МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

ГОСАГРОПРОМ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА

МОСКВА 1989 г.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ Начальник Госинспекции по качеству продукции, стандартизации и метрологии Госагропрома СССР	УТВЕРЖДАЮ Заместитель Председателя ВНПО Союзсельхозхимия	УТВЕРЖДАЮ Начальник Главного санитарно-профилактического управления Минздрава СССР
_____	_____	_____
Ленарский Ю.И.	Росенко А.Ф.	Чибураев В.И.
19 апреля 1989 года	18апредя 1989года	04 июля 1989 года № 5048-89

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Методические указания включают ионометрический метод анализа нитратов и фотометрический метод анализа нитратов и нитритов в продукции растениеводства. Ионометрический метод является наиболее простым и экспрессным, однако не может быть использован при контроле продукции, содержащей галогениды и ряд других примесей, в связи с этим его следует применять только при анализе свежей растениеводческой продукции, представленной в табл.I (см. по тексту). Фотометрический метод более универсален и может применяться как при анализе нитратов, так и нитритов во всех видах продукции, в том числе прошедшей кулинарную обработку и технологическую переработку.

Результаты анализов содержания нитратов в продукции сельскохозяйственного производства, для которой не установлены гигиенические регламенты, и результаты анализа содержания нитритов необходимо направлять в Институт Питания АМН СССР по адресу: I09240, Москва, Устинский пр. д.2/I4 и в Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО) по адресу: I27550, Москва, ул.Прянишникова, д.3I,корп.2 для обобщения и использования их при разработке гигиенических регламентов допустимого содержания нитратов и нитритов в сельскохозяйственной продукции.

Методические указания по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства предназначены для учреждений и организаций Минздрава СССР, осуществляющих государственный санитарный надзор, и организаций Госагропрома СССР, осуществляющих контроль качества продукции.

С выходом настоящих методических указаний отменяется действие методических указаний № 4228-86 от 24.II.86г. и дополнений к методическим указаниям № 4415 от 29.07.87г.

Срок введения методических указаний с I января 1990 года.

Для Москвы и Московской области - с I августа 1989 года.

Методические указания по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства разработаны:

Институтом Питания АМН СССР (Тутельян В.А., Жукова Г.Ф., Дерягина В.П.), Центральным институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства Госагропрома СССР (Самохвалов С.Г., Прихукова В.Г., Молканова Л.И.), Заочным институтом советской торговли (Устюгов Г.П.), Научно-исследовательским институтом овощного хозяйства (Новиков В.С.), Таллинским НИИ санитарии и гигиены МЗ ЭССР (Митченков В.Т.), Тартусской горСЭС МЗ ЭССР (Ильмоя К.А.), НПО "Квант" (Капустин А.М.), Киевским институтом гигиены питания МЗ УССР (Емченко Н.Д.).

Общее руководство работами осуществляли Санитарно-гигиенический отдел Главного санитарно-профилактического управления МЗ СССР (Селиванова Л.В.), Госинспекция по качеству продукции, стандартизации и метрологии (Ленарский Ю.И., Козелькин А.Я.), Объединение Союзсельхозхимия (Туленко А.Т., Серебряков С.Г.).

I. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

I.I. Общие требования к отбору проб. Пробы растительной продукции должны быть представительными и достоверно характеризовать качественный состав сельскохозяйственной продукции, включая содержание в них нитратов на полях в предуборочный период и в партиях растительной продукции при её реализации по назначению. В соответствии с этими задачами пробу следует отбирать либо в поле на заключительном этапе созревания культур ("на корню"), либо из партий собранной растительной продукции, готовой к реализации.

Отбор растительных проб "на корню" проводят в утренние часы после схода росы до наступления жары (с 7 до II часов). Пробы нельзя отбирать во время дождя и полива или сразу же после них.

Для составления средней пробы используют метод прохода по диагонали с отбором точечных проб через равные расстояния. Для формирования смешанной пробы нельзя брать растения, имеющие площадь питания большую или меньшую по сравнению с остальными растениями (из крайних борозд, гряд, рядов, из гнезд с выпавшими растениями, а также из соседних с ними гнезд), отставшие в развитии или слишком мощные отдельные растения. При этом плоды должны быть без признаков заболевания, механических повреждений, без налипшей почвы.

Перед отбором проб растений для определения нитратов следует подготовить:

- чистые мешки или сетки для упаковки и перевозки отобранных проб корнеклубнеплодов, бахчевой продукции;

- ящики для овощной продукции;

- полиэтиленовые или целлофановые пакеты с упаковочными резинками для отбора смешанных проб, чтобы не допустить потери влаги.

Отобранные пробы сопровождаются этикеткой и актом отбора проб сельскохозяйственной продукции в 2-х экз. (приложение I, 2).

I.2. Отбор проб с поля ("на корню")

I.2.I. Картофель. С участка площадью до IO га по диагонали выкапывают без выбора не менее 20 кустов, расположенных через равные промежутки. Клубни отряхивают от земли и отделяют от столонов. Из каждого куста отбирают по одному среднему и крупному клубню.

I.2.2. Капуста белокачанная, краснокочанная и цветная. Отбирают не менее IO типичных кочанов, равномерно расположенных по диагонали с каждого участка площадью 5 га. С кочанов снимают верхние кроющие листья.

I.2.3. Овощные корнеплоды. С участка площадью до 3 га по диагонали через равные промежутки отбирают не менее 20 корнеплодов столовой свеклы, моркови, петрушки, сельдерея, редьки, редиса.

I.2.4. Томаты, огурцы, баклажаны, перец сладкий. Томаты в зонах товарного производства являются многосборовой культурой и пробы плодов для анализа отбирают по достижении ими съемной зрелости. В пробу должно войти не менее 20 типичных плодов, отобранных по диагонали с площади 3 га.

Методы отбора проб огурцов, баклажанов, перца аналогичны отбору проб томатов.

I.2.5. Лук репчатый. Отбор проб лука репчатого проводят, когда большая часть мелких луковиц уже созрела и имеет усыхающие листья, а крупные луковицы - частично неполегшие зеленые листья. Выкапывают не менее 20 луковиц с участка до 5 га равномерно по диагонали.

I.2.6. Кабачки, тыква, патиссоны. Отбор проб проводят по мере созревания плодов в период массового сбора. В среднюю пробу должно войти не менее IO типичных плодов с растений, расположенных равномерно по диагонали поля с участка до 5 га.

I.2.7. Листовые (зеленые овощи - лук-перо, салат, шпинат, кориандр, петрушка, сельдерей, щавель, укроп и др.). Отбор проб

проводят по диагонали участка до I га из 20 точек массой не менее 0,5 кг через равные промежутки.

I.2.8. Овощные культуры защищенного грунта. Общее количество плодов в объединенной пробе должно быть для огурца короткоплодного - 35-40, для огурца длинноплодного - 20-25, для томата - 40-50, для перца № 60-80.

Общая масса объединенной пробы плодов должна составлять не менее 3 кг, для длинноплодного огурца не менее I0 кг.

Масса объединенной пробы листовых овощей должна быть не менее I,5 кг.

В ангарных теплицах площадью I000 $м^2$ при отборе проб теплицу визуально делят двумя диагоналями и отбор продукции проводят с растений, равномерно расположенных по диагонали, за исключением подлежащих выбраковке (с признаками сильных повреждений).

При количестве плодов в объединенной пробе - 40 штук по каждой диагонали отбирают с I0 растений по 2 плода (по I с каждого из двух верхних ярусов) и по 20 растений листовых овощей.

В блочной теплице площадью I0000 $м^2$ выбирают три полусекции (пробных площадок) площадью около I000 $м^2$ в начале, середине и конце теплицы.

Общее число плодов (растений), которые необходимо отобрать с I0000 $м^2$ делят на 3 пробные площадки, с которых отбор проб производят, как для ангарных теплиц.

Для многосборовых культур (томаты, огурцы, перец) пробы отбираются из сформированных партий собранной продукции согласно п.I.3.

I.2.9. Семечковые культуры (яблоки, груши). Представительную пробу семечковых культур отбирают с участка площадью не более 2 га. С каждого четвертого дерева, проходя по диагонали участка, снимают плодосъемником по 3 плода с южной и северной стороны дерева.

I.3. Отбор проб при приемке свежей плодоовощной продукции на торгово-заготовительных предприятиях

I.3.I. Отбор проб из открытых автотранспортных средств. Для оценки содержания нитратов в свежей плодоовощной продукции и картофеле, поставляемых на торгово-заготовительные предприятия в открытых автотранспортных средствах, отбор проб для химического анализа производится независимо от формы поставок (навалом, в мешках, в ящиках, в контейнерах и т.п.) непосредственно в транспортном средстве путем взятия 8 выборок по системе двойного конверта из верхнего и более глубоких слоев (например, из нижних ящиков или другой тары при открытии бортов кузова).

Каждая выборка продукции должна иметь массу около 0,5 кг. Если отдельные образцы имеют массу более 0,5 кг (например, кочаны капусты или крупные корнеплоды свеклы), то за выборку принимается отдельный её экземпляр (например, кочан капусты).

I.3.2. Отбор проб из вагонов, автофургонов и других транспортных средств. При поставке продукции в крытом железнодорожном вагоне, автофургоне или другом транспортном средстве, в котором нет свободного доступа к верхнему или другим слоям продукции, или в случае, когда оперативный возврат продукции невозможен, отбор пробы производится при разгрузке транспортного средства путем взятия выборок из разных мест, равномерно распределенных по всему объему партии продукции и удаленных друг от друга на равные расстояния. Независимо от массы партии продукции число выборок равно I2.

I.3.3. Отбор проб из баржи и другого водного транспорта. При поставке продукции водным транспортом допускается размещение в одном транспортном средстве (барже) нескольких партий при условии их раздельного размещения. В этом случае для химического анализа от каждой партии отбирается отдельная проба. Отбор пробы произво-

дится путем взятия I2 выборок из продукции, отобранной от одной партии для проверки её качества в соответствии с действующим ГОСТ. Если число единиц упаковки (ящики, поддоны, контейнеры) отобранной продукции больше I2, то выборки берутся из произвольно выбранных I2 единиц упаковки. Если число единиц упаковки меньше I2, то из каждой единицы упаковки отбирается по несколько выборок. Места выборок из одной упаковки (например, из контейнера) должны быть равномерно рассредоточены по её объему.

