ГОСТ 13496.19—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания нитратов и нитритов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Госстандартом России

ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации 21 октября 1993 г.

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 02.06.94 № 160 межгосударственный стандарт ГОСТ 13496.19—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 01.01.95

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13496.19—86

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2011 г.

© Издательство стандартов, 1993
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

УДК 636.085.3:006.354 Группа С19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания нитратов и нитритов

ГОСТ 13496.19—93

Fodder, mixed fodder and animal feed raw stuff.
Methods of nitrate and nitrite determination

МКС 65.120
ОКСТУ 9209

Дата введения 1995—01—01

Настоящий стандарт распространяется на корма, комбикорма, комбикормовое сырье и устанавливает ионометрический метод определения содержания нитратов и фотометрические методы определения содержания нитратов и нитритов.

1 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ 13496.0, ГОСТ 13586.3, ГОСТ 13979.0, ГОСТ 27262.

2 Ионометрический метод определения содержания нитратов

Сущность метода заключается в извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов и последующем измерении концентрации нитратов с помощью ионоселективного электрода.

2.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Измельчитель проб растений марки ИПР-2 или соломорезка марки ИСР-1 или аналогичных марок.

Мельница лабораторная марки МРП-2 или аналогичных марок.

Ножницы.

Сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Сушилка проб кормов СК-1 или шкаф сушильный лабораторный с погрешностью поддержания температуры не более 5 °С (или сушилка и шкаф аналогичных марок).

Мезгообразователь МЛ-1 или аналогичных марок.

Соковыжималка.

Терка пластмассовая.

Мясорубка бытовая или электрическая, или механическая с диаметром отверстий 3 мм.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104* 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 3-го класса точности с пределом взвешивания 500 г или другие весы того же класса точности.

Иономер, pH-метр, милливольтметр, нитратомер или приборы с микропроцессорами, или другие аналогичные приборы с погрешностью измерения ЭДС не более 5 мВ.

Электрод ионоселективный нитратный с линейной функцией в диапазоне $C_{NO_3^-} = 10^{-1} - 10^{-4}$ ($pC_{NO_3^-} = 1—4$) с наклоном (56±3) мВ на единицу $pC_{NO_3^-}$.

Электрод вспомогательный хлорсеребряный или насыщенный каломельный с нестабильностью потенциала за 8 ч не более 0,5 мВ и скоростью истечения раствора через электролитический ключ 0,3—3,5 см^3 в сутки при температуре (25±5) °С. Электрическое сопротивление электрода не более $2 \cdot 10^4$ Ом.

Баня водяная.

Мешалка лабораторная электромеханическая или магнитная.

Встряхиватель или ротатор.

Гомогенизатор, измельчители различного типа.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001. На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 (здесь и далее).

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

Дозатор вместимостью 50 см^3 с погрешностью дозирования не более 0,5 см^3 или мерный цилиндр вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 1(2,4,5,6)—2—(2,5,10).

Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329, ч. д. а.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х. ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч. д. а.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, х. ч.

Перекись водорода водный раствор с массовой концентрацией 33 % по ГОСТ 10929, х. ч., ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Бумага масштабная координатная Д2 по ГОСТ 334.

Примечание. Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие средства измерений, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

2.2 Подготовка к испытанию

2.2.1 *Подготовка проб*

2.2.1.1 Среднюю пробу сена, силоса, сенажа, зеленых кормов и т. п. измельчают на измельчителе проб растений, соломорезке или ножницами на отрезки длиной 1—3 см. Методом квартования выделяют часть пробы, масса которой после высушивания должна быть не менее 50 г. Высушивание проб проводят до воздушно-сухого состояния при температуре 60—65 °С. Воздушно-сухую пробу размалывают на лабораторной мельнице и просеивают через сито. Остаток на сите измельчают ножницами и добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

При анализе проб зеленых кормов, силоса и сенажа в натуральном виде выделенную часть измельченной средней пробы используют непосредственно для анализа или после размалывания на мельнице в течение 2—4 мин.

2.2.1.2 Из средней пробы комбикормов или комбикормового сырья методом квартования выделяют около 50 г материала, размалывают без предварительного подсушивания и просеивают через сито. Остаток на сите с массовой долей не более 4 % измельчают ножницами, добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

2.2.1.3 Пробы корнеклубнеплодов анализируют в свежем виде. Корнеклубнеплоды предварительно моют водой, вытирают чистой тканью или фильтровальной бумагой и выделяют часть средней пробы. Для этого корнеплод разрезают вдоль оси крестообразно на четыре равные части и отбирают одну четвертую часть. Выделенную часть средней пробы измельчают, используя терку, мезгообразователь или мясорубку и тщательно перемешивают.

2.2.1.4 Пробы жидких кормов анализируют без предварительной подготовки.

2.2.1.5 При анализе проб кормов с высоким содержанием влаги и легкоотдающим сок возможно использование сока для анализа. В этом случае отобранную и измельченную часть средней пробы пропускают через соковыжималку. Полученный сок собирают в одну емкость и перемешивают. Если результат, полученный при анализе сока, превышает ПДК, то анализ повторяют с использованием навески.

2.2.2 *Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 % (экстрагирующий раствор)*

10 г алюмокалиевых квасцов взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, переносят в химический стакан вместимостью 1000 см^3 и растворяют в 990 см^3 дистиллированной воды.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.2.3 *Приготовление экстрагирующего раствора для определения нитратов в культурах семейства капустных*

10 г алюмокалиевых квасцов переносят в химический стакан вместимостью 1000 см^3, растворяют в 990 см^3 дистиллированной воды. Затем (1,0±0,001) г марганцовокислого калия помещают в ту же колбу и добавляют 0,6 см^3 концентрированной серной кислоты. Полученную смесь взбалтывают до растворения всех градиентов, доводят раствор до метки дистиллированной водой и хранят в склянке с притертой пробкой.

2.2.4 *Приготовление основного раствора азотнокислого калия концентрации с (KNO_3) = = 0,1 моль/дм³ ($pC_{NO_3^-} = -\log C_{NO_3^-} = 1$)*

10,11 г азотнокислого калия, высушенного при температуре 100—105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирующем растворе в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки тем же раствором.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.2.5 *Приготовление растворов сравнения*

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

2.2.5.1 Раствор сравнения концентрации *с* (NO_3^-) = 0,01 моль/дм³ ($pC_{NO_3^-} = -\log C_{NO_3^-} = 2$) готовят следующим образом: основной раствор азотнокислого калия разбавляют в 10 раз раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 %. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ основного раствора концентрации *с* (KNO_3) = 0,1 моль/дм³ и доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов и перемешивают.

2.2.5.2 Раствор сравнения концентрации *с* (NO_3^-) = 0,001 моль/дм³ ($pC_{NO_3^-} = -\log C_{NO_3^-} = 3$) готовят по п. 2.2.5.1 и разбавляют в 10 раз раствором алюмокалиевых квасцов.

