

ПРИКАЗ  
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ  
ПРИДНЕСТРОВСКОЙ МОЛДАВСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

О введении в действие Методических указаний по методам контроля  
МУК МЗ ПМР 4.4.1.010—2022 «Определение нитратов и нитритов в рыбе и  
рыбопродуктах»

В соответствии с Законом Приднестровской Молдавской Республики от 3 июня 2008 года № 481-3-IV «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» (САЗ 08-22), Постановлением Правительства Приднестровской Молдавской Республики от 6 апреля 2017 года № 60 «Об утверждении Положения, структуры и предельной штатной численности Министерства здравоохранения Приднестровской Молдавской Республики» (САЗ 17-15) с изменениями и дополнениями, внесенными постановлениями Правительства Приднестровской Молдавской Республики от 14 июня 2017 года № 148 (САЗ 17-25), от 7 декабря 2017 года № 334 (САЗ 17-50), от 17 октября 2018 года № 352 (САЗ 18-42), от 14 декабря 2018 года № 448 (САЗ 18-51), от 26 апреля 2019 года № 143 (САЗ 19-17), от 8 августа 2019 года № 291 (САЗ 19-30), от 15 ноября 2019 года № 400 (САЗ 19-44), от 29 сентября 2020 года № 330 (САЗ 20-40), от 22 октября 2020 года № 364 (САЗ 20-43), от 8 декабря 2020 года № 433 (САЗ 20-50), от 25 января 2021 года № 19 (САЗ 21-4), от 30 декабря 2021 года № 426 (САЗ 21-52), от 20 января 2022 года № 11 (САЗ 22-2), от 28 октября 2022 года № 402 (САЗ 22-43), от 9 ноября 2022 года № 411 (САЗ 22-44), от 23 декабря 2022 года № 485 (САЗ 23-1), в целях дальнейшего совершенствования санитарно-противоэпидемического обеспечения населения Приднестровской Молдавской Республики, приказываю:

1. Ввести в действие на территории Приднестровской Молдавской Республики Методические указания по методам контроля МУК МЗ ПМР 4.4.1.010-2022 «Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах» согласно Приложению к настоящему Приказу.

2. Контроль за исполнением настоящего Приказа возложить на главного государственного санитарного врача Приднестровской Молдавской Республики.

3. Направить настоящий Приказ на официальное опубликование в Министерство юстиции Приднестровской Молдавской Республики.

4. Настоящий Приказ вступает в силу со дня, следующего за днем его официального опубликования.

Министр

К. АЛБУЛ

г. Тирасполь  
26 декабря 2022 г.  
№ 1109

Приложение к Приказу  
Министерства здравоохранения  
Приднестровской Молдавской Республики  
от 26 декабря 2022 года № 1109

Методические указания по методам контроля МУК МЗ и СЗ ПМР 4.4.1.010-2022  
«Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах»

## 1. Общее положение

1. Настоящие Методические указания по методам контроля МУК МЗ и СЗ ПМР 4.4.1.010-2022 «Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах» (далее – Методические указания) предназначены для учреждений Государственной санитарно-эпидемиологической службы Приднестровской Молдавской Республики, ветеринарной службы, иных органов государственной власти, осуществляющих контроль качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также для специалистов, занимающихся рыбоводством и переработкой рыбы.

2. Интенсификация сельскохозяйственного производства часто приводит к загрязнению водоемов, особенно закрытых, расположенных на территории сельскохозяйственных угодий, нитратами. Повышенное содержание нитратов в воде рыбоводческих хозяйств может приводить к накоплению нитратов и нитритов в организме рыб и в дальнейшем - к эндогенному образованию канцерогенных нитрозаминов в рыбе и к экзогенному их образованию в рыбопродуктах при технологической и кулинарной переработке рыбы. В связи с этим контроль за содержанием нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах является не только актуальным, но и необходимым.

Настоящие Методические указания предусматривают единые унифицированные методы определения нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах, применяемые при осуществлении контроля за рыбопродуктами, а также предусматривают возможность получения данных о содержании нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах с целью дальнейшего решения вопроса о целесообразности разработки предельно допустимых концентраций нитратов и нитритов в этом виде продукции.