В случае возникновения разногласий между получателем и поставщиком отбор проб продукции проводят в соответствии с ГОСТ I724-85, ГОСТ I72I-85, ГОСТ 26768-85, ГОСТ I722-85, ГОСТ 26766-85, ГОСТ 7194-8I, ГОСТ 26545-85, ГОСТ I725-85, ГОСТ I726-85, ГОСТ I723-67, ГОСТ 7177-80, ГОСТ 7178-85, ГОСТ 7975-68, ГОСТ I3907-86, ГОСТ I3908-68, ГОСТ 7967-68, ГОСТ 7968-68, ГОСТ 7977-67, с последующим проведением анализа только стандартной части экспертируемой продукции. Пробы от стандартной части продукции отбирают методом конверта (по 0,5 кг из каждой точки отбора).

I.4. Подготовка проб для анализа

Пробы к анализу готовят следующим образом:

I.4.I. Картофель. Клубни моют водой, вытирают чистой тканью досуха и разрезают крестообразно вдоль оси "столон-ростовая часть" на 4 равные части. От каждого клубня берут четвертую часть, отобранный материал используют для анализа.

I.4.2. Свекла и другие корнеплоды. Корнеплоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, срезают шейку и тонкий конец корня и разрезают крестообразно вдоль вертикальной оси на 4 равные части. Доли, представляющие четвертую часть от каждого корнеплода используют для анализа.

1.4.3. Капуста. Кочаны разрезают крестообразно вдоль вертикальной оси на 4 или 8 равных частей и берут соответственно по 1/4 или 1/8 части от каждого кочана в пробу для анализа. При этом отбрасывают верхние несъедобные листья и остаток кочерыжки.

1.4.4. Луковичные растения. Отбрасывают несъедобные части. С луковиц удаляют чешуи, срезают и отбрасывают основания корня и сухую шейку, разрезают их крестообразно вдоль вертикальной оси на 4 равные части и от каждой луковицы берут четвертую часть в пробу для анализа.

1.4.5. Томаты, огурцы, кабачки. Плоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, удаляют плодоножки и разрезают крестообразно вдоль оси на 4 равные части. От каждого плода в пробу для анализа берут по 1/4 части.

1.4.6. Бахчевые культуры. Плоды разрезают вдоль оси на сегменты шириной 6-8 см по окружности плода и в пробу для анализа от каждого плода берут по 2-4 сегмента с противоположных сторон таким образом, чтобы в их число попали затемненные и освещенные солнцем части. С отобранных частей плода снимают верхний слой, не употребляемый в пищу, удаляют семена.

1.4.7. Перец сладкий. Плоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, разрезают крестообразно вдоль оси на 4 равные части и берут в пробу для анализа по 1/4 части от каждого плода. При этом вырезают и отбрасывают семена и остаток плодоножки.

1.4.8. Зеленые овощи (салат, шпинат, капуста салатная, петрушка, щавель, сельдерей, кинза, укроп и т.д.). Обрезают и отбрасывают несъедобные части растений. Растения моют водой и подсушивают сначала между листьями фильтровальной бумаги, или слоями чистой ткани, а затем на воздухе.

I.4.9. Яблоки, груши. Плоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, разрезают крестообразно вдоль оси на 4 равные части и берут в пробу для анализа по I/4 части от каждого плода. При этом вырезают и отбрасывают остаток семенного гнезда и плодоножку.

I.4.IO. Виноград. Ягоды винограда отделяют от веток, моют водой и сушат на листе фильтровальной бумаги.

Примечание: пробы по п.п. I.4.I.-I.4.IO. необходимо готовить в количестве не менее двух, так как в случае повышенного содержания нитратов может возникнуть необходимость повторения анализа.

Пункты I.I, I,2 и I.3 даны в соответствии с "Временными методическими указаниями по отбору проб растительной продукции и кормов для определения нитратов и остаточных количеств пестицидов", утвержденными председателем Мособлагропрома (Ю.В.Кореневым) и председателем Мосгорагропрома (Ю.М.Лужковым) 3 апреля 1989 года.

2. ИОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ

Ионометрический метод используют при количественном определении нитратов в растениеводческой продукции, представленной в таблице I.

Сущность метода состоит в извлечении нитратов из анализируемого материала раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением их концентрации в полученной вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Для ускорения анализа вместо вытяжки может быть использован сок анализируемой продукции, разбавленный раствором алюмокалиевых квасцов. При анализе капусты для разрушения примесей, мешающих определению нитратов, дополнительно проводят их окисление марганцевокислым калием.

Метод непригоден, если содержание хлоридов в анализируемом материале более чем в 25 раз превышает содержание нитратов при их концентрации до 50 мг/кг и в 50 раз при более высоких.

Нижний предел обнаружения нитратов - 6 мг на I $дм^3$ анализируемого раствора. Предел надежного определения нитратов в анализируемой пробе - 30 $мин^{-I}$ (мг/кг).

2.I. Аппаратура, материалы и реактивы

Для проведения анализа применяют:

Иономер тип И-120 М, И-115 М, ЭВ-74, милливольтметры рН-340, рН-121, нитратомер НМ-002 или аналогичный прибор с погрешностью измерения не более 5 мВ (0,05 pNO_3).

Ионоселективный нитратный электрод ЭМ-NO_3-01, ЭИМ-II или другой электрод, имеющий такие же метрологические характеристики.

Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ-IМ1 или ЭВЛ-IМ3.М, ТУ 25-05-2181-77.

Весы лабораторные ВЛКТР-500или другие лабораторные весы общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 500 г, ГОСТ

Таблица I

Допустимые уровни содержания нитратов в продуктах растительного происхождения СанПиН 42-123-4619-88 от 30 мая 1988 года

Пищевой продукт	Содержание нитратов, мг/кг	
	из открытого грунта	из защищенного грунта
Картофель	250	№ -
Капуста белокачанная ранняя (до I сентября)	900	-
поздняя	500	
Морковь ранняя (до I сентября)	400	-
поздняя	250	-
Томаты	150	300
Огурцы	150	400
Свекла столовая	1400	-
Лук репчатый	80	-
Лук-перо	600	800
Зеленые культуры (салаты, шпинат, щавель, капуста салатная, петрушка, сельдерей, кинза, укроп и т.д.)	2000	3000
Дыни	90	-
Арбузы	60	-
Перец сладкий	200	400
Кабачки	400	400
Тыква (для изготовления консервов для питания детей)	200	-
Виноград столовых сортов	60	-
Яблоки	60	-
Груши	60	-

№Дополнения к СанПиН № 4722-88 от 14.II.88г.

24104-80.

Весы АДВ-200 или другие лабораторные весы общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104-80.

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100 и 1000 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Дозатор вместимостью 50 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 1% или мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Пипетки вместимостью 1,5, 10, 50 и 100 $см^3$.

Стаканы лабораторные вместимостью 100,200,500 и 1000 $см^3$.

Ступка фарфоровая с пестиком, ГОСТ 9146-80.

Капельница.

Встряхиватель ВВ-1 или блок экстрагирования БЭ-1.

Мешалка лабораторная электромеханическая или магнитная.

Мезгообразователь МЦ-1, пластмассовая терка, механическая или электромеханическая мясорубка, ножницы, нож.

Гомогенизатор с частотой вращения ножевой системы не менее 6000 $мин^{-1}$.

Измельчитель РТ-1 и РТ-2.

Соковыжималка с электрическим удалением выжимок.

Механическая соковыжималка.

Шпатель.

Стеклянные палочки.

Квасцы алюмокалиевые ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, ГОСТ 4329-77, чда.

Калий хлористый (KCl), ГОСТ 4234-77, хч.

Калий азотнокислый (KNO_3), ГОСТ 4217-77, хч.

Калий марганцевокислый ($KMnO_4$), ГОСТ 20490-75, хч.

Кислота серная (H_2SO_4), ГОСТ 4204-77, ч.

Вода дистиллированная (H_2O), ГОСТ 6709-72.

Перекись водорода (H_2O_2), 33%/ный раствор.

Бумага масштабно-координатная марки $Д_2$, ГОСТ 334-73.

2.2. Подготовка к исследованию

2.2.I. Отбор проб для анализа проводят в соответствии с разделом I.

2.2.2. Подготовка проб к испытанию. Пробы, отобранные в соответствии с разделом I, измельчают до однородной массы или отжимают из них сок (как это описано в п.2.3), которые и используют для анализа.

2.2.3. Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей I% (экстрагирующий раствор). I0,0 г алюмокалиевых квасцов взвешивают с точностью до первого десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью I000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем водой до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в течение года, не более. При появлении мути или осадка его заменяют на свежеприготовленный.

2.2.3.I. Приготовление экстрагирующего раствора для определения нитратов в капусте. I0,0г алюмокалиевых квасцов взвешивают с точностью до первого десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью I000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде. Затем I,0г марганцевокислого калия (точность взвешивания до второго десятичного знака) помещают в эту же колбу, куда добавляют 0,6 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Полученную смесь взбалтывают до растворения всех ингридиентов, раствор доводят до метки дистиллированной водой и хранят в склянке с притертой пробкой не более одного года.

2.2.4. Приготовление основного раствора азотнокислого калия концентрации $C(KNO_3)$=0,I моль/$дм^3$ ($pC_{NO_3} = -\lg C_{NO_3} = I$).

I0,II г азотнокислого калия, высушенного при температуре II0-I20°С до постоянной массы, взвешивают с точностью до третьего десятичного) знака, помещают в мерную колбу вместимостью I000 см³, растворяют в экстрагирующем растворе по п.2.2.3 и доводят объем до метки тем же раствором.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более года, при появлении мути или осадка его заменяют на свежеприготовленный.

2.2.5. Растворы сравнения азотнокислого калия готовят из основного раствора азотнокислого калия (п.2.2.4) в день проведения анализа, используя для разбавления раствор алюмокалиевых квасцов по п. 2.2.3, который применяется для анализа.