2.2.5.3 Раствор сравнения концентрации *с* (NO_3^-) = 0,0001 моль/дм³ ($pC_{NO_3^-} = -\log C_{NO_3^-} = 4$) готовят по п. 2.2.5.2 и разбавляют в 10 раз раствором алюмокалиевых квасцов.

Полученные растворы сравнения используют для градуировки иономеров, проверки электродов и построения градуировочного графика. Активность иона нитрата в растворе сравнения указанной концентрации азотнокислого калия соответственно равна 2, 3, 4.

2.2.6 *Подготовка электродов к работе*

2.2.6.1 *Подготовка нитратного ионоселективного электрода и вспомогательного электрода к работе*

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

В промежутках между исследованиями мембранный нитратный электрод погружают в раствор концентрации *с* (NO_3^-) = 0,0001 моль/дм³ ($pC_{NO_3^-} = 4$), если перерывы в работе составляют сутки и более, его хранят в растворе азотнокислого калия концентрации *с* (NO_3^-) = 0,001 моль/дм³. При длительных перерывах между исследованиями (более 5 дней) электрод хранят на воздухе, а перед началом работы вымачивают 1—2 ч в растворе азотнокислого калия концентрации *с* (NO_3^-) = 0,1 моль/дм³. В обоих случаях перед началом измерений электрод промывают водой не менее трех раз.

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

2.2.6.2 *Проверка правильности работы электродной пары*

Проверку правильности работы электродной пары следует начать с подбора нитратного ионоселективного электрода, который обеспечивает линейность характеристики электрода в диапазоне $pC_{NO_3^-}$ = 1—4, с наклоном (56±3) мВ. Проверку правильности работы электродной пары (нитратного ионоселективного электрода в паре со вспомогательным электродом) можно проводить с помощью стандартного образца корма, аттестованного на содержание нитратов. Допустимое отклонение полученного результата от аттестованного значения рассчитывают по 3.4.4. В случае превышения допустимого отклонения от аттестованного значения необходимо подбирать другие пары электродов.

2.3 Проведение испытания

2.3.1 *Приготовление экстрактов*

2.3.1.1 *Приготовление экстрактов сухих проб*

Масса анализируемой навески зависит от предполагаемого содержания нитратов. Навеска для проб кормов со сравнительно высоким содержанием нитратов (кормовые травы, силос, сенаж, жмыхи, шроты и премиксы) составляет 1 г, которую взвешивают с погрешностью не более 0,01 г; навеска для проб кормов со средним и низким содержанием нитратов (силос, сенаж, сено злаковых, комбикорма) — 5 г, которую взвешивают с погрешностью не более 0,01 г.

Навески помещают в технологические емкости вместимостью 100 или 200 см³, приливают 50 см³ раствора алюмокалиевых квасцов, приготовленных по 2.2.2, закрывают пробкой или крыш-

кой и перемешивают 3 мин с помощью электромеханической мешалки или ротатора. В полученной суспензии измеряют концентрацию нитрат-ионов.

Для жмыхов и шротов возможно взятие навески 5 г, но при этом необходимо дополнительное разбавление в 5 раз раствором алюмокалиевых квасцов по 2.2.2 или измерение с помощью ионоселективного электрода, на мембрану которого надевается гидратцеллюлозная пленка (такие электроды с пленкой прилагаются к прибору «Микон» = Мин-100).

При анализе комбикормов с использованием нитратомеров 5 г навески разбавляют 45 $см^3$ алюмокалиевых квасцов.

2.3.1.2 *Приготовление экстрактов свежих проб*

Из предварительно измельченной на терке или мезгообразователе пробы корнеклубнеплодов берут навеску массой 10 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г. Навеску помещают в технологическую емкость вместимостью 100 или 200 $см^3$, приливают 50 $см^3$ раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают с помощью мешалки в течение 3 мин. Перемешивание можно заменить гомогенизацией в течение 1 мин.

Из предварительно измельченной ножницами пробы травянистых кормов берут навеску массой 10 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г. Навеску помещают в стакан гомогенизатора, приливают 50 $см^3$ раствора алюмокалиевых квасцов и гомогенизируют в течение 1—2 мин. При отсутствии гомогенизатора возможно измельченную массу с экстрагирующим раствором нагревать в кипящей водяной бане в течение 15 мин с последующим охлаждением и доведением до первоначального объема.

При анализе трав семейства капустных (рапс, редька, горчица, свербига и т. д.) или кормов, в которые одним из компонентов входят эти травы, (10±0,1) г измельченного материала помещают в технологическую емкость вместимостью 100—200 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ экстрагирующего раствора, приготовленного по 2.2.3, перемешивают с помощью мешалки в течение 3 мин. Затем при помешивании добавляют по каплям (1,0—0,5 $см^3$) 33 %-ного раствора перекиси водорода до обесцвечивания раствора. В полученной суспензии измеряют концентрацию нитрат-ионов.

Для сочных кормов с целью ускорения и снижения трудоемкости анализа возможно использование сока для анализа. Пробу, подготовленную для анализа, пропускают через соковыжималку. Полученный сок собирают в одну емкость и перемешивают. При анализе всех культур, кроме семейства капустных, отбирают пипеткой 10 $см^3$ сока с погрешностью не более 0,1 $см^3$, помещают в технологическую емкость вместимостью 100—200 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ раствора алюмокалиевых квасцов (2.2.2), перемешивают и в полученном растворе измеряют концентрацию нитрат-ионов.

При анализе трав семейства капустных к (10±0,1) $см^3$ сока, помещенного в технологическую емкость вместимостью 100—200 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ раствора алюмокалиевых квасцов (по 2.2.3). Раствор перемешивают и измеряют концентрацию нитрат-ионов.

2.3.2 Концентрацию нитрат-ионов измеряют непосредственно в логарифмических единицах $pC_{NO_3^-}$ ($pC_{NO_3^-} = -\log C_{NO_3^-}$) по шкале иономера, предварительно отградуированного по растворам сравнения, или в милливольтах с последующим определением значения единиц $pC_{NO_3^-}$ по градуировочному графику, построенному по результатам измерения ЭДС электродной пары в растворах сравнения, или на приборах, имеющих преобразователи значений концентрации нитрат-ионов в растворе в значения их концентрации в исследуемой продукции.

Перед измерениями и после градуировки прибора электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и погружают в испытуемые пробы. Показания прибора считают не менее чем через 1 мин после прекращения заметного дрейфа показаний прибора. При переходе от одной пробы к другой электроды ополаскивают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой. Температура анализируемых проб и растворов сравнения должна быть одинаковой. Настройку прибора проверяют по растворам сравнения не менее трех раз в течение рабочего дня, используя каждый раз свежие порции раствора сравнения. Перед каждой проверкой настройки иономера нитратный ионоселективный электрод выдерживают в растворе сравнения концентрации c (NO_3^-) = 0,0001 моль/$дм^3$ в течение 3—4 мин.

