

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 (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 ± 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 ± 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 ± 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 см³;
 - 6) цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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/см³ 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, H₂SO₄ 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/см³ 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/ см³ 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 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до 1000 см³ дистиллированной водой;

б) раствор железистосинеродистого калия: 106 г калия железистосинеродистого растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 см³ дистиллированной водой;

в) насыщенный раствор буры: 50 г буры растворяют в 1000 см³ дистиллированной воды и охлаждают до 20 °С;

г) раствор гидроксида натрия: 30 г гидроксида натрия растворяют в воде и доводят объем раствора до 100 см³;

д) буферный раствор рН 9,6-9,7. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 600 см³ воды, 50 см³ концентрированной соляной кислоты, встряхивают и добавляют 135 см³ аммиака водного (плотностью 0,88 г/см³). Перемешивают, проверяют рН раствора потенциометрически и доводят при необходимости до рН 9,6—9,7. Объем раствора доводят до 1000 см³ водой;

е) раствор кадмия сернокислого: 80 г кадмия сернокислого растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 см³;

ж) раствор сернокислой меди: 20 г сернокислой меди растворяют в воде и доводят объем до 1000 см³;

з) раствор Трилона Б: 33,5 г трилона Б растворяют в воде и доводят объем до 1000 см³,
и) раствор для обработки кадмиевой колонки: смешивают 50 см³ раствора трилона Б, 20 см³ 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты и доводят объем раствора до 1000 см³.

17. Стандартные растворы нитрата калия:

а) основной стандартный раствор, содержащий 1 мг (NO₃)/см³.

1,630 г калия азотнокислого, перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянной массы при 105-110 °С, вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, 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 (NO₃)/см³.

Пипеткой вносят 10 см основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ 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(NO₂)/см³.

0,150 г нитрита натрия, перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянной массы при 105-110 °С, вносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике не более недели;

б) рабочий стандартный раствор, содержащий 2 мкг (NO₂)/см³.

Пипеткой вносят 10 см основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ 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 см³ воды, добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят до 200 см³ дистиллированной водой;

б) раствор 2: 0,100 г 1-нафтил-этилендиамин дигидрохлорида (НЭДА) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 50 см³, 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 см³ горячей дистиллированной воды и

после охлаждения добавляют 50 см³ ледяной уксусной кислоты. Растворяют 0,521 г 1-нафтиламина гидрохлорида в 50 см³ ледяной уксусной кислоты в мерной колбе вместимостью 200 см³ 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 см³ 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/дм³ изготавливается следующим образом.

160 см³ соляной кислоты концентрированной растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см³ в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки:

а) раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм³: 50 см³ раствора соляной кислоты 2 моль/дм³ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем до метки;

б) раствор соляной кислоты: 445 см³ соляной кислоты концентрированной (плотность 1,19 г/см³) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см³ 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 см³ 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/дм³ раствора HCL в гомогенизатор и измельчают до получения частиц размером 0,3-0,8 мм. Измельченный кадмий переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, оставляют на 12 (двенадцать) часов под слоем 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты. Затем кадмий промывают декантацией дистиллированной водой. После этого добавляют 150-200 см³ 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 см³ дистиллированной воды 225 см³ рабочего раствора нитрата калия (согласно подпункту б) пункта 17 настоящих Методических указаний), 20 см³ буферного раствора (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний) и 20 см³ раствора трилона Б (согласно подпункту з) пункта 16 настоящих Методических указаний), со скоростью 3-4 см³/мин, после чего промывают кадмиевую колонку 250-450 см³ 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 см^3 рабочего раствора нитрата калия (согласно подпункту б) пункта 17 настоящих Методических указаний) и 5 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 см^3 . Когда резервуар опустеет, стенки ее дважды смывают дистиллированной водой порциями по 15 см^3 и пропускают воду через слой кадмия. После того, как соберут около 100 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 см^3 воды.

В две мерные колбы вместимостью по 50 см^3 вносят пипеткой по 25 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 (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 см^3 раствора (согласно подпункту и) пункта 16 настоящих Методических указаний) 25 см^3 раствора соляной кислоты $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$, 50 см^3 дистиллированной воды и 25 см^3 буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний), разбавленного $1 : 9$, 40 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 сернистой меди и снова заполняют колонку, как указано в пункте 23 настоящих Методических указаний. Пропускают через колонку смесь 750 см^3 дистиллированной воды, 100 см^3 рабочего стандартного раствора нитратов и 2 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 см^3 пипеткой вносят 0 (контрольный раствор), 0,5; 2,5; 5; 10; и 20 см^3 стандартного раствора нитрита натрия, что соответствует 0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 мкг нитрита в см^3 раствора.

28. Проведение реакции с реактивом НЭДА осуществляется следующим образом.