2.2.5.I. Раствор сравнения с концентрацией $C(NO_3^-)$= 0,0I моль/дм³ (pC_{NO_3}=2). Основной раствор азотнокислого калия; приготовленный по п.2.2.4. разбавляют в I0 раз раствором алюмокалиевых квасцов. Для этого мерную колбу вместимостью I00 см³ отбирают пипеткой I0 см³ основного раствора с pC_{NO_3}=I, доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов и перемешивают.

2.2.5.2. Раствор сравнения с концентрацией $C(NO_3^-)$ = 0,00I моль/дм³ (pC_{NO_3}=3). Раствор, приготовленный по п.2.2.5.I, разбавляют в I0 раз раствором алюмокалиевых квасцов, как указано в п.2.2.5.I.

2.2.5.3. Раствор сравнения с концентрацией $C(NO_3^-)$=0,000I моль/дм³ (pC_{NO_3}= 4). Раствор, приготовленный по п.2.2.5.2, разбавляют в I0 раз раствором алюмокалиевых квасцов (по п.2.2.3.).

Растворы сравнения, приготовленные по п.2.2.5,2,2.5.4, 2.2.5.3, 2.2.5.3 используют для градуировки прибора и построения градуировочного графика.

2.2.6. Подготовка мембранного ионоселективного нитратного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения к работе. Мембран-

ный ионоселективный нитратный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения готовят к работе в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к ним.

В промежутках между исследованиями мембранный ионоселективный электрод погружают в раствор с $pC_{NO_3} = 4$. Если перерывы в работе составляют сутки и более, его хранят в растворе азотнокислого калия с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}001$ моль/дм^3. При длительных перерывах между исследованиями (более 5 суток) электрод хранят на воздухе и перед началом работы вымачивают 1–2 часа в растворе азотнокислого калия с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}1$ моль/дм^3. В обоих случаях перед началом измерений электрод промывают в дистиллированной воде не менее 3 раз.

Хлорсеребряный электрод сравнения в перерывах между исследованиями погружают в стакан с дистиллированной водой.

2.3. Проведение анализа

Пробы для анализа, приготовленные в соответствии с разделом 1.4, измельчают с помощью терки, механической, электромеханической мясорубки или мезгообразователя. Зеленые культуры режут ножницами или ножом до частиц размером 0,5–1,0 см или измельчают на мясорубке. 10,0г измельченного материала взвешивают с точностью до второго десятичного знака, помещают в стакан гомогенизатора или измельчителя, наливают 50 см^3 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и гомогенизируют в течение 1 мин при частоте вращения 6000 мин$^{-1}$.

При отсутствии гомогенизатора или измельчителя 10,0г взвешенного до первого десятичного знака измельченного на терке, мясорубке или мезгообразователе материала помещают в технологическую емкость вместимостью 200 см^3 или в стакан вместимостью около 100 см^3, наливают 50 см^3 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают с помощью мешалки в течение трех минут.

При анализе материала, содержащего твердые ткани и отсутствии гомогенизатора пробу массой I0,0г растирают в ступке с прокаленным песком или битым стеклом до однородной массы, переносят её с помощью 50 $см^3$ I%-го раствора алюмокалиевых квасцов в технологическую емкость вместимостью 200 $см^3$ или в стакан вместимостью I00 $см^3$, перемешивают в течение трех минут с помощью мешалки. Вместо растирания в ступке с песком или битым стеклом возможно I5-минутное нагревание суспензии в кипящей водяной бане с последующим охлаждением и доведением до метки.

В полученной суспензии, приготовленной одним из описанных способов, измеряют концентрацию нитрат-ионов.

При анализе капусты I0,0г измельченного материала взвешивают с точностью до первого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью I00 $см^3$, наливают 50 $см^3$ экстрагирующего раствора, приготовленного по п. 2.2.3.I, перемешивают с помощью мешалки в течение трех минут. Затем при перемешивании добавляют по каплям (2-3 капли) 33%-ный раствор перекиси водорода до обесцвечивания раствора. В полученной суспензии измеряют концентрацию нитрат-ионов.

Для растениеводческой продукции, кроме зеленых культур, с целью ускорения и снижения трудоемкости анализа возможно использование для анализа сока. Для получения сока пробы, подготовленные в соответствии с п.I.4, пропускают через электромеханическую соковыжималку. Полученный сок собирают в одну емкость и перемешивают.

При анализе всех культур, кроме капусты, от полученного сока с помощью пипетки отбирают аликвотную часть объемом I0,0 $см^3$, измеренным с точностью до 0,I $см^3$, помещают её в технологическую емкость вместимостью 200 $см^3$ или в стакан вместимостью I00 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ I%-го раствора алюмокалиевых квасцов, перемешивают и в полученном растворе измеряют концентрацию нитрат-ионов.

При анализе капусты в технологическую емкость вместимостью 200 $см^3$ или в стакан вместимостью 100 $см^3$ помещают 10,0 $см^3$ сока, измеренного с точностью до 0,1 $см^3$, прибавляют 50 мл экстрагирующего раствора, приготовленного по п.4.2.3.1 и перемешивают в течение 3 минут. Затем при перемешивании добавляют по каплям (2-3 капли) 33%-ый раствор перекиси водорода до обесцвечивания раствора, после чего измеряют концентрацию нитрат-ионов.

2.3.1. Измерение концентрации нитрат-ионов с помощью электрода ЭМ-NO_3-01.

Градуировка иономера при измерении концентрации нитратов в единицах pC_{NO_3}. После подключения прибора к электросети при работе с электродом ЭМ-NO_3^--01 нажимают клавишу 1÷4.

Подготовленные к работе нитратный и хлорсеребряный электроды ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и погружают в раствор сравнения с концентрацией $C(NO_3^-)$ = = 0,0001 моль/$дм^3$ (pC_{NO_3}=4). Переключатель рода термокомпенсации иономера должен находиться при этом положении "Ручн", а ручки "Температура раствора" и "pX" повернуты в крайнее левое положение. При замере pC_{NO_3} - нажимают клавишу "pX", при отключении цепи - клавишу "$\dot{t}$". Ручкой "Калибровка" устанавливают стрелку прибора на значение, равное 4 (по средней шкале прибора). Затем убирают раствор с концентрацией $C(NO_3^-)$ =0,0001 моль/$дм^3$, ополаскивают электроды дистиллированной водой, промокают их фильтровальной бумагой, чтобы убрать капли воды, и погружают электроды в раствор с концентрацией $C(NO_3^-)$ = 0,01 моль/$дм^3$ ($pC_{NO_3^-}$=2).

С помощью ручки "Крутизна" устанавливают стрелку прибора на значение, равное двум (средней шкалы прибора). Если с помощью ручки "Крутизна" не удается вывести на значение, равное двум, то ис-

пользуют ручку "Температура раствора". Затем повторяют настройку прибора по раствору $pC_{NO_3^-} = 4$ и $pC_{NO_3^-} = 2$ до тех пор, пока стрелка прибора не будет показывать требуемые значения. Перед каждой проверкой настройки иономера электроды выдерживают в растворе с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}0001$ моль/дм^3 3-4 минуты и каждый раз измерения проводят в свежей порции раствора сравнения. При переносе из концентрированного раствора в разбавленный электроды ополаскивают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой. Проверку градуировки прибора проверяют по раствору $pC_{NO_3^-} = 3$. Отклонение от контрольного значения не должно превышать $\pm$ 0,04 $pC_{NO_3^-}$.

Закончив градуировку прибора, электроды погружают в испытуемый раствор и снимают показания в единицах $pC_{NO_3^-}$. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин после прекращения дрейфа показаний прибора. Температура испытуемых проб и растворов сравнения должна быть одинаковой. Настройку прибора проверяют не менее трех раз в течение рабочего дня, используя каждый раз свежие порции растворов сравнения.

Полученные значения $pC_{NO_3^-}$ переводят в мг/кг NO_3^- по формуле (п. 2.4) или по таблицам 2-7.

Градуировку прибора типа рН-метр милливольтметр (рН-340) проводят следующим образом. Перед настройкой прибора следует поставить тумблер "Род работ" в положение "рН", измерительный нитратный электрод подключить к гнезду "Вэп", а вспомогательный хлорсеребряный электрод к гнезду "Изм", так как измеряется концентрация аниона (NO_3^-), а прибор рассчитан на измерение водородного иона.

Предел измерения для электрода ЭМ-NO_3^- - 01 2+5 рН. Работа ведется при размахе 3рН или 300 мВ. На стекле шкалы делают перецифровку - соответственно цифрам на верхней шкале прибора 3,2,1 пишут слева направо 4,3,2,1.

Подготовленные к работе электроды ополаскивают дистиллированной водой, промакают фильтровальной бумагой и помещают в раствор сравнения с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}0001$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 4$) и с помощью ручек "Ед-грубо" (на задней стенке прибора) и "Ед-точно" на верхней панели прибора устанавливают стрелку прибора на верхней шкале на значение 4 (по измененному обозначению). Затем ополаскивают электроды дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и погружают электрод в раствор сравнения с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}01$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 2$), с помощью ручки "S" устанавливают стрелку прибора на значение, равное двум (по измененному обозначению); если с помощью ручки "S" это сделать невозможно, то используют тумблер "Температура раствора". Затем повторяют настройку прибора по растворам сравнения с $pC_{NO_3^-} = 4$ и $pC_{NO_3^-} = 2$ до тех пор, пока стрелка прибора не будет показывать требуемые значения. Перед проверкой настройки кономера электроды необходимо выдержать в растворе с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}0001$ моль/дм^3 3–4 минуты и каждый раз проводить измерение в свежей порции растворов сравнения. При переносе из концентрированного раствора в разбавленный электроды ополаскивают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой. Проверку градуировки прибора проводят по раствору с $pC_{NO_3^-} = 3$. Показания прибора считывают не ранее чем через I мин после прекращения дрейфа показаний прибора. Температура испытуемых проб и растворов сравнения должна быть одинаковой. Настройку прибора проверяют не менее трех раз в течение рабочего дня, используя каждый раз свежие порции растворов сравнения. Отклонения от контрольного значения не должны превышать $\pm$ 0,04 $pC_{NO_3^-}$.