## 2. Сущность метода

3. Сущность метода определения нитритов заключается в экстрагировании их водой, очистке экстракта и фотометрическом измерении интенсивности окраски, образующейся при взаимодействии нитрит-иона ( $\text{NO}_2$ ) с ароматическими аминами.

Нижний предел определения нитритов - 0,5 мг/кг.

4. Сущность метода определения нитратов заключается в экстрагировании их водой, очистке экстракта, количественном восстановлении нитратов в нитриты на кадмиевой колонке с последующим фотометрическим измерением интенсивности окраски азотсоединения, образующегося при взаимодействии нитритов с ароматическими аминами.

Нижний предел определения нитратов - 1,5 мг/кг.

## 3. Отбор и подготовка проб

5. Отбор проб рыбных продуктов состоит из нескольких этапов: отбора транспортных упаковок, отбора пробы и навесок для анализа. Каждая из перечисленных операций должна производиться в строгом соответствии с требованиями ГОСТ 7631-85 «Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных испытаний», введенного в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 19 февраля 2003 года № 72 «О введении в действие межгосударственных стандартов на территории Приднестровской Молдавской Республики (с ГОСТ 5.1800-73 по ГОСТ 7631-85)» (регистрационный № 2030 от 4 марта 2003 года) (САЗ 03-10) (далее – Приказ Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 72).

6. Отобранные в соответствии с настоящими Методическими указаниями образцы рыбы, продуктов из рыбы, морских млекопитающих и беспозвоночных, подлежащих исследованию, упаковывают каждый в отдельности в пергаментную бумагу или в

целлофан, затем в плотную оберточную бумагу, перевязывают бечевкой. Для упаковки можно использовать также стеклянные банки с притертыми крышками или плотно закрывающимися корковыми пробками. Образцы доставляют в аккредитованную лабораторию для анализа сразу же после отбора проб, в случае длительной транспортировки их охлаждают до температуры 2 - 4 °С, используя для этой цели холодильники или соответствующие приспособления.

7. К исследованию образцов следует приступать в день доставки их в аккредитованную лабораторию. При отсутствии такой возможности образцы должны храниться при температуре, предусмотренной для хранения данной продукции, не более 3 (трех) суток со времени отбора среднего образца. Рыбу, отобранную для исследования, размораживают, очищают от механических загрязнений и чешуи. Обмывание рыбы не допускается.

Для исследования крупной рыбы берут только мясо без кожи и костей. Для этого от рыбы отделяют голову и плавники, разрезают тушку по брюшку и удаляют все внутренности: разрезают продольным разрезом по спинке и удаляют позвоночник и, по возможности, все ребра, а мясо вместе с подкожным жиром тщательно соскабливают с кожи. Мелкую рыбу исследуют целиком.

8. При весе неразделанного экземпляра рыбы свыше 500 г после разделки берут для дальнейшего измельчения только одну продольную половину рыбы. При весе одной продольной половины рыбы свыше 1 кг ее разрезают на поперечные куски шириной 2 - 4 см и берут для анализа мясо от половины всего числа кусков через один.

Мелкую неразделанную рыбу или пробу мяса крупной рыбы дважды пропускают, как можно быстрее, через мясорубку. Фарш тщательно промешивают и из разных мест отбирают навеску в соответствии с прописью выбранного метода.

9. При исследовании консервов из рыб или морских животных из содержимого всех банок, выделенных в качестве среднего образца, после определения соотношения составных частей (жидкой или твердой) готовят одну общую пробу. Специи (лук, перец и другие) должны быть удалены из рыбы. Твердую часть консервов быстро пропускают два раза через мясорубку, смешивают с жидкой частью и растирают по частям в фарфоровой ступке до состояния однородной массы. Консервы, имеющие заливку, рассол, можно измельчать на аппарате «Измельчитель тканей». Из подготовленной таким образом пробы отбирают навески для последующих определений.