2.3.2.1 При непосредственном измерении концентрации нитрат-ионов в единицах $pC_{NO_3^-}$ прибор ежедневно настраивают в режиме «pX» по растворам сравнения концентрации 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. Отклонения значений $pC_{NO_3^-}$ от номинального значения не должны превышать 0,02 единицы $pC_{NO_3^-}$.

Массовую долю нитрат-ионов определяют по значениям $pC_{NO_3^-}$ растворов сравнения с помощью вспомогательных таблиц (см. приложение 1, таблицы 2—8).

2.3.2.2 При измерении концентрации нитрат-ионов в режиме «мВ» определение проводят, используя калибровочный график и снимая показания ЭДС в милливольтах.

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

концентрации c (NO_3^-) = 0,1 моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-}$ = 1);

c (NO_3^-) = 0,01 моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-}$ = 2);

c (NO_3^-) = 0,001 моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-}$ = 3);

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

по оси ординат — ЭДС, милливольт. По калибровочному графику находят значения $pC_{NO_3^-}$ и с помощью формул (3.4.1) или таблицы 2—8 приложение 1 определяют содержание нитрат-ионов (миллиграмм на килограмм) в исследуемом объекте.

2.3.2.3 При работе с приборами, имеющими преобразователи значения $pC_{NO_3^-}$ или моль/дм^3 в значения концентрации нитрат-ионов в исследуемой продукции, настройку проводят непосредственно в единицах массовой доли нитрата в миллионных долях (мг/кг) по раствору известной концентрации с учетом разведения.

Примечания

1 При анализе кормов с очень низким содержанием нитратов необходимо дополнительно для построения калибровочного графика готовить раствор сравнения концентрации c (NO_3^-) = 0,00001 моль/дм^3 ($pC_{NO_3^-}$ = 5), при этом градуировочная кривая может отклоняться от прямой на 30—60°.

2 При определении нитратов в комбикормах с добавками соли (хлористого натрия) следует в растворы сравнения ввести соответствующее количество хлористого натрия. При добавке соли в комбикорма в количестве 1 % берут 1 г; 0,5 % — 0,5 г; 0,2 % — 0,2 г хлористого натрия. Навеску хлористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, добавляют 10 г алюмокалиевых квасцов и растворяют в дистиллированной воде, доводя раствор до метки.

Эти растворы используют вместо экстрагирующего при приготовлении растворов сравнения азотнокислого калия (2.2.5) для построения калибровочного графика.

2.4 Обработка результатов

2.4.1 При анализе проб, высушенных до воздушно-сухого состояния, массовую долю нитратов в испытуемом материале в миллионных долях (X), млн$^{-1}$ (мг/кг), вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 10^{-pC_{NO_3^-}} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot m},$$

где V — объем экстрагирующего раствора, см^3;

$10^{-pC_{NO_3^-}}$ — (—) log концентрации нитрата в вытяжке, моль/дм^3;

62 — молярная масса иона NO_3^-, г;

10^6 — коэффициент перевода долей единицы в миллионные доли;

1000 — коэффициент перевода дм^3 в см^3;

m — масса пробы, используемая для анализа, г.

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

2.4.2 При анализе проб с естественной влажностью массовую долю нитратов в испытуемом материале в миллионных долях (X), млн$^{-1}$ (мг/кг), вычисляют по формуле

$$X = \frac{\left(V + \frac{W \cdot m}{100 \cdot 1}\right) \cdot 10^{-pC_{NO_3^-}} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot m},$$

где W — массовая доля воды в пробе, %;

100 — коэффициент перевода процента в доли единиц;

1 — плотность воды, г/см^3.

2.4.3 Расчеты по приведенным уравнениям можно исключить, используя табл. 2—8 приложения 1 для перевода значений $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитрата в анализируемой пробе. Данные таблиц (4—8) приложения 1 составлены с учетом массовой доли влаги в различных кормах.

2.4.4 За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений. Результаты вычисляют до первого десятичного знака и округляют до целого числа.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений (d) и между двумя результатами, полученными в разных условиях (D), мг/кг, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ при анализе воздушно-сухих проб не должны превышать следующих значений:

$$d = 8{,}3 + 0{,}066\overline{X},$$

$$D = 4{,}3 + 0{,}21\overline{\overline{X}},$$

где $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений;

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов двух определений, выполненных в разных условиях.

Предельную погрешность результата анализа (Δ_Σ), мг/кг, при односторонней доверительной вероятности $P = 0{,}95$ вычисляют по формуле

$$\Delta_\Sigma = 2{,}60 + 0{,}13\overline{X}.$$

Предельную погрешность результата анализа используют при оценке качества кормов.

Допускается проведение анализа без параллельных определений при наличии в партии исследуемых проб стандартных образцов (СО). В этом случае (при обязательном проведении выборочного статистического контроля сходимости параллельных определений) за результат испытания принимают результат единичного определения, если разница между воспроизведенной и аттестованной в СО массовой долей нитратов ($\overline{D}$), мг/кг, не превышает следующего значения

$$\overline{D} = 3{,}11{+}0{,}15X_a,$$

где X_a — аттестованное значение содержания нитратов в СО, взятое из свидетельства.

Контрольные анализы образцов исследуемой партии и анализы СО проводят в двух параллельных определениях в соответствии с утвержденной нормативно-технической документацией.

При анализе свежих проб $d = 13{,}8 + 0{,}08\ \overline{X}$; $D = 0{,}354\ \overline{\overline{X}}$.

3 Фотометрический метод определения нитритов и нитратов после восстановления кадмием

Сущность метода заключается в извлечении нитратов и нитритов раствором хлористого кадмия и бария, осветлении экстракта в щелочной среде и фотометрическом определении нитритов в виде окрашенного соединения, образующегося при их взаимодействии с сульфаниламидом и N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлоридом. Сумму нитратов и нитритов определяют после восстановления нитратов до нитритов на кадмиевой колонке. Содержание нитратов получают путем вычитания из суммы нитратов и нитритов содержание нитритов в продукте.

Кадмий и его соли ядовиты, все процедуры с их использованием должны проводиться в вытяжном шкафу.

3.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с пределом взвешивания 200 г и 3-го и 4-го классов точности с пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Гомогенизатор.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

pH метр.

Колбы мерные вместимостью 100, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные вместимостью 25, 100, 500 см^3 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные вместимостью 5, 10 см^3.

Колонка редуцирующая (см. рисунок 1).

Стаканы химические вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 1770.

Колбы конические с широким горлом вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные диаметром 36—56 мм по ГОСТ 25336.

Пробки стеклянные или резиновые.