Закончив градуировку прибора, электроды погружают в испытуемый раствор и снимают показания в $pC_{NO_3^-}$. В течение рабочего дня

градуировку прибора периодически повторяют по растворам сравнения.

Полученные при анализах значения $pC_{NO_3^-}$ переводят в мг/кв NO_3^- по формуле (п.2.4) или таблицам 2-7.

Измерение концентрации иона нитрата в режиме "мВ". Определение проводят, используя калибровочный график и снимая показания ЭДС в "мВ". В этом случае нитратный электрод (для любых милливольтметров) подключают к гнезду "Изм", а хлорсеребряный электрод – к гнезду "Всп". Тумблер "Род работ" ставят в положение "мВ" и ЭДС электродной пары измеряют в растворах сравнения и анализируемых.

Перед началом работы измеряют показания растворов сравнения в порядке возрастания концентрации, начиная с меньшей с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}0001$ моль/дм^3.

Перед погружением электродов исследуемые пробы взбалтывают. Показания прибора считывают не ранее чем через I мин после прекращения дрейфа показаний прибора. Температура гроб и растворов сравнения должна быть одинаковой. Приборы настраивают не менее трех раз в течение рабочего дня, используя каждый раз свежие порции растворов сравнения.

После каждого измерения электроды ополаскивают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

Содержание нитратов в пробах находят, используя калибровочный график, построенный на миллиметровой бумаге. По оси абсцисс откладывают величины $pC_{NO_3^-}$, соответствующие растворам сравнения азотнокислого калия в молях:

с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}1$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 1$)

с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}01$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 2$)

с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}001$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 3$)

с концентрацией $C(NO_3^-) = 0{,}0001$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 4$),

по оси ординат – ЭДС, мВ. По калибровочному графику находят значения величины $pC_{NO_3^-}$ и с помощью уравнения (п.2.4) или таблиц 2-7

определяют содержание нитрат-ионов (мг/кг) в исследуемом объекте.

При работе с приборами, имеющими преобразователи величины $pC_{NO_3^-}$ или моль/дм^3 в значения концентрации иона нитрата в исследуемой продукции, настройку проводят непосредственно в единицах массовой доли нитрата в миллионах долях (мг/кг) по растворам сравнения с концентрацией $C(NO_3^-)$ =0,0001 моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-}$ =4) и $C(NO_3^-)$ = 0,01 моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-}$ =2), используя раствор $C(NO_3^-)$ = 0,001 моль/дм^3 для контроля. При настройке таких приборов значение массовой доли нитратов берется из вспомогательных таблиц 2-7 или вычисляют по формуле (п.2.4).

При работе с иономеров НИ-002, который не может преобразовывать величины более 1900 млн$^{-1}$ (мг/кг), при его настройке следует загрублять показания в 10 раз. Так, например, при настройке прибора по табл.2, согласно которой раствору сравнения с $pC_{NO_3^-}$ =4 соответствует массовая доля нитрат-ионов 86 млн$^{-1}$ (мг/кг), а раствору с $pC_{NO_3^-}$ =2 - 3592 млн$^{-1}$ (мг/кг), с помощью кнопок "К1" и "К2" прибор настраивают на значения 3,6 и 369 млн$^{-1}$ (мг/кг) соответственно. Контроль производят по раствору с $pC_{NO_3^-}$ = 3 (36 млн$^{-1}$). Таким же образом настраивают прибор и по другим таблицам. При определении содержания нитратов в исследуемых культурах результат увеличивают в 10 раз.

2.3.2. Измерение концентрации нитрат-ионов с помощью электрода ЭИМ-II и иономера ЭВ-74

Измерения проводят в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации электрода ЭИМ-II.

Прежде, чем приступить к измерению, необходимо: включить электрод ЭИМ-II в течение 1-2 суток в растворе нитрата калия с концентрацией $C(NO_3^-)$ = 0,1 моль/дм^3, промыть электроды дистиллированной водой и удалить с них капли воды фильтровальной бумагой;

включить иономер ЭВ-74 в сеть (при этом в правом верхнем углу панели прибора загорится индикатор) и подсоединить электрод ЭИМ-II к гнезду "Изм", а вспомогательный электрод - к гнезду "Всп"; нажать клавиши "$\pm$", "анион-катион" и "9-I4", ручку "калибровка" вывести в крайнее левое положение, для чего вращать ее против часовой стрелки до упора.

Градуировка иономера в единицах $pC_{NO_3^-}$. Градуировку прибора проводят по двум растворам сравнения с $pC_{NO_3^-} = 2$ и $pC_{NO_3^-} = 4$. Начинать градуировку следует с раствора с $pC_{NO_3^-} = 4$. С этой целью электрод ЭИМ-II и вспомогательный электрод погружают в раствор сравнения с концентрацией $C(NC_3^-) = 0{,}0001$ моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-} = 4$) и нажав клавишу "pX" ручкой "калибровка" устанавливают стрелку прибора на любое цифровое деление в центре шкалы (например, 2). Присваивают этому делению величину 4,00 $pC_{NO_3^-}$. Нажимают клавишу "$\pm$". Затем вынимают электроды из раствора, промокают фильтровальной бумагой и погружают в раствор с $pC_{NO_3^-} = 2$. Нажимают клавишу "pX". Стрелка прибора должна отклониться вправо примерно на два больших деления. Ручкой "крутизна" и "температура" устанавливают стрелку прибора на отметку 4, присвоив ей величину 2,00 $pC_{NO_2^-}$. Нажимают клавишу "$\pm$". Вынимают электроды из раствора, промывают их дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

Все операции по градуировке прибора, описанные в предыдущем абзаце, повторяют до тех пор, пока стрелка не будет точно устанавливаться на отметках 2,00 и 4,00 вновь присвоенной шкалы прибора.

Проверку калибровки проводят погружая электроды в раствор сравнения с $pC_{NO_3^-} = 3{,}00$. Стрелка прибора должна останавливаться на делении 3,00. Допустимые отклонения $\pm 0{,}04$ $pC_{NO_3^-}$. Проверку калибровки проводят не менее 8 раз в течение рабочего дня.

Для измерения концентрации нитратов в испытуемом растворе электроды погружают в раствор и нажимают клавишу "pX". Показания при(ра

считывают не ранее чем через I мин после прекращения дрейфа показаний прибора. Перед каждым измерением электроды ополаскивают водой и промокают фильтровальной бумагой.

Электрод ЭИМ-II работает в отрицательной области "мВ" (-700-900 "мВ"). При работе с этим электродом в режиме "мВ" следует нажимать клавиши "Анионы/катионы" и диапазон 4÷9. Построение градуировочного графика и измерения проводят так же, как при работе с электродом ЭМ-NO_3^- = 01.

Полученные значения $pC_{NO_3^-}$ переводят в мг/кг NO_3^- по формуле (п. 2.4) или таблицам 2-7.

2.4. Обработка результатов анализа нитратов

Если при анализе использовалась навеска измельченной пробы, то массовую долю нитратов в используемом материале (X) в миллионных долях ($мин^{-I}$, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{\left(У + \frac{ω \cdot Н}{100 \cdot I}\right) \cdot 10^{-pC_{NO_3^-}} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot Н}$$

где 62- молярная масса иона нитрата, г;

Н- масса пробы, взятой для анализа, г;

У- объем экстрагирующего раствора, $см^3$;

$10^{-pC_{NO_3^-}}$ - концентрация нитарата в вытяжке, моль/$дм^3$;

1000 - коэффициент перевода $дм^3$ в $см^3$;

$ω$ - массовая доля воды в пробе, %;

100 - коэффициент перевода % в доли единиц;

I - плотность воды, г/$см^3$;

10^6 - коэффициент перевода долей единицы в миллионные доли ($мин^{-I}$, мг/кг).

Принимая У = 50 $см^3$, Н= 10 г и проведя соответствующие сокращения и преобразования, получим следующую формулу для расчета:

$$X = (50 + \frac{C_2}{10}) \cdot 10^{-pC_{NO_3^-}} \cdot 6200$$

При разбавлении вытяжки результат анализа увеличивают во столько раз, во сколько раз была разбавлена вытяжка.

Расчеты по приведенным уравнениям можно исключить, используя таблицы 2 и 3 для перевода величин $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитрата в анализируемой пробе. Данные таблицы составлены с учетом среднего содержания влаги в различных культурах растениеводческой продукции.

Если при анализе использовался сок, то содержание нитратов в пробе в мг/кг определяют по таблицам 4-7, которые составлены с учетом эмпирических коэффициентов пересчета.

Если при использовании сока был получен результат по содержанию нитратов, превышающий допустимый уровень (см. табл.I), то для окончательного суждения о качестве продукции следует повторить анализ с использованием навески измельченного материала.

При проведении арбитражных анализов на содержание нитратов в капусте, картофеле, свекле, моркови и зеленых овощах использование сока не допускается.

2.5. Оценка результатов анализа

Вычисления проводят до целых чисел, мг/кг. За окончательный результат, полученный в одной лаборатории, принимают среднее арифметическое ($\bar{X}$) результатов двух параллельных определений. Допускаемое расхождение между двумя параллельными определениями, выполняемыми в одной лаборатории, зависит от уровня концентрации и при P=0,95 не должно превышать значений сходимости (r), указанных в табл. 8.

Допустимое расхождение между результатами испытаний, выполненных в 2-х разных лабораториях, зависит от уровня концентрации и при P=0,95 не должно превышать значений воспроизводимости (R), указанных в таблице 8.

Для получения величин сходимости и воспроизводимости для концентраций нитратов, отличных от указанных в табл. 8, можно использовать аппроксимирующие корреляционные уравнения для зависимости характеристик точности определения нитратов от концентрации ($\bar{X}$)(мг/кг)

$r = 13{,}8 + 0{,}08\,X \qquad R = 0{,}354\,X$

При сравнении аналитических результатов с величиной ПДК (табл.) в соответствии с рекомендациями Международного Стандарта ISO №5725, 1981, используется величина допустимого критического отклонения $C_2Д$, равная $C_2Д = (\bar{X} - m_0) = \frac{t}{\sqrt{2}}\sqrt{R^2 - r^2\left(\frac{n-1}{n}\right)}$,

где $\bar{X}$ - средняя концентрация, полученная в одной лаборатории при n- параллельных определений;

m_0 - величина ПДК.