#### 4. Аппаратура, материалы, реактивы

10. Для определения нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах используют следующие аппаратуру, материалы, реактивы:

а) весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 200 г и пределом допустимой погрешности  $\pm 2$  мг по ГОСТ 24104-2001 «Весы лабораторные. Общие технические требования», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 1 апреля 2003 года № 139 «О введении в действие актуализированных межгосударственных стандартов на территории Приднестровской Молдавской Республики» (регистрационный № 2097 от 7 апреля 2003 года) (САЗ 03-15) (далее - Приказ Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 139);

б) весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 1000 г и пределом допустимой погрешности  $\pm 75$  мг по ГОСТ 24104-2001, введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 139;

в) колориметр фотоэлектрический лабораторный с метрологическими характеристиками с устройством для отсчитывания значений оптической плотности и светофильтром с максимальным диапазоном длины волн -  $540 \pm 20$  нм (зеленый) или светофильтром для измерения в видимой области спектра;

г) иономер, в том числе рН метр:

- 1) фильтры обеззоленные;
  - 2) бумага индикаторная универсальная рН 1-12;
  - 3) баня водяная с терморегулятором;
  - 4) колонка для восстановления нитратов (рисунок 1 Приложения к настоящим Методическим указаниям);
  - 5) пипетки, бюретки, дозаторы вместимостью 1,2, 5,10, 20, 25 см<sup>3</sup>;
  - 6) цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 25 октября 2002 года № 425 «О введении в действие межгосударственных стандартов на территории Приднестровской Молдавской Республики (с ГОСТ 16274.2-77 по ГОСТ 18061-90)» (регистрационный № 1838 от 1 ноября 2002 года) (САЗ 02-44) (далее - Приказ Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 425);
  - 7) колбы конические вместимостью 50, 100, 200, 500 и 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 21 ноября 2002 года № 463 «О введении в действие межгосударственных стандартов на территории Приднестровской Молдавской Республики (с ГОСТ 24596.3-81 по ГОСТ 25747-83)» (регистрационный № 1881 от 29 ноября 2002 года) (САЗ 02-48) (далее – Приказ Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 463);
  - 8) колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 500 и 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80), введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 425;
  - 9) стаканы химические вместимостью 50,500,1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82, введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 463.
  - 10) воронки стеклянные по ГОСТ 25336-82, введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 463;
  - 11) палочки стеклянные;
- д) реактивы:
- 1) аммиак водный плотностью 0,88 г/см<sup>3</sup> по ГОСТ 3760-79 «Реактивы. Аммиак водный. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 17 февраля 2003 года № 68 «О введении в действие межгосударственных стандартов на территории Приднестровской Молдавской Республики (с ГОСТ 31.0171.01-91 по ГОСТ 5.1730-72)» (регистрационный № 2029 от 3 марта 2003 года) (САЗ 03-10) (далее – Приказ Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68);
  - 2) вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 «Реактивы. Вода дистиллированная. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 72;
  - 3) трилон Б по ГОСТ 10652-73 «Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'- тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия», введенному в действие Приказом Министерством экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 8 октября 2002 года № 404 «О введении в действие межгосударственных стандартов на территории Приднестровской Молдавской Республики» (регистрационный № 1823 от 22 октября 2002 года) (САЗ 02-43);
  - 4) кадмий серноокислый или хлористый по ГОСТ 4456-75 «Реактивы. Кадмий серноокислый», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

5) калий азотнокислый по ГОСТ 4217-77 «Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

6) калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207-75 «Реактивы. Калий железистосинеродистый 3-водный. Технические условия» введенный в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

7) кислота серная, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по ГОСТ 4204-77 «Реактивы. Кислота серная. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

8) кислота соляная, HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> по ГОСТ 3118-77 «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

9) кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821-78 «Реактивы. Кислота сульфаниловая. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 72;

10) 1-Нафтиламин гидрохлорид ТУ 6-09-07-661-776;

11) кислота уксусная ледяная плотностью 0,96 г/ см<sup>3</sup> по ГОСТ 61-75 «Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 72;

12) медь серноокислая по ГОСТ 4165-78 «Реактивы. Медь II серноокислая 5-водная. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

13) натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74 «Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

14) натрий гидроокись по ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

15) натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199-76 «Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 68;

16) сульфаниламид или (1-нафтил) этилендиаминдигидрохлорид (далее - НЭДА) по ТУ 7-09-2544-72;

