

САХАР

Методы определения редуцирующих веществ

Sugar. Methods of reducing substances
determinationГОСТ
12575—86

ОКСТУ 9109

Дата введения 01.01.87

Настоящий стандарт устанавливает методы определения массовой доли редуцирующих веществ в сахаре-песке, сахаре-рафинаде и сахаре-сырце.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 5229—85.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 12569.

2. ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА МЮЛЛЕРА

2.1. Сущность метода

Метод заключается в восстановлении ионов меди (Cu^{2+}) из щелочного раствора Мюллера до закиси меди (Cu_2O) редуцирующими веществами при добавлении избыточного количества раствора йода и титровании избытка йода раствором тиосульфата натрия.

2.2. Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, 2-го класса точности и весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 500 г, 4-го класса точности по ГОСТ 24104;

баня водяная;

колба 1(2)—100(200, 1000)—2 по ГОСТ 1770;

пипетка 2(3)—1(2)—10(20, 25, 50) по ГОСТ 29227;

цилиндр мерный наливной (отливной) 2—5 (50, 100, 500, 1000) по ГОСТ 1770;

бюретка 1(2, 4, 5, 6)—50—0,1 по ГОСТ 29251;

колба Кн-2—250—34 ТХС по ГОСТ 25336;

секундомер или часы песочные;

pH-метр-милливольтметр типа pH-340, pH-121 или других типов с пределами измерения 1—14 pH и погрешностью $\pm 0,2$ ед. pH;

натрий углекислый (Na_2CO_3) по ГОСТ 83;

натрий углекислый с массовой долей Na_2CO_3 в растворе 14 % готовят следующим образом: 140,00 г углекислого натрия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 cm^3 и доводят объем водой до метки;

натрий углекислый 10-водный ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 84;

медь сернокислая 5-водная ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 4165;

калий-натрий виннокислый 4-водный ($\text{KNaC}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 5845;

натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с (NaOH) = 1 моль/ dm^3 готовят следующим образом: 40,00 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 cm^3 и доводят объем водой до метки;



свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, нейтральный раствор готовят следующим образом: 300,00 г уксуснокислого свинца ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 800 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1000 см³, при необходимости, устанавливая рН7 раствором уксусной кислоты или гидроокиси натрия и доводят объем водой до метки;

кислота уксусная по ГОСТ 61, раствор с (CH_3COOH) = 5 моль/дм³ готовят следующим образом: 300 см³ ледяной уксусной кислоты разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем водой до метки;

реактив Мюллера готовят смешиванием растворов А и Б.

Раствор А готовят следующим образом: 35,00 г 5-водной сернокислой меди растворяют в 300 см³ горячей воды.

Раствор Б готовят следующим образом: 173,00 г 4-водного виннокислого калия-натрия и 68,00 г безводного углекислого натрия или 183,50 г 10-водного углекислого натрия растворяют в 500 см³ горячей воды.

При смешивании раствор Б (после охлаждения) приливают к раствору А в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем водой до метки.

В мерную колбу добавляют около 3 г активированного угля, взбалтывают и оставляют на 2 ч. Затем раствор фильтруют через фильтровальную бумагу.

В случае выпадения осадка окиси меди при длительном хранении раствор вновь фильтруют.

Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой;

бихромат калия по ГОСТ 4220, раствор с ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 0,0333 моль/дм³, готовят следующим образом: 1,6345 г высушенного при температуре 150 °С бихромата калия переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют и раствор доводят дистиллированной водой до метки;

натрия тиосульфат по ГОСТ 27068, раствор с ($1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,0333 моль/дм³ готовят следующим образом: 8,40 г тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 см³ свежekiпяченной воды, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Добавляют 2 см³ гидроокиси натрия раствора с (NaOH) = 1 моль/дм³ для лучшей устойчивости раствора и доводят объем водой до метки; коэффициент поправки раствора устанавливают после выдержки в течение 10 сут по раствору бихромата калия с ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 0,0333 моль/дм³;

калий йодистый (КJ) по ГОСТ 4232;

йод по ГОСТ 4159, раствор с ($1/2 \text{I}_2$) = 0,0333 моль/дм³ готовят следующим образом: 4,30 г пересублимированного йода растворяют в растворе, содержащем 10 г йодистого калия (КJ), в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем водой до метки; коэффициент поправки раствора йода устанавливают по раствору тиосульфата натрия;

крахмал по ГОСТ 10163, раствор с массовой долей крахмала 1 % готовят следующим образом: около 1 г крахмала растирают в фарфоровой чашке с 25 см³ воды и полученное крахмальное молоко сливают с 75 см³ горячей воды и кипятят в течение 3—5 мин;

фенолфталеин (индикатор) по ТУ 6—09—5360;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Допускается применение других средств измерения и оборудования, лабораторной посуды с метрологическими и техническими характеристиками, а также стандарт-титров и реактивов с квалификацией не ниже установленных в стандарте.

