

المرفق ١٠

توجيه بشأن تحول/ذوبان الفلزات
والمركبات الفلزية في الأوساط المائية

المرفق ١٠

توجيه بشأن تحول/ذوبان الفلزات والمركبات
الفلزية في الأوساط المائية^(١)

م ١-١٠ مقدمة

م ١-١٠-١ يستهدف هذا التوجيه للاختبارات تحديد معدل ومدى قدرة الفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان على إطلاق أشكال أيونية وأشكال أخرى حاملة للفلزات في صورة متاحة في الأوساط المائية في ظروف اختبارات معملية تمثل في مجموعها الظروف التي تحدث في البيئة عموماً. ويمكن استخدام هذه المعلومات متى توفرت لتقييم السمية المائية القصيرة الأمد والطويلة الأمد للفلزات أو المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان التي انطلقت منها أشكال قابلة للذوبان. ويمثل هذا التوجيه حصيلة جهد دولي تحت إشراف منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لوضع نهج لاختبار السمية وتفسير البيانات المتعلقة بالفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية الضئيلة الذوبان (المرجع ١ بهذا المرفق، والقسم م ٩-٧ من المرفق ٩). ونتيجة للاجتماعات والمناقشات التي عقدت حديثاً في إطار منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي والاتحاد الأوروبي، أُجريت ونشرت أعمال تجريبية على فلزات ومركبات فلزية عديدة وضع على أساسها هذا التوجيه (المراجع من ٥ إلى ١١ بهذا المرفق).

م ١-١٠-٢ وينبغي تقييم السمية المائية القصيرة الأمد والطويلة الأمد للفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان عن طريق مقارنة (أ) تركيز أيون الفلز في المحلول، الذي ينطلق أثناء التحول أو الذوبان في وسط مائي قياسي مع (ب) بيانات قياسية مناسبة للسمية الإيكولوجية تحدد عند استخدام ملح ذائب للفلز (قيم حادة ومزمنة). وتوفر هذه الوثيقة توجيهاً لإجراء اختبارات التحول/الذوبان. ولا تدخل استراتيجية استنباط تصنيف الخطورة البيئية باستخدام نتائج بروتوكول الذوبان/التحول في نطاق هذه الوثيقة التوجيهية، ويمكن الاطلاع عليها في القسم م ٩-٧ بالمرفق ٩.

م ١-١٠-٣ ولأغراض هذا التوجيه، تعرّف وتوصف تحولات الفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان، في سياق الاختبار، على النحو التالي:

(أ) الفلزات، في حالتها الأساسية (M^0) لا تذوب في الماء، ولكنها قد تتحول لإعطاء شكل متاح للذوبان. وهذا يعني أن الفلز يمكن أن يتفاعل في الحالة الأساسية مع الوسط المحيط لإعطاء نواتج قابلة للذوبان كأيونية أو أنيونية. وفي هذه العملية، يتأكسد الفلز أو يختزل من الحالة المتعادلة أو حالة الأكسدة صفر لإعطاء حالة أكسدة أعلى؛

(ب) في المركب الفلزي البسيط، مثل الأكسيد أو الكبريتيد، يوجد الفلز بالفعل في حالة أكسدة، بحيث لا يرحح حدوث مزيد من الأكسدة للفلز عندما يضاف المركب إلى الوسط المائي. غير أنه بينما قد لا تتغير حالة الأكسدة، قد يؤدي التفاعل مع الوسط أشكالاً أكثر قابلية للذوبان. ويمكن اعتبار المركب الفلزي الضئيل الذوبان مركباً يمكن أن يحسب له ناتج قابلية للذوبان، ويعطي كمية صغيرة من الشكل متاح بالذوبان. بيد أنه ينبغي إدراك أن تركيز المحلول النهائي قد يتأثر بعدد من العوامل منها ناتج قابلية الذوبان في بعض المركبات الفلزية التي تترسب أثناء اختبار التحول/الذوبان، مثل هيدروكسيد الألومنيوم.

م ٢-١٠ المبادئ

م ١-٢-١٠ يتوخى أن يكون هذا التوجيه للاختبار بروتوكولاً قياسياً للاختبارات المعملية للتحول/الذوبان على أساس إجراءات تجريبية بسيطة هزّ كميات متنوعة من المادة المختبرة في وسط مائي منظم عند أس هيدروجيني محدد، وأخذ عينات من المحاليل وتحليلها في فترات زمنية محددة لتعيين تركيزات أيونات الفلز الذائبة في الماء. ويرد في النص أدناه وصف لنوعين مختلفين من الاختبارات:

(١) OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No.29, Environment Directorate, Organisation for Economic Co-operation and Development, April 2001

م ١٠-٢-٢ اختبار فحص التحول/الذوبان: المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان

م ١٠-٢-٢-١ يمكن في حالة المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان تعيين التركيز الأقصى للفلز الذائب الكلي على أساس حد قابلية ذوبان المركب الفلزي أو من اختبار فحص للتحول/قابلية الذوبان. والهدف من اختبار الفحص، الذي يجرى على مستوى حمل أو تركيز واحد، هو تعيين المركبات التي تحدث لها إذابة سريعة أو تحول سريع بحيث تكون قدرة سميتها الإيكولوجية غير مختلفة عن الأشكال القابلة للذوبان.

م ١٠-٢-٢-٢ وتضاف المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان التي تتسم بأصغر حجم جسيمات تمثيلي متداول في السوق التجارية إلى الوسط المائي بمستوى حمل مفرد مقداره ١٠٠ مغم/ل. ويتم بلوغ الذوبان الذي يجرى عليه الاختبار عن طريق الهزّ خلال مدة ٢٤ ساعة. وبعد الهزّ يقاس تركيز الأيونات الفلزية الذائبة.

