وزارة التجـارة

قرار مؤرخ في 15 ذي الحجّة عام 1439 الموافق 26 غشت سـنـة 2018، يـجـعـل مـنـهـج مـعـايـرة الـزرنـيـخ والأنتيـمـوان بواسطة مطياف الامتصاص الذّري بتوليد الهيدرور، إجباريا.

إنّ وزير التجارة،

– بمقتضى المرسوم الرئاسي رقم 17-243 المؤرخ في 25 ذي القعدة عام 1438 الموافق 17 غشت سنة 2017 والمتضمن تعيين أعضاء الحكومة، المعدل،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 90-39 المؤرخ في 3 رجب عام 1410 الموافق 30 يناير سنة 1990 والمتعلق بمراقبة الجودة وقمع الغش، المعدل والمتمم،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 02-453 المؤرخ في 17 شوّال عام 1423 الموافق 21 ديسمبر سنة 2002 الذي يحدد صلاحيات وزير التجارة،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 11-125 المؤرخ في 17 ربيع الثاني عام 1432 الموافق 22 مارس سنة 2011 والمتعلق بنوعية المياه الموجهة للاستهلاك البشري،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 13-328 المؤرخ في 20 ذي القعدة عام 1434 الموافق 26 سبتمبر سنة 2013 الذي يحدد شروط وكيفيّات اعتماد المخابر قصد حماية المستهلك وقمع الغش،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 17-62 المؤرخ في 10 جمادى الأولى عام 1438 الموافق 7 فبراير سنة 2017 والمتعلق بشروط وضع وسم المطابقة للوائح الفنية وخصائصه وكذا إجراءات الإشهاد بالمطابقة،

– وبمقتضى القرار الوزاري المشترك المؤرخ في 22 ذي الحجة عام 1426 الموافق 22 يناير سنة 2006 الذي يحدد نسب العناصر التي تحتويها المياه المعدنية الطبيعية ومياه المنبع وكذا شروط معالجتها أو الإضافات المسموح بها، المعدل والمتمم،

يقرر ما يأتي :

المادة الأولى : تطبيقا لأحكام المادة 19 من المرسوم التنفيذي رقم 90-39 المؤرخ في 3 رجب عام 1410 الموافق 30 يناير سنة 1990، المعدل والمتمم والمذكور أعلاه، يهدف هذا القرار إلى جعل منهج معايرة الزرنيخ والأنتيموان بواسطة مطياف الامتصاص الذّري بتوليد الهيدرور، إجباريا.

المادة 2 : من أجل معايرة الزرنيخ والأنتيموان بواسطة مطياف الامتصاص الذّري بتوليد الهيدرور، فإن مخابر مراقبة الجودة وقمع الغش والمخابر المعتمدة لهذا الغرض، ملزمة باستعمال المنهج المبيّن في الملحق المرفق بهذا القرار.

يجب أن يستعمل هذا المنهج من طرف المخبر عند الأمر بإجراء خبرة.

المادة 3 : ينشر هذا القرار في الجريدة الرّسميّة للجمهوريّة الجزائريّة الدّيمقراطيّة الشّعبيّة.

حرر بالجزائر في 15 ذي الحجّة عام 1439 الموافق 26 غشت سنة 2018.

سعيد جلاب

الملحق

منهج معايرة الزرنيخ والأنتيموان بواسطة مطياف الامتصاص الذري بتوليد الهيدرور.

1. مجال التطبيق :

يحدد هذا المنهج تقنية لمعايرة الزرنيخ والأنتيموان.

يطبق هذا المنهج على مياه الشرب والمياه السطحية والمياه الجوفية ومياه الأمطار. مجال التطبيق الخطي لهذا المنهج هو 0,02 ميكروغرام/ ل إلى 100 ميكروغرام / ل. ويمكن تحليل العينات التي تحتوي على الزرنيخ أو الأنتيموان في تركيزات أعلى من مجال التطبيق بعد التخفيف المناسب.

وعموما لا تدخل مياه البحر في مجال تطبيق هذا المنهج.

2. المبدأ :

يحمّض جزء صغير من العيّنة بحمض الكلوروهيدريك (1.2.6). يضاف كاشف إيودور البوتاسيوم-حمض الأسكوربيك (9.4) لضمان إرجاع كمي للزرنيخ (V) إلى زرنيخ (III) وللأنتيموان (V) إلى أنتيموان (III). تعالج بعد ذلك محاليل العيّنات المتحصل عليها برباعي هيدروبورات الصوديوم (5.4) لتوليد الهيدرور الغازي المكافئ (AsH_3) أو (SbH_3). يسحب فائض الهيدرور والهيدروجين خارج الوعاء الذي تولد فيه (طريقة متقطعة) أو خارج الفاصل غاز / سائل (طريقة مستمرة)، وداخل مرذاذ مناسب لإجراء قياسات الإشعاع الذري، على سبيل المثال داخل شعلة الانتشار بالهيدروجين المولدة كيميائيا. ويحول الهيدرور إلى ذرات وتهيج الذرات الناتجة، بمصدر ضوئي من الزرنيخ أو الأنتيموان المكثف. يكشف عن الإشعاع الناتج بواسطة

قياس طيف الإشعاع الذري بعد عزله باستعمال مصفاة التداخل الذي ينقل شريط ارتداد الزرنيخ أو الأنتيموان إلى 193,7 نانومتر (للزرنيخ) أو 206,8 نانومتر و 217,6 نانومتر (للأنتيموان). وتجرى هذه العملية آليا بواسطة ناقل العيّنات وبرنامج المراقبة.