Микробюретка вместимостью 2 и 10 см^3.

Палочка стеклянная с тефлоновой или такой же по качеству другой пластмассовой трубкой на конце.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч.

Кадмий сернокислый по ГОСТ 4456, х. ч.

Кадмий хлористый по ГОСТ 4330, х. ч.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, х. ч.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, х. ч.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, х. ч.

Аммония гидроокись по ГОСТ 3760, х. ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч.

Соль динатриевая этилендиамин-N′, N′, N′, N′-тетрауксусной кислоты по ГОСТ 10652, х. ч.

Сульфаниламид (белый стрептоцид, не растворимый в воде).

N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлорид, ч.

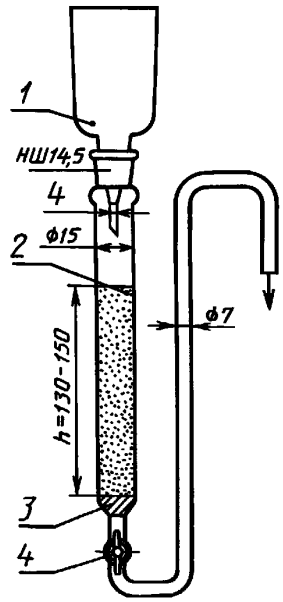
Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, х. ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, х. ч.

Цинк в форме палочек длиной около 150 мм и диаметром 5—7 мм.

Вата стеклянная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.



1 — резервуар вместимостью 50 см^3; *2* — колонка с кадмием; *3* — стекловата; *4* — кран

Рисунок 1

3.2. Подготовка к испытанию

3.2.1 Подготовка проб к испытанию — по п. 2.2.

3.2.2 *Приготовление экстрагирующего раствора*

50 г кадмия хлористого и 50 г бария хлористого растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 в дистиллированной воде и доливают водой до метки. Устанавливают pH-1 соляной кислотой.

3.2.3 *Приготовление буферного раствора с pH 9,6—9,7*

50 г аммония хлористого растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Устанавливают pH раствора гидроокисью аммония и объем раствора доводят до 1000 см^3 дистиллированной водой.

3.2.4 *Приготовление раствора гидроокиси натрия концентрации 2,5 моль/дм^3*

100 г гидроокиси натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 в дистиллированной воде и доливают до метки водой.

3.2.5 *Приготовление раствора соляной кислоты с (HCl) = 2 моль/дм^3 и с (HCl) = 0,1 моль/дм^3*

172 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1000 см^3.

8,6 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1000 см^3.

3.2.6 *Приготовление раствора динатриевой соли этилендиамин-N′, N′, N′, N′ — тетрауксусной кислоты (трилона Б)*

33,5 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доливают водой до метки.

3.2.7 *Приготовление раствора сульфаниламида*

1,25 г сульфаниламида растворяют в 250 см^3 соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой 1:1. Раствор устойчив в течение 1—2 мес.

3.2.8 *Приготовление раствора N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлорида*

0,1 г N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлорида растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой. Раствор хранят в плотно закрывающейся склянке из темного стекла в холодильнике. Устойчив в течение 1—2 недель.

3.2.9 *Приготовление раствора азотистокислого натрия*

0,15 г азотистокислого натрия, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 110—120 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки водой.

Получают основной раствор. Для приготовления рабочего раствора, содержащего 1 мкг NO_2^- в 1 см^3, к 10 см^3 основного раствора добавляют 20 см^3 буферного раствора, приготовленного по 3.2.3, и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 водой до метки.

3.2.10 *Приготовление раствора азотнокислого калия*

0,734 г азотнокислого калия, предварительно высушенного при температуре 110—120 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3 и доводят до метки водой. Получают основной раствор. Для приготовления рабочего раствора к 5 см^3 основного раствора добавляют 20 см^3 буферного раствора, приготовленного по п. 3.2.3, и доводят объем водой до метки в мерной колбе вместимостью 1000 см^3. Раствор содержит 4,5 мкг NO_3^- в 1 см^3.

3.2.11 *Приготовление раствора сернокислого кадмия массовой концентрации 20 %*

200 г сернокислого кадмия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки водой.

3.2.12 *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 приливают из пипетки (или бюретки) 0; 2; 12; 20; 30; 40 см^3 рабочего раствора азотистокислого натрия, доводят объем до 60 см^3 водой. Окрашивают и измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, как указано в 3.3.3. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения массовой концентрации нитритов в микрограммах 100 см^3 фотометрируемого раствора, а на оси ординат — соответствующие им значения оптической плотности.

3.2.13 *Приготовление кадмиевой колонки*

3.2.13.1 *Приготовление гранулированного кадмия диаметром гранул 0,3—0,8 мм*

В химический стакан вместимостью 250 см^3 наливают 200 см^3 20 %-ного раствора сернокислого кадмия, опускают в него палочки цинка и выдерживают в течение 24 ч, периодически снимая выделяющую кадмиевую губку стеклянной палочкой с тефлоновой трубкой. После того, как выделение кадмия прекратится, вынимают палочки и сливают жидкость с кадмиевой губки настолько, чтобы она лишь покрывала кадмий. Кадмий в стакане два-три раза промывают декантацией дистиллированной водой, затем переносят при помощи 400 см^3 раствора соляной кислоты c (HCl) = = 0,1 моль/дм^3 в гомогенизатор и измельчают в течение 10 с. После этого снова переносят в химический стакан и оставляют на несколько часов, периодически перемешивая стеклянной палочкой, чтобы удалить пузырьки воздуха. Затем кадмий переносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, жидкость декантируют и добавляют такое количество раствора соляной кислоты c (HCl) = = 2 моль/дм^3, чтобы она покрыла гранулят, круговым движением несколько раз поворачивают колбу, дают кадмию осесть и промывают его дистиллированной водой до исчезновения следов хлорида. Добавляют раствор сернокислой меди из расчета 2,5 см^3 на 1 г кадмия, вращая колбу в течение 1 мин кругообразным движением. Затем сливают раствор и немедленно начинают промывание кадмия декантацией дистиллированной водой. Промывание повторяют, следя за тем, чтобы кадмий все время был покрыт водой.

3.2.13.2 *Приготовление кадмиевой колонки*

На дно редуцирующей колонки помещают стеклянную вату слоем около 2 см, заполняют ее водой и затем переносят кадмий, следя за тем, чтобы он как можно меньше соприкасался с воздухом. Высота заряда должна достигать 15—20 см. Необходимо следить за тем, чтобы в слое стеклянной ваты и между частицами кадмия не оставались пузырьки воздуха и столбик кадмия был постоянно покрыт жидкостью.

Через свежезаправленный кадмиевый столбик пропускают смесь, состоящую из 750 см^3 дистиллированной воды, 225 см^3 рабочего раствора азотнокислого калия, 20 см^3 буферного раствора и 20 см^3 раствора трилона Б со скоростью 6 см^3/мин, после чего промывают водой до полного удаления нитритов.