م ١٠-٢-٣ الاختبار الكامل للتحول/الذوبان: الفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان

م ١٠-٢-٣-١ الهدف من الاختبار الكامل للتحول/الذوبان هو تعيين مستوى ذوبان أو تحول الفلزات أو مركباتها الضئيلة الذوبان بعد مدة زمنية محددة عند مستويات حمل مختلفة للطور المائي. وتضاف الأشكال المتكتلة و/أو المساحيق عادة إلى الوسط المائي عند ثلاثة مستويات حمل مختلفة: ١٠ و ١٠٠ و ١٠٠٠ مغم/ل. ويمكن استخدام مستوى حمل واحد مقداره ١٠٠ مغم/ل إذا كان لا يتوقع انطلاق قدر ملحوظ من الأشكال الفلزية القابلة للذوبان. ويتحقق الذوبان/التحول باستخدام الهزّ المنظم الذي لا يسبب سحج الجسيمات. وتبنى نتيجة التحول/الذوبان القصير الأمد على أساس تركيزات الأيونات الفلزية الناتجة بعد مدة ذوبان/تحلل مقدارها ٧ أيام. وتوضع نتيجة التحول/الذوبان الطويل الأمد على أساس تركيزاتها بعد مدة ٢٨ يوماً باستخدام مستوى حمل مفرد هو ١ مغم/ل.

م ١٠-٢-٣-٢ ونظراً لأن الأس الهيدروجيني يؤثر تأثيراً كبيراً في التحول/الذوبان، فإن كلا من اختبار الفحص والاختبار الكامل يجرى من حيث المبدأ عند الأس الهيدروجيني الذي يحقق أقصى تركيز للأيونات الفلزية في المحلول. ولمراعاة الظروف الموجودة في البيئة عموماً، يجب استخدام نطاق الأساس الهيدروجيني من ٦ إلى ٨,٥، باستثناء حالة الاختبار الكامل لمدة ٢٨ يوماً، حيث ينبغي استخدام النطاق ٥,٥ إلى ٨,٥ لمراعاة إمكانية التأثيرات الطويلة الأمد في البحيرات الحمضية.

م ١٠-٢-٣-٣ وبالنظر أيضاً إلى أن مساحة سطح الجسيمات في العينة المختبرة تؤثر بدرجة هامة في معدل ومدى الذوبان/التحلل، فإن المساحيق تختبر عند أصغر حجم جسيمات تمثيلي موجود في السوق، بينما تختبر التكتلات عند حجم الجسيمات التمثيلي للمناولة والاستخدام العاديين. وينبغي استخدام قطر جسيمات مبدئي مقداره ١ مم في حالة وجود معلومات. ولا يمكن تجاوز هذا القطر المبدئي في الفلزات المتكتلة إلا إذا كان هناك مبرر كافٍ لذلك. وينبغي قياس مساحة السطح النوعية لتوصيف العينات المتشابهة ومقارنتها.

م ١٠-٣ نطاق انطباق الاختبار

ينطبق هذا الاختبار على جميع الفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية الضئيلة الذوبان. وهناك استثناءات، كما في حالة بعض الفلزات التي تتفاعل مع الماء، ينبغي أن يكون لها ما يبررها.

م ١٠-٤ معلومات عن المادة المختبرة

ينبغي في اختبارات التحول/الذوبان، استخدام المواد في شكلها الموجود في السوق. ومن المهم لتفسير نتائج الاختبار بطريقة صحيحة الحصول على المعلومات التالية عن المواد المختبرة:

- (أ) اسم المادة، وصيغتها الكيميائية، واستخدامها في السوق؛
- (ب) طريقة التحضير الكيميائية - الفيزيائية؛
- (ج) تعريف دفعة الإنتاج المستخدمة للاختبار؛
- (د) الوصف الكيميائي: النقاوة الكلية (في المائة) والشوائب المحددة (في المائة أو جزء في المليون)؛
- (هـ) الكثافة (غم/سم^٣) أو الوزن النوعي؛

- (و) المساحة السطحية المقيسة (سم²/غم) - مقيسة بطريقة برونور وإيمت وتيلر (BET) لقياس امتصاص - إطلاق النتروجين، أو بطريقة مماثلة؛
- (ز) التخزين، وتاريخ انتهاء الصلاحية؛
- (ح) المعلومات المعروفة عن قابلية الذوبان ونواتج الذوبان؛
- (ط) تعيين الخطورة واحتياطات المناولة المأمونة؛
- (ي) صحائف بيانات سلامة المواد (MSDS) أو ما يعادلها.

م ١٠-٥ وصف طريقة الاختبار

م ١٠-٥-١ الأجهزة والكواشف

م ١٠-٥-١-١ الأجهزة والكواشف التالية ضرورية لإجراء الاختبار:

