду добавляют при помощи измерительного цилиндра 10 мл 1 н раствора углекислого натрия и перемешивают, добавляют 10 мл 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 мл 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 при помощи сифона, следя за тем, чтобы не взмутить осадок. Если осадок не плотно пристал к стенкам и раствор не удастся 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 дистил-

лированной водой и сушат. Осадок карбонатов на фильтре и в колбе растворяют в 10 мл 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 мл раствора солянокислого гидроксиламина (для восстановления  $Mn^{4+}$  и  $Fe^{3+}$ ), 1 мл раствора виннокислого калия-натрия и 5 мл 33%-ного раствора лимоннокислого натрия. Раствор доводят до 100 мл 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/л, 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, мл.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 0,0025 мг/л, если содержание свинца в воде не превышает 0,01 мг/л, 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 мл) — 5 мкг/л.

### 4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770—74 и ГОСТ 20292—74 вместимостью: пипетки 10 и 100 мл без делений; пипетки 5 и 2 мл с делениями 0,01 и 0,1 мл; бюретки 25 мл; воронка делительная 150—200 мл по ГОСТ 8613—75.

Пробирки колориметрические с притертыми пробками по ГОСТ 10515—75.

Цинк металлический по ГОСТ 989—75.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165—62.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—68.

Натрий серноватистокислый (тисульфат натрия) по ГОСТ 4215—66.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

#### 4.3. Подготовка к анализу

##### 4.3.1. Приготовление основного стандартного раствора цинка

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

##### 4.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора цинка

Основной раствор разбавляют 1:100. 1 мл 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 мл дистиллированной водой.

##### 4.3.4. Приготовление 2 н раствора уксусной кислоты

30 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 250 мл.

##### 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 серноватистокислого натрия (см. ниже).

4.3.6. Приготовление 0,01 и 0,002%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде  $CCl_4$ .

0,05 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, 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 мл раствора дитизона и доводят до метки четыреххлористым углеродом в мерной колбе вместимостью 100 мл.

4.3.7. Приготовление 20%-ного раствора серноватистокислого натрия

20 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  растворяют в 80 мл дистиллированной воды и очищают взбалтыванием в делительной воронке с 0,01%-ным раствором дитизона порциями по 5—10 мл до тех пор, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл 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/л. Если потребуется определить количество цинка, выходящее за указанные пределы, отбирают на определенное 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 мл 20%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . 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 мл исследуемой воды, подкисленной при отборе (если исследуемая вода не была подкислена, ее подкисляют 2—3 каплями очищенной  $\text{HCl}$  (1:1), помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 мл. Добавляют 5 мл буферного раствора, перемешивают, приливают 1 мл 20%-ного раствора серноватистокислого натрия и снова перемешивают. Добавляют из бюретки 4 мл 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 мл 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 мл рабочего стандартного раствора  $\text{Zn}$  (1 мл раствора содержит 1 мкг  $\text{Zn}^{2+}$ ), доводят объем дистиллированной водой до 100 мл 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  $\text{Zn}^{2+}$ .

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

Если концентрация цинка в исследуемой воде не превышает 50 мкг/л, 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/л. В этом случае определение повторяют, отбирая для анализа 50—25 мл исследуемой воды. При

этом количество прибавляемого буферного раствора и серноватисто-кислого натрия остается прежним. Если необходимо брать еще меньшее количество исследуемой воды, ее нужно разбавлять очищенной дистиллированной водой до объема 25 мл. При малых концентрациях цинка в исследуемой воде (0,5—1,0 мкг в исследуемой воде) экстракцию следует производить более разбавленным раствором дитизона (0,001%). При первой экстракции добавляют 3 мл 0,001%-ного раствора дитизона, второй раз 1 мл.

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/л, 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, мл.

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

### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА ДИТИЗОНЫМ 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 производится по способу стандартных серий по смешанной окраске.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 200 мл) 1 мкг/л.

#### 5.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770—74 и ГОСТ 20292—74 вместимостью: цилиндры измерительные 10 и 250 мл; пипетки мерные 1 и 5 мл с делениями на 0,01 и 0,1 мл; бюретка 25 мл с притертым краном.

Пробирки колориметрические с притертыми пробками по ГОСТ 10515—75.

Воронки делительные вместимостью 250—300 мл по ГОСТ 8613—75.

Капельница по ГОСТ 9876—73.

Аммоний надсернистый (персульфат).

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165—62.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815—54.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75.

Трилон Б по ГОСТ 10652—73.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Диэтилдитиокарбамат натрия.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

### 5.3. Подготовка к анализу

#### 5.3.1. Приготовление основного стандартного раствора азотно-кислого серебра

0,157 г  $\text{AgNO}_3$  х. ч. растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисляют 2—3 каплями концентрированной азотной кислоты и объем раствора доводят водой до 1 л. 1 мл раствора содержит 100 мкг  $\text{Ag}^+$ .

#### 5.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотно-кислого серебра

Раствор получают путем разбавления основного раствора 1:100, последовательно разбавляя в 10 и 100 раз. 1 мл раствора содержит 0,1 мкг  $\text{Ag}^+$ .

#### 5.3.3. Приготовление 20%-ного раствора аскорбиновой кислоты

20 г аскорбиновой кислоты растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

#### 5.3.4. Приготовление 0,01%-ного раствора дитизона

0,05 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл 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 л в мерной литровой колбе.