3. التداخلات :

تتعرض تقنية توليد الهيدرور للتداخل بسبب المعادن الانتقالية والمعادن سهلة الإرجاع. بالنسبة لمعظم عيّنات المياه الطبيعية، فهذا النوع من التداخل لا يكون معتبرا بالنسبة لمعظم عيّنات المياه الطبيعية. ويجب على المستخدم إجراء تجارب الاسترجاع على المياه النموذجية وأيضا تحديد التراكيز القصوى للعناصر ذات التداخل القوي، وذلك بواسطة الطرق المناسبة. وإذا لوحظت مثل هذه التداخلات، ينبغي تقييم مستواها عن طريق إضافات معيّرة. إلاّ أن تقنية الاشعاع الذّري لديها مجموعة ديناميكية خطية عالية وحد الكشف منخفض جدّا وفي معظم الحالات، يمكن إزالة العديد من التداخلات بخطوة بسيطة من التخفيف بما أن التراكيز النهائية للأنتيموان والزرنيخ أعلى من الحدود الكمية (ح ك).

إنّ ظروف التفاعل المحددة في هذا المنهج اختيرت للتقليل من هذه التداخلات.

من الضروري ألاّ يحتوي مصدر الضوء على كمية كبيرة من العناصر الأخرى المشكلة للهيدرور (على سبيل المثال، الأنتيموان خلال تحليل الزرنيخ أو الزرنيخ خلال تحليل الأنتيموان) التي تنبعث منها أشعة مضيئة في الشريط المار على مصفاة التداخل المستعملة في جهاز الكشف، متى كانت هذه العناصر موجودة في العيّنة.

لا تخضع على العموم، القياسات المنجزة بواسطة طرق عمل هذا المنهج للتداخلات الناتجة عن الإخماد في مجالات الاهتمام.

يمكن الكشف عن وجود تداخلات في حالة عدم انتظام شكل ذروة الإشارة. ويمكن عموما إزالة التداخلات بتخفيف العيّنات.

يستحسن أن لا يقلل هذا التخفيف من تركيز التحليل إلى مستوى أصغر من حدود الكمية (ح ك).

4 .الكواشف :

1.4. المتطلبات العامة :

من الضروري استعمال الكواشف ذات نقاوة عالية في جميع الحالات، مع حد أدنى من الزرنيخ أو الأنتيموان.

ملاحظة – في نظام التدفق المستمر، يكون محلول الكاشف على بياض بمثابة خلفية. بما أن المحلول على بياض يمكن أن يحتوي على كميات من الزرنيخ أو الأنتيموان قابلة للكشف عنها في شكل بقايا، فيجب التأكد من أن نفس الكواشف تستعمل لتحضير العيّنات والمعايير وكذلك لتحضير محلول الكاشف على بياض.

تضاف إشارة المادة المحلّلة إلى إشارة محلول الكاشف على بياض عندما يتم إدخال العينة في حلقة القياس. ويجب أن تكون تراكيز الزرنيخ والأنتيموان لمحلول الكاشف على بياض أقل من مستوى أدنى من الاهتمام.

1.1.4.محاليل المعايرة (الزرنيخ والأنتيموان).

1.1.1.4. محاليل الزرنيخ (المحاليل الأم والمعايير والمعايرة)

1.1.1.1.4. المحلول الأم للزرنيخ A،

ρ[As (III)] = 1000 ملغ/لتر.

يستعمل المحلول الأم الكمي ذو نسبة الزرنيخ (III) التي يمكن تتبعها (1000±2) ملغ/ل.

يعتبر هذا المحلول مستقرّا لمدة سنة واحدة، على الأقل.

ملاحظة : إذا توفرت المحاليل الأم الأخرى، يمكن استعمالها في القياس بشرط أن لا تكون هناك شكوك في عملية القياس.

ويمكن أيضا استعمال المحلول الأم مُحضّرا من مواد كيميائية عالية النقاوة.

يوضع (1,734±0,002 غ) من ميتا أرسينيت الصوديوم $NaAsO_2$ في حوجلة مدرّجة بحجم 1000 ملل.

تضاف (50 ± 0,5) ملل من حمض الكلورهيدريك (3,4) ويرجّ لإذابة محلول الميتا أرسينيت الصوديوم تماما.

يخفف بالماء (2,4) إلى لتر واحد.

2.1.1.1.4. المحلول المعيار للزرنيخ B،

ρ[As (III)] = 10 ملغ/لتر

يقاس بواسطة ماصة (1 ± 0,01) ملل من المحلول الأم للزرنيخ A (1.1.1.1.4) في حوجلة مدرّجة بحجم 100 ملل، تضاف (30 ± 0,5) ملل من حمض الكلورهيدريك (3,4)

و (2 ± 0,1) ملل من إيـودور البوتاسـيوم ومحلول حمض الأسكوربيك (9.4)، ثم تملأ بالماء حتى الخط (2.4).

يبقى هذا المحلول مستقرا لمدة شهر واحد.

3.1.1.1.4. المحلول المعاير للزرنيخ C،

ρ[As (III)] = 100 ميكروغرام/لتر.

يقاس بواسطة ماصة (1 ± 0,01) ملل من المحلول الأم للزرنيخ B (2.1.1.1.4) في حوجلة مدرّجة بحجم 100 ملل، يـضـاف (30 ± 0,5) ملل مـن مـحلول الكلورهدريك (3.4) و(2 ± 0,1) ملل من حمض محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الأسكوربيك (9.4)، ثم تملأ بالماء حتى الخط (2.4).

يبقى هذا المحلول مستقرا لمدة أسبوع واحد.

4.1.1.1.4. المحلول المعاير للزرنيخ D،

ρ[As (III)] = 10 ميكروغرام/لتر.

يـقـاس بـواسطـة مـاصة (10±0,1) مـلـل مـن المحـلـول المعاير للزرنيخ C (3.1.1.1.4) في حوجلة مدرّجة من زجاج البوروسيليكات بحجم 100 ملل، تملأ حتى الخط بمحلول الكاشف على بياض (10.4).

