

قرارات، مقررات، آراء

وزارة التجارة

قرار مؤرخ في 17 صفر عام 1438 الموافق 17 نوفمبر سنة 2016، يجعل منهج معايرة النترت في المياه بتقنية مطياف الامتصاص الجزيئي، إجباريا.

إن وزير التجارة،

– بمقتضى المرسوم الرئاسي رقم 15-125 المؤرخ في 25 رجب عام 1436 الموافق 14 مايو سنة 2015 والمتضمن تعيين أعضاء الحكومة، المعدل،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 90-39 المؤرخ في 3 رجب عام 1410 الموافق 30 يناير سنة 1990 والمتعلق برقابة الجودة وقمع الغش، المعدل والمتمم، لا سيما المادة 19 منه،

– 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 05-465 المؤرخ في 4 ذي القعدة عام 1426 الموافق 6 ديسمبر سنة 2005 والمتعلق بتقييم المطابقة،

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

– 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 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 النترت في المياه بتقنية مطياف الامتصاص الجزيئي، إجباريا.

المادة 2 : من أجل معايرة النترت في المياه بتقنية مطياف الامتصاص الجزيئي، فإن 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 17 صفر عام 1438 الموافق 17 نوفمبر سنة 2016.

بختي بلعاب

الملحق

منهج معايرة النترت في المياه بتقنية مطياف الامتصاص الجزيئي

1. الموضوع :

يحدد هذا المنهج تقنية مطياف الامتصاص الجزيئي لمعايرة النترت في مياه الشرب والمياه المعدنية الطبيعية ومياه المنبع ومياه الخام ومياه الصرف الصحي.

2. مجال التطبيق :

1.1. مجال المعايرة :

يطبق هذا المنهج لتحديد تركيز النترت إلى غاية $Q_N = 0,25$ ملغ/ل باستعمال الحجم الأقصى (40 ملل) من عينة التجربة.

2.2. حد الكشف :

باستعمال أحواض سمكها 40 ملم وعينة التجربة حجمها 40 ملل، يتم إيجاد حد الكشف في النطاق :
 $0,002 \text{ ملغ/ل} \leq Q_N \leq 0,001 \text{ ملغ/ل}$.

3.3. الحساسية :

باستعمال عينة التجربة بـ 40 ملل، وأحواض سمكها 40 ملم يعطي التركيز $Q_N = 0,062$ ملغ/ل امتصاصا بحوالي 0,66 وحدة.

يحفظ المحلول في قارورة زجاجية بنية اللون، حيث يبقى هذا المحلول مستقرًا لمدة ستة (6) أشهر، على الأقل.

3.4. الكاشف الملون :

يذوب $40 \pm 0,5$ غ من الأمينو - 4 بنزين سولفوناميد (amino-4 benzène sulfonamide) أو حمض سولفانيليك (acide sulflanilique) $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)$ في مزيج متكون من 100 ± 1 ملل من حمض أورثوفوسفوريك (1.4) (acide orthophosphorique) ومن 500 ± 50 ملل من الماء، في وعاء بيشر.

تذوب $2 \pm 0,02$ غ من ثنائي كلوريدات N-(نافتيل-1)-ثنائي أمينو 2.1 إيثان، (dichlorhydrate de N(naphtyl-1)) $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2-2\text{HCL})$ (diamino- 1.2 éthane) في المحلول المتحصل عليه.

ينقل إلى حوالة مدرجة سعتها 1000 ملل ويكمل الحجم بالماء. يجانس جيدا.

يحتفظ بالمحلول في قارورة زجاجية بنية اللون حيث يبقى هذا المحلول ثابتا لمدة شهر واحد (1) إذا تم حفظه في درجة حرارة بين 2 و 5°C .

ملاحظة : هذا الكاشف خطير. فيجب تجنب كل ملامسة مع الجلد أو تناوله أو تناول أحد مكوناته.

4.4. النيتريت : محلول معياري ذو تركيز، $Q = 100$ ملغ/ل.

يذوب $0,4922 \pm 0,0002$ غ من نيتريت الصوديوم (مجفف في 105°C خلال ساعتين (2) سا)، على الأقل) في حوالي 750 ملل من الماء، ينقل المحلول بالكمية في حوالة مدرجة سعتها 1000 ملل ويكمل الحجم بالماء.