- (أ) قوارير زجاجية مغلقة منظفة مسبقاً ومشطوفة بالحمض لأخذ العينات (الفقرة م ١٠-٥-١-٢)؛
- (ب) وسط التحويل/الذوبان (ISO 6341) (الفقرة م ١٠-٥-١-٣)؛
- (ج) مستلزمات تنظيم حموضة محلول الاختبار (الفقرة م ١٠-٥-١-٤)؛
- (د) معدات الهز: مداري، قلاب بشفرات رأسية، هزاز معلمي أو معدات مماثلة (م ١٠-٥-١-٥)؛
- (هـ) مرشحات مناسبة (مثل مرشح Acrodisc بمسام ٠,٢ ميكرومتر) أو جهاز للتردد المركزي لفصل المادة الصلبة عن السوائل (الفقرة م ١٠-٥-١-٧). ينبغي تشغيل مرشح أكروودسك ما لا يقل عن ثلاث مرات باستخدام وسط جديد لتجنب ارتفاع مكونات الفلزات في العينة عند بداية الاختبار؛
- (و) معدات لضبط درجة حرارة المفاعلات بدقة $\pm ١,٥$ °س في النطاق ٢٠°س - ٢٣°س، من قبيل غرفة مكيفة الحرارة أو حمام مائي؛
- (ز) محاقن و/أو ماصات أو توماتية؛
- (ح) مقياس للأس الهيدروجيني يعطي نتائج مقبولة في نطاق ٠,٢ وحدة أس هيدروجيني؛
- (ط) مقياس للأكسجين الذائب، مزود بإمكانية لقياس درجة الحرارة؛
- (ي) ترمومتر أو مزدوجة حرارية؛ و
- (ك) معدات لتحليل الفلزات (من قبيل المقياس الطيفي (سبكترومتر) للامتصاص الذري، والمقياس الطيفي لانبعث البلازما المحوري بالتقارن الحثي) ذات دقة مقبولة، ويفضل أن تكون ذات حد تكميم أدنى خمس مرات من أدنى قيمة مرجعية للسمية المائية المزمّنة.

م ١٠-٥-١-٢ ويجب تنظيف جميع أوعية الاختبار الزجاجية بعناية بالطرق المعملية العادية، وتنظيفها بالحمض (مثل، حمض الهيدروكلوريك) وبعد ذلك شطفها بماء متزوع الأيونات. ويجب أن يتسع مفاعل الاختبار (سعة لترين) لاحتواء لتر أو لترين من الوسط المائي دون أن يفيض أثناء فترة الهز. فإذا كان الوسط منظماً باستخدام الهواء (الاختبارات التي تجرى عند أس هيدروجيني مقداره ٨)، فإنه ينصح بزيادة قدرة الهواء التنظيمية في الوسط عن طريق زيادة نسبة عمود الهواء/السائل (على سبيل المثال لتر من الوسط السائل في قارورة سعة ٢,٨ لتر).

م ١٠-١-٥-٣ وينبغي استخدام ماء معدل المكونات (reconstituted) وفقاً للمعيار ISO 6341^(٢)، كوسط قياسي للتحويل/الذوبان. ويجب تعقيم وسط الاختبار بالترشيح (مسام ٢، ٠ ميكرومتر) قبل استخدامه في الاختبارات. وفيما يلي التركيب الكيميائي للوسط القياسي للتحويل/الذوبان (للاختبارات التي تجرى عند الأس الهيدروجيني ٨ أو أعلى):

بيكربونات الصوديوم NaHCO ₃	:	٦٥,٧ مغم/ل
كلوريد البوتاسيوم KCL	:	٥,٧٥ مغم/ل
كلوريد الكالسيوم المائي CaCl ₂ . 2H ₂ O	:	٢٩٤ مغم/ل
كبريتات المغنسيوم المائية MgSO ₄ .7H ₂ O	:	١٢٣ مغم/ل

وبالنسبة للاختبارات التي تجرى عند قيم أساس هيدروجينية أقل، يبين التركيب الكيميائي في الفقرة م ١٠-١-٥-٧.

م ١٠-١-٥-٤ وينبغي ألا يتجاوز تركيز الكربون العضوي الكلي في الوسط ٢,٠ مغم/ل.

م ١٠-١-٥-٥ وبالإضافة إلى وسط المياه العذبة، قد يستخدم أيضاً وسط اختبار قياسي للمياه المالحة إذا كان يتوقع أن يتأثر أي من قابلية ذوبان المركب الفلزّي أو تحوله بشكل واضح بارتفاع محتوى الكلور أو أي خصائص كيميائية فريدة لمياه البحر وعند توفر بيانات اختبار للسمية في الأنواع الأحيائية البحرية. ويكون التركيب الكيميائي للوسط البحري القياسي في حالة دراسة مياه البحر كما يلي:

فلوريد الصوديوم (NaF)	:	٣ مغم/ل
كلوريد السترنشيوم المائي (SrCl ₂ , 6H ₂ O)	:	٢٠ مغم/ل
حمض البوريك (H ₃ BO ₃)	:	٣٠ مغم/ل
بروميد البوتاسيوم (KBr)	:	١٠٠ مغم/ل
كلوريد البوتاسيوم (KCl)	:	٧٠٠ مغم/ل
كلوريد الكالسيوم المائي (CaCl ₂ , 2H ₂ O)	:	١,٤٧ غم/ل
كبريتات الصوديوم (Na ₂ SO ₄)	:	٤,٠ غم/ل
كلوريد المغنسيوم المائي (MgCl ₂ , 6H ₂ O)	:	١٠,٧٨ غم/ل
كلوريد الصوديوم (NaCl)	:	٢٣,٥ غم/ل
سليكات الصوديوم المائية (Na ₂ SiO ₃ , 9H ₂ O)	:	٢٠ مغم/ل
بيكربونات الصوديوم (NaHCO ₃)	:	٢٠٠ مغم/ل

وينبغي أن تكون الملوحة ٣٤ ± ٠,٥ غم/كغم والأس الهيدروجيني ٨,٠ ± ٠,٢. كما ينبغي تخلص ماء البحر

المعدّل المكونات من الفلزات (ASTM E 729-96).

