

- 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 الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء بواسطة مطياف الامتصاص الذري، إجباريا.

المادة 2 : من أجل معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء بواسطة مطياف الامتصاص الذري، فإنّ مخابر مراقبة الجودة وقمع الغش والمخابر المعتمدة لهذا الغرض، ملزمة باستعمال المنهج المبين في الملحق المرفق بهذا القرار.

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

المادة 3 : ينشر هذا القرار في الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية.

حرر بالجزائر في 20 ربيع الأول عام 1439 الموافق 9 ديسمبر سنة 2017.

محمد بن مرادي

الملحق

منهج معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء بواسطة مطياف الامتصاص الذري

1. مجال التطبيق :

يحدد هذا المنهج تقنية معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم (calcium et magnésium) المنحل في الماء بواسطة مطياف الامتصاص الذري.

يطبق هذا المنهج لتحليل مياه الشرب والمياه الخام، ويمكن استخدامه أيضا للمياه التي تحتوي إلى ما يصل 50 ملغ/ل من الكالسيوم و5 ملغ/ل من المغنيزيوم.

إذا استعملت شعلة أسيتيلان/الهواء (flamme acétylène/air) مع عامل التخفيف

وزارة التجارة

قرار مؤرخ في 20 ربيع الأول عام 1439 الموافق 9 ديسمبر سنة 2017، يجعل منهج معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء بواسطة مطياف الامتصاص الذري، إجباريا.

إن وزير التجارة،

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

- 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 شوال 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 وكيفيات 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،

كاربونات الكالسيوم (تقريباً 250 ملل). توضع للغليان لبضع دقائق ليزاح ثاني أكسيد الكربون (dioxyde de carbone) المنحل ثم يترك ليبرد. يصب المحلول بكميات في حوالة مدرجة بـ 1000 ملل. ويخفف إلى غاية العلامة المحددة بحمض الكلورهدريك (2.3).

يحفظ المحلول في قارورة من متعدد الإيثيلان (polyéthylène) أو من متعدد البروبيلان (polypropylène).

6.3 مغنيزيوم (magnésium) (Mg) المحلول الأم لـ 1000 ملغ/ل.

يجفف جزء من أكسيد المغنيزيوم (MgO) في 180° لمدة ساعة واحدة. يوزن 1,66 غ ± 0,01 غ من مواد مجففة وتحلل في حمض الكلورهدريك (2.3). يخفف إلى 1000 ملل بهذا الحمض في حوالة مدرجة.

يحفظ المحلول في قارورة من متعدد البروبيلان (polypropylène).

7.3 كالسيوم - مغنيزيوم، محلول معايير موافق لـ 20 ملغ من الكالسيوم و 2 ملغ من المغنيزيوم في اللتر.

بواسطة ماصة، يحول 20 ملل من المحلول الأم للكالسيوم (5.3) و 2 ملل من المحلول الأم للمغنيزيوم (6.3) في حوالة مدرجة بـ 1000 ملل. يكمل إلى العلامة المحددة بحمض الكلورهدريك (2.3).

4. التجهيزات :

أدوات متداولة في مخبر التحاليل الفيزيائية-الكيميائية، وخاصة ما يأتي :

مطيايف الامتصاص الذري، تثبت وتشغل وفقاً لتعليمات المصنّع، مجهزة بمقطر الكحول مناسب لشعلة أسيتيلان / الهواء أو لشعلة أسيتيلان/أحادي الأوكسيد لثنائي الأزوت ومن مصباح ذي مهبط (cathode) مقعر لمعايرة الكالسيوم والمغنيزيوم.

ملاحظة :

* تنظف كل الأدوات الزجاجية بواسطة حمض الكلورهدريك مخفف (1+1) ساخن وتشطف بالماء.

* يترك اختيار الشعلة المستعملة للمستخدم. تجدر الإشارة أنّ شعلة أسيتيلان / أحادي الأوكسيد لثنائي الأزوت هي الأفضل للعينات ذات محتوى مرتفع من المواد المذابة أو التي تحتوي على الفوسفات (phosphates) أو السولفات (sulfates) أو الألمينيوم (aluminium) أو السيليس (silice)، وبصفة عامة من الأفضل استعمال شعلة أسيتيلان / أحادي الأوكسيد لثنائي الأزوت إذا كان تركيب العينة معقداً أو غير معروف.

من 1 إلى 10 كما هو مبين في (1.6)، تكون مجموعة تراكيز الأمثل من 3 إلى 50 ملغ/ل للكالسيوم ومن 0,9 إلى 5 ملغ/ل للمغنيزيوم.

2. المبدأ :

إجراء معايرة مطياف الامتصاص الذري بعد إضافة كلورور اللانثان (chlorure de lanthane) (إذا استعملت شعلة أسيتيلان / الهواء أو كلورور السيزيوم (chlorure de césium) (إذا استعملت شعلة أسيتيلان/ أحادي أكسيد ثنائي الأزوت) (flamme acétylène / monoxyde diazote) للحد من التداخلات.