يبقى هذا المحلول ثابتا لمدة شهر واحد، على الأقل، إذا تم حفظه في قارورة زجاجية مغلقة بنية اللون في درجة حرارة تتراوح بين 2 و 5°C ، (10).

5.4. النيتريت : محلول معياري ذو تركيز $Q = 1$ ملغ/ل.

يقتطع بواسطة ماصة 10 ملل من المحلول المعياري من النيتريت (4.4)، ثم يدخل في حوالة مدرجة سعتها 1000 ملل ويكمل الحجم بالماء.

يحضر هذا المحلول قبل كل استعمال ويتخلص منه بعد ذلك.

باستعمال عينة التجربة بـ 40 ملل وأحواض سمكها 10 ملم، يعطي التركيز $Q = 0,25$ ملغ/ل امتصاصا بحوالي 0,67 وحدة.

4.4. التداخل :

إذا كانت العينة لديها قلوية عالية، يمكن ملاحظة بعض التداخلات، (9).

يبين الجدول 4 مختلف التداخلات المحتملة أن تحدث مع المواد التي توجد في عينات الماء أحيانا.

من بين المواد التي تخضع للتجربة فإن تلك التي تتداخل بصفة واضحة هي: الكلورامين (chloramine) والكلور (chllore) وثيوسولفات (thiosulfate) ومتعدد فوسفات الصوديوم (polyphosphate de sodium) والحديد (III) (fer (III)).

3. المبدأ :

يتأسس هذا المبدأ على :

- تفاعل أيونات النترتيت الموجودة في عينة التجربة لـ pH يساوي 1,9 مع الكاشف أمينو -4 بنزين سولفوناميد (amino-4 benzène sulfonamide) بوجود حمض أورثوفوسفوريك (acide orthophosphorique) للحصول على ملح ثنائي أزويك (sel diazoïque) الذي يشكل مركبا وردي اللون مع ثنائي كلوريدات N-(نافتيل-1)-ثنائي أمينو 2.1 إيثان (dichlorhydrate de N (naphtyl-1) diamino-1.2 éthane) (مضاف مع الكاشف الأمينو -4 بنزين سولفوناميد).

- يقاس الامتصاص في موجة طولها 540 نانومتر.

4. الكواشف :

عند إجراء التحليل، تستعمل فقط الكواشف ذات نوعية تحليلية معترف بها، وماء مقطر أو ماء ذو نقاوة مكافئة.

1.4. حمض أورثوفوسفوريك

(acide orthophosphorique)، محلول لـ 15 مول/ل $(Q = 1,70$ غ/ملل).

2.4. حمض أورثوفوسفوريك

(acide orthophosphorique)، محلول بحوالي 1,5 مول/ل.

يضاف باستعمال ماصة، 25 ملل من حمض أورثوفوسفوريك (acide orthophosphorique) (1.4) إلى 150 ± 25 ملل من الماء. يجانس ويبرد في درجة حرارة المحيط. ينقل المحلول إلى حوالة مدرجة سعتها 250 ملل ويكمل الحجم بالماء.

ملاحظة 2 : يجب مراقبة طول الموجة الموافق للامتصاص الأقصى في كل مرة يستعمل فيها هذا المنهج للمرة الأولى كما يجب اختياره للمعايير الموالية.

3.7. تصحيح اللون :

إذا كان لون العيّنة المأخوذة للتجربة من المحتمل تداخله أثناء قياس الامتصاص، تفحص عيّنة ثانية كما هو مبين في (2.7)، لكن يعوض الكاشف الملون (3.4) بـ 1 ملل من محلول حمض الأورثوفوسفوريك (2.4).

4.4. التجربة على بياض :

تجرى تجربة على بياض كما هو مبين في الفقرة (2.7)، بتعويض عيّنة التجربة بـ 40 ± 2 ملل من الماء.

5.7. إنشاء منحني المعايرة :

في مجموعة من تسع حوكلات مدرّجة سعتها 50 ملل، يدخل بواسطة سحاحة، أحجام من المحلول المعايير للنترت (5.4) المبينة في الجدول 1 أدناه.