م ١٠-١-٥-٦ وتجري اختبارات التحويل/الذوبان عند أس هيدروجيني يحقق أقصى تركيز لأيونات الفلز الذائبة في النطاق الموصى به للأس الهيدروجيني. ويجب استخدام نطاق أساس هيدروجيني ٦ - ٨,٥ لاختبار الفحص والاختبار الكامل لمدة ٧ أيام، بينما يستخدم النطاق ٥,٥ - ٨,٥ للاختبار الكامل لمدة ٢٨ يوماً (الفقرة م ١٠-٢-٣-٢).

م ١٠-١-٥-٧ ويمكن تنظيم الوسط عند أس هيدروجيني ٨ عن طريق تحقيق حالة اتزان مع هواء يوفر تركيز ثاني أكسيد الكربون فيه قدرة تنظيم طبيعية كافية لحفظ الأس الهيدروجيني في نطاق ٠,٢ ± وحدة أس هيدروجيني طوال مدة أسبوع واحد (المرجع ٧، المرفق ١٠). ويمكن زيادة حيز الهواء فوق السائل لتحسين قدرة الهواء على تنظيم الأس الهيدروجيني للوسط المائي.

ولضبط الأس الهيدروجيني عند ٧ أو ٦ وحتى الأس الهيدروجيني ٨ و٨,٥، يبين الجدول م ١٠-١ تركيبات الوسط

الموصى بها، وكذلك محتوى الهواء من ثاني أكسيد الكربون أثناء تمريره في الحيز العلوي، والقيم المحسوبة للأس الهيدروجيني تحت هذه الظروف.

(٢) الأغراض تصنيف الأخطار، تقارن نتائج اتباع بروتوكول التحلل/الذوبان مع بيانات السمية الإيكولوجية القائمة للفلزات والمركبات الفلزية. غير أنه لأغراض هذا التقييم للبيانات، قد تكون هناك حالات يكون من المناسب فيها استخدام الوسط المائي من اختبار تحول مستكمل في اختبار السمية الإيكولوجية لبراغيث الماء والأسماك وفقاً للتوجيهين ٢٠٢ و ٢٠٣ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. فإذا كانت تركيزات الملح CaCl₂ 2H₂O والملح MgSO₄. 7H₂O لوسط التحويل منخفضة إلى خمس التركيزات في الوسط وفقاً للمعيار ISO 6341، أمكن أيضاً استخدام وسط التحويل المستكمل (بعد إضافة المغذيات المجهرية) في اختبار السمية الإيكولوجية للطحالب وفقاً للتوجيه OECD 201.

الجدول م ١٠-١: التركيب الكيميائي الموصى به لوسط الاختبار

١٩٤,٢٥ مغم/ل	٦٤,٧٥ مغم/ل	١٢,٦ مغم/ل	٦,٥ مغم/ل	NaHCO ₃	التركيب الكيميائي للوسط المائي
٥,٧٤ مغم/ل	٥,٧٥ مغم/ل	٢,٣٢ مغم/ل	٠,٥٨ مغم/ل	KCl	
٢٩,٤ مغم/ل	٢٩٤ مغم/ل	١١٧,٦ مغم/ل	٢٩,٤ مغم/ل	CaCl ₂ .2H ₂ O	
١٢٣,٢٥ مغم/ل	١٢٣,٢٥ مغم/ل	٤٩,٢ مغم/ل	١٢,٣ مغم/ل	MgSO ₄ .7H ₂ O	
٠,٠٣٨ في المائة (الهواء)	٠,٠٣٨ في المائة (الهواء)	٠,١٠ في المائة	٠,٥٠ في المائة	تركيز ثاني أكسيد الكربون (CO ₂) (مستكمل بالهواء) في وعاء الاختبار	
٨,٥	٧,٩٨	٧,٠٧	٦,٠٩	الأس الهيدروجيني المحسوب	

الملاحظة ١: حسبت قيم الأساس الهيدروجينية باستخدام النظام (Facility for the analysis of chemical thermodynamics) (<http://www.crct.polymt.ca/fact/fact.htm>).

الملاحظة ٢: في حين لم يتحقق البروتوكول إلا لنطاق الأس الهيدروجيني ٠-٦,٠-٨,٠، لا يجوز هذا الجدول من الوصول إلى الأس الهيدروجيني ٥,٥. ولم يتم التحقق في التجارب من مكونات الأس الهيدروجيني ٨,٥ في حالة وجود فلز.

م ١٠-١-٥-٨ ويمكن استخدام طرائق بديلة أخرى لتنظيم الأس الهيدروجيني لوسط الاختبار إذا كان تأثير طريقة التنظيم المطبقة على الشكل الكيميائي ومعدل تحول الجزء الفلزّي الذائب ضئيلاً. ولا ينبغي تعديل الأس الهيدروجيني خلال الاختبار باستخدام حمض أو قلوي.

م ١٠-١-٥-٩ وينبغي أثناء الاختبارات الكاملة للتحول/الذوبان توفير الهزّ الكافي للمحافظة على معدل تدفق الوسط المائي على المادة موضع الاختبار مع المحافظة على سلامة سطح جسيمات المادة المختبرة وأي ناتج تفاعل صلب يتكون على السطح أثناء الاختبار. ويمكن تحقيق ذلك بالنسبة للتر واحد من الوسط المائي باستخدام ما يلي:

- (أ) قلاب ذو ريشات رأسية بسرعة ٢٠٠ لفة في الدقيقة، على أن ترتفع الريشات عن القاع بمسافة ٥ سم في وعاء تفاعل سعة ١ لتر. ويتكون القلاب من ريشتين من البروبيلين مقاس ٤٠ مم × ١٥ مم مثبتتين على قضيب من الصلب المغطى بطلاء من كلوريد البولي فينيل (PVC) بقطر ٨ مم وطول ٣٥٠ مم؛ أو
- (ب) قارورة سعة ٣-١ لتر بسدادة مطاطية وموضوعة على هزاز دوار أو هزاز معملي بسرعة ١٠٠ لفة في الدقيقة.