ينبغي تحضير هذا المحلول في يوم الاستعمال.

5.1.1.1.4. المحلول المعياري للزرنيخ E،

ρ[As (V)] = 1000 ملغ/لتر.

يُذوّب (1 ± 0,002) غ من مسحوق الزرنيخ النقي في (10 ± 0,1) ملل من حمض النتريك المركز (8.4).

يُسخّن المحلول حتى الغليان ويتبخر حمض النتريك الزائد.

تجرى طريقة العمل هذه بعناية داخل غرفة امتصاص الغازات الكيميائية.

يُبرد ويُسترجع أكسيد الزرنيخ المميه (V) بـ (50 ± 0,5) ملل بكمية من حمض الكلوروهيدريك البارد (3.4).

ينقل المحلول كميا في حوجلة مدرّجة بحجم 1000 ملل، وتملأ بالماء حتى الخط (2.4).

ينبغي استعمال هذا المحلول المعاير لتحضير المحلول المعاير للزرنيخ (V) المناسب للتحقق من نسبة استرجاع الزرنيخ(V). وفي حالة الشك في وجود الزرنيخ (V) في العينات، يستعمل هذا المعاير للتحقق من استرجاع المادة المُحلّلة.

يبقى هذا المحلول مستقرًا لمدة ستة (6) أشهر، على الأقل.

6.1.1.1.4. محلول معايرة الزرنيخ :

يستعمل ما لا يقل عن خمسة (5) محاليل معايرة على حدة. وتحضّر محاليل المعايرة بتخفيف مناسب لمحلول معايرة الزرنيخ C (3.1.1.1.4) أو D (4.1.1.1.4).

يجب أن يحتوي كل محلول معايرة على (30 ± 0,5) ملل من حمض الكلوروهيدريك (3.4) و (2 ± 0,01) ملل من محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الأسكوربيك (9.4) إلى 100 ملل في حوجلة مدرّجة من الزجاج من البورسليكات.

ينبغي تحضير هذا المحلول في نفس يوم الاستعمال.

مثـلا في مـجـال تـركيـز 0,2 ميـكرو غرام / لتر إلى 1 ميكرو غرام / لتر، يكون العمل كالآتي : يقاس بماصة على الـتوالي (2 ± 0,02) ملل و (4 ± 0,04) ملل و (6 ± 0,06) ملل و(8 ± 0,08) مـلـل و(10 ± 0,1) مـلـل من المحلول المعاير للزرنيخ D (4.1.1.1.4) في خمس حوجلات مدرّجة من 100 ملل. تملأ حتى الخط بمحلول الكاشف على بياض (10.4) وتخلط جيدا.

محاليل المعايرة هذه تحتوي، على التوالي، على 0,2 ميكروغرام/ لتر و0,4 ميكروغرام / لتر و 0,6 ميكروغرام / لتر و0,8 ميكروغرام / لتر و1 ميكروغرام / لتر من الزرنيخ.

يترك المحلول ليرتاح لمدة ساعتين (2) على الأقل، قبل الاستعمال ويسمح هذا بالتأكد من الإرجاع الكمي للزرنيخ (V) إلى الزرنيخ (III).

ينبغي تحضير هذه المحاليل في نفس يوم الاستعمال.

يُرخّص باستعمال الماصات بمكبس التي تسمح بتحضير كميات ضئيلة من محاليل المعايرة. كما يُسمح أيضا باستخدام المُخففات.

بمجرد التأكد من السير الجيد للمعايرة، يمكن تخفيض عدد المعايير المستعملة. لا يؤثر أي تعديل من هذا القبيل على النتيجة المتحصل عادة عليها من التجارب أو على تصنيف العيّنة بالنسبة للأخرى.

2.1.1.4. محلول الأنتيموان (المحاليل الأم، المعايير والمعايرة).

1.2.1.1.4. المحلول الأم للأنتيموان A،

ρ[Sb (III)] = 1000 ملغ/لتر.

يستخدم محلول أم كمي له نسبة يمكن تتبعه من الأنتيموان(III) (1000 ± 2) ملغ / لتر.

يعتبر هذا المحلول مستقرًا لمدة سنة واحدة، على الأقل.

من الممكن أيضا استعمال المحلول الأم الذي تم تحضيره من مواد كيميائية عالية النقاوة.

يوضع (2,743 ± 0,002) غ من طرطرات ثانوية التمييه من الأنتيموان (III) والبوتاسيوم ($K(SbO)\ C_4H_4O_6, 0{,}5H_2O$) في حوجلة مدرّجة بحجم 1000 ملل.

يضاف (50 ± 0,5) ملل من حمض الكلوروهيدريك (3.4) ويرج المزيج حتى تذوب تماما طرطرات ثانوية التمييه من الأنتيموان والبوتاسيوم.

يخفف بالماء (2.4) حتى 1 لتر.

4. 1. 1. 2. 2 . المحلول المعاير للأنتيموان B،

[Sb (III)]ρ = 10 ملغ/لتر.

يقاس بماصة (1±0,01) ملل من المحلول الأم للأنتيموان A (1.2.1.1.4) في حوجلة مدرّجة بحجم 100 ملل، إضافة (30± 0,5) ملل من حمض الكلوروهيدريك (3.4) و(2 ±0,01) ملل من محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الزرنيخ (9.4)، ثم تملأ بالماء إلى الخط (2.4).

يبقى هذا المحلول مستقرًا لمدة أسبوع واحد.

4. 1. 1. 2. 3 . المحلول المعاير للأنتيموان C،

[Sb (III)]ρ = 100 ميكروغرام/لتر.

يقاس بماصة (1±0,01) ملل من المحلول الأم للأنتيموان B (2.2.1.1.4) في حوجلة مدرّجة بحجم 100 ملل، يضاف (30± 0,5) ملل من حمض الكلوروهيدريك (3.4) و(2 ± 0,01) ملل من محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الزرنيخ (9.4)، ومن ثم تملأ بالماء حتى (2.4).