يضاف الماء إلى محتوى كل حوجلة ليصل الحجم إلى 40 ± 2 ملل كما هو مبين في (2.7)، الفقرة الثالثة، باستعمال أحواض ذات السمك المحدد في الجدول 1 أدناه. يسحب الامتصاص إلى حد الصفر للامتصاصات الأخرى المتحصل عليها للمحاليل للمعايرة ويرسم لكل سمك حوض منحني الامتصاص حسب كتلة النترت المعبر عنها بالأزوت، يجب أن تكون المنحنيات خطية ومارة بالمصدر.

الجدول 1

سمك الحوض	الكتلة الموافقة للنترت المعبر عنها بالأزوت m_N	حجم المحلول المعايير للنترت (5.4)
ملل	ميكروغرام	ملل
10 و 40 *	0	0
40	0,50	0,50
10 و 40	1	1
40	1,50	1,50
40	2	2
10 و 40	2,50	2,50
10	5	5
10	7,50	7,50
10	10	10

* يمكن أيضا استعمال أحواض سمكها 50 ملل.

5. التجهيزات :

الأدوات المتداولة في المخبر وما يأتي :

المطيات : يسمح بإجراء القياسات في طول موجة

540 نانومتر، مجهز بأحواض سمكها 10 ملل و 40 ملل.

تغسل جميع الأدوات الزجاجية بعناية بواسطة

محلول حمض كلوريدريك (HCL) بحوالي 2 مول/ل

وتشطف بمياه غزيرة.

6. اقتطاع العيّنات :

يجب اقتطاع عيّنات المخبر في قارورات زجاجية

ويجب أن تحلل في أسرع وقت ممكن خلال 24 ساعة

التي تلي اقتطاع العيّنات. تضمن درجة الحرارة بين

2 و 5 °م حفظا جيّدا لعدة أنواع من العيّنات، يوصى

بالتحقق من ذلك.

7. طريقة العمل :

1.7. العيّنة المأخوذة للتجربة :

يكون 40 ملل الحد الأقصى لحجم عيّنة التجربة.

وهذا يتلاءم مع تحديد تركيز النترت حتى يصل إلى $Q_N = 0,25$ ملغ/ل.

يمكن استعمال عيّنات أصغر عند الحاجة، وذلك

لتحديد تراكيز أعلى بكثير من النترت.

إذا كانت عيّنة المخبر تحتوي على مواد عالقة، يجب

أن تترك لتترسب أو ترشّح عبر ورقة الألياف

الزجاجية قبل اقتطاع عيّنة التجربة.

2.7. المعايرة :

يقتطع الحجم المراد من عيّنة التجربة بواسطة

ماصة ويوضع في حوجلة مدرّجة سعتها 50 ملل وإذا

اقتضى الأمر، يوصل الحجم إلى 40 ± 2 ملل بالماء.

ملاحظة 1 : من الأحسن أن يضبط الحجم دائما في

40 ± 2 ملل بالماء لضمان عامل هيدروجيني (pH)

مناسب للتفاعل (بعد إضافة الكاشف).

يضاف، بواسطة ماصة، 1 ملل من الكاشف الملون

(3.4). يجانس مباشرة مع التدوير ويكمل الحجم بالماء.

تجانس وتترك لترتاح. يجب أن يكون العامل

الهيدروجيني (pH) في هذه المرحلة $1,9 \pm 0,1$ ، (9).

يقاس بعد 20 دقيقة، على الأقل، من إضافة

الكاشف، امتصاص المحلول على طول موجة موافقة

للامتصاص الأقصى (حوالي 540 نانومتر) في حوض

سمكه مناسب باستعمال الماء كسائل مرجعي.

V : هو حجم عينة التجربة بالميليلتر.

يمكن التعبير عن النتيجة بتركيز كتلة الأزوت Q_N أو النتريت $Q_{NO_2^-}$ بالمليغرام في اللتر (ملغ/ل)، أو بتركيز كمية أيونات النتريت، $c(NO_2^-)$ ، بالميكرومول في اللتر).

يبين الجدول 2 عوامل التحويل المناسبة.