ويمكن استخدام طرائق أخرى شريطة استيفاء معايير سلامة السطوح وتجانس المحلول.

م ١٠-١-٥-١٠ ويتوقف اختيار طريقة فصل المواد الصلبة والسائلة على ما إذا كان يحدث امتصاص للأيونات الفلزّية الذائبة على المرشحات، وما إذا كان يتولد مستحلب نتيجة للهزّ المين في الفقرة م ١٠-١-٥-٩، وهو يعتمد بدوره على توزيعات أحجام الجسيمات وعلى كثافة الجسيمات. وبالنسبة للمواد الصلبة التي تزيد كثافتها على ٦ غم/سم^٣ تقريباً ويقل نطاق أحجام جسيماتها ليصل إلى ٥٠ في المائة > ٨ ميكرومتر، فقد بينت الخبرة أنه لا يحتمل أن تؤدي طرائق الهزّ الخفيف الموصوفة في الفقرة م ١٠-١-٥-٩ إلى تكوين مستحلبات. ولذلك، فإن ترشيح عينة في مرشح محقني غشائي أليف للماء من البولي إيثير سلفون بقطر ٢٥ مم ومسام ٠,٢ ميكرومتر (يمكن استخدام غطاء علوي كمرشح أمامي بمسام ٠,٨ ميكرومتر) يعطي محلولاً خالياً تقريباً من المواد الصلبة.

غير أنه قد يكون من المفيد عند حدوث مستحلبات وقف الهزّ لتمكين المستحلب من الاستقرار لمدة ٥ دقائق قبل أخذ عينة من المحلول.

م ١٠-٥-٢ اشتراطات أساسية

م ١٠-٥-٢-١ طريقة التحليل

يلزم لإجراء الاختبارات أن تكون هناك طريقة تحليلية موثقة لتحليل الفلز الكلي الذائب في وسط الاختبار. وينبغي أن يكون حد التحليل الأدنى أقل من القيمة ذات الصلة بالسمية المزمدة أو الطويلة الأمد التي تستمد من اختبارات السمية الإيكولوجية.

ويجب بيان جوانب التثبيت التالية من الطريقة التحليلية كحد أدنى:

- (أ) الحد الأدنى للكشف والتقدير الكمي في طريقة التحليل؛
- (ب) نطاق الخطية التحليلية في النطاق التحليلي المطبق؛
- (ج) اختبار عينة ضابطة (غير معاملة) باستخدام وسط التحول (يمكن إجراء هذا الاختبار أثناء الاختبارات)؛
- (د) دراسة تأثير مادة أساس وسط التحول على قياسات الفلز المتأين الذائب؛
- (هـ) الرصيد الوزني المتبقي (في المائة) بعد انتهاء اختبار التحول؛
- (و) قابلية نتائج التحليل للتكرارية؛
- (ز) خواص امتصاص أيونات الفلز الذائبة على المرشحات (إذا استخدم الترشيح لفصل الأيون الفلزي القابل للذوبان عن أيون الفلز الجامد).

م ١٠-٥-٢-٢ تعيين الأس الهيدروجيني المناسب لوسط الذوبان

يجب في حالة عدم توفر بيانات منشورة إجراء اختبار مبدئي للتأكد من إجراء الاختبار عند الأس الهيدروجيني الذي يحقق أقصى تحول/ذوبان في نطاق الأساس الهيدروجينية المبينة في م ١٠-٢-٣-٢ وم ١٠-٥-١-٦.

م ١٠-٥-٢-٣ قابلية تكرار نتائج التحول

م ١٠-٥-٢-٣-١ بالنسبة لاختبار عادي يتضمن ثلاثة أوعية اختبار مكررة وعينتين مكررتين في كل وعاء اختبار في كل مدة اختبار، من المعقول، في حالة كل حمل ثابت من المادة يختبر في نطاق ضيق من أحجام الجسيمات (٣٧-٤٤ ميكرومتر، مثلاً) ونطاق مساحة السطح الكلية، فإن من المعقول توقع أن يكون الاختلاف داخل الوعاء الواحد في بيانات التحول $> 10\%$ في المائة، والاختلاف فيما بين الأوعية $> 20\%$ في المائة (المرجع ٥ من هذا المرفق).

م ١٠-٥-٢-٣-٢ وترد في الفقرات التالية بعض التوجيهات لتقدير تكرارية نتائج اختبار التحول، ويمكن استخدام النتائج فيما بعد لتحسين التكرارية عن طريق إجراء مزيد من الضبط لظروف الاختبار النهائي من خلال تغيير عدد الاختبارات العملية المتطابقة و/أو عدد العينات المتماثلة. كما أن الاختبارات المبدئية تتيح إجراء تقييم لسرعة تحول المادة المختبرة وتساعد في تحديد التواتر المناسب لأخذ العينات.

م ١٠-٥-٢-٣-٣ وينبغي، لدى إعداد وسط التحول/الذوبان، ضبط الأس الهيدروجيني عند الرقم المطلوب (التنظيم بالهواء أو بثاني أكسيد الكربون) عن طريق الهز لمدة نصف ساعة للوصول إلى اتزان الوسط المائي مع الجو المنظم. وتؤخذ ثلاث عينات على الأقل (١٠-١٥ مل) من وسط الاختبار قبل إضافة المادة، وتقاس تركيزات الفلز الذائب في شكل تركيزات العينات الضابطة وتركيزات أساس.