Если отклонение обнаруженной концентрации от ПДК не превышает значений $C_2Д$, представленных в таблице 8 при доверительной вероятности P=0,95, можно принять, что определяемая концентрация сопоставима с ПДК, если отклонение превышает $C_2Д$, следует считать обнаруженную концентрацию нитратов в продукте не соответствующей уровню ПДК.

Таблица 2

Перевод значений $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в NO_3^- (млн$^{-1}$, мг/кг) при анализе вытяжки из картофеля, столовой свеклы, лука-репки, винограда (Н:У = 1:5)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1.6	9033	8827	8626	8430	8238	8050	7867	7688	7513	7342
1.7	7175	7012	6852	6696	6544	6395	6249	6107	5968	5832
1.8	5699	5570	5443	5319	5198	5079	4964	4851	4740	4633
1.9	4527	4424	4323	4225	4129	4035	3943	3853	3765	3680
2.0	3596	3514	3434	3356	3280	3205	3132	3061	2991	2923
2.1	2856	2791	2728	2666	2605	2546	2488	2431	2376	2322
2.2	2269	2217	2167	2117	2069	2022	1976	1931	1887	1844
2.3	1802	1761	1721	1682	1644	1606	1570	1534	1499	1465
2.4	1432	1399	1367	1336	1306	1276	1247	1218	1191	1164
2.5	1137	1111	1086	1061	1037	1013	990	968	946	924
2.6	903	883	863	843	824	805	787	769	751	734
2.7	717	701	685	670	654	639	625	611	597	583
2.8	570	557	544	532	520	508	496	485	474	463
2.9	456	442	432	422	413	403	394	385	377	368
3.0	366	351	343	336	328	320	313	306	299	292
3.1	286	279	273	267	261	255	249	243	238	232
3.2	227	222	217	212	207	202	198	193	189	184
3.3	180	176	172	168	164	161	157	153	150	146
3.4	143	140	137	134	131	128	125	122	119	116
3.5	114	111	109	106	104	101	99	97	95	92
3.6	90,3	88,3	86,3	84,3	82,4	80,5	78,7	76,9	75,1	73,4
3.7	70,7	70,1	68,5	70,0	65,4	63,9	62,5	61,1	59,7	58,3
3.8	57,0	55,7	54,4	53.2	52,0	50,8	49,6	48,5	47,4	46,3
3.9	45,4	44,2	43,2	42,2	41,3	40,3	39,4	38,5	37,7	36,8
4.0	36,0	35,1	34,3	33,6	32,8	32,0	31,3	30,6	29,9	29,2

Таблица 3

Перевод значений $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в NO_3^- ($мин^{-1}$, мг/кг) при анализе вытяжки из капусты белокочанной, моркови, томатов, огурцов, лука-пера, дыни, арбузов, тыквы, перца сладкого, кабачков, зеленных культур, яблок, груш (Н:У =1:5)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.09	.09
1,6	9188	8979	8775	8575	8380	8189	8003	7821	7643	7469
1,7	7299	7133	6970	6812	6656	6505	6357	6212	6071	5933
1,8	5798	5666	5537	5411	5287	5167	5049	4935	4822	4712
1,9	4605	4500	4398	4298	4200	4104	4011	3920	3830	3743
2,0	3658	3575	3493	3414	3336	3260	3186	3113	3043	2973
2,1	2906	2840	2775	2712	2650	2590	2531	2473	2417	2362
2,2	2308	2256	2204	2154	2105	2057	2010	1964	1920	1876
2,3	1833	1792	1751	1711	1672	1634	1597	1560	1525	1490
2,4	1456	1423	1391	1359	1328	1298	1268	1259	1211	1184
2,5	1157	1130	1105	1080	1055	1031	1007	985	962	940
2,6	919	898	877	858	838	819	800	782	764	747
2,7	730	713	697	681	666	650	636	621	607	593
2,8	580	567	554	541	529	517	505	493	482	471
2,9	461	450	440	430	420	410	401	392	383	374
3,0	366	357	349	341	334	326	319	311	304	297
3,1	291	284	277	271	265	259	253	247	242	236
3,2	231	226	220	215	210	206	201	196	192	188
3,3	183	179	175	171	167	163	159	156	152	149
3,4	146	142	139	136	133	130	127	124	121	118
3,5	116	113	110	108	105	103	101	98	96	94
3,6	91,9	89,8	87,7	85,8	83,8	81,9	80,0	78,2	76,4	74,7
3,7	73,0	71,3	69,7	68,1	66,6	65,0	63,6	62,1	60,7	59,3
3,8	58,0	56,7	55,4	54,1	52,9	51,7	50,5	49,3	48,2	47,1
3,9	46,1	45,0	44,0	43,0	42,0	41,0	40,1	39,2	38,3	37,4
4,0	36,6	35,7	34,9	34,1	33,4	32,6	31,9	31,1	26,4	29,7

Таблица 4

Перевод значений $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в NO_3^- (млн$^{-1}$, мг/кг) при анализе сока картофеля и лука-репки ($У_{сока}$: $У_{экстрагирующего\ раствора}$ =1:5)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1.6	7475	7805	7139	6976	6818	6662	6511	6363	6218	6076
1.7	5988	5808	5671	5542	5415	5292	5172	5054	4939	4827
1.8	4717	4609	4504	4402	4302	4204	4108	4015	3923	3834
1.9	3747	3661	3578	3496	3417	3339	3263	3189	3116	3045
2.0	2976	2908	2842	2777	2714	2652	2592	2533	2475	2419
2.1	2364	2310	2258	2206	2156	2107	2059	2012	1966	1921
2.2.	1878	1835	1793	1752	1713	1674	1635	1598	1562	1526
2.3	1492	1458	1424	1392	1360	1329	1299	1270	1241	1212
2.4	1185	1158	1131	1106	1081	1056	1032	1008	985	963
2.5	941	920	899	878	858	839	820	801	783	765
2.6	748	731	714	698	682	666	651	636	622	608
2.7	594	580	567	554	542	529	517	505	494	483
2.8	472	461	450	440	430	420	411	401	392	383
2.9	375	366	358	350	342	334	326	319	312	305
3.0	298	291	284	278	271	265	259	253	248	242
3.1	236	231	226	221	216	211	206	201	197	192
3.2	188	183	179	175	171	167	164	160	156	153
3.3	149	146	142	139	136	133	130	127	124	121
3.4	118	116	113	111	108	106	103	101	99	96
3.5	94	92	90	88	86	84	82	80	78	76
3.6	75	73	71	70	68	67	65	64	62	61
3.7	59	58	57	55	54	53	52	51	49	48
3.8	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38
3.9	37	37	36	35	34	33	33	32	31	30
4.0	30	29	28	28	27	27	26	25	25	24

Таблица 5

Перевод значения $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в NO_3^- (млн$^{-1}$.мг/кг) при анализа сока свеклы и моркови ($V_{сока}:V_{экстрагирующего\ раствора}$=1:5)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1.6	7943	7762	7585	7412	7244	7079	6918	6760	6606	6456
1.7	6309	6165	6025	5888	5754	5623	5495	5370	5248	5128
1.8	5011	4897	4786	4677	4570	4466	4363	4265	4168	4073
1.9	3981	3890	3802	3715	3630	3548	3467	3388	3311	3236
2.0	3162	3090	3020	2951	2884	2818	2754	2691	2630	2570
2.1	2512	2454	2399	2344	2291	2239	2188	2138	2089	2042
2.2	1995	1950	1905	1862	1820	1778	1738	1698	1659	1622
2.3	1585	1549	1513	1479	1445	1412	1380	1349	1318	1288
2.4	1259	1230	1202	1175	1148	1122	1096	1071	1047	1023
2.5	1000	977	955	933	912	891	871	851	832	813
2.6	794	776	759	741	724	708	692	676	661	646
2.7	631	617	608	589	575	562	549	587	525	513
2.8	501	490	479	468	457	447	436	427	417	407
2.9	398	389	380	372	363	355	347	339	331	324
3.0	316	309	302	295	288	282	275	269	263	257
3.1	251	245	240	234	229	224	219	214	209	204
3.2	200	195	191	186	182	178	174	170	166	162
3.3	158	155	151	148	145	141	138	135	132	129
3.4	126	123	120	117	115	112	110	107	105	102
3.5	100	98	95	93	91	89	87	85	83	81
3.6	79	78	76	74	72	71	69	68	66	65
3.7	63	62	60	59	58	56	55	54	52	51
3.8	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41
3.9	40	39	38	37	36	35	35	34	33	32
4.0	32	31	30	30	29	28	28	27	26	26

Таблица 6

Перевод значений $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в NO_3 ($мин^{-1}$, мг/кг) при анализе сока капусты белокочанной, перца сладкого, винограда ($V_{сока} \cdot V_{экстрагирующего\ раствора} = 1:5$)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1,6	8410	8218	8031	7848	7670	7495	7325	7156	6995	6836
1,7	6680	6528	6379	6234	6092	5954	5818	5686	5556	5430
1,8	5306	5185	5067	4952	4839	4729	4622	4516	4416	4313
1,9	4215	4119	4025	3934	3844	3757	3671	3587	3506	3426
2,0	3348	3272	3197	3125	3053	2984	2916	2850	2785	2721
2,1	2659	2599	2540	2482	2425	2370	2316	2264	2212	2162
2,2	2112	2064	2017	1971	1927	1883	1840	1798	1757	1717
2,3	1678	1640	1602	1566	1530	1495	1461	1428	1396	1364
2,4	1333	1303	1278	1244	1216	1188	1161	1134	1109	1083
2,5	1059	1085	1011	988	966	944	922	901	881	861
2,6	841	822	808	785	767	750	732	716	699	684
2,7	668	653	688	623	609	595	582	569	556	543
2,8	531	519	507	495	484	473	462	452	441	431
2,9	421	412	403	398	384	370	367	359	351	343
3,0	335	327	320	312	305	298	292	285	278	272
3,1	266	260	254	248	243	237	232	226	221	216
3,2	211	206	202	197	198	188	184	180	176	172
3,3	168	164	160	157	153	150	146	143	140	136
3,4	133	130	127	124	122	119	116	113	111	108
3,5	106	103	101	99	97	94	92	90	88	86
3,6	84	82	80	78	77	75	73	72	70	68
3,7	67	65	64	62	61	60	58	57	56	54
3,8	53	52	51	50	48	47	46	45	44	43
3,9	42	41	40	39	38	38	37	36	35	34
4,0	33	33	32	31	31	30	29	28	28	27