الجدول 2

$c(NO_2^-)$	$Q_{NO_2^-}$	Q_N	
ميكرومول/ل	ملغ/ل	ملغ/ل	
71,4	3,29	1	$Q_N = 1 \text{ ملغ/ل}$
21,7	1	0,304	$Q_{NO_2^-} = 1 \text{ ملغ/ل}$
1	0,046	0,014	$c(NO_2^-) = 1 \text{ ميكرومول/ل}$

مثال :

تركيز الأزوت $Q_N = 1 \text{ ملغ/ل}$ يوافق لتركيز النتريت $Q_{NO_2^-} = 3,29 \text{ ملغ/ل}$.

2.8 الدقة :

يحدد الانحراف المعياري للتكرارية وإعادة التجربة بين المخابر كما هو مبين في الجدول 3.

8. التعبير عن النتائج :

1.8. طريقة الحساب :

يعطى الامتصاص المصحح A_T لمحلل التجربة بالمعادلة الآتية : $A_T = A_S - A_B$

أو، إذا أُجري تصحيحا للون، يعطى الامتصاص بالمعادلة : $A_T = A_S - A_B - A_C$

حيث :

A_S : هو الامتصاص المقاس لمحلل التجربة،

A_B : هو امتصاص المحلول للتجربة على بياض،

A_C : هو امتصاص المحلول المحضّر لتصحيح اللون.

ملاحظة : من الضروري أن تقاس القيم A_S ، A_B ، A_C في أحواض لها نفس السمك لعينة خاصة.

إنطلاقا من الامتصاص المصحح A_T ، تحدد الكتلة الموافقة للنتريت والمعبر عنها بالميكروغرام من الأزوت، وذلك بواسطة منحني المعايرة (5.7) لسمك حوض مناسب.

يعطى تركيز النتريت والمعبر عنه بالمليغرام من الأزوت في اللتر (ملغ/ل)، بالمعادلة الآتية :

$$\frac{m_N}{V}$$

حيث :

m_N : هي كتلة النتريت، المعبر عنها بالميكروغرام للأزوت والموافقة للامتصاص المصحح A_T ،

الجدول 3

فرق النومية (ملغ/ل)		سمك الحوض	حجم عينة الاقتطاع	تركيز النتريت Q_N	العيّنة
إعادة التجربة	التكرارية	ملم	ملل	ملغ/ل	
---	0,0001 إلى 0,0003	40	40	0	محلل معاير
0,0018 إلى 0,0002	0,0002 إلى 0,0008	40	40	0,04	محلل معاير
0,009 إلى 0,003	0,0011 إلى 0,0054	10	40	0,40	محلل معاير
0,040 إلى 0,007	0,002 إلى 0,026	10	5	1,60	محلل معاير
0,021 إلى 0,004	0,002 إلى 0,020	10	5	1,01	مياه قذرة مستعملة
0,004 إلى 0,001	0,0003 إلى 0,0026	10	40	0,20	مياه البحر
0,012 إلى 0,002	0,0008 إلى 0,0116	10	25	0,30	مياه النهر

يضاف 10 ± 1 ملل من محلول حمض السولفوريك (acide sulfurique)، $c = 2,5$ مول/ل، ثم تجانس بعناية.

تملاً سحاحة سعتها 50 ملل من محلول معاير للنترت (4.4)، ويضبط جهاز القياس بحيث تكون نهاية السحاحة منغمسة تحت سطح محلول حمضي للبرمنغنات الموجود داخل الحوجلة. تعالير إلى غاية زوال اللون. عند الاقتراب من الحصول على انعطاف زوال اللون، يسخن المحلول عند 40°C وتواصل المعايرة ببطء إلى حين زوال التلون لبرمنغنات. يسجل حجم المحلول المعاير للنترت المستعمل لمعايرة البرمنغنات.

50 ملل من المحلول المعاير لبرمنغنات البوتاسيوم، $c = 0,01$ (1/5 KMnO₄) مول/ل، يوافق 3,502 ملغ من الأزوت. وبالنسبة للمحلول المعاير للنترت (4.4)، يجب أن يكون الحجم المستعمل للمعايرة 35,02 ملل.

يتلاءم المحلول المعاير للنترت فقط إذا كان الحجم المستعمل للمعايرة محصوراً في المجال $35,02 \pm 0,40$ ملل.