17) цинк гранулированный или в палочках по ГОСТ 20989-75 «Пластмассы ячеистые жесткие. Метод определения стабильности размеров», введенному в действие Приказом Министерством экономического развития Приднестровской Молдавской Республики от 25 октября 2002 года № 428 (регистрационный № 1843 от 6 ноября 2002 года) (САЗ 02-45);

18) цинк уксуснокислый по ГОСТ 5823-78 «Реактивы. Цинк уксуснокислый 2-водный. Технические условия», введенному в действие Приказом Министерства экономического развития Приднестровской Молдавской Республики № 72.

Все используемые реактивы должны соответствовать квалификации чистые для анализа или химически чистые.

## 5. Требования техники безопасности при проведении испытаний

15. Помещение, в котором проводится определение нитритов и нитратов, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

Работу с кадмием, солями кадмия, 1-нафтиламином и НЭДА необходимо проводить в вытяжном шкафу лаборатории с использованием индивидуальных средств защиты.

## 6. Подготовка к испытанию

### 16. Приготовление растворов для осаждения белков:

а) раствор уксуснокислого цинка: 220 г уксуснокислого цинка растворяют в смеси воды и 30 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной водой;

б) раствор железистосинеродистого калия: 106 г калия железистосинеродистого растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной водой;

в) насыщенный раствор буры: 50 г буры растворяют в 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и охлаждают до 20 °С;

г) раствор гидроксида натрия: 30 г гидроксида натрия растворяют в воде и доводят объем раствора до 100 см<sup>3</sup>;

д) буферный раствор рН 9,6-9,7. В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят 600 см<sup>3</sup> воды, 50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, встряхивают и добавляют 135 см<sup>3</sup> аммиака водного (плотностью 0,88 г/см<sup>3</sup>). Перемешивают, проверяют рН раствора потенциометрически и доводят при необходимости до рН 9,6—9,7. Объем раствора доводят до 1000 см<sup>3</sup> водой;

е) раствор кадмия сернокислого: 80 г кадмия сернокислого растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup>;

ж) раствор сернокислой меди: 20 г сернокислой меди растворяют в воде и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>;

з) раствор Трилона Б: 33,5 г трилона Б растворяют в воде и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>,  
и) раствор для обработки кадмиевой колонки: смешивают 50 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, 20 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup>.

### 17. Стандартные растворы нитрата калия:

а) основной стандартный раствор, содержащий 1 мг (NO<sub>3</sub>)/см<sup>3</sup>.

1,630 г калия азотнокислого, перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянной массы при 105-110 °С, вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в холодильнике до 6 (шести) месяцев;

б) рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мкг (NO<sub>3</sub>)/см<sup>3</sup>.

Пипеткой вносят 10 см основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> буфера и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

### 18. Стандартные растворы нитрата натрия:

а) основной стандартный раствор, содержащий 0,2 мг(NO<sub>2</sub>)/см<sup>3</sup>.

0,150 г нитрита натрия, перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянной массы при 105-110 °С, вносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике не более недели;

б) рабочий стандартный раствор, содержащий 2 мкг (NO<sub>2</sub>)/см<sup>3</sup>.

Пипеткой вносят 10 см основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

### 19. Растворы для проведения цветной реакции:

а) раствор 1: 1,0 г сульфаниламида растворяют в 20 см<sup>3</sup> воды, добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, доводят до 200 см<sup>3</sup> дистиллированной водой;

б) раствор 2: 0,100 г 1-нафтил-этилендиамин дигидрохлорида (НЭДА) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки. Оба раствора хранят в холодильнике в склянках из темного стекла до 1 (одного) года.

### 20. Приготовление реактива Грисса осуществляется следующим образом.

Растворяют 2,1 г сульфаниловой кислоты в 200 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды и

после охлаждения добавляют 50 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты. Растворяют 0,521 г 1-нафтиламина гидрохлорида в 50 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты в мерной колбе вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой. Хранят в холодильнике и используют в течение 2 (двух) недель.

Объединяют оба раствора в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят до метки ледяной уксусной кислотой, перемешивают и, если необходимо, фильтруют (реактив Грисса). Раствор готовят за день до использования.