يبقى هذا المحلول مستقرًا لمدة أسبوع واحد.

4.2.1.1.4 . المحلول المعاير للأنتيموان D،

[Sb (III)]ρ = 10 ميكروغرام/لتر.

يقاس بماصة (10 ± 0,01) ملل من محلول الأنتيموان المعاير C (3.2.1.1.4) حوجلة مدرّجة من زجاج البورسليكات سعتها 100 ملل، تملأ بمحلول الكاشف على بياض (10.4) إلى الخط.

ينبغي تحضير هذا المحلول يوم الاستعمال.

4. 1. 1. 2. 5. المحلول الأم للأنتيموان E،

[Sb (V)]ρ = 1000 ملغ/لتر.

يُذوّب (1 ± 0,002) غ من مسحوق الأنتيموان النقي في (10 ± 0,1) ملل من حمض النتريك المركز (8.4).

يُسخّن المحلول حتى الغليان وتبخُّر حمض النتريك الزائد.

تجرى هذه العملية بحذر داخل غرفة امتصاص المواد الكميائية .

يُبرّد ثم يُسترجع أكسيد الأنتيموان المميه (V) بواسطة (50 ± 0,5) ملل من حمض الكلوروهيدريك البارد (3.4).

يُنقل المحلول كميا في حوجلة مدرجة سعتها 1000 ملل، وتملأ بالماء حتى الخط (2.4).

ينبغي استعمال هذا المعاير لتحضير معاير الأنتيموان (V) المناسب، بعد التحقق من نسبة استرجاع الأنتيموان (V) .

يبقى المحلول مستقرًا لمدة ستة (6) أشهر، على الأقل.

يجب تحضير محاليل المعايرة للأنتيموان (V) المخفف في يوم الاستعمال، ويُنصح التحقق من احتمال وجود التعكر الذي يشير إلى حدوث التحلل ويرمى كل محلول ذو عكارة مرئية.

6.2.1.1.4. محاليل معايرة الأنتيموان.

تستعمل، على الأقل، خمسة (5) محاليل معايرة مستقلة. يتم تحضير محاليل المعايرة عن طريق التخفيف المناسب للأنتيموان المعاير C (3.2.1.1.4) أو D (4.2.1.1.4).

يجب أن يحتوي كل محلول معايرة على (30 ± 0,5) ملل من حمض الكلوروهيدريك (3.4) و(2 ± 0,01) ملل من محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الأسكوربيك (9.4) إلى 100 ملل في حوجلات مدرّجة من زجاج من بورسليكات.

يجب أن تُحضّر هذه المحاليل يوم الاستعمال.

في مجال تركيز 0,2 ميكروغرام/ لتر إلى 1 ميكروغرام/ لتر، على سبيل المثال، يكون العمل على النحو الآتي :

يُقاس بماصة، على التوالي، (2 ± 0,02) ملل، (4 ± 0,04) ملل، (6 ± 0,06) ملل، (8 ± 0,08) ملل و (10 ± 0,1) ملل من محلول الأنتيموان المعاير D (4.2.1.1.4) في خمس حوجلات مدرّجة سعتها 100 ملل. تملأ إلى الخط بالمحلول الكاشف على بياض (10.4) وتخلط بشدة.

تحتوي المحاليل المعايرة هذه، على التوالي، 0,2 ميكروغرام/ لتر، 0,4 ميكروغرام/ لتر، 0,6 ميكروغرام/ لتر، 0,8 ميكروغرام / لتر و 1 ميكروغرام / لتر من الأنتيموان.

يُترك المحلول لمدة ساعتين (2) على الأقل، ليستقر قبل استعماله، وهذا يسمح من التأكد من الإرجاع الكمي للأنتيموان (V) إلى الأنتيموان (III).

ينبغي تحضير هذه المحاليل في يوم الاستعمال.

يرّخص باستعمال ماصات ذات مكبس والتي تسمح بتحضير أحجام صغيرة من محاليل المعايرة، ويُسمح أيضا باستعمال المخففات.

بمجرد التأكد من التحضير الجيد للمعايرة، يمكن التقليص من عدد المعايير المستعملة عادة. يجب ألاّ تؤثر أي تغيّرات من هذا النوع على النتيجة المتحصل عليها جراء التجارب الأخرى أو تصنيف العيّنة بالنسبة للعيّنات الأخرى.

2.4. ماء ذو نوعية 1 لإعداد وتخفيف جميع العيّنات.

3.4.حمض الكلوروهيدريك ρ (HCl) = 1،16 غ/ملل.

4.4.حمض الكلوروهيدريك c (HCl) = 1 مول/لتر.

5.4.رباعي هيدروبورات الصوديوم، $NaBH_4$.

متوفرة على شكل حبيبات. تحفظ الحبيبات في مكان جاف وبعيد عن الضوء والحرارة.

6.4. هيدروكسيد الصوديوم، NaOH.

7.4. محلول رباعي هيدروبورات الصوديوم،

ρ ($NaBH_4$) = 13غ/لتر.

تُعد كميات مناسبة يوم الاستعمال (13غ / لتر أثبت أنها مناسبة للنظام الموضح في الشكل 1.

يُذوّب 0,4 غ من هيدروكسيد الصوديوم (6.4) وكمية مناسبة من رباعي هيدروبورات الصوديوم (5.4) المناسب في 800 ملل من الماء، وتخفف للحصول على 1000 ملل من المحلول.

لا يحفظ المحلول في وعاء مغلق بسبب الزيادة المحتملة في الضغط نتيجة تصاعد الهيدروجين.

يجب التفريغ ببطء في الحوض محلول رباعي هيدروبورات الصوديوم ($NaBH_4$) الزائد وبكميات كبيرة من المياه. يجب تجنب كل اتصال مع الأحماض أثناء التخلص من المحلول.