وتهز خمسة أوعية اختبار على الأقل تحتوي الفلز أو المركب الفلزي (١٠٠ مغم/ل مادة صلبة/السائل) كما هو مبين في م ١٠-٥-١-٩ عند درجة حرارة $\pm 1,5^\circ\text{C}$ في النطاق $20^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C}$ ، وتؤخذ عينات ثلاثية بمحقن من كل وعاء اختبار بعد مرور ٢٤ ساعة. وتفصل المادة الصلبة والسائل بمرشح غشائي كما هو مبين في م ١٠-٥-١-١٠، ويجمض المحلول بنقطة أو اثنتين من حمض النتريك من مكونات الفلزات بالأس الهيدروجيني ١ المستهدف ويحلل لتعيين التركيز الكلي للفلز الذائب.

م ١٠-٥-٢-٣-٤ ويجسب المتوسط داخل الوعاء والمتوسط بين الأوعية ومعاملات تغيير التركيزات المقيسة للفلز الذائب.

م ١٠-٥-٢-٣-٥ من أجل ضمان تكرار بيانات التحويل، يوصى بأن:

(أ) تستخدم المختبرات الجديدة مجموعة تدريب؛

(ب) مسحوق فلز واحد بمحالات سطح محددة كإجراء قياسي للمراقبة؛

(ج) يكون مختبر أو مختبران مسؤولان عن المواد الكيميائية المرجعية.

وقد يكون من الضروري فحص مناطق محددة من سطح المساحيق.

م ١٠-٥-٣ أداء الاختبار

م ١٠-٥-٣-١ اختبار فحص الذوبان - المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان

م ١٠-٥-٣-١-١ بعد تحضير وسط اختبار الذوبان، يضاف الوسط إلى ثلاثة أوعية اختبار على الأقل (يتوقف عدد أوعية الاختبار على التكرارية التقديرية أثناء اختبار الفحص). وبعد التقليب لمدة نصف ساعة لبلوغ اتزان الوسط المائي مع الجو العلوي أو تنظيم الأس الهيدروجيني (م ١٠-٥-١-٦ إلى م ١٠-٥-١-٨)، تقاس درجة الحرارة والأس الهيدروجيني وتركيزات الأكسجين الذائب في الوسط المائي. ومن ثم، تؤخذ عينتان على الأقل كل منها ١٠-١٥ مل من وسط الاختبار (قبل إضافة المواد الصلبة)، ثم يقاس تركيز الفلز المذاب في شكل عينات ضابطة وتركيزات أساس.

م ١٠-٥-٣-١-٢ ويضاف المركب الفلزي إلى أوعية الاختبار بحمل ١٠٠ مغم/ل وتغطي أوعية الاختبار وتهز بقوة وبسرعة. وبعد الهز لمدة ٢٤ ساعة، تقاس درجة الحرارة والأس الهيدروجيني وتركيزات الأكسجين المذاب في كل وعاء اختبار، وتؤخذ عينتان أو ثلاث عينات من المحلول. بمحقق من كل وعاء اختبار، ويمرر المحلول من خلال مرشح غشائي كما هو مبين في م ١٠-٥-١-١٠ أعلاه، ويحمض المحلول (١ في المائة من حمض النتريك، مثلاً)، ويحلل لتعيين تركيز الفلز الكلي الذائب.

م ١٠-٥-٣-٢ الاختبار الكامل - الفلزات والمركبات الفلزية

م ١٠-٥-٣-٢-١ تكرر الخطوات المبينة في م ١٠-٥-٣-١-١.

م ١٠-٥-٣-٢-٢ ولأغراض الاختبار لمدة ٧ أيام، تضاف أحمال من المادة مقدارها ١ و ١٠ و ١٠٠ مغم/ل، على التوالي، إلى أوعية الاختبار (يتوقف العدد على التكرارية المقدره وفقاً لما ورد في م ١٠-٥-٣-٢)، التي تحتوي الوسط المائي. وتعلق أوعية الاختبار وتهز وفقاً للتعليمات المبينة في م ١٠-٥-١-٩. وفي حالة إجراء اختبار لمدة ٢٨ يوماً، يمكن تمديد الاختبار باستخدام حمل ١ مغم/ل لمدة ٢٨ يوماً، شريطة اختيار قيمة الأس الهيدروجيني نفسها للاختبارين لمدة ٧ أيام و ٢٨ يوماً. غير أنه نظراً لأن اختبارات ال ٧ أيام لا تجرى إلا عند الأس الهيدروجيني ٦ أو أعلى، فإنه يلزم إجراء اختبارات لمدة ٢٨ يوماً تغطي نطاق الأس الهيدروجيني من ٥,٥ إلى ٦. كما قد يكون من المفيد إدراج اختبار ضابط في الوقت نفسه لا تستخدم فيه المادة المختبرة (محلول اختبار خام). وتقاس درجة الحرارة والأس الهيدروجيني وتركيزات الأكسجين المذاب في كل وعاء اختبار في الفترات الزمنية المقررة (ساعتان، ٦ ساعات، يوم واحد، ٤ أيام، و ٧ أيام)، وتؤخذ عينتان على الأقل (١٠ - ١٥ مل). بمحقق من كل وعاء اختبار. وتفصل المواد الصلبة والسوائل وفقاً للتعليمات المبينة في م ١٠-٥-١-١٠ أعلاه. وتحمض المحاليل (حمض النتريك بتركيز ١ في المائة مثلاً) وتحلل لتعيين تركيز الفلز الذائب. وبعد مرور ال ٢٤ ساعة الأولى، تستكمل أحجام المحلول بحجم من وسط الذوبان الطازج يعادل المقدار الذي سحب من الوسط. وتكرر عملية الاستكمال بعد العمليات التالية لأخذ العينات. وينبغي ألا يتجاوز إجمالي أحجام محاليل الاختبار ٢٠ في المائة من حجم محلول الاختبار الأصلي. ويمكن إيقاف الاختبار عند الحصول على ثلاث قيم متوالية للتركيز الكلي للفلز الذائب لا تختلف بنسبة لا تزيد على ١٥ في المائة. والمدة القصوى لاختبارات الحملين ١٠ و ١٠٠ مغم/ل هي ٧ أيام (اختبارات قصيرة الأمد) والمدة القصوى لاختبار الحمل ١ مغم/ل (الاختبار الطويل الأمد) هي ٢٨ يوماً.

