Государственный комитет санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации

Федеральные санитарные правила, нормы, гигиенические нормативы

Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах

Методические указания по методам контроля МУК 4.4.1.010—93

Издание официальное

Москва • 1993

gost.e-ecolog.ru

Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах.—М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1993.—16 с.

Методические указания разработаны:
Всероссийским научно-исследовательским институтом ирригационного рыбоводства (кандидат ветеринарных наук Шахмурзов М. М., кандидат химических наук Призенко В. К., Викторова Н. Ф.);
Институтом питания РАМН (доктор биологических наук Жукова Г. Ф, кандидат медицинских наук Хотимченко С. А.).

Сдано в набор 27.12.93 Подписано в печать 29.12.93 Уч. изд. л. 1,1
Формат 60x90/16 Отпечатано на ризографе Заказ 000/
Печ. л. 0,6 Тираж 245 экз.

©Информационно-издательский центр
Госкомсанэпиднадзора России

УТВЕРЖДАЮ

Председатель Государственного комитета санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации, Главный государственный санитарный врач Российской Федерации

Е. Н. Беляев

15 декабря 1993 года
МУК 4.4.1.010—93
Дата введения: с момента утверждения

Определение нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах

Методические указания по методам контроля

Общие положения

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.

Однако до настоящего времени не существовало единого метода определения нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах, применяемого всеми службами, осуществляющими контроль за рыбопродуктами.

С введением Методических указаний появляется возможность получения данных о содержании нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах с целью дальнейшего решения вопроса

Издание официальное
Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Госкомсанэпиднадзора России.

о целесообразности разработки ПДК нитратов и нитритов в этом виде продукции.

Методические указания по определению нитратов и нитритов в рыбе и рыбопродуктах предназначены для учреждений санэпиднадзора, ветеринарной службы, других ведомств осуществляющих контроль качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также специалистов, занимающихся рыбоводством и переработкой рыбы.

1. Сущность метода

1.1. 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.

1.2. 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 азосоединения, образующегося при взаимодействии нитритов с ароматическими аминами.

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

2. Отбор и подготовка проб

Отбор проб рыбных продуктов слагается из нескольких этапов: отбора транспортных упаковок, отбора пробы и навесок для анализа. Каждая из перечисленных операций должна производиться в строгом соответствии с требованиями ГОСТов на исследуемые продукты: ГОСТ 7631—73 «Рыба, продукты из рыбы, морских млекопетающих и беспозвоночных» и ГОСТ 8756—70 «Продукты пищевые консервированные».

Отобранные в соответствии с указаниями образцы рыбы, продуктов из рыбы, морских млекопитающих и беспозвоночных, подлежащих исследованию, упаковывают каждый в отдельности в пергаментную бумагу или в целофан, 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 лабороторию для анализа сразу же после отбора проб, в случае длительной транспортировки их охлаж-

дают до температуры 2—4 °С, используя для этой цели холодильники или соответствующие приспособления.

К исследованию образцов следует приступать в день доставки их в лабораторию. При отсутствии такой возможности образцы должны храниться при температуре, предусмотренной при хранении данной продукции, не более 3-х 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.

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.

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 др.) 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.

3. Аппаратура, материалы, реактивы

Весы лабороторные общего назначения по ГОСТ 24104—80 с наибольшим пределом взвешивания до 200 г и пределом допустимой погрешности ±2 мг.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104—80 с наибольшим пределом взвешивания до 1000 г и пределом допустимой погрешности ±75 мг.

Колориметр фотоэлектрический лабораторный с метрологическими характеристиками по ГОСТ 12083—78 с устройством для отсчитывания значений оптической плотности и светофильтром с макс. ~540±20 нм (зеленый) или светофильтром для измерения в видимой области спектра.

Иономер, в том числе pH метр.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6—09—1678—77.

Бумага индикаторная универсальная pH 1—12 по ТУ 6—09—1181—76.

Баня водяная с терморегулятором.

Колонка для восстановления нитратов (рис. 1).

Пипетки или бюретки, дозаторы вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 25 $см^3$ по ГОСТ 20292—74.

Цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 50, 100, 200, 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336—82.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770—74.

Стаканы химические вместимостью 50, 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336—82.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336—82.

Палочки стеклянные.

Аммиак водный плотностью 0,88 $г/см^3$ по ГОСТ 3760—76.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$ (Трилон Б) по ГОСТ 10652—73.

Кадмий сернокислый, $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ или хлористый, $CdCl_2 \cdot 8H_2O$ по ГОСТ 4456—75.