21. Раствор соляной кислоты 2 моль/дм<sup>3</sup> изготавливается следующим образом.

160 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрированной растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки:

а) раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>: 50 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 2 моль/дм<sup>3</sup> растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки;

б) раствор соляной кислоты: 445 см<sup>3</sup> соляной кислоты концентрированной (плотность 1,19 г/с) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

22. Подготовка пористого кадмия осуществляется следующим образом.

Гранулы цинка (250-300 штук) распределяют по дну кристаллизатора и заливают 1000 см<sup>3</sup> сернокислого кадмия (согласно подпункту е) пункта 16 настоящих Методических указаний). Через 24 (двадцать четыре) часа остаток цинка отделяют от кадмия пинцетом, кадмий промывают водой декантацией 2-3 раза. Кадмий переносят с помощью 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора HCL в гомогенизатор и измельчают до получения частиц размером 0,3-0,8 мм. Измельченный кадмий переносят в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, оставляют на 12 (двенадцать) часов под слоем 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты. Затем кадмий промывают декантацией дистиллированной водой. После этого добавляют 150-200 см<sup>3</sup> раствора азотнокислой меди (согласно подпункту ж) пункта 16 настоящих Методических указаний), вращательными движениями перемешивают содержимое в течение 1 (одной) минуты. Декантируют раствор сернокислой меди и промывают омедненный кадмий дистиллированной водой несколько раз, отделяя при этом мелкую фракцию и следя за тем, чтобы он все время был покрыт водой. Мелкую фракцию и отходы кадмия необходимо хранить в бутылки под водой с плотно закрытой пробкой и под тягой.

23. Подготовка кадмиевой колонки осуществляется следующим образом.

Собирают систему согласно рисунку 1 Приложения к настоящим Методическим указаниям. На дно стеклянной колонки помещают тонкий слой стеклянной ваты, колонку заполняют водой и вносят суспензию кадмия фарфоровой ложкой на высоту 15-17 см. При заполнении колонки дают воде периодически стекать, чтобы уровень заполнения воды не опускался ниже поверхности слоя кадмия. Слой кадмия во время заполнения периодически перемешивают стеклянной палочкой, чтобы в колонке не оставалось пузырьков газа.

Колонку, заполненную свежеприготовленным омедненным пористым кадмием, обрабатывают следующим образом: пропускают через слой кадмия смесь, состоящую из 750 см<sup>3</sup> дистиллированной воды 225 см<sup>3</sup> рабочего раствора нитрата калия (согласно подпункту б) пункта 17 настоящих Методических указаний), 20 см<sup>3</sup> буферного раствора (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний) и 20 см<sup>3</sup> раствора трилона Б (согласно подпункту з) пункта 16 настоящих Методических указаний), со скоростью 3-4 см<sup>3</sup>/мин, после чего промывают кадмиевую колонку 250-450 см<sup>3</sup> дистиллированной водой до полного удаления нитритов. Кадмий в колонке хранят под слоем воды.

24. Проверка восстановительной способности кадмиевой колонки осуществляется следующим образом.

Восстановительную способность кадмиевой колонки проверяют перед началом и концом анализа ежедневно.

В резервуар колонки пипеткой вносят  $20 \text{ см}^3$  рабочего раствора нитрата калия (согласно подпункту б) пункта 17 настоящих Методических указаний) и  $5 \text{ см}^3$  буферного раствора (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний). Устанавливают скорость элюции  $3-4 \text{ см}^3/\text{мин}$  и собирают элюат в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Когда резервуар опустеет, стенки ее дважды смывают дистиллированной водой порциями по  $15 \text{ см}^3$  и пропускают воду через слой кадмия. После того, как соберут около  $100 \text{ см}^3$  элюата, удаляют колбу из-под колонки, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

25. Проводят контрольное определение, повторяя операцию, согласно пункту 24 настоящих Методических указаний, используя вместо стандартного раствора  $20 \text{ см}^3$  воды.