3.2.13.3 *Проверка редуцирующей способности кадмиевой колонки*

Редуцирующую способность колонки проверяют до и после проведения серии анализов. Для этого в приемник колонки вводят 20 см^3 рабочего раствора азотнокислого калия и добавляют 5 см^3 буферного раствора. Скорость прохождения раствора через столбик должна быть 6 см^3/мин. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Как только приемник опорожнится, дважды смывают стенки 15 см^3 дистиллированной воды и наполняют его водой.

Элюат в мерной колбе вместимостью 100 см^3 доливают до метки водой и взбалтывают.

Отбирают 20 см^3 элюата, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до 60 см^3 водой, окрашивают и измеряют оптическую плотность, как указано в 3.3.3.

По градуировочному графику находят массовую концентрацию нитритов в разбавленном элюате и определяют редуцирующую способность колонки. Если она ниже 90 %, колонку следует регенерировать.

3.2.13.4 *Регенерирующие колонки*

5 см^3 раствора трилона Б и 2 см^3 раствора *с* (HCl) = 0,1 моль/дм^3 разбавляют водой до 100 см^3 и пропускают через колонку, затем промывают колонку водой.

3.3 Проведение испытания

3.3.1 *Приготовление экстрактов*

3.3.1.1 Навеску сухих проб массой 1—2 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 40 см^3 экстрагирующего раствора, 40 см^3 воды, взбалтывают и оставляют на 1 ч, периодически перемешивая. При использовании ротатора или электромеханической мешалки достаточно перемешивание в течение 3—5 мин.

К суспензии пробы добавляют 8 см^3 раствора *с* (NaOH) = 2,5 моль/дм^3, доливают до метки водой и немедленно фильтруют через быстрофильтрующую бумагу.

3.3.1.2 Из предварительно измельченной на терке или мезгообразователе пробы корнеклубнеплодов берут навеску массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и обрабатывают, как указано в 3.3.1.1.

Из предварительно измельченной ножницами пробы травянистых кормов берут навеску массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, измельчают на гомогенизаторе. При отсутствии гомогенизатора навеску пробы с экстрагирующим раствором помещают на кипящую водяную баню на 15 мин и далее обрабатывают, как указано в 3.3.1.1.

3.3.2 *Восстановление нитрата в нитрит*

Перед началом работы и после каждого анализа кадмиевую колонку промывают 25 см^3 *с* (HCl) = 0,1 моль/дм^3, затем 50 см^3 дистиллированной воды и 25 см^3 буферного раствора, разбавленного водой 1:9 и 50 см^3 воды. Для восстановления нитратов в нитриты переносят в приемник колонки 25 см^3 фильтрата и одновременно 5 см^3 буферного раствора и пропускают через колонку со скоростью 6 см^3/мин. Необходимо обеспечить воспроизводимость скорости протекания жидкости через колонку. Скорость должна быть постоянной (±0,1 см^3) для образцов и стандартных растворов. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Для каждой серии определений проводят контрольный опыт, применяя вместо фильтрата раствор, при приготовлении которого использованы все реактивы в применяемой концентрации, но без испытуемой пробы.

Когда приемник колонки почти опорожнится, дважды смывают его стенки круговым движением воды по 15 см^3 и заливают его водой. Когда соберется около 100 см^3 элюата, колбу удаляют из-под колонки, доливают до метки водой и взбалтывают.

3.3.3 *Окрашивание растворов и измерение оптической плотности окрашенных растворов*

В зависимости от ожидаемого содержания нитритов и нитратов переносят от 1 до 60 см^3 фильтрата или элюата в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до 60 см^3 водой. Затем в колбу вносят 10 см^3 раствора сульфаниламида, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 5 мин при комнатной температуре, защитив от прямого солнечного света. Добавляют 2 см^3 раствора N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлорида, тщательно перемешивают и оставляют на 10—20 мин при комнатной температуре в темном месте. Доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к контрольному раствору в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см при длине волны, дающей максимальное поглощение на данном приборе (около 530 нм).

Примечание — Поскольку фильтрат испытуемого раствора не бывает абсолютно бесцветным, измеряют оптическую плотность фильтрата и элюата с эквивалентным разбавлением без добавления окрашивающих растворов и вносят поправку на полученное значение оптической плотности.

Допускается окрашивание растворов по методу, указанному в приложении 2, при анализе свежих проб.

3.4 Обработка результатов

3.4.1 Массовую долю нитритов в испытуемой пробе в миллионных долях (X_1), млн$^{-1}$ (мг/кг), вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot V_1}{V_2 \cdot m},$$

где m_1 — масса NO_2^- в 100 см^3 фотометрируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — общий объем экстракта, см^3;

V_2 — объем экстракта, используемый для окрашивания, см^3;

m — масса пробы, г.

3.4.2 Массовую долю нитратов в испытуемой пробе в миллионных долях (X_2), млн$^{-1}$ (мг/кг), вычисляют по формуле

$$X_2 = 1{,}3478 \cdot \left(\frac{m_2 \cdot V_1 \cdot V_4}{m \cdot V_2 \cdot V_5} - X_1 \right),$$

где m_2 — масса NO_2^- в 100 см^3 фотометрируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — общий объем экстракта, см^3;

V_2 — объем элюата, используемый для окрашивания, см^3;

V_3 — объем экстракта, используемый для восстановления на колонке, см^3;

V_4 — объем элюата после восстановления, см^3;

m — масса пробы, г;

X_1 — массовая доля нитритов в пробе, мг/кг;

1,3478 — коэффициент пересчета нитритов в нитраты.

3.4.3 За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений. Результаты вычисляют до первого десятичного знака и округляют до целого числа.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений и между двумя результатами, полученными в разных условиях, не должны превышать 10 и 30 % относительно среднеарифметического результата соответственно.

4 Фотометрический метод определения содержания нитритов

Сущность метода заключается в извлечении нитритов раствором хлористого калия c (KCl) = = 1 моль/дм^3 при соотношении пробы и экстрагента 1:50 для сухих и 1:10 для влажных проб и последующем фотометрическом определении нитритов в виде окрашенного соединения, образующегося при взаимодействии с сульфаниламидом и N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлоридом.

4.1 Аппаратура, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Фотоэлектроколориметр.

Центрифуги лабораторные марки ЦЛС-8 или ЦЛН-2.

Встряхиватель, ротатор.

Дозаторы (шприцы медицинские) вместимостью 1, 4 и 50 см^3.

Цилиндры мерные вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

Колбы плоскодонные вместимостью 250 см^3.

Пробирки вместимостью 20 см^3 по ГОСТ 10515.

Пипетки вместимостью 10 см^3.

Микропипетки.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х. ч.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, х. ч.