Калий азотнокислый, KNO_3 по ГОСТ 4217—77.

Калий железистосинеродистый, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ по ГОСТ 4207—75.

Кислота серная, H_2SO_4 х. ч. по ГОСТ 4204—77.

Кислота соляная, HCl плотностью 1,19 $г/см^3$, по ГОСТ 3118—77.

Кислота сульфаниловая, $H_2NC_6H_4SO_3H \cdot 2H_2O$ по ГОСТ 5281—78.

1-Нафтиламин гидрохлорид $C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl$ по ТУ 6—09—07—661—76.

Кислота уксусная ледяная CH_3COOH плотностью 0,96 г/см^3 по ГОСТ 61—75

Медь сернокислая, $CuSO_4\ 5H_2O$ по ГОСТ 4165—78.

Натрий азотистокислый, $NaNO_2$ по ГОСТ 4197—74.

Натрий гидроокись, NaOH по ГОСТ 4328—77.

Натрий тетраборнокислый (бура) $Na_2B_4O_7\ 10H_2O$ по ГОСТ 4199—74.

Сульфаниламид или (1-нафтил) этилендиамин дигидрохлорид (НЭДА) $C_{10}H_7NHCH_2NH_2 \cdot 2HCl$ по ТУ 7—09—2544—72.

Цинк гранулированный или в палочках по ГОСТ 989—75.

Цинк уксуснокислый $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ по ГОСТ 5823—78.

Все используемые реактивы должны быть квалификации «чда» или «хч».

4. Требования техники безопасности при проведении испытаний

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

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

5. Подготовка к испытанию

5.1. Приготовление растворов

5.1.1. Растворы для осаждения белков.

5.1.1.1. Раствор уксуснокислого цинка. 220 г уксуснокислого цинка растворяют в смеси воды и 30 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до 1000 см^3 дистиллированной водой.

5.1.1.2. Раствор железистосинеродистого калия: 106 г железистосинеродистого калия растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 см^3 дистиллированной водой.

5.1.1.3. Насыщенный раствор буры: 50 г буры растворяют в 1000 см^3 дстиллированной воды и охлаждают до 20 °С.

5.1.2. Раствор гидроксида натрия: 30 г гидроксида натрия растворяют в воде и доводят объем раствора до 100 см^3.

5.1.3. Буферный раствор pH 9,6—9,7. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 600 см^3 воды, 50 см^3 концентрированной соляной кислоты, встряхивают и добавляют 135 см^3 аммиака водного (плотностью 0,88 г/см^3). Пере-

мешивают, проверяют pH раствора потенциометрически и доводят при необходимости до pH 9,6—9,7. Объем раствора доводят до 1000 $см^3$ водой.

5.1.4. Раствор кадмия сернокислого: 80 г кадмия сернокислого растворяют в воде и доводят объем раствора до 1000 $см^3$.

5.1.5. Раствор сернокислой меди: 20 г сернокислой меди растворяют в воде и доводят объем до 1000 $см^3$.

5.1.6. Раствор Трилона Б: 33,5 г трилона Б растворяют в воде и доводят объем до 1000 $см^3$.

5.1.7. Раствор для обработки кадмиевой колонки: смешивают 50 $см^3$ раствора трилона Б (п. 5.1.6), 20 $см^3$ 0,1 Н раствора соляной кислоты (п. 5.1.12) и доводят объем раствора до 1000 $см^3$.

5.1.8. Стандартные растворы нитрата калия.

5.1.8.1. Основной стандартный раствор, содержащий 1 мг$(NO_3)/см^3$.

1,630 г калия азотнокислого, перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянной массы при 105—110 °С, вносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в холодильнике до 6 месяцев.

5.1.8.2. Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мкг$(NO_3)/см^3$.

Пипеткой вносят 10 см основного стандартного раствора (п. 5.1.8.1) в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ буфера (п. 5.1.3) и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.1.9. Стандартные растворы нитрата натрия.

5.1.9.1. Основной стандартный раствор, содержащий 0,2 мг$(NO_2)/см^3$.

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

5.1.9.2. Рабочий стандартный раствор, содержащий 2 мкг$(NO_2)/см$.

Пипеткой вносят 10 см основного стандартного раствора (п. 5.1.9.1) в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ буфера (п. 5.1.3) и доводят объем до метки дис-

тиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.1.10. Растворы для проведения цветной реакции.

5.1.10.1. Раствор 1: 1,0 г сульфаниламида растворяют в 20 $см^3$ воды, добавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят до 200 $см^3$ дистиллированной водой.