В две мерные колбы вместимостью по  $50 \text{ см}^3$  вносят пипеткой по  $25 \text{ см}^3$  стандартного (согласно пункту 24 настоящих Методических указаний) и контрольного (согласно пункту 25 настоящих Методических указаний) элюата и далее проводят определение нитритов, как указано в пункте 29 настоящих Методических указаний. Если концентрация ( $\text{NO}_2$ ) определенная по градуировочному графику, меньше  $0,67 \text{ мкг}/\text{см}^3$  (90 %), колонку следует регенерировать.

26. Регенерирование кадмиевой колонки осуществляется следующим образом.

Колонку промывают последовательно  $100 \text{ см}^3$  раствора (согласно подпункту и) пункта 16 настоящих Методических указаний)  $25 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты  $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ,  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $25 \text{ см}^3$  буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний), разбавленного  $1 : 9$ ,  $40 \text{ см}^3$  трилона Б со скоростью  $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Если эффективность колонки и после этого окажется неудовлетворительной, то кадмий переносят из колонки в химический стакан, заливают на ночь раствором  $2 \text{ моль}/\text{дм}^3$  соляной кислоты. Затем промывают дистиллированной водой до отсутствия хлорид ионов и сернокислой меди и снова заполняют колонку, как указано в пункте 23 настоящих Методических указаний. Пропускают через колонку смесь  $750 \text{ см}^3$  дистиллированной воды,  $100 \text{ см}^3$  рабочего стандартного раствора нитратов и  $2 \text{ см}^3$  раствора трилона Б со скоростью  $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Затем промывают колонку водой до полного удаления нитратов и снова проверяют восстановительную способность кадмия.

27. Построение градуировочного графика для определения нитритов осуществляется следующим образом.

В шесть мерных колб вместимостью  $50 \text{ см}^3$  пипеткой вносят 0 (контрольный раствор), 0,5; 2,5; 5; 10; и  $20 \text{ см}^3$  стандартного раствора нитрита натрия, что соответствует 0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8  $\text{мкг}$  нитрита в  $\text{см}^3$  раствора.

28. Проведение реакции с реактивом НЭДА осуществляется следующим образом.

В каждую колбу добавляют дистиллированной воды до  $30 \text{ см}^3$ , пипеткой вносят  $5 \text{ см}^3$  раствора (согласно подпункту а) пункта 19 настоящих Методических указаний) и  $1 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты (согласно подпункту б) пункта 21 настоящих Методических указаний), перемешивают и оставляют при комнатной температуре в темноте на 5 (пять) минут, затем добавляют пипеткой  $1 \text{ см}^3$  раствора 2 (согласно подпункту б) пункта 16 настоящих Методических указаний), перемешивают, оставляют в темноте при комнатной температуре на 10 (десять) минут, доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при  $538 \text{ нм}$  в кюветах с рабочей длиной  $50 \text{ мм}$  или на фотоэлектрокалориметре с зеленым светофильтром в кюветах с рабочей длиной  $50 \text{ мм}$ . Контролем служит раствор, не содержащий нитритов. Измерение следует проводить в течение получаса со времени выдержки.

29. Проведение реакции с реактивом Грисса осуществляется следующим образом.

В каждую колбу вносят пипеткой  $10 \text{ см}^3$  реактива Грисса согласно пункту 18 настоящих Методических указаний, перемешивают и оставляют в темноте на 60 (шестьдесят) минут, доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны  $522 \text{ нм}$  в кюветах с рабочей длиной  $50 \text{ мм}$  или на фотоэлектрокалориметре с зеленым светофильтром с рабочей длиной  $50 \text{ мм}$ . Контролем служит раствор, не содержащий нитритов. Измерение следует

проводить в течение 0,5 ч со времени выдержки.

30. По полученным средним значениям из 2 (двух) параллельных определений строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают содержание в измеряемом растворе нитритов (0,0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 мкг/см<sup>3</sup>), по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности.