ويقاس الامتصاص في 422,7 نانومتر بالنسبة للكالسيوم، وفي 285,2 نانومتر بالنسبة للمغنيزيوم.

3. الكواشف :

أثناء التحليل، يجب استعمال فقط الكواشف ذات نوعية تحليلية معترف بها، ماء مقطر أو ذي نوعية مكافئة. (يمكن استعمال محاليل جاهزة أو متوفرة تجارياً).

1.3 حمض كلورهدريك (acide chlorhydrique)

$C(HCl) = 1,18$ غ/ملل.

2.3 حمض كلورهدريك (acide chlorhydrique)

$C(HCl) = 0,1$ مول/ل.

يخفف 8 ملل من حمض كلورهدريك (1.3) بـ 1 لتر من الماء.

3.3 كلورور اللانثان (chlorure de lanthane)

($LaCl_3$)، محلول بـ 20 غ/ل.

يوضع في حوالة مدرجة بـ 1 ل، 24 غ من أكسيد اللانثان (oxyde de lanthane) (La_2O_3) (ذو نوعية خاصة لمطيايف الامتصاص الذري). يضاف ببطء وبعناية، 50 ملل من حمض كلورهدريك (1.3)، مع الرجّ لينحلّ أكسيد اللانثان. يخفف حتى العلامة المحددة بالماء.

4.3 كلورور السيزيوم (chlorure de césium)

(CSCI) محلول بـ 20 غ من السيزيوم في اللتر.

يحلل 25 غ من كلورور السيزيوم في 1 لتر من حمض الكلورهدريك (2.3).

5.3 كالسيوم (calcium) (Ca) المحلول الأم بـ

1000 ملغ/ل. يجفف جزء من كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) في 180° م لمدة ساعة واحدة ويترك ليبرد داخل المجفف، يوزن 2,5 ± 0,01 غ من مواد مجففة، وتوضع للعزل في 100 ملل من الماء. تضاف ببطء الكمية المطلوبة من حمض الكلورهدريك (2.3) لتحلل

يضاف باستعمال ماصة، 10 ملل من العينة وتكمل إلى الحجم بواسطة حمض الكلور هيدريك (2.3).

إذا كانت تراكيز الكالسيوم أو المغنيزيوم في عينة المخبر أعلى من مجموعة التراكيز المبينة في الجدول 1، يستخدم أصغر حجم مناسب للعينة.

2.6 تجربة على بياض :

تجرى بالتوازي مع المعايير، تجربة على بياض باستعمال نفس الكواشف ونفس الكميات وبتابع نفس طريقة العمل، لكن بتعويض حجم عينة التجربة المستعمل في (1.6) بحجم مطابق من الماء.

3.6 تحضير مجموعة المعايير :

يضاف في مجموعة من سبع (7) حوجلات مدرجة بـ 100 ملل :

– 10 ملل من محلول كلورور اللانثان (3.3)، إذا استعملت شعلة أسيتيلان/الهواء،

– أو 10 ملل من محلول كلورور السيزيوم (4.3) إذا استعملت شعلة أسيتيلان/أحادي الأوكسيد لثنائي الأزوت.

بواسطة ماصة، يضاف 0، 2,5، 5، 10، 15، 20 و 25 ملل من محلول معاير من الكالسيوم – المغنيزيوم (7.3) ويخفف إلى معلم بواسطة حمض الكلور هيدريك (2.3). تراكيز محاليل المعايير مبينة في الجدول 2.

5. الاقتطاع :

يجب أن تقتطع العينات في قارورات من متعدد الإيثيلان أو متعدد البروبيلان نظيفة ثم تجمد في أسرع وقت بعد الاقتطاع مع 8 ملل من حمض الكلور هيدريك (1.3)، للحد من العامل الهيدروجيني (pH) وتجنب ترسب كاربونات الكالسيوم (carbonate de calcium) ويجب تحليل العينات في أسرع وقت بعد اقتطاعها.

6. طريقة العمل

1.6 إمداد عينات التجربة :

إن العينات التي تحتوي على مواد خاصة بعد عملية التحميص، يجب أن تكون مصفاة لتجنب انسداد المقطر والبخاخات.

يحضر عدد كاف من الحوجلات المدرجة بـ 100 ملل، يضاف لكل حوجلة :

– 10 ملل من محلول كلورور اللانثان (chlorure de lanthane) (3.3)، إذا استعملت شعلة أسيتيلان/الهواء،

– أو 10 ملل من محلول كلورور السيزيوم (chlorure de césium) (4.3)، إذا استعملت شعلة أسيتيلان/أحادي الأوكسيد لثنائي الأزوت.