5.1.10.2. Раствор 2: 0,100 г 1-нафтил-этилендиамин дигидрохлорида (НЭДА) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки. Оба раствора хранят в холодильнике в склянках из темного стекла до года.

5.1.10.3. Приготовление реактива Грисса.

Растворяют 2,1 г сульфаниловой кислоты в 200 $см^3$ горячей дистиллированной воды и после охлаждения добавляют 50 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Растворяют 0,521 г 1-нафтиламина гидрохлорида в 50 $см^3$ ледяной уксусной кислоты в мерной колбе вместимостью 200 $см^3$ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Хранят в холодильнике и используют в течение двух недель.

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

5.1.11. Раствор соляной кислоты 2Н:

160 $см^3$ соляной кислоты концентрированной растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

5.1.12. Раствор соляной кислоты 0,1Н:

50 $см^3$ раствора соляной кислоты (п. 5.1.11) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем до метки.

5.1.13. Раствор соляной кислоты:

445 $см^3$ соляной кислоты концентрированной (плотность 1,19 г/с) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

5.2. Подготовка пористого кадмия.

Гранулы цинка (250—300 шт) распределяют по дну кристаллизатора и заливают 1000 $см^3$ сернокислого кадмия (п. 5.1.4). Через 24 часа остаток цинка отделяют от кадмия пинцетом, кадмий промывают водой декантацией 2—3 раза. Кадмий переносят с помощью 0,1 Н раствора HCL (п. 5.1.12) в гомогенизатор и измельчают до получения частиц размером 0,3—0,8 мм. Измельченный кадмий переносят в коническую

колбу вместимостью 250 $см^3$, оставляют на 12 часов под слоем 0,1 Н раствора соляной кислоты. Затем кадмий промывают декантацией дистиллированной водой. После этого добавляют 150—200 $см^3$ раствора азотнокислой меди (п. 5.1.5), вращательными движениями перемешивают содержимое в течение 1 мин. 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 бутыли под водой с плотно закрытой пробкой и под тягой.

5.3. Подготовка кадмиевой колонки.

Собирают систему согласно рис. 1. 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 обмедненным пористым кадмием, обрабатывают следующим образом: пропускают через слой кадмия смесь, состоящую из 750 $см^3$ дистиллированной воды, 225 $см^3$ рабочего раствора нитрата калия (п. 5.1.8.2), 20 $см^3$ буферного раствора (п. 5.1.3) и 20 $см^3$ раствора трилона Б (п. 5.1.6), со скоростью 3—4 $см^3$/мин, после чего промывают кадмиевую колонку 250—450 $см^3$ дистиллированной водой до полного удаления нитритов. Кадмий в колонке хранят под слоем воды.

5.4. Проверка восстановительной способности кадмиевой колонки.

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

5.4.1. В резервуар колонки пипеткой вносят 20 $см^3$ рабочего раствора нитрата калия (п. 5.1.8.2) и 5 $см^3$ буферного раствора (п. 5.1.3). Устанавливают скорость элюции 3—4 $см^3$/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.

5.4.2. Проводят контрольное определение, повторяя операцию, как указано в п. 5.4.1, используя вместо стандартного раствора 20 $см^3$ воды.

5.4.3. В две мерные колбы вместимостью по 50 $см^3$ вносят пипеткой по 25 $см^3$ стандартного (п. 5.4.1) и контрольного (п. 5.4.2) элюата и далее проводят определение нитритов, как указанно в п. 5.6.1.1 либо в п. 5.6.1.2. Если концентрация (NO_2), определенная по градуировочному графику, меньше 0,67 мкг/$см^3$ (90 %), колонку следует регенерировать.

5.5. Регенерирование кадмиевой колонки.

Колонку промывают последовательно 100 $см^3$ раствора по п. 5.1.7. 25 $см^3$ раствора соляной кислоты (п. 5.1.12), 50 $см^3$ дистиллированной воды и 25 $см^3$ буфера (п. 5.1.13), разбавленного 1 : 9, 40 $см^3$ трилона Б (п. 5.1.6) со скоростью 6 $см^3$/мин. Если эффективность колонки и после этого окажется неудовлетворительной, то кадмий переносят из колонки в химический стакан, заливают на ночь раствором 2 Н соляной кислоты (п. 5.1.11). Затем промывают дистиллированной водой до отсутствия хлорид ионов и сернокислой меди и снова заполняют колонку, как указанно в п. 5.3. Пропускают через колонку смесь 750 $см^3$ дистиллированной воды, 100 $см^3$ рабочего стандартного раствора нитратов (п. 5.1.3) и 2 $см^3$ раствора трилона Б (п. 5.1.6) со скоростью 6 $см^3$/мин. Затем промывают колонку водой до полного удаления нитратов и снова проверяют восстановительную способность кадмия.