ملاحظة : يعتمد تركيز NaBH4 على ظروف التدفق والتشعب لمولد هيدرير. يجب اتباع تعليمات المصنّع.

8.4 . حمض النيتريك $w(HNO_3)$ = 650 غ/كغ.

لتحضير خليط من حمض النيتريك للتنظيف، يخفف حمض النيتريك ذو نقاوة HNO_3 = 650 غ/كغ بحجم من الماء (2.4) مكافئ.

9.4. محلول يودور البوتاسيوم (KI) وحمض الأسكوربيك ($C_6H_8O_6$).

يُذوّب (250 ± 0,1) غ من إيودور البوتاسيوم (KI) و(50 ± 0,1) غ من حمض الأسكوربيك ($C_6H_8O_6$) في حوالي 400 ملل من الماء، ويخفف للحصول على 500 ملل من المحلول.

ينبغي تحضير هذا المحلول يوم الاستعمال.

10.4. محلول الكاشف على بياض.

لـ 1000 ملل من المحلول الكاشف على بياض، يُحضّر محلول يحتوي على (300 ± 3) ملل من حمض الكلوروهيدريك (3.4) و(20 ± 0,5) ملل من محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الأسكوربيك (9.4) ويخفف بالماء (2.4) حتى الحجم المطلوب.

5. الأجهزة :

الأجهزة المتداولة في المخبر، ولاسيما ما يأتي :

ينبغي تركيب أنظمة إشعاع ذري وفقا لتعليمات المصنّع. تظهر المواصفات الآتية مثالا نموذجيا لنظام الإشعاع الذّري المناسب للقياسات المحددة في هذا المنهج.

1.5. نظام الإشعاع الذري.

1.1.5. عموميات.

رسم تخطيطي لمثال نظام التحليل الآلي (للاستعمال مع الزرنيخ أو الأنتيموان) مبيّن في الشكل 1. يتكون النظام من عناصر (2.1.5) إلى (6.1.5).

2.1.5. ناقل العيّنات، بالنسبة للطريقة الأوتوماتيكية.

3.1.5. مولد البخار بالتدفق المستمر.

4.1.5. فاصل الغاز / السائل، نظام إزالة الرطوبة.

5.1.5. مطياف الإشعاع الذّري، مجهز بمصفاة التداخل مناسبة ومراقبة إلكترونية.

6.1.5. برنامج مناسب للحساب وإنشاء التقارير.

استجابة الاشارة النموذجية المقاسة بنظام الإشعاع الذّري مع مولد البخار ذي التدفق المستمر، هي ممثلة في الشكل 2.

مستوى الضوضاء الموضوعية هو مجموع من ضوضاء المعدات والكاشف على بياض واللهب على بياض.

إنّ استعمال خليط من الأرغون والهيدروجين يمكن أن يولد مستويات ضوضاء موضوعية إضافية.

2.5. التزويد بالغاز.

من أجل فعالية قصوى لهذا المنهج ، ينصح باستعمال الأرغون الصافي ذي نقاوة تساوي (99,9 %).

يجب أن يكون التزويد بالغاز مجهزا بمعدّل ذي مستويين، يتم تزويد الأرغون بضغط كاف لتطهير هيدرير الزرنيخ أو الأنتيموان من فاصل الغاز / السائل وينقل الغاز في كاشف الإشعاع الذري.

ينصح باستعمال مصفى الغاز بالفحم النشط.

ويمكن أيضا استعمال غاز النيتروجين، ولكن هذا يؤدي إلى انخفاض كبير في الحساسية.

الهواء المضغوط الصادر من زجاجة أو ضاغط دون زيت يمكن أن يكون بمثابة غاز التجفيف.

3.5. إزالة الرطوبة.

يتم إزالة الرطوبة بواسطة غشاء استرطابي "Nafion" الذي يزيل الرطوبة الموجودة بشكل مستمر. وتعطى تفاصيل الوحدة المناسبة في الشكلين 1 و2. ويمكن استعمال الهواء أو الأرغون أو النيتروجين كغاز للتجفيف.

ملاحظة : الأغشية الاسترطابية "Nafion" لإزالة الرطوبة متوفرة في السوق. يمكن استعمال مواد مكافئة إذا أثبت أنها تؤدي إلى نفس النتائج.

4.5. أدوات المخبر الزجاجية.

1.4.5. المتطلبات العامة.

تنظف كل أدوات المخبر الزجاجية القابلة لإعادة الاستعمال الموجهة لملامسة العينات قبل الاستعمال.

توضع أدوات المخبر الزجاجية في خليط حمض النيتريك لتنظيف (8.4) لمدة 24 ساعة على الأقل، ثم تشطف خمس (5) مرات بالماء (2.4).

تُملأ كل أدوات المخبر الزجاجية بحمض الكلوروهيدريك، c (HCl) = 1 مول / لتر (4.4) وتُترك لمدة 24 ساعة.

2.4.5. قارورات لمعالجة وتخزين العيّنات.

تُستعمل أوعية لاقتطاع العيّنات من السيليس أو زجاج البورسليكات أو مواد بلاستيكية مناسبة [على سبيل المثال متعدد رباعي فليورايثيلان (PTFE) أو الإثيلين البلاستيك / بروبيلان بيرفليور (EPF)] التي لا تمتص أو تطرح العيّنة تحت الاختبار.

3.4.5. خزان كواشف الأجهزة.

تمر الكواشف من قارورات الكاشف بواسطة خطوط نقل PTFE عن طريق مضخة حلقية يجب أن تكون كل أنابيب المضخة متوافقة مع الكواشف المستعملة ولا تمتص أو تطرح العيّنة تحت الاختبار.

4.4.5. قارورات مرور العيّنات.