الجدول 1- طول الموجة ، مجموعات التراكيز المثالية

مغنيزيوم	كالسيوم	طول الموجة (نانومتر)	
285,2	422,7		
0,9 إلى 5	3 إلى 50	شعلة أسيتيلان/هواء (flamme acétylène/air)	تركيز العنصر الصغير (ملغ/ل)
0,2 إلى 2	2 إلى 20	شعلة أسيتيلان/أحادي أوكسيد لثنائي الأزوت (flamme acétylène/monoxyde de diazote)	

الجدول 2- تراكيز محاليل المعايير

حجم المحلول المعايير للكالسيوم والمغنيزيوم (Ca-Mg) (ملل)							
25	20	15	10	5	2,5	0	تركيز الكالسيوم (ملغ/ل)
5	4	3	2	1	0,5	0	تركيز المغنيزيوم (ملغ/ل)
0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0	

ملاحظة - تطبق هذه التراكيز إذا استعملت شعلة أسيتيلان/هواء (flamme acétylène/air). بالنسبة لشعلة أحادي الأوكسيد لثنائي الأزوت/أسيتيلان (flamme acétylène/monoxyde de diazote) يمكن أن يكون ضروريا استعمال تراكيز أخرى.

وحجم العينة المقتطعة (عادة 10 ملل)، من الحجم الكلي للحوجلة المدرجة (100 ملل) ومن قيمة التجربة على بياض، كما يأتي :

إن تراكيز كتلة الكالسيوم، $Q_{Ca,1}$ ، والمغنيزيوم، $Q_{Mg,1}$ ، المعبر عنها بالمليغرام في اللتر (ملغ/ل)، معطاة في المعادلتين الآتيتين :

$$Q_{Ca,1} = Q_{Ca,2} \frac{FV_1}{V_0}$$

$$Q_{Mg,2} = Q_{Mg,1} \frac{FV_1}{V_0}$$

حيث :

$Q_{Ca,2}$: هو تركيز الكالسيوم، بالمليغرام في اللتر (ملغ/ل)، المحسوب انطلاقا من منحنى المعايرة، مع الأخذ بعين الاعتبار القيمة المتحصّل عليها في التجربة على بياض.

$Q_{Mg,2}$: هو تركيز المغنيزيوم، بالمليغرام في اللتر (ملغ/ل)، المحسوب انطلاقا من منحنى المعايرة، مع الأخذ بعين الاعتبار القيمة المتحصّل عليها في التجربة على بياض.

f : هو العامل، (1,008) من التخفيف الموافق إلى إضافة حمض الكلوريدريك (1.3) لعينة التجربة.

V_0 : هو الحجم بالملييلتر، من العينة الأولية (عادة، 10 ملل) مقتطعة للتحليل.

V_1 : هو الحجم، بالملييلتر (100 ملل)، للحوجلة المدرجة بـ 100 ملل المبيّنة في (1.6).

إذا وجب التعبير عن الوحدات لكميات المادة، أي : بالمليمول في اللتر (mmol/l)، تستعمل المعادلتان الآتيتان :

$$C_{Ca} = \frac{Q_{Ca,1}}{40,1}$$

$$C_{Mg} = \frac{Q_{Mg,1}}{24,3}$$

يعبر عن النتائج بالمليغرام (ملغ) بالتقريب من 0,02 ميليمول (mmol).

4.6 معايرة وتحديد :

تؤخذ القياسات على أطوال الموجة المبيّنة في الجدول 1 المشار إليه أعلاه، تمتص محاليل المعايرة والتجربة على بياض في ترتيب عشوائي مع مص محلول من حمض الكلوريدريك (2.3) بين كل محلول.

تنشأ منحنيات المعايرة للكالسيوم والمغنيزيوم انطلاقا من الامتصاصات المقاسة بدلالة تراكيز الكالسيوم والمغنيزيوم.

من الأحسن أن يكون منحنى المعايرة خطيا بالنسبة لمجموعات التركيز المبيّنة سابقا. إذا كان غير خطي، يجب البحث عن مصدر الخطأ وتصحيحه ثم تكرار المعايرة.

تمتص محاليل التجربة مع مص حمض الكلوريدريك (2.3) بين كل محلول وتحدد الامتصاصات.

ملاحظة :

* من الممارسات الحسنة التأكد من منحدر منحنى المعايرة على فترات منتظمة (مثال، كل عشر (10) عينات).

* عند استعمال شعلة أسيتيلان/الهواء، ينخفض تداخل المركبات المنكسرة للضوء التي تحتوي على الفوسفات (phosphates) أو السولفات (sulfates) أو الألمنيوم (aluminium) أو السيليس (silice) وبإضافة كلورور اللانثان (chlorure de lanthane).

* عند استعمال شعلة أسيتيلان / أحادي أكسيد لثنائي الأزوت يتم الحد من آثار التلّين بإضافة كلورور السيزيوم (chlorure de césium).

7. التعبير عن النتائج :

يستنتج من منحنى المعايرة، التراكيز الحقيقية للكالسيوم والمغنيزيوم في محاليل التجربة وفي تجربة على بياض. من هذه القيم، تحسب تراكيز الكالسيوم والمغنيزيوم للعينة الأولية، مع أخذ بعين الاعتبار حجم حمض الكلوريدريك المستعمل للتحض