5.6. Построение градуировочного графика для определения нитритов.

5.6.1. 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 (5.1.9.2), что соответствует 0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 мкг нитрита в $см^3$ раствора.

5.6.1.1. Проведение реакции с реактивом НЭДА.

В каждую колбу добавляют дистиллированной воды до 30 $см^3$, пипеткой вносят 5 $см^3$ раствора (5.1.10.1) и 1 $см^3$ раствора соляной кислоты (5.1.13), перемешивают и оставляют при комнатной температуре в темноте на 5 мин. Затем добавляют пипеткой 1 $см^3$ раствора 2 (5.1.10.2), перемешивают, оставляют в темноте при комнатной температуре на 10 мин, 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.

5.6.1.2. Проведение реакции с реактивом Грисса.

В каждую колбу вносят пипеткой 10 $см^3$ реактива Грисса (5.1.10.3), перемешивают и оставляют в темноте на 60 мин, 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.

5.6.2. По полученным средним значениям из двух параллельных определений строят градуировочный график. По оси абцисс откладывают содержание в измеряемом растворе нитритов (0,0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 $мкг/см^3$), по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности.

6. Проведение испытания

6.1. К навеске 20 г исследуемого продукта (п. 2), взятой в калибровочную колбу вместимостью 200 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ теплой (50—60 °С) дистиллированной воды, 5 $см^3$ насыщенного раствора буры (5.1.1.3), перемешивают, нагревают на кипящей водяной бане 15 мин, периодически встряхивая, затем охлаждают до 20±2 °С тщательно перемешивают; последовательно добавляя по 2 $см^3$ раствора 5.1.1.1 и 2 $см^3$ раствора 5.1.1.2, доводят до метки и выдерживают 30 мин 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 $см^3$ раствора гидроксида натрия (п. 5.1.2) до pH 9.

Фильтрат используют для определения нитратов и нитритов.

6.2. Определение нитритов.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 20 $см^3$ фильтра (п. 6.1) и проводят цветную реакцию аналогично п. 5.6.1.1 с реактивом НЭДА либо по п. 5.6.1.2 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.

6.3. Определение нитратов.

Перед началом работы и после анализа каждой пробы кадмиевую колонку промывают последовательно 25 см^3 0,1 Н раствором соляной кислоты (п. 5.1.12), 50 см^3 дистиллированной воды и 25 см^3 разбавленного (1 : 9) аммиачного буфера (п. 5.1.3).

6.3.1. В химический стакан вносят 20 см^3 буфера (п. 5.1.3), раствор переносят в резервуар колонки и пропускают через слой кадмия со скоростью 3—4 см^3/мин. Элюат из колонки собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Стаканчик и резервуар дважды смывают порциями дистиллированной воды по 15 см^3 и также пропускают через слой кадмия. Затем заполняют резервуар водой и продолжают элюирование. После наполнения около 80 см^3 элюата колбу удаляют, к полученному элюату добавляют 10 см^3 раствора (5.1.10.1) и 2 см^3 раствора соляной кислоты (5.1.13), перемешивают и оставляют при комнатной температуре в темноте на 5 мин. Затем добавляют пипеткой 2 см^3 раствора 5.1.10.2, перемешивают, оставляют в темноте при комнатной температуре на 10 мин, доводят до метки дистиллированной водой. Измерение оптической плотности полученного раствора проводят в сравнении с контрольной пробой, используя при этом 20 см^3 элюата, полученного при пропускании дистиллированной воды через колонку.

7. Обработка результатов

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

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

C_1 – массовая концентрация нитритов, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V_1 – общий объем экстракта, см^3;

V_2 – объем калориметрируемого раствора, см^3;

m – масса навески образца, взятого на анализ, г;

V_3 – объем фильтрата 1, взятый на цветную реакцию, см^3.

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

$$Y=1{,}35x\frac{C_2 \cdot V_1 \cdot V_5 \cdot V_7}{m \cdot V_4 \cdot V_6}-X$$, где

C - массовая концентрация нитритов, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V_1 - общий объем экстракта, см^3;

V_4 - объем фильтрата, взятый на восстановление на колонку, см^3;

V_5 - общий объем элюата, см^3;

V_6 - объем элюата, взятый на цветную реакцию, см^3;

m - масса навески пробы, взятой на анализ, г;

X - массовая концентрация нитритов по п. 7.1, мг/кг;

1,35 — коэффициент перевода нитритов в нитраты.