Цинк сернокислый по ГОСТ 4174, ч. д. а.

Калий железистосинеродистый (желтая кровяная соль) по ГОСТ 4207, ч. д. а.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, х. ч.

Уголь активный, осветляющий марки ОУ-Б по ГОСТ 4453.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, х.

N-этил-1-нафтиламин гидрохлорид, ч., или

Нафтиламин-альфа по ГОСТ 8827, ч. д. а., или
N-1-нафтилэтилендиамин-дигидрохлорид, ч.
Сульфаниламид (белый стрептоцид, не растворимый в воде).
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

4.2 Подготовка к испытанию

4.2.1 Подготовка проб к испытанию — по 2.2.1.

4.2.2 *Приготовление стандартного раствора азотистокислого натрия (основной раствор)*

0,150 г азотистокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100—105 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ дистиллированной водой и доводят объем раствора водой до метки. 1 $см^3$ полученного раствора содержит 0,1 мг нитрита.

4.2.3 *Построение калибровочного графика*

Рабочий стандартный раствор (0,01 мг $NO_2^-/см^3$), готовят десятикратным разбавлением основного стандартного раствора раствором хлористого калия *с* (KCl) = 1,0 моль/$дм^3$. Получают раствор, содержащий 10 мкг нитрита в 1 $см^3$.

Для построения калибровочного графика готовят серию растворов сравнения из рабочего стандартного раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ приливают из микропипетки объемы рабочего стандартного раствора, указанные в таблице 1.

Объемы растворов в каждой колбе доводят до метки раствором хлористого калия *с* (KCl) = = 1,0 моль/$дм^3$ и перемешивают.

Затем из каждой колбы отбирают в пробирки по 4 $см^3$ растворов сравнения, прибавляют по 1 $см^3$ окрашивающего реактива, перемешивают и выдерживают 10 мин.

По истечении указанного времени измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при зеленом светофильтре с длиной волны 520 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс значения содержания нитритов, мг/кг, по оси ординат — соответствующие им показатели оптических плотностей.

Таблица 1

Номер колбы	Объем рабочего стандартного раствора, $см^3$	Массовая доля нитритов, мг/кг		
		при соотношении пробы и экстрагента 1:50	при соотношении пробы и экстрагента 1:40 (для комбикормов)	при соотношении пробы и экстрагента 1:10
1	0	0	0	0
2	0,5	2,5	2	0,5
3	1	5	4	1
4	2	10	8	2
5	4	20	16	4
6	8	40	32	8
7	10	50	40	10
8	15	75	60	15

4.2.4 *Приготовление раствора хлористого калия с (KCl) = 1,0 моль/$дм^3$*

75 г хлористого калия взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ дистиллированной водой и доливают до метки водой. pH раствора доводят до 5,6—6,0, используя 10 %-ные растворы соляной кислоты или гидроокиси калия.

4.2.5 *Приготовление раствора уксуснокислого свинца*

100 г уксуснокислого свинца взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ дистиллированной водой и доливают до метки водой.

4.2.6 *Приготовление раствора железистосинеродистого калия*

150 г соли растворяют в 850 $см^3$ дистиллированной воды.

4.2.7 *Приготовление раствора сернокислого цинка*

300 г соли растворяют в 700 $см^3$ дистиллированной воды.

4.2.8 *Приготовление окрашивающего раствора*

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 250 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 100 см^3 ортофосфорной кислоты, перемешивают, добавляют 5 г хорошо растертого порошка сульфаниламида, и 1 г N-этил-1-нафтиламин гидрохлорида или альфанафтиламина, взбалтывают на встряхивателе до полного растворения и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в холодильнике в течение не более 1 мес.

4.3 Проведение испытания

4.3.1 *Приготовление экстракта*

Навеску сухих проб растительных кормов массой 1 г взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 49 см^3 раствора хлористого калия c (KCl) = 1,0 моль/дм^3, 1 см^3 раствора уксуснокислого свинца и добавляют 0,4 г угля, закрывают пробкой и взбалтывают на ротаторе в течение 3 мин. Затем суспензию фильтруют через плотный бумажный или двойной простой фильтр.

При анализе свежих проб корнеклубнеплодов, силоса и сенажа предварительно измельченную навеску массой 10 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 50 см^3 раствора хлористого калия c (KCl) = 1,0 моль/дм^3, добавляют 1 см^3 раствора уксуснокислого свинца, 0,4 г угля и взбалтывают в течение 10 мин. Затем колбу доливают до метки раствором хлористого калия, перемешивают и фильтруют.

При анализе свежих проб кормовых трав навеску массой 10 г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 50 см^3 раствора хлористого калия и помещают на кипящую водяную баню на 15 мин. После охлаждения раствора добавляют 1 см^3 раствора уксуснокислого свинца, 0,4 г угля, доливают до метки раствором хлористого калия, тщательно перемешивают и фильтруют.

При анализе комбикормов и комбикормового сырья навеску массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, переносят в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3. Приливают 70 см^3 раствора хлористого калия c (KCl) = 1,0 моль/дм^3 и встряхивают в течение 3 мин, содержимое переносят в центрифужные пробирки и центрифугируют при 5000 мин$^{-1}$ — 7 мин. Центрифугат фильтруют в мерные колбы вместимостью 100 см^3. Осадок в пробирке промывают 15—20 см^3 раствора хлористого калия c (KCl) = 1,0 моль/дм^3 и переносят на фильтр. Фильтрат в мерных колбах доводят до метки раствором хлористого калия c (KCl) = 1,0 моль/дм^3. 50 см^3 фильтрата переносят в центрифужную пробирку и добавляют 25 см^3 раствора железистосинеродистого калия и 25 см^3 раствора сернокислого цинка. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют 7 мин при 5000 мин$^{-1}$. Центрифугат фильтруют и используют для определения нитритов. Если фильтрат получается окрашенным, к нему прибавляют 0,4 г активированного угля, взбалтывают и фильтруют через плотный фильтр.

4.3.2 *Окрашивание растворов и измерение оптической плотности*

В пробирку шприц-дозатором или пипеткой отбирают 4 см^3 фильтрата и добавляют 1 см^3 окрашивающего раствора. Через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора по 4.2.3.

При анализе свежих проб допускается окрашивание растворов по методу, указанному в приложении 2.

4.4 Обработка результатов

Массовую долю нитритов в испытуемой пробе, млн$^{-1}$ или мг/кг, находят по калибровочному графику (см. 4.2.3).