تستعمل قارورات مصنوعة من المواد المحددة في (2.4.5).

5.5. الأدوات المستخدمة لمعالجة العيّنات.

1.5.5. ماصة أتوماتيكية .

ماصة دقيقة قادرة على إيصال كميات من 10 ميكرولتر إلى 1000 ميكرولتر مزودة بمجموعة من الوصلات ذات الاستعمال الوحيد غير المعدنية.

2.5.5. الميزان.

ميزان قادر على الوزن بدقة ± 0,001غ لتحضير محاليل الكواشف والمعايير.

6.5. أجهزة الهضم.

لا يتطلب عادة هضم مسبق لعيّنات الماء عند تطبيق هذا المنهج. إذا تم توسيع هذا المنهج ليشمل العيّنات التي تتطلب عملية الهضم، تستعمل أدوات مماثلة لتلك المحددة في المقاييس المعترف بها.

6. اقتطاع وتحضير العيّنات :

1.6. تقنيات اقتطاع العيّنات.

يجب أن تُقتطع العيّنات طبقا للتنظيم المعمول به، وعند الاقتضاء، طبقا للمواصفات المعترف بها .

فيما يخص معايرة الزرنيخ أو الأنتيموان في العيّنات المائية، تُحمّض في وقت أخذ العيّنات للحصول على عامل هيدروجيني pH أقل من 2. يكفي (3 ± 0,5) ملل من حمض الكلورهيدريك (3.4) في اللتر لمعظم العينات. يجب التأكد من أن العامل الهيدروجيني pH أقل من 2. وإن لم يكن كذلك، تضاف الكمية اللازمة من حمض الكلوروهيدريك.

يحضر محلول على بياض (دون عيّنة) مناسب لجميع أنواع العيّنات، وإجراء التحليل المطلوب. يستعمل نفس نوع الوعاء ونفس كمية الحمض المستعمل في العيّنة.

يحدد هذا المنهج طريقة عمل بتدفق مستمر. يجب إعداد جميع العيّنات والمحاليل على بياض والمعايير في نفس المادة : أي مع تصحيح المادة. وهو المبدأ الأساسي من تقنيات التدفق المستمر.

ملاحظة : يكون حفظ العيّنة باستعمال حمض النيتريك (8.4) المناسب شرط أن يثبت بأن معايرة الزرنيخ أو الأنتيموان لا تتأثر باستعمال هذا الكاشف.

2.6. الإرجاع المسبق.

وبما أن الزرنيخ (III) والأنتيموان (III) يتفاعلان كمّا وبسرعة في الشروط المطبقة في التقنية بواسطة الهيدرير،

يجب إرجاع الزرنيخ (V) إلى الزرنيخ (III) والأنتيموان (V) الى الأنتيموان (III) قبل مرحلة توليد الهيدرير.

1.2.6.طريقة عمل نظامية لعيّنات الماء.

تخضع إلى معالجة مسبقة كل من عيّنات الماء والأرضية على بياض والمحاليل على بياض، كما يأتي :

ينقل قسم من العيّنة (40 ملل إلى 50 ملل) بدقة في حوجلة مدرّجة سعتها 100 ملل.

يضاف (30 ± 0,5) ملل من حمض الكلورهيدريك (3.4).

إضافة (2 ± 0,1) ملل من محلول إيودور البوتاسيوم وحمض الأسكوربيك (9.4)، يخلط ويترك ليستقر لمدة لا تقل عن ساعتين (2). بحيث يسمح بإرجاع الزرنيخ (V) إلى الزرنيخ (III) والأنتيموان (V) الى الأنتيموان (III).

ينقل الخليط إلى حوجلة مدرّجة ويميّه بالماء (2.4) للحصول على 100 ملل من المحلول.

إذا تم تطبيق أحجام عيّنات أخرى، تُستخدم الكواشف والأدوات المناسبة للأحجام المختارة.

ملاحظة – لمزيد من الدقة، يمكن أيضا أن توزع العينة بكميات كبيرة باستخدام حوجلة موزونة فارغة. في هذه الحالة، يحسب الحجم انطلاقا من الكتلة الحجمية ومن الكتلة ومن ثم تسجيله.

2.2.6. العيّنات التي تتطلب هضما إضافيا.

فيما يخص العيّنات التي تحتوي على كمية كبيرة من المواد الصلبة و/أو الزرنيخ أو الأنتيموان العضوي، تجرى خطوة هضم إضافية. يتجاوز هذا مجال تطبيق هذا المنهج، ولكنه يمكن تحليل العيّنات بواسطة طريقة عمل مماثلة في حالة ما تخضع الكواشف التي تطرقت إلى تصحيح المادة والتي تحضّر بنسبة مضبوطة من حمض النيتريك(8.4) وحمض الكلوروهيدريك (4.4) كما هو الحال بالنسبة إلى المحاليل على بياض والمحاليل المعيارية التي يجب أن تخضع إلى تصحيح المادة.

7. ضبط الأجهزة :

تُضبط الأدوات وفقا لدليل تعليمات المصنّع. ومن المستحسن استعمال تصحيح آلي للضوضاء. يعطي الشكلان 1 و2 مثالا على طريقة الضبط.

يجب التحقق من تلف الأنابيب والتأكد من فعالية اشتغال المضخة كل يوم يستعمل فيه هذا النظام، واستبدال بعض العناصر إذا لزم الأمر. يجب أن تبقى جميع مسافات الأنابيب بين ناقل العيّنة ومولد البخار والكاشف، في الحد الأدنى الممكن.

تملأ خزانات الكاشف على التوالي، مع محلول الكاشف على بياض(10.4) ومحلول رباعي هيدروبورات الصوديوم (7.4).