9. حالات خاصة :

إذا كانت قلوية العينة مرتفعة حيث لا يكون العامل الهيدروجيني (pH) مساوياً $1,9 \pm 0,1$ بعد معالجة عينة التجربة وتخفيفها إلى 40 ملل، من الأحسن إضافة محلول حمض الأرثوفوسفوريك (2.4) قبل التخفيف للحصول على العامل الهيدروجيني (pH) الخاص بها. كما يقبل المنهج قاعدية من هيدروجينوكاربونات تساوي، على الأقل، 300 ملغ/ل في عينة التجربة بـ 40 ملل دون أن يكون هناك انحراف بالنسبة للعامل الهيدروجيني (pH) الخاص بها.

10. ملاحظات حول طريقة العمل :

يمكن أن تكون المحاليل المعايرية للنترت غير مستقرة، ويمكن مراقبة تركيز المحلول المعاير للنترت (4.4) المستعمل حسب المنهج الآتي :

تقتطع بواسطة ماصة 50 ملل من محلول معاير من برمنغنات البوتاسيوم (permanganate de potassium)، $c = 0,01$ (1/5 KMnO₄) مول/ل، وتوضع في حوجلة مخروطية سعتها 250 ملل.

الجدول 4

مفعول مواد أخرى على النتائج

المادة	الملح المستعمل	كتلة المادة * ميكروغرام	مفعول ** على المعايرة لـ		
			$0 = m_N$ ميكروغرام	$1 = m_N$ ميكروغرام	$10 = m_N$ ميكروغرام
المغنيزيوم	أسيئات	1000	0	0	-0,07
البوتاسيوم	كلورور	100	0	0	-0,07
البوتاسيوم	كلورور	1000	0	-0,03	-0,13
الصوديوم	كلورور	100	0	0	-0,02
الصوديوم	كلورور	1000	0	-0,01	-0,13
الهيدروجينوكاربونات	صوديوم	6100(HCO ₃ ⁻)	0	+0,03	+0,01
الهيدروجينوكاربونات	صوديوم	12200(HCO ₃ ⁻)	0	+0,03	+0,06
النترات	بوتاسيوم	1000(N)	0	0	-0,06
الأمونيم	كلورور	100(N)	0	-0,01	-0,03
كادميوم	كلورور	100	0	-0,03	-0,03

الجدول 4 (تابع)

مفعول ** على المعايير لـ			كتلة المادة * ميكروغرام	الملح المستعمل	المادة
10 = mN ميكروغرام	1 = mN ميكروغرام	0 = mN ميكروغرام			
0	-0,04	0	100	أسيتات	الزنك
-0,03	+0,04	0	100	كلورور	المنغنيز
-0,03	+0,04	0	10	كلورور	الحديد (III)
-0,51	-0,06	0	100	كلورور	الحديد (III)
-0,07	-0,06	-0,06	100	أسيتات	النحاس
-0,03	0	0	100	سولفات	الألومنيوم
--	0	0	100(SiO ₂)	صوديوم	السيليكات
-0,09	+0,04	0	100	--	اليوريا
-0,82	-0,03	0	100(S ₂ O ₃ ²⁻)	صوديوم	الثيوسولفات
-0,77	0	0	1000(S ₂ O ₃ ²⁻)	صوديوم	الثيوسولفات
-0,25	-0,22	0	2(Cl ₂)	--	الكلور
-2,81	-1,01	-0,01	20(Cl ₂)	--	الكلور
-0,07	-0,06	--	2(Cl ₂)	--	الكلورامين
-2,78	-0,30	-0,01	20(Cl ₂)	--	الكلورامين
-0,01	0	0	100		الكلورور الهيدروكسيلا مونيوم
-0,82	-0,03	0	50		الهيكساميتافوسفات الصوديوم
-8,10	-0,80	0	500		الهيكساميتافوسفات الصوديوم

* كتلة المادة الموجودة في عينة التجربة كتلة معبر عنها بكتلة العنصر أو المركب، ما عدا حالة وجود تعليمات مخالفة، موضوعة في الجدول 4 أعلاه بين قوسين.

** المفعول الأقصى الذي لا ينتج أي تداخل هو كالتالي : 0 ± 0,02 ميكروغرام، 1 ± 0,08، 10 ± 0,14 ميكروغرام (إلى حد الثقة 95%).