В каждую колбу добавляют дистиллированной воды до 30 см^3 , пипеткой вносят 5 см^3 раствора (согласно подпункту а) пункта 19 настоящих Методических указаний) и 1 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 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 нм в кюветах с рабочей длиной 50 мм или на фотоэлектрокалориметре с зеленым светофильтром в кюветах с рабочей длиной 50 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 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 нм в кюветах с рабочей длиной 50 мм или на фотоэлектрокалориметре с зеленым светофильтром с рабочей длиной 50 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/см³), по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности.

7. Проведение испытания

31. К навеске 20 г исследуемого продукта, взятой в калибровочную колбу вместимостью 200 см³, добавляют 100 см³ теплой (50-60 °С) дистиллированной воды, 5 см³ 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 см³ раствора уксуснокислого цинка (согласно подпункту а) пункта 16 настоящих Методических указаний) и 2 см³ 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 см³ 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 см³ вносят 20 см³ 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 см³ 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты, 50 см³ дистиллированной воды и 25 см³ разбавленного (1:9) аммиачного буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний).

В химический стакан вносят 20 см³ буфера (согласно подпункту д) пункта 16 настоящих Методических указаний), раствор переносят в резервуар колонки и пропускают через слой кадмия со скоростью 3-4 см³/мин. Элюат из колонки собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Стаканчик и резервуар дважды смывают порциями дистиллированной воды по 15 см³ и также пропускают через слой кадмия. Затем заполняют резервуар водой и продолжают элюирование. После наполнения около 80 см³ элюата колбу удаляют, к полученному элюату добавляют 10 см³ раствора 1 (согласно подпункту а) пункта 15 настоящих Методических указаний) и 2 см³ 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 см³ 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 см³ 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/см³;
- б) V_1 - общий объем экстракта, см³;
- в) V_2 - объем колориметрируемого раствора, см³;
- г) m - масса навески образца, взятого на анализ, г;
- д) V_3 - объем фильтрата 1, взятый на цветную реакцию, см³.

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/см³;
- б) V_1 - общий объем экстракта, см³;
- в) V_4 - объем фильтрата, взятый на восстановление на колонку, см³;
- г) V_5 - общий объем элюата, см³;
- д) V_6 - объем элюата, взятый на цветную реакцию, см³;
- 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 см³ воды. Из капельной воронки при размешивании медленно и осторожно накапать 200 см³ 10 % азотной кислоты. Когда весь кадмий растворится (через 30 (тридцать) – 45 (сорок пять) минут) добавить 40 см³ 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 см³, добавить 100 см³ 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»

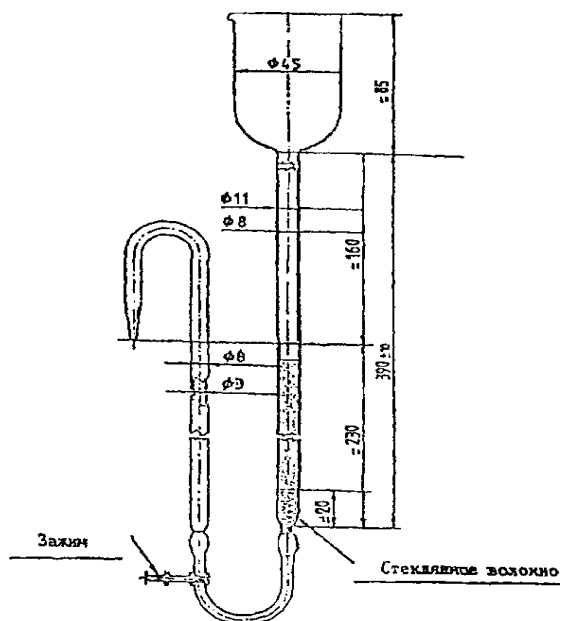


Рисунок 1. Колонка для восстановления нитратов

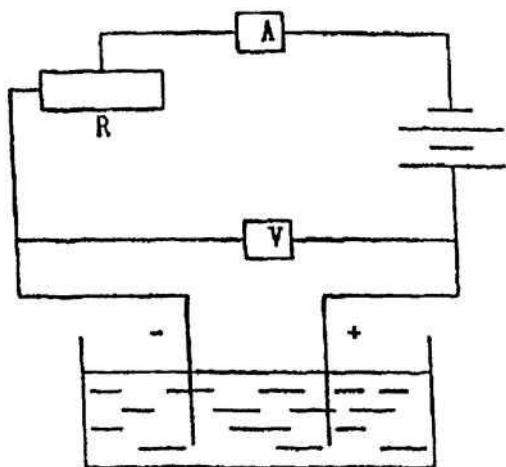


Рисунок 2. Схема установки для получения электролитического кадмия.