Таблица 7

Перевод значений $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в NO_3^- ($мин^{-1}$, мг/кг) при анализе сока огурцов, томатов, кабачков, дынь, арбузов, тыквы, яблок, груш ($V_{сока}$: $V_{экстрагирующего\ раствора}$ = 1:5)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1.6	8877	8675	8477	8285	8096	7912	7732	7556	7384	7216
1.7	7051	6891	6734	6581	6431	6284	6141	6002	5865	5731
1.8	5601	5474	5349	5227	5108	4992	4878	4767	4658	4553
1.9	4445	4348	4249	4152	4058	3965	3875	3787	3701	3616
2.0	3534	3454	3375	3298	3223	3150	3078	3008	2939	2873
2.1	2807	2743	2681	2620	2560	2502	2445	2389	2335	2282
2.2	2280	2179	2129	2081	2034	1987	1942	1898	1855	1812
2.3	1771	1731	1691	1653	1615	1579	1543	1508	1473	1440
2.4	1407	1375	1344	1313	1288	1254	1225	1197	1170	1144
2.5	1118	1092	1067	1043	1019	996	973	951	930	908
2.6	888	867	846	828	810	791	778	756	738	722
2.7	705	689	673	658	643	628	614	600	586	573
2.8	560	547	535	523	511	499	488	477	466	455
2.9	445	435	425	415	406	397	387	379	370	362
3.0	353	345	337	330	322	315	308	301	294	287
3.1	281	274	268	262	256	250	244	239	233	228
3.2	223	218	213	208	203	199	194	190	185	181
3.3	177	173	169	165	162	158	154	151	147	144
3.4	141	137	134	131	128	125	123	120	117	114
3.5	112	109	107	104	102	100	97	95	93	91
3.6	89	87	85	83	81	79	77	76	74	72
3.7	71	69	67	66	64	63	1	60	59	57
3.8	56	55	53	52	51	50	49	48	47	46
3.9	44	43	42	42	41	40	39	38	37	36
4.0	35	35	34	33	32	31	31	30	29	29

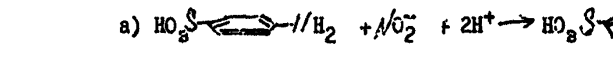
Таблица 8

Внутрилабораторная сходимость (r), межлабораторная воспроизводимость (R) и допустимое критическое отклонение от ПДК ($C_r Д$) для ионометрического метода определения нитратов при различных уровнях концентраций ($\bar{X}$) в растениеводческой продукции (мг/кг)

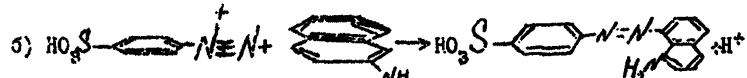
$\bar{X}$, мг/кг	r мг/кг	R мг/кг	$C_r Д$ при n=2
50	18	18	9
60	19	21	11
80	20	28	17
90	21	32	20
100	22	35	22
150	26	53	40
200	30	71	48
250	34	88	60
300	38	106	72
400	46	142	98
500	55	177	123
600	62	212	147
750	75	265	184
800	78	283	196
900	86	319	221
1000	95	354	251
1400	136	496	871
2000	177	708	487
2500	218	885	618
8000	258	1062	742

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ В РАСТЕНИЕВОДЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Метод определения нитритов основан на экстрагировании нитритов водой, очистке экстракта и фотометрическом измерении интенсивности окраски, образующейся при взаимодействии нитрит-иона (NO_2^-) с ароматическими аминами. Реакция специфична для нитритов и протекает в две стадии: а) диазотирование нитрит-иона в кислой среде сульфаниловой кислотой или ее производными, б/) взаимодействие диазосоединения с нафтиламином и образование окрашенного азосоединения, по уравнениям реакций:

а) 

сульфаниловая кислота — диазосоединение

б) 

1-нафтиламин — азосоединение

Наряду с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином применяется пара реагентов: амид сульфаниловой кислоты и *N*-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорид (НЭДА).

Нижний предел обнаружения нитрит-иона в колориметрируемом растворе - 0,02 мкг/см^3, нижний предел надежного определения в анализируемой пробе - 0,5 мг/кг.

Метод определения нитратов основан на 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 обнаружения нитрат-иона в колориметрируемом раст-

воре - 0,03 мг/см^3, нижний предел надежного определения в анализируемой пробе - 1,5 мг/кг..

В методике предлагается 2 варианта выполнения определения нитритов и нитратов в растениеводческой продукции:

Вариант I содержит следующие этапы работы: отбор и подготовка проб, приготовление растворов для анализа, подготовка кадмиевой колонки к работе, построение градуировочного графика для определения нитратов, проведение анализа проб на содержание нитритов и нитратов, обработка результатов анализа.

Вариант II в основном аналогичен первому и отличается тем, что стадия "построение градуировочного графика для определения нитратов" заменяется стадией "проверка восстановительной способности колонки"; при этом расчет содержания нитратов проводится на основе градуировочного графика по нитритам.

Оба варианта методики равноценны и выбираются по усмотрению исследователя.

В А Р И А Н Т I

3.1. Подготовка проб

Пробы к анализу готовят следующим образом. Пробы растениеводческой продукции тщательно измельчают с помощью терки, мясорубки или гомогенизатора, затем отбирают пробу в количестве 20 г (при низких до 50 мг/кг содержаниях нитратов) или 10 г (в остальных случаях) с точностью до первого десятичного знака. Навеску продукта помещают в 200-300 см^3 коническую колбу, добавляют 100 см^3 теплой дистиллированной воды (50-65°С) и тщательно перемешивают до однородного состояния.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Мясорубка, терка, гомогенизатор или мезгообразователь. Весы лабораторные ВЛКТР-500 или другие лабораторные весы общего назначения

4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г, ГОСТ 24104-80.

Весы АДВ-200 или другие лабораторные весы общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104-80.

Ареометры.

Баня водяная с терморегулятором.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр различных марок.

Колбы конические, ГОСТ 10394-72, вместимостью 50,100.200,250, 300 $см^3$.

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

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74 вместимостью 25,50,100,250 $см^3$.

Стаканы химические, ГОСТ 10394-72, вместимостью 50,500,1000 $см^3$.

Пипетки (бюретки,дозаторы), ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,5, 10,20 $см^3$.

Воронки стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Палочки стеклянные

Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-77 (перед употреблением фильтры необходимо промыть не менее 5 раз дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу в течение 0,5 часа при 70-80°С).

Бумага универсальная индикаторная, ТУ 6-09-1181-76

Цинк металлический гранулированный (или в палочках 150х8 мм), ГОСТ 989-75.

Кадмий сернокислый ($CdSO_4$), ГОСТ 4456-75, хч.

Цинк сернокислый 7-водный ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), ГОСТ 4174-77, ч.

Гексацианоферроат калия 3-водного (калий железистосинеродистый 3-водный) ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), ГОСТ 4207-75, чда.

Натрий азотистокислый ($NaNO_2$), ГОСТ 4197-74, чда

Калий азотнокислый (KNO_3), ГОСТ 4217-77, чда

Кислота соляная (HCl), ГОСТ 3118-77,хч (плотность 1,19 $г/см^3$).

Аммиак водный (NH_4OH), плотность 0,90 г/см^3.

Сульфаниламид ($H_2NC_6H_4SO_2NH_2$)

Сульфаниловая кислота ($NH_2C_6H_4SO_3H \cdot 2H_2O$), ГОСТ 5821-78

N-(1-нафтил) этилендиамин дигидрохлорид ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$)

1-нафтиламин ($C_{10}H_7NH_2$), ГОСТ 8827-74

Кислота уксусная (CH_3COOH), ГОСТ 61-75, хч.

Вода дистиллированная (H_2O), ГОСТ 6709-72

Натрий тетраборнокислый ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), ГОСТ 4199-76

Натрий гидроокись ($NaOH$), ГОСТ 4328-66

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление растворов для осаждения белков:

3.3.1.1. Приготовление раствора цинка сернокислого: 555г цинка сернокислого, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1дм^3 и доводят объем раствора до метки.

3.3.1.2. Приготовление раствора гексацианоферроата калия (калия железистосинеродистое). 172 г гексацианоферроата калия, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки.

3.3.1.3. Приготовление насыщенного раствора натрия тетраборнокислого: 50 г натрия тетраборнокислого, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, растворяют в 1000 см^3 теплой дистиллированной воды с температурой 50 ± 2^0С и охлаждают до температуры 20 ± 2^0С. Объем доводят до метки.

3.3.1.4. Приготовление 1 н. раствора гидроокиси натрия. 40 г гидроокиси натрия, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят объем до метки.

3.3.2. Приготовление аммиачного буфера pH 9,6-9,7: 50см^3 соляной кислоты (плотность I,I9 г/см^3) растворяют в 600 см^3 дистиллированной воды, добавляют I35 см^3 концентрированного водного аммиака (плотность 0,9 г/см^3), перемешивают. Проверяют pH раствора и доводят при необходимости до pH 9,6-9,7, доводят дистиллированной водой до метки.

3.3.3. Приготовление раствора соляной кислоты: 7,8 см^3 соляной кислоты (плотность I,I9 г/см^3) растворяют к дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью I дм^3 и доводят объем раствора до метки.

3. 3.4. Приготовление основного стандартного раствора нитритов: I50 мг перекристаллизованного из воды и высушенного при температуре II0-I20^{0}C до постоянной массы азотистокислого натрия взвешивают с точностью до третьего десятичного знака, помещают в мерную колбу вместимостью I дм^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более одной недели.