م ١٠-٥-٤ ظروف الاختبار

- م ١٠-٥-٤-١٠ ينبغي إجراء اختبارات التحول/الذوبان عند درجة حرارة معتادة مضبوطة $\pm 1,5$ °س في النطاق ٢٠°س - ٢٣°س.
- م ١٠-٥-٤-٢ وتجري اختبارات التحول/الذوبان عند أس هيدروجيني في النطاق المبين في م ١٠-٢-٣-٢ و م ١٠-٥-٤-٦. وينبغي تسجيل الأس الهيدروجيني لمحول الاختبار في كل فترة زمنية تؤخذ فيها العينات. ويتوقع أن يبقى الأس الهيدروجيني ثابتاً ($\pm 0,2$) وحدة) أثناء معظم الاختبارات، رغم ملاحظة بعض التغيرات القصيرة الأمد من الأس الهيدروجيني عند أحمال ١٠٠ مغم/ل من المساحيق التفاعلية الدقيقة (المرجع ٧ من هذا المرفق) بسبب الخواص المتأصلة للمادة في حالة المساحيق الدقيقة.
- م ١٠-٥-٤-٣ وينبغي توفير حيز علوي فوق الوسط المائي في وعاء التفاعل يكفي في معظم الأحوال للمحافظة على تركيز الأكسجين الذائب أعلى من ٦,٠ مغم/ل، أي ٧٠ في المائة من درجة التشبع البالغة ٨,٥ مغم/ل تقريباً. غير أنه في حالات معينة، لا تكون حركية التفاعل محددة بدرجة إتاحة الأكسجين الجزئي في الهواء العلوي فوق المحلول ولكن بانتقال الأكسجين الذائب إلى ناتج التفاعل، وزوال ناتج التفاعل من السطح البيئي "صلب - محلول". ولا يمكن عمل الكثير في هذه الحالة سوى انتظار استعادة الاتزان.

م ١٠-٥-٤-٤ ولتقليل التلوث الكيميائي والبيولوجي وكذلك التبخير، يجب إجراء عمليات التحول/الذوبان في أوعية مغلقة وفي الظلام، كلما أمكن ذلك.

م ١٠-٦ معالجة النتائج

م ١٠-٦-١ اختبار الفحص

تُحسب متوسطات تركيز الفلز الذائب بعد انقضاء ٢٤ ساعة (مع فترة (فترات) ثقة).

م ١٠-٦-٢ الاختبار الكامل: تعيين مدى الذوبان/التحول

م ١٠-٦-٢-١ الاختبار القصير الأمد

ترسم منحنيات العلاقة بين تركيزات الفلز الذائب، المقيسة أثناء الاختبارات المختلفة القصيرة الأمد (٧ أيام) والزمن، وتعين، إن أمكن، حركيات الذوبان/التحول. ويمكن استخدام نماذج الحركية التالية لوصف منحنيات التحول/الذوبان:

(أ) النموذج الخطي:

$$C_t = C_0 + kt, \text{ mg/l}$$

حيث:

$$C_0 = \text{التركيز الكلي الأولي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن صفر؛}$$

$$C_t = \text{التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن } t;$$

$$k = \text{ثابت المعدل الخطي، مغم/ل - أيام.}$$

(ب) النموذج من الدرجة الأولى:

$$C_t = A(1 - e^{-kt}), \text{ mg/l}$$

حيث:

$$A = \text{حد تركيز الفلز الذائب (مغم/ل) في الاتزان الظاهري = ثابت؛}$$

$$C_t = \text{التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن } t;$$

$$k = \text{ثابت المعدل من الدرجة الأولى، ١/أيام}$$

(ج) النموذج من الدرجة الثانية:

$$C_t = A(1 - e^{-at}) + B(1 - e^{-bt}), \text{ mg/l}$$

حيث:

$$\begin{aligned} C_t &= \text{التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن } t \\ a &= \text{ثابت المعدل من الدرجة الأولى، ١/أيام؛} \\ b &= \text{ثابت المعدل من الدرجة الثانية، ١/أيام؛} \\ C &= A + B \text{ حد تركيز الفلز الذائب (مغم/ل).} \end{aligned}$$

(د) معادلة حركية التفاعل:

$$C_t = a[1 - e^{-bt} - (c/n)\{1 + (b e^{-nt} - n e^{-bt})/(n - b)\}], \text{ mg/l}$$

حيث:

$$\begin{aligned} C_t &= \text{التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن } t \\ a &= \text{معامل الانحدار (مغم/ل)؛} \\ b, c, d &= \text{معاملات الانحدار (١/أيام)؛} \\ n &= c + d \end{aligned}$$

وقد تنطبق معادلات انحدار أخرى لحركية التفاعل (المرجعان ٧ و ٨ بهذا المرفق).