7.3. 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 %.

8. Восстановление отходов кадмия

Отходы и мелкую фракцию металлического кадмия поместить в химический стакан и при перемешивании добавить 80 см^3 воды. Из капельной воронки при размешивании медленно и осторожно прикапать 200 см^3 10 %-ной азотной кислоты. Когда весь кадмий растворится (через 30—45 мин) добавить 40 см^3 32 %-ного 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 (п. 5.6.1.1, либо 5.6.1.2). Отфильтрованный осадок перенести в химический стакан на 1000 см^3, добавить 100 см^3 20 %-ной 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 (рис. 2).

Образующиеся в процессе электролиза игольчатые кристаллы собирают, промывают несколько раз дистиллированной водой, и далее обрабатывают пористый кадмий по п. 5.2.

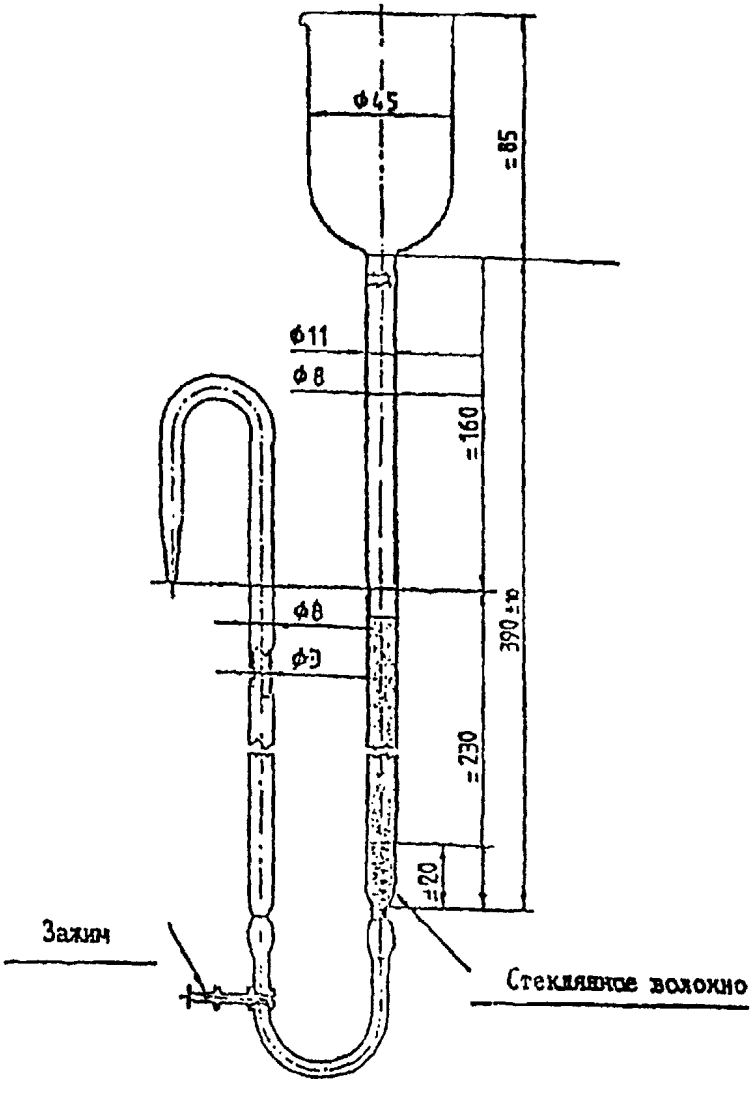

Рис. 1. Колонка для восстановления нитратов.

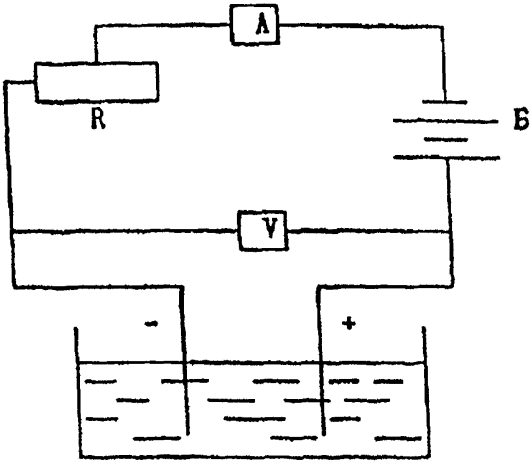

Рис. 2. Схема установки для получения электролитического кадмия.

gost.e-ecolog.ru