3.3.4.I. Приготовление рабочего раствора нитритов: I0 см^3 с точностью да I см^3 основного стандартного растворв нитритов (3.3.4) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят дистиллированной водой объем до метки. I см^3 этого раствора содержит 2,0 мкг NO_2^-. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.3.5. Приготовление основного стандартного раствора нитратов: I,630 г калия азотнокислого, перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянной массы при температуре II0-I20^{0}C, взвешивают до третьего десятичного знака, помещят в мерную колбу вместимостью I дм^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в стеклянке с притертой пробкой в холодильнике до 6 месяцев.

3.3.5.I. Приготовление рабочего раствора нитратов: I0 см^3 с

точностью до I $см^3$ основного стандартного раствора нитратов (3.3.5) помещают в мерную колбу вместимостью I $дм^3$ и доводят дистиллированной водой до метки. I $см^3$ этого раствора содержит I0 мкг NO_3^-. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более I месяца.

3.3.6. Приготовление растворов для проведения цветной реакции:

3.3.6.I. В мерную колбу на 250 $см^3$ помещают I,0 г сульфаниламида, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, добавляют 200 $см^3$ дистиллированной воды и I0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане до полного растворения сульфаниламида, затем раствор охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой. Если необходимо, фильтруют.

3.3.6.2. Приготовление раствора *N*-(I-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида (НЭДА): 0,I г НЭДА, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, растворяют в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$ в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Растворы 3.3.6.I и 3.3.6.2. хранят в холодильнике в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 2 недель.

3.3.6.3. Приготовление раствора сульфаниловой кислоты: I,5г сульфаниловой кислоты, взвешенной с точностью до первого десятичного знака, растворяют в 200 $см^3$ горячей дистиллированной воды и после охлаждения добавляют 50 $см^3$ ледяной уксусной кислоты.

3.3.6.4. Приготовление раствора I-нафтиламина: I,2 г I-нафтиламина, взвешенного с точностью до первого десятичного знака, растворяют в 50 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 200 $см^3$. Растворы хранят в холодильнике в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 2 недель.

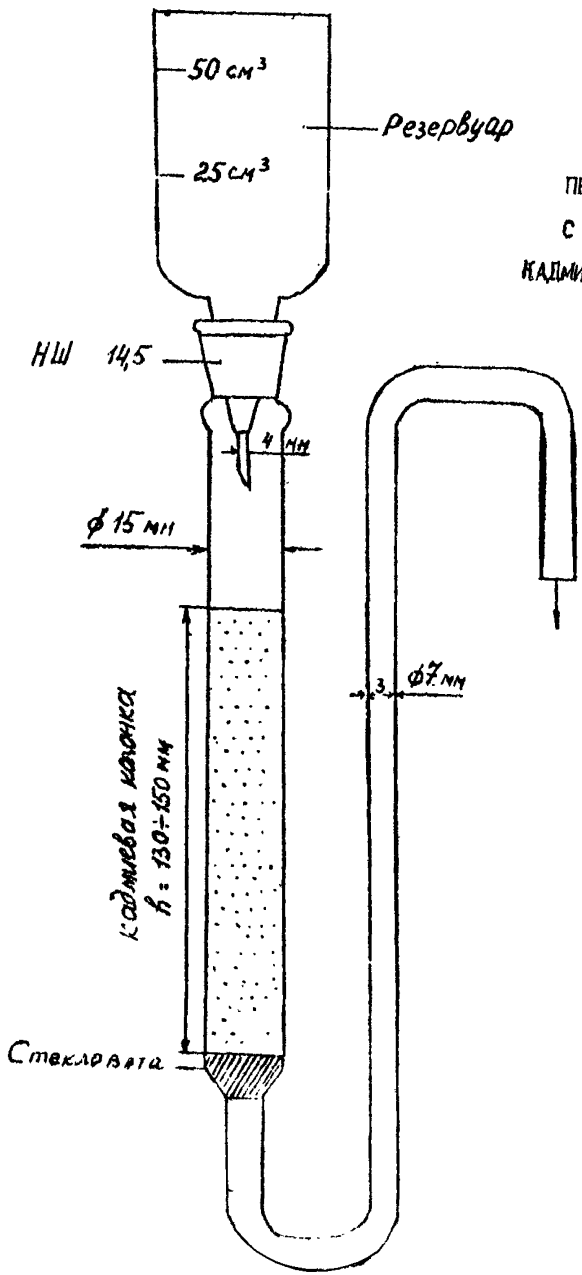
3.3.6.5. Приготовление раствора соляной кислоты: 445 $см^3$ соляной кислоты (плотность I,I9 $г/см^3$) растворяют в мерной колбе вместимостью I $дм^3$ в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

3.3.7. Приготовление пористого кадмия: в химическом стакане вместимостью I дм^3 растворяют 20 г сернокислого кадмия в 500 см^3 дистиллированной воды и помещают I-2 палочки металлического цинка (возможно использование гранулированного цинка). По мере образования кадмия его удаляют при помощи шпателя в другой стакан с дистиллированной водой. Собранный кадмий декантацией промывают несколько раз дистиллированной водой, используя не менее 2 дм^3; суспензию кадмия переносят в гомогенизатор и измельчают до получения частиц диаметром 0,3-0,8 мм. Содержимое гомогенизатора переносят в химический стакан, жидкость декантируют и кадмий многократно промывают (5-6 раз) используя по I00-200 см^3 0,I н. раствора соляной кислоты (8.8.8). При этом декантацией отделяют мелкую фракцию кадмия. Хранят кадмий под слоем 0,I н. раствора соляной кислоты. В день анализа кадмий с целью удаления пузырьков газа перемешивают. Жидкость декантируют и кадмий промывают несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

3.3.8. Подготовка кадмиевой колонки к работе: собирают систему согласно рис.I. Сначала ее полностью заполняют водой и при открытом кране вносят суспензию пористого кадмия до тех пор, пока высота слоя кадмия не достигнет I3-I5 см. Поверхность кадмия в колонке должна всегда быть покрыта жидкостью.

Перед началом работы и после каждого анализа кадмиевую колонку промывают последовательно 25 см^3 0,I н. раствора соляной кислоты (8.8.8), 50 см^3 дистиллированной воды и 25 см^3 разбавленного (I:9) аммиачного буфера (3.3.2).

3.3.9. Построение градуировочного графика для определения нитритов: в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят 0 (контрольный раствор), 2,5; 5,0; I0,0; 20,0; 30,0 см^3 рабочего раствора нитритов (8.3.4.I), доводят до 40 мл дистиллированной водой и проводят цвет-



ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ
СХЕМА
КАДМИЕВОЙ КОЛОНКИ

ную реакцию, для чего в каждую колбу добавляют по 5 см^3 раствора сульфаниламида (3.3.6.1) и по 1 см^3 раствора соляной кислоты (3.3.6.3), перемешивают и оставляют на 5 минут. Затем добавляют по 1 см^3 раствора НЭДА (3.3.6.2), доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10 минут колориметрируют в кюветах толщиной 1 см при длине волны 538 нм по отношению к контрольному раствору.

В случае использования сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина в колбы добавляют по 1 см^3 раствора сульфаниловой кислоты (3.3.6) 8 см^3 раствора соляной кислоты (3.3.6.3), перемешивают и оставляют на 5 минут при комнатной температуре. Затем добавляют по 1 см^3 раствора 1-нафтиламина (3.3.6), перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и колориметрируют через 2 часа.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси ординат значения оптической плотности; по оси абсцисс значения концентрации нитрит-иона: 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 мкг/см^3 колориметрируемого раствора.

3.3.10. Построение градуировочного графика для определения нитратов: в стаканчики или колбы на 50 см^3 вносят пипеткой 0 (контрольный раствор) 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0 см^3 рабочего раствора нитратов (3.3.5), добавляют дистиллированной воды до объема 20 см^3, 5 см^3 аммиачного буфера (3.3.2) и перемешивают.

Через предварительно промытую кадмиевую колонку пропускают со скоростью 5 см^3/мин сначала один из полученных растворов нитратов, затем 25 см^3 дистиллированной воды, собирая элюат в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки.

25 см^3 полученного элюата помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и проводят цветную реакцию аналогично п. 3.3.9. Величину оптической плотности растворов определяют по отношению к контрольному раствору.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси ординат значение оптической плотности, а по оси абсцисс значения концентрации нитрат-иона : 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 мкг/см^3 колориметрируемого раствора.

3.4. Проведение анализа

Колбу с подготовленной по п. 3.1 пробой помещают на водяную баню (60-65°С), вносят 5 см^3 насыщенного раствора натрия тетраборнокислого (3.3.1.3), 5 см^3 раствора сернокислого цинка (3.3.1.1) и 5 см^3 раствора гексацианоферроата калия (3.3.1.2), перемешивая содержимое после добавления каждого реактива. Выдерживают при этой температуре 15 минут, затем охлаждают до комнатной температуры. Содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу на 200 см^3, ополаскивают два раза по 10-15 см^3 теплой дистиллированной водой и объединяют с основной смесью; объем доводят водой до метки и фильтруют через бумажный фильтр (фильтрат 1). Фильтрат 1 служит для определения нитратов и нитритов.

Примечание 1. При получении мутного фильтрата в качестве осадителей можно использовать 5 см^3 раствора цинка сернокислого и 10 см^3 1 н. раствора гидроокиси натрия (3.3.1.4).

Примечание 2. Перед началом анализа необходимо оценить наличие нитратов и нитритов во всех используемых реактивах (холостая проба), для чего проводят все операции по п. 3.4 без внесения продукта. Если содержимое нитратов и нитритов в "холостой пробе" превышает 0,08 мкг/дм^3, то используемые в опыте реактивы следует подвергнуть дополнительной очистке (перегонке, перекристаллизации) или заменить.

3.4.1. Определение содержание нитритов в образце

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 20 см^3 фильтрата 1 и проводят цветную реакцию аналогично п.3.3.9, измеряя оптическую

плотность раствора относительно смеси, состоящей из 2 объемов фильтрата I и 3 объемов дистиллированной воды.