При приготовлении растворов реактивов должны быть соблюдены требования ГОСТ 27025.

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

2.3. Подготовка к испытанию

2.3.1. Взвешивают 40 г пробы сахара-сырца с погрешностью $\pm 0,01$ г, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, осветляют нейтральным раствором уксуснокислого свинца в количестве от 1,0 до 4,0 см³, проверяя полноту осаждения добавлением одной капли нейтрального раствора уксуснокислого свинца. Доводят объем водой до метки, взбалтывают и фильтруют, покрывая фильтровальную воронку часовым стеклом во избежание испарения. Отбирают 50 см³ фильтрата, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют раствор углекислого натрия с массовой долей (Na_2CO_3) 14 % в присутствии фенолфталеина для удаления избытка уксуснокислого свинца, доводят объем до метки водой, взбалтывают и фильтруют через фильтровальную бумагу.

2.3.2. Взвешивают 40 г пробы сахара-песка или сахара-рафинада с погрешностью $\pm 0,01$ г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 200 см³ и доводят объем водой до метки.

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

2.4. Проведение испытания

2.4.1. Отбирают 20 см³ раствора пробы, приготовленного по п. 2.3.1 (что соответствует 2 г сахара-сырца) или 50 см³ раствора пробы, приготовленного по п. 2.3.2 (что соответствует 10 г сахара-песка или сахара-рафинада).

Если массовая доля редуцирующих веществ во взятом объеме раствора сахара-сырца превышает 25 мг, то отбирают меньший объем раствора пробы.

Раствор помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ (при анализе сахара-сырца содержимое колбы нейтрализуют раствором уксусной кислоты $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5$ моль/дм³, в присутствии индикатора фенолфталеина. Объем раствора доводят водой до 100 см³, затем прибавляют 10 см³ реактива Мюллера, перемешивают и помещают колбу с раствором в кипящую водяную баню на 10 мин ± 5 с. Уровень воды в бане должен быть на 2 см выше уровня раствора в конической колбе. Колба должна быть помещена на подставке так, чтобы не касалась дна бани. Баня должна иметь такие размеры, чтобы кипение не прерывалось при помещении в нее колбы. После нагревания коническую колбу, накрытую часовым стеклом, во избежание окисления окиси меди кислородом воздуха, быстро охлаждают в потоке холодной воды без взбалтывания.

После кипячения раствор должен иметь голубовато-зеленоватую окраску. В случае оранжевой окраски раствора опыт повторяют с меньшим количеством фильтрата.

К охлажденному раствору прибавляют 5 см³ раствора уксусной кислоты $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5$ моль/дм³ и сразу же в избытке раствор йода $c(1/2 \text{I}_2) = 0,0333$ моль/дм³ от 20 до 40 см³ (V_1). Оба раствора добавляют без взбалтывания во избежание окисления окиси меди кислородом воздуха.

Колбу закрывают и содержимое колбы взбалтывают до полного растворения осадка, при этом раствор имеет коричневую окраску из-за избытка йода и оставляют на 2 мин. Затем добавляют 2 см³ раствора крахмала с массовой долей крахмала 1 % и титруют раствором тиосульфата натрия $c(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0333$ моль/дм³ до исчезновения синей окраски раствора.

Одновременно проводят контрольное определение, используя те же результаты и в тех же количествах, но вместо испытуемого раствора добавляя дистиллированную воду. Контрольное определение проводят для каждого свежеприготовленного реактива Мюллера.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Параллельно проводят определение без нагревания, используя то же количество раствора пробы и те же реактивы (после добавления реактива Мюллера раствор оставляют на 10 мин).

Разница в расходе раствора йода при проведении определения по пп. 2.4.1 и 2.4.2 не должна превышать 0,1 см³.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Массовую долю редуцирующих веществ в сахаре X_1 , %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 K_1 - V_2 K_2) - K}{m \cdot 10}, \quad (1)$$

где V_1 — объем раствора йода, израсходованный при определении по п. 2.4.1., см³;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование при определении по п. 2.4.1., см³;

K_1 — поправочный коэффициент раствора йода;

K_2 — поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия;

K — сумма поправок на расход раствора йода на восстановление сахарозы из расчета 0,2 см³ на 1 г, на расход йода при определении без нагревания, на редуцирующую способность реактива Мюллера;

m — масса навески, г.

При применении поправок (K) 1 см³ раствора йода (0,0333 моль/дм³) соответствует 1 мг редуцирующих веществ.

2.5.2. За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,01 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,45$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.5.1, 2.5.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.5.3. Метод применяется при возникновении разногласий в оценке качества сахара-сырца.

3. ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРА ОФФНЕРА

3.1. Сущность метода

Метод заключается в восстановлении ионов меди (Cu^{2+}) до закиси меди (Cu_2O) в щелочном растворе Оффнера редуцирующими веществами при нагревании, переводе осадка в раствор избыточным количеством раствора йода и титровании избытка йода раствором тиосульфата натрия.

3.2. А п п а р а т у р а и р е а к т и в ы

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, 2-го класса точности и весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 500 г, 4-го класса точности по ГОСТ 24104;

горелка газовая;

сетка с асбестовой пластинкой с отверстием диаметром 35 мм;

баня водяная;

колба 1(2)—100(200, 1000)—2 по ГОСТ 1770;

колба Кн-2—250—34 ТХС по ГОСТ 25336;

пипетка 2(3)—1(2)—10(20, 25, 50) по ГОСТ 29227;

бюретка 1 (2, 4, 5, 6)—50—0,1 по ГОСТ 29251;

цилиндр мерный наливной (отливной) 2—5(50, 100, 500, 1000) по ГОСТ 1770;

стакан Н(В)-1(2)—1000 ТХС по ГОСТ 25336;

секундомер или часы песочные;

медь сернокислая 5-водная ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 4165;

натрий углекислый (Na_2CO_3) по ГОСТ 83;

натрий углекислый 10-водный ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 84;

калий-натрий виннокислый 4-водный ($\text{KNaC}_4\text{O}_6\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 5845;

натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) по ГОСТ 4172;

натрий фосфорнокислый двузамещенный, раствор с массовой долей (Na_2HPO_4) 10 % готовят следующим образом: 100,00 г двузамещенного 12-водного фосфорнокислого натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 cm^3 и доводят объем водой до метки;

натрий фосфорнокислый двузамещенный (Na_2HPO_4) по ГОСТ 11773;

свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, нейтральный раствор с массовой долей ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 10 % готовят следующим образом: 100,00 г уксуснокислого свинца ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 800 cm^3 воды в мерной колбе вместимостью 1000 cm^3 , при необходимости, устанавливают рН 7 раствором уксусной кислоты или гидроокиси натрия и доводят объем водой до метки;

уголь активированный;

раствор Оффнера готовят следующим образом: в химическом стакане растворяют 5,00 г 5-водной сернокислой меди, 10,00 г углекислого натрия или 27,00 г 10-водного углекислого натрия, 300,00 г тонкоизмельченного 4-водного виннокислого калия-натрия, 50,00 г двузамещенного 12-водного фосфорнокислого натрия или 19,80 г двузамещенного фосфорнокислого натрия, растворяют в воде, доводят объем до 700 cm^3 . Стакан с содержимым нагревают на водяной бане, периодически помешивая раствор стеклянной палочкой. После полного растворения нагревание продолжают в кипящей водяной бане еще в течение 2 ч. Затем охлаждают раствор до 20 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 cm^3 и объем доводят водой до метки. Добавляют около 2 г активированного угля, энергично взбалтывают и фильтруют через фильтровальную бумагу. Приготовленный раствор хранят в посуде из темного стекла;

кислота уксусная по ГОСТ 61;

кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с (HCl) = 1 моль/ dm^3 , готовят следующим образом: 82,3 cm^3 концентрированной соляной кислоты плотностью ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 1000 cm^3 до метки;

калий йодистый (КJ) по ГОСТ 4232;

йод по ГОСТ 4159, раствор с ($1/2 \text{ J}_2$) = 0,0323 моль/ dm^3 , готовят следующим образом: 4,10 г йода взвешивают в бюксе с крышкой, пластмассовой ложечкой переносят в мерную колбу вместимостью 1000 cm^3 , добавляют 25 cm^3 раствора, содержащего 20 г йодистого калия, доводят объем водой до метки и энергично взбалтывают. Раствор хранят в посуде из темного стекла. Поправочный

коэффициент раствора йода устанавливают по раствору стандарт-титра тиосульфата натрия концентрации $c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = 0,0323$ моль/дм³;

натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор $c(\text{NaOH}) = 1$ моль/дм³, готовят следующим образом: 40,00 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем водой до метки;

калия бихромат по ГОСТ 4220 раствор $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0323$ моль/дм³, готовят следующим образом: 0,317 г бихромата калия растворяют в колбе вместимостью 200 см³ и доводят водой до метки;

натрия тиосульфат по ГОСТ 27068, раствор $c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = 0,0323$ моль/дм³, готовят следующим образом: 8,00 г тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 см³ свежekiпяченой воды в мерной колбе вместимостью 1000 см³, добавляют для лучшей устойчивости 1 см³ раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/дм³, доводят объем водой до метки и энергично взбалтывают. Поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия устанавливают через 10 сут раствором бихромата калия концентрации 0,0323 моль/дм³ с поправочным коэффициентом равным 1,0;

крахмал по ГОСТ 10163, раствор с массовой долей крахмала 1 %, готовят следующим образом: около 1 г крахмала растирают в фарфоровой чашке с 25 см³ воды и полученное крахмальное молоко сливают в 75 см³ горячей воды и кипятят в течение 3—5 мин;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Допускается применение других средств измерения и оборудования, лабораторной посуды с метрологическими и техническими характеристиками, а также стандарт-титров и реактивов с квалификацией не ниже установленных в стандарте.