يضبط نظام توليد البخار المستمر وفقا لتوصيات المصنّع. يجب التأكد من أن تدفق الكاشف يوجد ضمن التوازن المقبول وأن البخاخة مثبتة بشكل صحيح، على سبيل المثال إذا كان النظام يحتوي على لهب الهيدروجين الذي يشتعل. وبمجرد توفر ظروف الاستقرار، يبدأ التحليل.

عندما تستعمل أداة الشركة المصنعة لهب الهيدروجين، يؤدي الكاشف $NaBH_4$ (7.4) وظيفة مزدوجة :

أ) إرجاع الزرنيخ أو الأنتيموان إلى هيدرور،

ب) توليد الهيدروجين لمصدر التذرية.

قد تحتاج هذه الأخيرة إلى توسيع تركيز $NaBH_4$ (7.4) لتتوافق مع معدلات تدفق الضخ والغازات المستعملة على الأجهزة وتحقيق مستويات الضوضاء بما يتفق مع مستويات الكشف المطلوبة في هذا المنهج.

يجب تحديد كمية المعايير والعيّنات باستعمال نفس خصائص التدفق.

يُفتح صمام الأرغون (2.5) لتوفير الغاز الناقل. ويجب استعمال نظام تجفيف (إزالة الرطوبة) (3.5) مناسب. تُفتح حنفية غاز التجفيف (2.5). ويجب تعديل التدفق وفقا لتعليمات المصنّع.

يُختار التضخم المطلوب لكاشف الإشعاع الذري. يجب التأكد من أن نطاق الكاشف المختار مناسب لتركيز العيّنة المأخوذة للمعايرة.

إذا كانت العينات خارج المعايرة لنطاق معين، يتم إجراء تحليل جديد لهذه العيّنات بعد تمييه العينة ضمن نطاق المعايرة. إذا تم تخفيف العيّنة، يجب أن يكون المخفف هو المحلول الكاشف على بياض (10.4)، أي مع تصحيح المادة.

يجب أن تخضع العيّنات التي تم هضمها لتصحيح المادة بالنسبة للمعايير والمحاليل على بياض باستعمال نفس تركيزات الحمض لتوفير بيانات موثوقة.

8 .طريقة العمل :

تُتبع تعليمات المصنّع لضبط الشروط الخاصة وطرق عمل البرامج لإجراء التحليل الكمي.

يتعيّن التأكد من أن النظام متوازن عن طريق التحكم في خلفية إشعاع مستقر بوجود محلول الكاشف على بياض (10.4) ومحلول رباعي هيدروبورات الصوديوم (7.4) المتدفق في فاصل غاز/سائل. إذا كان وقت التسخين غير كاف يمكن أن يتغير خط الأساس للكاشف خلال دورة التحليل.

تُحلّل محاليل المعايرة (1.1.4) والعينات (6) والمحاليل على بياض(10.4) بالتعاقب كما هو مطلوب أو تلقائيا على النحو الآتي :

– يُحمّل ناقل العيّنات بمحاليل المعايرة (6.1.1.1.4) أو (6.2.1.1.4) والعيّنات (6) والمحاليل على بياض (10.4) ويبدأ برنامج ناقل العيّنات. يسمح تحليل العيّنة على بياض خلال الدورة بتحديد ما إذا حدث تلوث . وإذا ثبت حدوث تلوث كبير ، فإنّ النتائج التحليلية تكون موضع شك.

– يتواجد الزرنيخ غير العضوي في حالتي أكسدة، زرنيخ (V) وزرنيخ (III) والأنتيموان غير العضوي يتواجد أيضا في حالتي أكسدة، أنتيموان (V) وأنتيموان (III) . من الضروري تحويل جميع أنواع الزرنيخ أو الأنتيموان إلى زرنيخ (III) أو أنتيموان (III) قبل توليد الهيدريدات. يعطي الزرنيخ (V) أو الأنتيموان (V) استجابة أقل بكثير مقارنة بالزرنيخ (III) أو الأنتيموان (III).

– تُحضّر معايير الزرنيخ (V) أو الأنتيموان (V) (5.1.1.1.4) أو (5.2.1.1.4) بتراكيز معروفة وتُحلّل بعد الإرجاع المسبق (2.6) للتحقق من صحة مرحلة الإرجاع المسبق من طريقة العمل هذه .

9 . المعايرة وتحليل المعطيات :

1.9. المتطلبات العامة.

يجب تطبيق عامل التخفيف لكل عيّنة. إذا تم إجراء تخفيفات إضافية على عيّنات مهما كانت، يجب تطبيق العامل المناسب على التراكيز المحسوبة للعيّنات. يجب تصحيح تراكيز العيّنات التي أضيفت لها الكواشف الإضافية للحفاظ على العيّنة بواسطة الطرح الموافق للمحاليل على بياض. يجب أن يتم تصحيح المادة بحذر لهذه المحاليل .

2.9 الحساب باستعمال منحنى المعايرة.

يُرسم منحنى المعايرة انطلاقا من المعطيات المقاسة لمحاليل المعايرة، أي باستعمال منهج الانحدار الخطي.

يُحسب تركيز الزرنيخ ρ (As) أو الأنتيموان ρ (Sb) باستعمال الصيغتين (1) أو (2) :

$$\rho(As) = \frac{(F_S - F_b)\, V_M}{b_{As}\, V_p} \qquad (1)$$

$$\rho(Sb) = \frac{(F_S - F_b)\, V_M}{b_{Sb}\, V_p} \qquad (2)$$

حيث :

ρ (As) : تركيز الزرنيخ في العيّنة بالميكروغرام في اللتر،

ρ (Sb) : تركيز الأنتيموان في العيّنة بالميكروغرام في اللتر،

Fs : استجابة الإشعاع لعيّنة الماء،

F_b : استجابة الإشعاع للمحلول على بياض،

b_{As} : منحدر منحنى المعايرة للزرنيخ ومقياس الحساسية باللتر في ميكروغرام،

b_{Sb} : منحدر منحنى المعايرة للأنتيموان ومقياس الحساسية باللتر في ميكروغرام،

V_M : حجم المحلول الذي يجب قياسه بالميليلتر،

V_p : حجم العينة المستعملة لتحضير المحلول والمقاس بالميليلتر (ملل).