#### 5.3.7. Приготовление 25%-ного раствора надсернистого аммония

100 г персульфата аммония растворяют в 300 мл дистиллированной воды и очищают. Для этого раствор фильтруют в делительную воронку, в которую предварительно добавлено несколько миллилитров 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 мл 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 мл  $CCl_4$  и взбалтывают. Осадок растворяют в  $CCl_4$ . Водный слой отбрасывают, а слой  $CCl_4$  отфильтровывают через сухой фильтр в мерную колбу вместимостью 500 мл. 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/л 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 мл помещают 200 мл предварительно профильтрованной воды, 10 мл очищенной серной кислоты (1:1) и 1 мл 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 мл. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250—300 мл, добавляют 5 мл 0,2 н раствора трилона Б, перемешивают и добавляют из бюретки 2 мл 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 мл вносят: 0,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 мл рабочего стандартного раствора азотнокислого серебра и доводят до 200 мл дистиллированной водой. Получают шкалу образцовых растворов с содержанием 0,0—0,2—0,3—0,5—0,7—1,0 мкг  $Ag^+$  в 200 мл раствора. Растворы переносят в колбы вместимостью по 300 мл. В каждую колбу добавляют по 10 мл серной кислоты (1:1) и 1 мл 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 мл азотнокислого серебра, содержащего 1 мкг/мл  $\text{Ag}^+$  (катализатор), и 5 мл 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 ( $X$ ), в мг/л 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, мл.

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 мл) — 0,01 мг/л свинца и 0,1 мг/л цинка.

#### 6.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Полярграф переменного тока ППТ 1 или вектор-полярграф Ц. Л. А.

Баня водяная.

Баня песчаная.

Центрифуга Ц.Л.Н.2 или другого аналогичного типа, обеспечивающая скорость вращения до 5000 об/мин.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770—74 и ГОСТ 20292—74 вместимостью: колбы мерные 1000, 500 и 100 мл; пипетки 10, 5, 2 и 1 мл с делениями 0,1; 0,05 и 0,01 мл; цилиндры измерительные 100, 25 и 10 мл.

Пробирки центрифужные вместимостью 10 мл.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613—75.



Пробирки с притертыми пробками по ГОСТ 10515—75.

Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 100 мл по ГОСТ 10394—72.

Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 9876—73.

Палочки стеклянные.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—58.

Цинк металлический по ГОСТ 989—75.

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236—67.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Все реактивы должны быть квалификации х. ч.

### 6.3. Подготовка к анализу

6.3.1. *Приготовление основного стандартного раствора азотно-кислого свинца*

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

6.3.2. *Приготовление рабочего стандартного раствора азотно-кислого свинца*

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

6.3.3. *Приготовление основного стандартного раствора цинка*

1,000 г металлического цинка растворяют в 7 мл  $HCl$  (1:1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. 1 мл 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 л вносят 10 мл основного раствора и доводят до метки 0,001 л раствором  $HCl$ , 1 мл раствора содержит 10 мкг  $Zn^{2+}$ .

6.3.5. *Приготовление 0,001 л раствора азотной кислоты*

Раствор готовят из фиксанала соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

6.3.6. *Приготовление 0,001 л раствора соляной кислоты*

Раствор готовят из фиксанала соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

6.3.7. *Приготовление 1 М раствора ортофосфорной кислоты*  
65,4 мл 87%-ной ортофосфорной кислоты (плотностью 1,72 г/см<sup>3</sup>) вносят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют объем дистиллированной водой до метки.

#### 6.4. Проведение анализа

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

Определению свинца мешает олово (Sn<sup>2+</sup>) 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 мл исследуемой воды, подкисленной при отборе воды (если исследуемая вода не была подкислена, ее подкисляют 0,5 мл 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 мл концентрированной серной кислоты и по каплям 2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Затем добавляют 0,5 мл перекиси водорода и 1 мл концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают на водяной бане. Для удаления остаточного количества кислоты сухой остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой (порциями примерно 10 мл) с последующим выпариванием до сухого остатка.

После такой обработки сухой остаток количественно растворяют в 10 мл 1 М раствора ортофосфорной кислоты (фона) и переносят в центрифужную пробирку. Раствор центрифугируют 2—3 мин, при скорости вращения 3000 об/мин, 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 мл наливают рабочий стандартный раствор свинца с содержанием в 1 мл раствора 1 мкг свинца и цинка с содержанием в 1 мл раствора 10 мкг цинка в следующих количествах: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10 мл. 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<sup>2+</sup> и 0,0—10—20—40—60—80—100 мкг Zn<sup>2+</sup>. 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<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>.

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/л и цинка ( $X_1$ ) мг/л определяют по формуле

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

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

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

$V$  — объем исследуемой воды, взятой для определения, мл.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 10 отн. %.

#### Замена

ГОСТ 5.1314—72 введен взамен ГОСТ 3161—57.

ГОСТ 61—75 введен взамен ГОСТ 61—69.

ГОСТ 989—75 введен взамен ГОСТ 989—62.

ГОСТ 1277—75 введен взамен ГОСТ 1277—63.

ГОСТ 1770—74 введен взамен ГОСТ 1770—64.

ГОСТ 2874—73 введен взамен ГОСТ 2874—54.

ГОСТ 3160—51 отменен.

ГОСТ 3766—64 отменен.

ГОСТ 4207—75 введен взамен ГОСТ 4207—65.

ГОСТ 4599—73 введен взамен ГОСТ 4599—61.

ГОСТ 6371—73 введен взамен ГОСТ 6371—64.

ГОСТ 8613—75 введен взамен ГОСТ 8613—64.

ГОСТ 9876—73 введен взамен ГОСТ 9876—61.

ГОСТ 10394—72 введен взамен ГОСТ 6236—58 в части стаканов и колб.

ГОСТ 10515—75 введен взамен ГОСТ 10515—63.

ГОСТ 10652—73 введен взамен ГОСТ 10652—63.

ГОСТ 10929—76 введен взамен ГОСТ 10929—64.

ГОСТ 20288—74 введен взамен ГОСТ 5827—68.