При приготовлении растворов реактивов должны быть соблюдены требования ГОСТ 27025.

3.1, 3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Подготовка к испытанию

3.3.1. Пробы сахара-песка и сахара-рафинада готовят по п. 2.3.2.

3.3.2. Пробы сахара-сырца готовят следующим образом: взвешивают 20 г пробы сахара-сырца с погрешностью $\pm 0,01$ г, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. К раствору при постоянном перемешивании прибавляют 15 см³ раствора нейтрального уксуснокислого свинца с массовой долей $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ 10 %. Содержимое тщательно перемешивают и оставляют на несколько минут. После этого для удаления избытка уксуснокислого свинца прибавляют 15 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия с массовой долей $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ 10 %. Доводят объем водой до метки, взбалтывают и фильтруют через фильтровальную бумагу.

3.4. Проведение испытания

Отбирают 50 см³ раствора, приготовленного по п. 3.3.1 (что соответствует 10 г сахара-песка или сахара-рафинада) или 15 см³ раствора, приготовленного по п. 3.3.2 (что соответствует 3 г сахара-сырца в пробе).

Если массовая доля редуцирующих веществ в объеме раствора сахара превышает 20 мг, то отбирают меньший объем раствора, приготовленного по пп. 3.3.1 или 3.3.2.

Раствор помещают в коническую колбу, добавляют 50 см³ раствора Оффнера и дистиллированной воды до общего объема 100 см³, 2—3 кусочка пористой керамики, нагревают газовой горелкой через сетку и в течение 4 мин доводят до кипения. Содержимое медленно кипятят в течение 5 мин, после чего охлаждают быстрым погружением в холодную воду без взбалтывания во избежание соприкосновения осадка окиси меди с воздухом.

Затем добавляют 1 см³ ледяной уксусной кислоты, раствора йода с концентрацией 0,0323 моль/дм³ в избытке от 10 до 25 см³ и 15 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³ колбу закрывают и энергично взбалтывают, при этом раствор должен иметь коричневую окраску.

Колбу накрывают часовым стеклом и оставляют на 2 мин до окончания реакции йода с медью. Время от времени взбалтывают, затем добавляют 2 см³ раствора крахмала с массовой долей крахмала 1 % и титруют избыток раствора йода раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,0323 моль/дм³ до исчезновения синей окраски.

3.3.2, 3.4. (Измененная редакция, Изм. № 1).

Обработка результатов

3.5.1. Массовую долю редуцирующих веществ X_2 , %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) - K}{m \cdot 10}, \quad (2)$$

где V_1 — объем избыточного раствора йода, израсходованный при испытании, см³;
 V_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный при титровании, см³;
 K_1 — поправочный коэффициент раствора йода;
 K_2 — поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия;
 K — поправка на расход раствора йода; на 1 г сахарозы расходуется 0,1 см³ раствора йода;
 m — масса пробы, г.

3.5.2. За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,01 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,45$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

3.5.1, 3.5.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.5.3. Метод применяется при возникновении разногласий в оценке качества сахара-песка и сахара-рафинада.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством пищевой промышленности СССР.

РАЗРАБОТЧИКИ

П.В. Полтораки; С.А. Бренман; Н.С. Иволга; А.Л. Шойхет.

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.06.86 № 1573

3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 5229—85

4. ВЗАМЕН ГОСТ 12575—67

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта | Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта |
|---|--------------|---|--------------|
| ГОСТ 61—75 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 5845—79 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 83—79 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 6709—72 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 84—76 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 10163—76 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 1027—67 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 11773—76 | 3.2 |
| ГОСТ 1770—74 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 12569—85 | 1.1 |
| ГОСТ 3118—77 | 3.2 | ГОСТ 24104—88 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 4159—79 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 25336—82 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 4165—78 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 27025—86 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 4172—76 | 3.2 | ГОСТ 27068—86 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 4220—75 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 29227—91 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 4232—74 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 29251—91 | 2.2., 3.2 |
| ГОСТ 4328—77 | 2.2., 3.2 | ТУ 6—09—5360—87 | 2.2 |

6. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 29.12.90 № 3599

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ с Изменением № 1, утвержденным в декабре 1990 г. (ИУС 4—91)