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое двух параллельных определений. Результаты вычисляют до первого десятичного знака и округляют до целого числа.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений (d) и между двумя результатами, полученными в разных условиях (D), мг/кг, при доверительной вероятности P = 0,95 не должны превышать следующих значений:

$$d = 0{,}34 + 0{,}183\,\overline{X};$$

$$D = 0{,}52 + 0{,}209\,\overline{\overline{X}},$$

где $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений;

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов двух определений, выполненных в разных условиях.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
(обязательное)

Таблица 2 — **Вспомогательная таблица для пересчета $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:50), воздушно-сухие корма**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	30900	30200	29510	28840	28180	27540	26920	26300	25700	25120
2,1	24550	23990	23440	22910	22390	21880	21380	20890	20420	19950
2,2	19500	19050	18620	18200	17780	17380	16980	16600	16220	15850
2,3	15490	15140	14790	14450	14130	13800	13490	13180	12880	12590
2,4	12300	12020	11750	11480	11220	10960	10720	10470	10230	10000
2,5	9772	9550	9333	9120	8913	8710	8511	8318	8128	7943
2,6	7762	7586	7413	7244	7079	6918	6761	6607	6457	6310
2,7	6166	6026	5888	5754	5623	5495	5370	5248	5129	5012
2,8	4898	4786	4677	4571	4467	4365	4266	4169	4074	3981
2,9	3890	3802	3715	3631	3548	3467	3388	3311	3236	3162
3,0	3090	3020	2951	2884	2818	2754	2692	2630	2570	2512
3,1	2455	2399	2344	2291	2239	2188	2138	2089	2042	1995
3,2	1950	1905	1862	1820	1778	1738	1698	1660	1622	1585
3,3	1549	1514	1479	1445	1413	1380	1349	1318	1288	1259
3,4	1230	1202	1175	1148	1122	1096	1072	1047	1023	1000
3,5	977	955	933	912	891	871	851	832	813	794
3,6	776	759	741	724	708	692	676	661	646	631
3,7	617	603	589	575	562	549	537	525	513	501
3,8	490	479	468	457	447	437	427	417	407	398
3,9	389	380	371	363	355	347	339	331	324	316
4,0	309	302	295	288	282	275	269	263	257	251

Таблица 3 — **Вспомогательная таблица для пересчета $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:10), воздушно-сухие корма**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	6166	6026	5888	5754	5623	5495	5370	5248	5129	5012
2,1	4898	4786	4677	4571	4467	4365	4266	4169	4074	3981
2,2	3890	3802	3715	3631	3548	3467	3388	3311	3236	3162
2,3	3090	3020	2951	2884	2818	2754	2692	2630	2570	2512
2,4	2455	2399	2344	2291	2239	2188	2138	2089	2042	1995
2,5	1950	1905	1862	1820	1778	1738	1698	1660	1622	1585
2,6	1549	1514	1479	1445	1413	1380	1349	1318	1288	1259
2,7	1230	1202	1175	1148	1122	1096	1072	1047	1023	1000
2,8	977,2	955,0	933,3	912,0	891,3	871,0	851,1	831,8	812,8	794,3
2,9	776,2	758,6	741,3	724,4	707,9	691,8	676,1	660,7	645,7	631,0
3,0	616,6	602,6	588,8	575,4	562,3	549,5	537,0	524,8	512,9	501,2
3,1	489,8	478,6	467,7	457,1	446,7	436,5	426,6	416,9	407,4	398,1
3,2	389,0	380,2	371,5	363,1	354,8	346,7	338,8	331,1	323,6	316,2
3,3	309,0	302,0	295,1	288,4	281,8	275,4	269,2	263,0	257,0	251,2

Окончание таблицы 3

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
3,4	245,5	239,9	234,4	229,1	223,9	218,8	213,8	208,9	204,2	199,5
3,5	195,0	190,5	186,2	182,0	177,8	173,8	169,8	166,0	162,2	158,5
3,6	154,9	151,4	147,9	144,5	141,3	138,0	134,9	131,8	128,8	125,9
3,7	123,0	120,2	117,5	114,8	112,2	109,6	107,2	104,7	102,3	100,0
3,8	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1	87,1	85,1	83,1	81,2	79,4
3,9	77,6	75,8	74,1	72,4	70,7	69,1	67,6	66,0	64,5	63,1
4,0	61,6	60,2	58,8	57,5	56,2	54,9	53,7	52,4	51,2	50,1
4,1	48,9	47,8	46,7	45,7	44,6	43,6	42,6	41,6	40,7	39,8
4,2	38,9	38,0	37,1	36,3	35,4	34,6	33,8	33,1	32,3	31,6
4,3	30,9	30,2	29,5	28,8	28,1	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1
4,4	24,5	23,9	23,4	22,9	22,3	21,8	21,3	20,8	20,4	19,9
4,5	19,5	19,0	18,6	18,2	17,7	17,3	16,9	16,6	16,2	

Таблица 4 — **Вспомогательная таблица для пересчета $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:5), влажность корма 50 %**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	3412	3334	3258	3184	3112	3041	2972	2904	2838	2773
2,1	2710	2649	2588	2529	2472	2415	2360	2307	2254	2203
2,2	2153	2104	2056	2009	1963	1919	1875	1832	1791	1750
2,3	1710	1671	1633	1596	1560	1524	1489	1455	1422	1390
2,4	1358	1327	1297	1268	1239	1211	1183	1156	1130	1104
2,5	1079	1054	1030	1007	984	962	940	918	897	877
2,6	857	837	818	800	782	764	746	729	713	697
2,7	681	665	650	635	621	607	593	579	566	553
2,8	541	528	516	505	493	482	471	460	450	439
2,9	429	420	410	401	392	383	374	366	357	349
3,0	341	333	326	318	311	304	297	290	284	277
3,1	271	265	259	253	247	241	236	231	225	220
3,2	215	210	206	201	196	192	187	183	179	173
3,3	171	167	163	160	156	152	149	145	142	139
3,4	136	133	130	127	124	121	118	116	113	110
3,5	108	105	103	101	98,4	96,2	94,0	91,8	89,7	87,7
3,6	85,7	83,7	81,8	80,0	78,2	76,4	74,6	72,9	71,3	69,7
3,7	68,1	66,5	65,0	63,5	62,1	60,7	59,3	57,9	56,6	53,3
3,8	54,1	52,8	51,6	50,5	49,3	48,2	47,1	46,0	45,0	43,9
3,9	42,9	42,0	41,0	40,1	39,2	38,3	37,4	36,5	35,7	34,9
4,0	34,1	33,3	32,6	31,8	31,1	30,4	29,7	29,0	28,4	27,7
4,1	27,1	26,5	25,9	25,3	24,7	24,1	23,6	23,1	22,5	22,0
4,2	21,5	21,0	20,6	20,1	19,6	19,2	18,7	18,3	17,9	17,5
4,3	17,1	16,7	16,3	16,0	15,6	15,2	14,9	14,5	14,2	13,9
4,4	13,6	13,3	13,0	12,7	12,4	12,1	11,8	11,6	11,3	11,0
4,5	10,8	10,5	10,3	10,1	10,0	9,9	9,9	9,8	9,8	9,7