وتقدر بارامترات كل نموذج لكل وعاء مكرر في اختبار التحول عن طريق تحليل الانحدار. ويتجنب هذا النهج المشكلات الممكنة للترابط بين القياسات المتعاقبة لنفس الوعاء المكرر. ويمكن مقارنة القيم المتوسطة باستخدام تحليل قياسي للتباين إذا استخدمت ثلاثة أوعية اختبار مكررة على الأقل. ويقدر معامل التعيين r^2 كمقياس لملاءمة "جودة" النموذج.

١٠-٦-٢-١ الاختبار الطويل الأمد

يرسم منحني العلاقة بين تركيزات الفلز الذائب، المقيسة في حالة الحمل ١مغم/ل أثناء اختبار الـ ٢٨ يوماً؛ ثم تحدد بعد ذلك حركية التحول/الذوبان، إذا أمكن، وفقاً لما ورد في م ١٠-٦-١ وم ١٠-٦-٢.

٧-١٠ م تقرير الاختبار

يجب أن يتضمن تقرير الاختبار المعلومات التالية على الأقل (انظر أيضاً م ١٠-٤ وم ١٠-٥-٢-١):

- (أ) بيان اسم طالب الاختبار والمختبر الذي أجراه؛
- (ب) وصف المادة المختبرة؛
- (ج) وصف وسط الاختبار المعدل المكونات وأحمال الفلز في الوسط؛
- (د) تنظيم الأس الهيدروجيني لوسط الاختبار وتوثيق الأس الهيدروجيني المستخدم (كما هو مبين في م ١٠-٢-٣-٢ ومن م ١٠-٥-١-٦ إلى م ١٠-٥-١-٨) ووصف طريقة التحليل؛
- (هـ) وصف تفصيلي لأجهزة الاختبار وخطوات الاختبار؛
- (و) تحضير المحلول المعياري للفلز؛
- (ز) نتائج التحقق من صحة الطريقة؛
- (ح) نتائج تحليل تركيزات الفلز، والأس الهيدروجيني، ودرجة الحرارة، وتركيز الأكسجين؛
- (ط) تواريخ الاختبارات والتحليل في الفترات الزمنية المختلفة؛
- (ي) متوسط تركيز الفلز الذائب في الفترات الزمنية المختلفة (مع فترات الثقة)؛

- (ك) منحنيات التحول (التركيز الكلي للفلز الذائب مقابل الزمن)؛
- (ل) نتائج تقدير حركية التفاعل، إذا تم تعيينها؛
- (م) معادلة حركية التفاعل، إذا تم تعيينها؛
- (ن) تبريرات للاختلافات عن بروتوكول خطوات الدراسة، إن وجدت، وأسبابها؛
- (س) أي ظروف تكون قد أثرت في النتائج؛
- (ع) الإشارة إلى السجلات والبيانات الخام.

المرفق ١٠

تذييل

المراجع

1. "Draft Report of the OECD Workshop on Aquatic Toxicity Testing of Sparingly Soluble Metals, Inorganic Metal Compounds and Minerals", Sept. 5-8, 1995, Ottawa
2. OECD Metals Working Group Meeting, Paris, June 18-19, 1996
3. European Chemicals Bureau. Meeting on Testing Methods for Metals and Metal Compounds, Ispra, February 17-18, 1997
4. OECD Metals Working Group Meeting, Paris, October 14-15, 1997
5. LISEC¹ Staff, "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - zinc", LISEC no. BO-015 (1997)
6. J.M. Skeaff² and D. Paktunc, "Development of a Protocol for Measuring the Rate and Extent of Transformations of Metals and Sparingly Soluble Metal Compounds in Aqueous Media. Phase I, Task 1: Study of Agitation Method." Final Report, January 1997. Mining and Mineral Sciences Laboratories Division Report 97-004(CR)/Contract No. 51545
7. Jim Skeaff and Pierrette King, "Development of a Protocol For Measuring the Rate and Extent of Transformations of Metals and Sparingly Soluble Metal Compounds in Aqueous Media. Phase I, Tasks 3 and 4: Study of pH and of Particle Size/Surface Area.", Final Report, December 1997. Mining and Mineral Sciences Laboratories Division Report 97-071(CR)/Contract No. 51590
8. Jim Skeaff and Pierrette King, Development of Data on the Reaction Kinetics of Nickel Metal and Nickel Oxide in Aqueous Media for Hazard Identification, Final Report, January 1998. Mining and Mineral Sciences Laboratories Division Report 97-089(CR)/Contract No. 51605
9. LISEC Staff, "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - zinc oxide", LISEC no. BO-016 (January, 1997)
10. LISEC Staff, "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - cadmium", LISEC no. WE-14-002 (January, 1998)
11. LISEC Staff, "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - cadmium oxide", LISEC no. WE-14-002 (January, 1998)

ببليوغرافيا

1. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1984). Guideline 201 Alga, Growth Inhibition test
2. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1984). Guideline 202:Daphnia sp. Acute immobilisation test and Reproduction Test
3. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1992). Guideline 203: Fish, Acute Toxicity Test
4. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1992). Guideline 204: Fish, Prolonged Toxicity Test: 14- Day study
5. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1992). Guideline 210: Fish, Early-Life Stage Toxicity Test
6. International standard ISO 6341 (1989 (E)). Determination of the inhibition of the mobility of Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea)

¹ LISEC, Craenevenne 140, 3600 Genk, Belgium.

² CANMET, Natural Resources Canada, 555 Booth St., Ottawa, Canada K1A 0G1.