## 7. Проведение испытания

31. К навеске 20 г исследуемого продукта, взятой в калибровочную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> теплой (50-60 °С) дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора буры, перемешивают, нагревают на кипящей водяной бане 15 (пятнадцати) минут, периодически встряхивая, затем охлаждают до 20±2 °С тщательно перемешивают; последовательно добавляя по 2 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого цинка (согласно подпункту а) пункта 16 настоящих Методических указаний) и 2 см<sup>3</sup> раствора калия железистосинеродистого (согласно подпункту б) пункта 16 настоящих Методических указаний), доводят до метки и выдерживают 30 (тридцать) минут при 20±2 °С. Затем содержимое колбы пропускают через складчатый фильтр. При получении мутного фильтра, экстракцию необходимо повторить, при этом целесообразно использовать большое количество осадителей или добавить дополнительно 2-5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (согласно подпункту г) пункта 16 настоящих Методических указаний) до pH 9.

Фильтрат используют для определения нитратов и нитритов.

32. Определение нитритов осуществляется следующим образом.

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят 20 см<sup>3</sup> фильтра согласно пункту 29 настоящих Методических указаний и проводят цветную реакцию аналогично тому, как указано в пункте 24 настоящих Методических указаний с реактивом НЭДА либо согласно пункту 27 настоящих Методических указаний с реактивом Грисса.

Контролем служит раствор, в котором вместо фильтра использован соответствующий объем дистиллированной воды. По полученному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят массовую концентрацию нитрит-иона.

33. Определение нитратов осуществляется следующим образом.

Перед началом работы и после анализа каждой пробы кадмиевую колонку промывают последовательно 25 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором соляной кислоты, 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 25 см<sup>3</sup> разбавленного (1:9) аммиачного буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний).

В химический стакан вносят 20 см<sup>3</sup> буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний), раствор переносят в резервуар колонки и пропускают через слой кадмия со скоростью 3-4 см<sup>3</sup>/мин. Элюат из колонки собирают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Стаканчик и резервуар дважды смывают порциями дистиллированной воды по 15 см<sup>3</sup> и также пропускают через слой кадмия. Затем заполняют резервуар водой и продолжают элюирование. После наполнения около 80 см<sup>3</sup> элюата колбу удаляют, к полученному элюату добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора 1 (согласно подпункту а) пункта 15 настоящих Методических указаний) и 2 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (согласно подпункту б) пункта 17 настоящих Методических указаний), перемешивают и оставляют при комнатной температуре в темноте на 5 (пять) минут. Затем добавляют пипеткой 2 см<sup>3</sup> раствора 2 (согласно подпункту б) пункта 15 настоящих Методических указаний), перемешивают, оставляют в темноте при комнатной температуре на 10 (десять) минут, доводят до метки дистиллированной водой. Измерение оптической плотности полученного раствора проводят в сравнении с контрольной пробой, используя при этом 20 см<sup>3</sup> элюата, полученного при пропускании дистиллированной воды через колонку.

## 8. Обработка результатов

34. Массовую концентрацию нитритов (X) в мг/кг продукта (в пересчете на нитрит-ион) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_1 \cdot V_1 \cdot V_2}{m \cdot V_3}, \text{ где:}$$

- а)  $C_1$ - массовая концентрация нитритов, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;
- б)  $V_1$ - общий объем экстракта, см<sup>3</sup>;
- в)  $V_2$ - объем колориметрируемого раствора, см<sup>3</sup>;
- г)  $m$ - масса навески образца, взятого на анализ, г;
- д)  $V_3$  - объем фильтрата 1, взятый на цветную реакцию, см<sup>3</sup>.

35. Массовую концентрацию нитратов (Y) в мг/кг (в расчете на нитрат-ион) вычисляют по формуле:

$$Y = 1,35 \frac{C_2 \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot V_7}{m \cdot V_4 \cdot V_6} - X, \text{ где:}$$

- а)  $C$  - массовая концентрация нитритов, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;
- б)  $V_1$ - общий объем экстракта, см<sup>3</sup>;
- в)  $V_4$  - объем фильтрата, взятый на восстановление на колонку, см<sup>3</sup>;
- г)  $V_5$ - общий объем элюата, см<sup>3</sup>;
- д)  $V_6$  - объем элюата, взятый на цветную реакцию, см<sup>3</sup>;
- е)  $m$  - масса навески пробы, взятой на анализ, г;
- ж)  $X$  - массовая концентрация нитритов согласно пункту 30 настоящих Методических указаний, мг/кг, 1,35- коэффициент перевода нитритов в нитраты.

36. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение из двух определений.

Относительное стандартное отклонение при определении нитратов в интервале от 1-50 мг/кг - 10 %, нитритов в интервале от 0,5-10 мг/кг - 7 %.

## 9. Восстановление отходов кадмия

37. Отходы и мелкую фракцию металлического кадмия поместить в химический стакан и при перемешивании добавить 80 см<sup>3</sup> воды. Из капельной воронки при размешивании медленно и осторожно накапать 200 см<sup>3</sup> 10 % азотной кислоты. Когда весь кадмий растворится (через 30 (тридцать) – 45 (сорок пять) минут) добавить 40 см<sup>3</sup> 32 % раствора гидроксида натрия, при этом выпадает осадок гидроксида кадмия. Оставить стоять в течение часа при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывать на воронке Бюхнера в вакууме несколько раз до отсутствия нитритов (согласно пунктам 24 или 25 настоящих Методических указаний). Отфильтрованный осадок перенести в химический стакан на 1000 см<sup>3</sup>, добавить 100 см<sup>3</sup> 20 % серной кислоты и при перемешивании довести до полного растворения. Установить в раствор два стержня. В качестве анода - цинковый стержень, в качестве катода - палочки металлического кадмия. Анод помещают в мешочек из нескольких слоев марли, в котором задерживается восстановленный кадмий.

Электролизер питается от любого источника постоянного тока. Напряжение в цепи не должно превышать 3,0 В (рисунок 2 Приложения к настоящим Методическим указаниям).

Образующиеся в процессе электролиза игольчатые кристаллы собирают, промывают несколько раз дистиллированной водой, и далее обрабатывают пористый кадмий согласно пункту 18 настоящих Методических указаний.

Приложение к Методическим указаниям  
по методам контроля МУК МЗ и СЗ ПМР 4.4.1.010-2022  
«Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах»

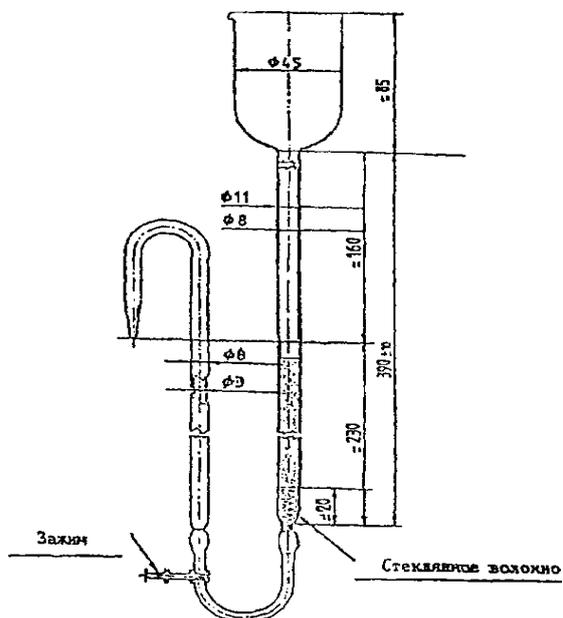


Рисунок 1. Колонка для восстановления нитратов

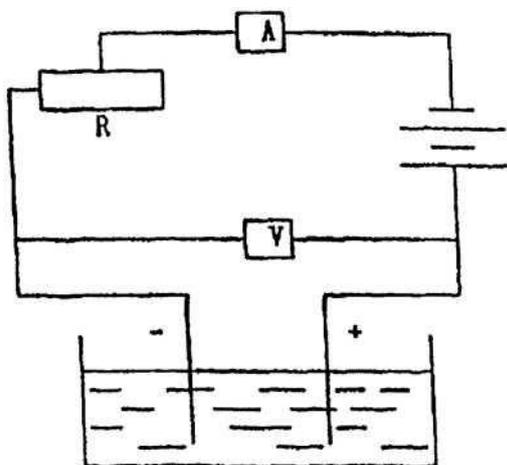


Рисунок 2. Схема установки для получения электролитического кадмия.