Таблица 5 — **Вспомогательная таблица для пересчета в массовую долю $pC_{NO_3^-}$ нитратов в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:5), влажность корма 70 %**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	3548	3467	3388	3311	3236	3162	3090	3020	2951	2884
2,1	2818	2754	2692	2630	2570	2512	2455	2399	2344	2291
2,2	2239	2188	2138	2089	2041	1995	1950	1905	1862	1820
2,3	1778	1738	1698	1660	1622	1585	1549	1514	1479	1445
2,4	1413	1380	1349	1318	1288	1259	1230	1202	1175	1148
2,5	1122	1096	1072	1047	1023	1000	977	955	933	912
2,6	891	871	851	831	813	794	776	759	741	724
2,7	708	692	676	661	646	631	617	605	589	575
2,8	562	549	537	525	513	501	490	479	468	457
2,9	447	436	427	417	407	398	389	380	371	363
3,0	355	347	339	331	324	316	309	302	295	288
3,1	282	275	269	263	257	251	246	240	237	229
3,2	224	219	214	209	204	200	195	190	186	182
3,3	178	174	170	166	162	158	155	151	148	144
3,4	141	138	135	132	129	126	123	120	117	115
3,5	112	110	107	105	102	100	98	95,5	93,3	91,2
3,6	89,1	87,1	85,1	83,1	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	73,4
3,7	70,8	69,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5
3,8	56,2	54,9	53,7	52,5	51,3	50,1	49,0	47,9	46,8	45,7
3,9	44,7	43,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38,0	37,1	36,3
4,0	35,5	34,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	20,3	28,8
4,1	28,2	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24,0	23,4	22,9
4,2	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	19,0	18,6	18,2
4,3	17,8	17,4	17,0	16,6	16,2	15,8	15,5	15,1	14,8	14,4
4,4	14,1	13,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12,0	11,7	11,5
4,5	11,2	11,0	10,7	10,5	10,2	10,0	9,8	9,5	9,3	9,1

Таблица 6 — **Вспомогательная таблица для пересчета $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:5), влажность корма 80 %**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,6	9033	8827	8626	8430	8238	8050	7867	7688	7513	7342
1,7	7175	7012	6852	6696	6544	6375	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	934
2,6	903	883	863	843	824	805	787	769	751	734
2,7	717	701	685	670	654	639	625	611	597	583

Окончание таблицы 6

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,8	570	557	544	532	520	508	496	485	474	463
2,9	453	442	432	422	413	403	394	385	377	368
3,0	360	351	343	336	328	320	313	306	299	292
3,1	286	279	273	267	261	256	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	67,0	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 7 — **Вспомогательная таблица для пересчета $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитрата в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:5), влажность корма 90 %**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, млн$^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
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	4603	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	22	2154	2105	2057	2010	1964	1920	1876
2,3	1833	1792	17	1711	1672	1634	1597	1560	1525	1490
2,4	1456	1423	13	1359	1328	1298	1268	1239	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	166	156	152	149
3,4	146	142	139	136	130	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	47,0
3,9	46,1	45,0	44,0	43,0	42,0	41,0	40,1	39,1	39,7	37,4
4,0	36,6	35,7	34,9	34,1	33,4	32,6	31,9	31,1	30,4	29,7

Таблица 8 — **Вспомогательная таблица для пересчета $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитратов в испытуемом материале (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1:5), при анализе сока**

$pC_{NO_3^-}$	Массовая доля нитрата, $млн^{-1}$ (мг/кг)									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
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	4659	4553
1,9	4449	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	2230	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	1283	1254	1225	1197	1170	1144
2,5	1118	1092	1067	1043	1019	996	973	951	930	908
2,6	888	867	848	828	810	791	773	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	61	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

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
(обязательное)

Метод окрашивания растворов, содержащих нитриты, с помощью этакридин — лактата (риванола)

Метод может быть использован для окрашивания растворов, содержащих нитриты, и последующего фотометрического анализа.

Метод основан на использовании для окрашивания вместо токсичных реагентов нафтиламинной группы риванола.

1 Подготовка к анализу

1.1 Приготовление раствора риванола массовой концентрации 0,02 %

5 таблеток риванола растирают в фарфоровой ступке до однородного порошка. Переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ дистиллированной водой и доливают до метки. Реактив хранится в темной склянке длительное время.

1.2 Приготовление окрашивающего раствора риванола

Раствор риванола массовой концентрации 0,02 %, приготовленный по 1.1, разбавляют 1:1 раствором соляной кислоты концентрации 5,2 моль/дм^3.

1.3 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 переносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см^3 основного раствора азотистокислого натрия, содержащего 0,1 мг/см^3 NO_2^-, приготовленного по п. 4.2.2. Колбы доливают до метки дистиллированной водой или экстрагирующим раствором. Содержание нитритов в 1 см^3 растворов сравнения составляет: 0; 1; 2; 4; 8; 12 и 20 мкг соответственно.

2 Окрашивание растворов и измерение оптической плотности

К 4 см^3 окрашивающего раствора риванола приливают по 10 см^3 растворов сравнения и испытуемых растворов, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя зеленый светофильтр с максимумом пропускания 520 нм.

3 Обработка результатов

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят калибровочный график и по нему находят содержание нитритов в испытуемом растворе в мкг/см^3.

Массовую долю нитритов в испытуемой пробе (X), мг/кг, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_3 \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot m},$$

где m_3 — масса NO_2^- в 1 см^3 фотометрируемого раствора, найденная по калибровочному графику, мкг;

V_1 — общий объем экстракта, см^3;

V_2 — объем экстракта, используемый для окрашивания, см^3;

V_3 — объем фотометрируемого раствора, см^3;

m — масса пробы, г.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 334—73	3.1	ГОСТ 4453—74	4.1
ГОСТ 1770—74	4.1	ГОСТ 4456—75	4.1
ГОСТ 3118—77	4.1	ГОСТ 6552—80	4.1
ГОСТ 3760—79	4.1	ГОСТ 6709—72	3.1; 4.1
ГОСТ 3773—72	4.1	ГОСТ 10652—73	4.1
ГОСТ 4108—72	4.1	ГОСТ 10929—76	3.1
ГОСТ 4165—78	4.1	ГОСТ 12026—76	4.1
ГОСТ 4197—74	4.1	ГОСТ 13496.0—80	1
ГОСТ 4204—77	3.1	ГОСТ 13979.0—86	1
ГОСТ 4217—77	3.1; 4.1	ГОСТ 20490—75	3.1
ГОСТ 4234—77	3.1; 1	ГОСТ 24104—88	2.1; 3.1; 4.1
ГОСТ 4328—77	4.1	ГОСТ 25336—82	4.1
ГОСТ 4329—77	3.1	ГОСТ 27262—87	1
ГОСТ 4330—76	4.1		

gost.e-ecolog.ru