3.4.I.I. Обработка результатов анализа нитритов, мг/кг продукта. Содержание нитритов (X), выраженное в мг/кг продукта (в пересчете на нитрит-ион) вычисляют по формуле (I):

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{m \cdot V_2} \qquad (I)$$

где C - концентрация нитрит-иона в колориметрируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V_1 - общий объем экстракта, см^3;

V_2 - объем фильтрата I, взятый на цветную реакцию ,см^3

m - навеска образца, взятая на анализ, г

V_3 - объем колориметрируемого раствора, см^3

3.4.2. Определение содержания нитратов в образце

В стаканчик или колбочку вместимостью 50 см^3 вносят от I до 40 см^3 фильтрата I в зависимости от предполагаемого содержания нитратов в анализируемой продукции. При ожидаемой концентрации от 0 до I00 мг/кг NO_3^- объем фильтрата, используемого для восстановления на колонке, составляет 40 см^3, при I00-800 мг/кг NO_3^- - 20см^3, 800-600 мг/кг NO_3^- -I0 см^3, 600-I000 мг/кг NO_3^- - 5 см^3, свыше I000 мг/кг NO_3^- - 2 см^3. К указанному раствору добавляют 5 см^3 аммиачного буфера (3.3.2), перемешивают; пропускают через кадмиевую колонку со скоростью 5 см^3/мин сначала полученный раствор образца, затем колонку промывают дистиллированной водой, собирая элюат в мерную колбу вместимостью I00 см^3 и доводят объем до метки.

25 см^3 полученного элюата помещают в мерную колбу вместимостью I00 см^3 и проводят цветную реакцию аналогич п.3.3.9, увеличив объемы реактивов для цветной реакции в 2 раза. Величи у оптической плотности раствора определяют по отношению к контрольной пробе.

Для получения контрольной пробы в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят объем фильтрата (0,5-10 см^3), равный тому объему, который используется для проведения цветной реакции при определении нитратов в образце. К этому фильтрату добавляют 1,0 см^3 аммиачного буфера, 50 см^3 дистиллированной воды и проводят цветную реакцию аналогично 3.3.9.

Например. Если для восстановления на колонке используется 10 см^3 фильтрата I (V_1=10 см^3), объем элюата, собираемого с колонки V_3= 100 см^3, объем элюата, взятый на цветную реакцию V_4 = 25 см^3, а объем колориметрируемого раствора V_5= 100 см^3, то объем фильтрата I, который следует использовать для получения контрольной пробы составляет 2,5 см^3.

Объем фильтрата I, используемый для восстановления на колонке	Объем фильтрата I, который следует брать для получения контрольной пробы
40 см^3	10 см^3
20 см^3	5 см^3
10 см^3	2,5 см^3
5 см^3	1,25 см^3
2 см^3	0,5 см^3

3.4.2. Обработка результатов анализа нитратов

Содержание нитратов (X), выраженное в мг/кг продукта (в пересчете на нитрат-ион) вычисляют по формуле(2):

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot V_5}{m \cdot V_2 \cdot V_4} \qquad (2)$$

где C-концентрация нитрат-иона в колориметрируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V_1 - общий объем экстракта, см^3;

V_2 - объем фильтрата I, взятый на колонку, см^3;

V_3 - общий объем элюата, см^3;

m - навеска продукта, г;

V_4 - объем элюата, взятый на цветную реакцию, см^3;

V_5 - объем колориметрируемого раствора, см^3;

3.5. Оценка результатов анализа

Вычисления проводят до целых чисел, мг/кг. За окончательный результат, выполненный в одной лаборатории, принимают среднее арифметическое ($\bar{X}$) результатов двух параллельных определений.

Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями выполненными в одной лаборатории, зависит от уровня концентраций и при P=0,95 не должно превышать значений сходимости (r), указанных в табл. 9.

Допустимое расхождение между результатами испытаний, выполненных в 2-х разных лабораториях, зависит от уровня концентраций и при P=0,95 не должно превышать значений воспроизводимости (R), указанных в табл.9.

При сравнении аналитических результатов с величиной ПДК (табл.I) используется значение СгД. Если разница обнаруженной концентрации и величина ПДК (или сертификата) не превышает значения СгД, представленной в табл.9, можно принять, что при доверительной вероятности P=0,95 определяемая концентрация сопоставима с ПДК, если полученная разница превышает СгД, обнаруженную концентрацию нитратов в продукте следует считать не соответствующей уровню ПДК.

3.6. Регенерация кадмия

По окончании проведения анализа необходимо промыть колонку с кадмием 25 см^3 раствором соляной кислоты, приготовленной по п.3.3.3.3, 50 см^3 дистиллированной воды, 25 см^3 разбавленного (I:9) аммиачного буфера (3.3.2) и вновь 50 см^3 дистиллированной воды.

Таблица 9

Внутрилабораторная сходимость (r), межлабораторная воспроизводимость (R) и допустимое критическое отклонение от ПДК ($C_{кД}$) для фотометрического метода определения нитратов при различных уровнях концентраций ($\bar{X}$) в растениеводческой продукции*)

$\bar{X}$	r	R	$C_{кД}$ при $n=2$
50	17	36	24
60	18	41	28
80	21	52	35
90	22	57	39
100	23	62	43
150	29	86	59
200	35	109	75
250	39	134	91
300	46	153	106
400	58	198	133
500	69	238	165
600	81	269	230
750	97	332	231
800	104	341	235
900	116	376	259
1000	126	421	292
1400	188	588	407
2000	241	745	515
2500	298	894	617
8000	355	1041	717

*) Для получения величин r, R, $C_{кД}$ для концентраций, отличных от указанных в табл.9, можно использовать уравнения:

$$r = 11{,}32 + 0{,}116\,\bar{X}\;;\quad R = 1{,}42\cdot\bar{X}\,0{,}82;\quad C_{кД} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

В случае появления пузырьков газа в колонке, снижения скорости элюации вследствие уплотнения кадмия или длительного перерыва в работе следует перенести кадмий из колонки в химический стакан и залить 100-200 см^3 раствора соляной кислоты (3.3.3). Перед использованием кадмий декантацией промывают раствором соляной кислоты (3.3.3) 3-4 раза по 200 см^3, затем несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. При промывании следует отделять декантацией мелкие частицы кадмия,, чтобы избежать в процессе работы чрезмерного уплотнения колонки и снижения скорости элюации.

Примечание: отделённые мелкие частицы кадмия следует хранить в вытяжном шкафу в склянке с притертой пробкой под слоем воды.

В А Р И А Н Т П

Аналогично варианту I, выполняются разделы 1,2,3,4,5. В разделе 3.3.пункт 3.3.10 не выполняется; его заменяют пунктов 3.7 "Проверка восстановительной способности колонки" (см. ниже). В разделе 3.4 пункт 3.4.2.1 не выполняется, его заменяют пунктом 3.7.1 Расчет содержания нитратов по варианту П" (см.ниже).

8.7. Проверка восстановительной способности кадмиевой колонки

В стаканчик или колбочку вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой 20 см^3 рабочего раствора нитрата (3.3.5.1), концентрацией 10 мкг NO_3^- в см^3 и 5 см^3 аммиачного буфера (3.3.2) и перемешивают.

Через предварительно регенерированную кадмиевую колонку пропускают со скоростью 5 см^3/мин сначала 25 см^3 приготовленного раствора азотнокислого калия, когда резервуар над колонкой опустеет, его промывают два раза, используя каждый раз по 15 см^3 воды.

После того, как последняя порция воды стечет в колонку, полностью заполняют резервуар водой. Элюат собирают в мерную колбу, вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки.

45 $см^3$ полученного элюата помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и проводят цветную реакцию аналогично п.3.3.9. Величину оптической плотности растворов определяют по отношению к холостому раствору.

Если концентрация нитрита в элюате по градуировочному графику на нитриты (п.3.3.9) будет ниже 0,70 мкг нитрита в I $см^3$ колориметрируемого раствора (т.е. 95% теоретического значения), то редукционную колонку нельзя использовать для анализа.

В этом случае кадмий необходимо перенести в химический стакан и залить на ночь раствором соляной кислоты (8.9.3), промыть водой и подготовить колонку по п. 3.3.8.

3.7.I. Расчет содержания нитратов по варианту П

Если восстановительная способность кадмиевой колонки 95%, то количество нитратов в образце (X), выраженное в мг/кг продукта (в пересчете на нитрат-ион) может быть рассчитано по формуле (8)

$$X = 1{,}35 \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot V_5}{m \cdot V_2 \cdot V_4} \qquad (8)$$

где 1,35 - коэффициент пересчета нитритов в нитраты;

C - концентрация нитритов, мкг/$см^3$ колориметрируемого раствора, рассчитанная по градуировочному графику, полученному при калибровке стандартных растворов по п.3.3.9

m - навеска продукта

V_1 - общий объем экстракта, $см^3$;

V_2 - объем фильтрата, взятый на колонку, $см^3$;

V_3 - общий объем элюата, $см^3$

V_4 - объем элюата, взятый на цветочную реакцию, $см^3$

V_5 - общий объем колориметрирузмого раствора, $см^3$

Прилохение 1

ЭТИКЕТКА

_____
(хозяйство, бригада, отделение, номер поля, теплица, блок)

_____
(район, область)

Вид отбираемой продукции _____

Культура, сорт _____

Фаза вегетации _____

Площадь, га _____ Партия, т. ____

Тип хранилища (способ хранения) __

Номер пробы _____

Дата отбора пробы _____

Ответственный за отбор проб _____

Приложение 2

Утверждаю

Гл. агроном _____

" " _____ 19 ____ г.

А К Т

отбора проб сельскохозяйственной продукции для анализа на содержание нитратов

в _____

(колхоз, совхоз, район)

№	Дата отбора	Отделение бригада	Севооборот, поле,	Теплица, блок	Площадь участка, га	Культура сорт	Масса пробы, кг	Использование азотных удобрений		Какой раз отобран образец с участка	Примечание
								Форма и суммарная доза, кг д.в./га	Дата последней подкормки и доза, кг д.в./га		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Подписи: Председатель комиссии _____ Члены комиссии _____

_____

_____

Зак. 291к Тип. МЗ РСФСР Тир. 350

gost.e-ecolog.ru