10 .التعبير عن النتائج :

يعبر عن النتائج بالميكروغرام / لتر، وبتقريب 0,01 ميكروغرام / لتر. لا يستعمل أكثر من رقمين معبرين.

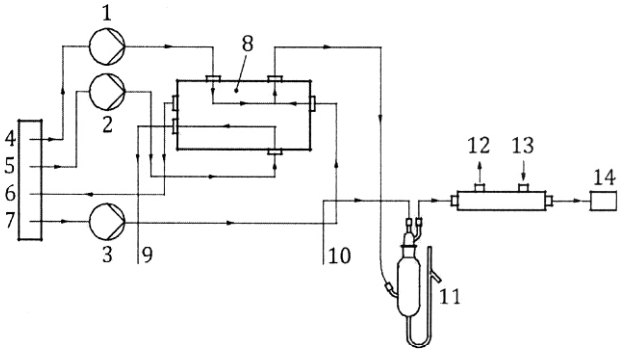
ملاحظة عامة :

– على الرغم من أنه يمكن استعمال أي غاز خامل لتطهير الزرنيخ أو الأنتيموان من جهاز فصل الغاز / السائل ، فإنّ الاستجابة المثلى للإشارة يتم الحصول

عليها باستعمال الأرغون. يمكن استعمال النيتروجين، لكنه يطفئ إشارة الإشعاع ، مما يقلل من الحساسية. ينصح بعدم استعمال الهواء بسبب خطر الانفجار.

– يمكن أيضًا إزالة بخار الماء بواسطة أنبوب التجفيف. عند استعمال هذه الطريقة، يجب توخي الحذر لتجنب تجمع الزرنيخ أو الأنتيموان في خزان الاسترجاع بسبب الاحتجاز الزائد للرطوبة.

الشكل 1 - مخطط تدفق تخطيطي لنظام توليد الهيدرور



البيانات :

1، 2، 3 : مضخات

4 : كاشف على بياض

5 : عيّنة

6 : إعادة التدوير

7 : المرجع

8 : صمام أخذ العيّنات

9 : النفايات

10 : غاز ناقل الأرغون

11 : فاصل غاز / سائل

12 : غازات التجفيف التي تخرج من نظام التجفيف "Nafion" (3.5)

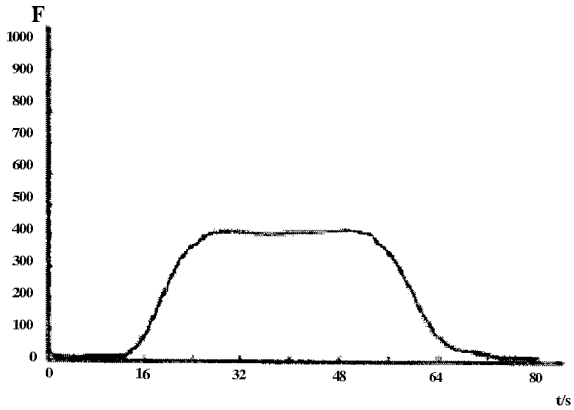
13 : غازات التجفيف التي تدخل إلى نظام التجفيف "Nafion" (3.5)

14 : مطياف الإشعاع الذّري (AFS).

ملاحظة – يتكون مولد البخار ذو التدفق المستمر من مضخة حلقية ذات سرعة ثابتة توفر محلولا رباعي هيدروبورات الصوديوم (7.4)، ومحلول الكاشف على بياض (10.4) والعيّنة. يسمح صمام التبديل بالمرور من المحلول الكاشف على بياض إلى العيّنة أو إلى المحلول المرجعي والعكس. يمر مولد البخار من المحلول الكاشف على بياض إلى محلول العيّنة والعكس حسب تسلسل محدد، بحيث ترتبط الإشارة المقاسة مباشرة بمستويات الخلفية للزرنيخ أو الأنتيموان في العيّنة. تعد استجابة الإشارة في الشكل 2، مجرد مثال.

يمكن استعمال أي نظام مناسب آخر بقدر ما يكون أداؤه مُرضيا.

الشكل 2 - تمثيل لاستجابة نموذجية لإشارة وجود الزرنيخ أو الأنتيموان في عيّنة الماء، تم قياسها بواسطة مطياف الاشعاع الذّري بتوليد الهيدرير.



البيانات :

F : إشارة الإشعاع.

t/s : الوقت بالثانية.

ملاحظة : تصل الإشارة إلى مرحلة الذروة عند إدخال العيّنة، ثم تعود إلى خط الأساس بمجرد استبدال العيّنة بالكاشف على بياض (10.4). يجب أن تخضع العيّنات والمعايير والمحاليل على بياض لتصحيح المادة الأصلية.

وزارة السياحة والصناعة التقليدية

قرار مؤرّخ في 16 ذي الحجة عام 1439 الموافق 27 غشت سنة 2018، يعدل القرار المؤرّخ في 20 رجب عام 1435 الموافق 20 مايو سنة 2014 والمتضمن تقرير إعداد مخططات التهيئة السياحية لمناطق التوسع والمواقع السياحية لكل من شاطئ الشلف وخروبة ورميلة الوريعة وشاطئ ستيدية (ولاية مستغانم).

إنّ وزير السياحة والصناعة التقليدية،

– بمقتضى المرسوم رقم 88–232 المؤرخ في 25 ربيع الأول عام 1409 الموافق 5 نوفمبر سنة 1988 والمتضمن الإعلان عن مناطق التوسع السياحي، المعدل،