

المرفق ٩

إرشادات عن تحول/ذوبان الفلزات والمركبات
الفلزية في الأوساط المائية

إرشادات عن تحول/ذوبان الفلزات والمركبات الفلزية في الأوساط المائية*

م ٩-١ مقدمة

م ٩-١-١ تستهدف إرشادات الاختبار تعيين معدل ومدى قدرة الفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان على إطلاق أشكال أيونية وأشكال أخرى حاملة للفلزات في صورة متاحة في الأوساط المائية تحت مجموعة من الظروف المختبرية تمثل الظروف التي تحدث في البيئة عموماً. ويمكن استخدام هذه المعلومات متى توفرت لتقييم السمية المائية القصيرة الأجل والطويلة الأجل للفلزات أو المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان التي انطلقت منها أشكال ذوابة. وتمثل إرشادات الاختبار هذه 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 ٨-٧ من المرفق ٨). ونتيجة للاجتماعات والمناقشات التي عقدت حديثاً في إطار منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي واللجنة الأوربية، أُحررت ونشرت أعمال تجريبية على فلزات ومركبات فلزية عديدة بنيت عليها هذه الإرشادات (المراجع من ٥ إلى ١١ بهذا المرفق).

م ٩-١-٢ وينبغي تقييم السمية المائية القصيرة الأجل والطويلة الأجل 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 تُحدد عند استخدام ملح ذائب للفلز (قيم حادة ومزمنة). وتوفر هذه الوثيقة إرشادات لإجراء اختبارات التحول/الذوبان. ولا تدخل استراتيجية استنباط تصنيف للخطر البيئي باستخدام نتائج بروتوكول الذوبان/التحول في نطاق هذه الوثيقة الإرشادية، ويمكن الاطلاع عليها في المرفق ٨، م ٧-٨.

م ٩-١-٣ ولأغراض هذه الإرشادات، تعرف وتوصف تحولات الفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان، في سياق الاختبار، على النحو التالي:

(أ) الفلزات، في حالتها العنصرية (M^0) لا تذوب في الماء، ولكنها قد تتحول لإعطاء شكل متاح. وهذا يعني أن الفلز يمكن أن يتفاعل في الحالة العنصرية مع الوسط المحيط لإعطاء نواتج ذؤوبة كاتونية 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 يرجح 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 ذوبانية. ويمكن اعتبار المركب الفلزي الضئيل الذوبان مركباً يمكن أن يحسب له ناتج ذوبانية، ويعطي كمية صغيرة من الشكل المتاح بالذوبان. بيد أنه ينبغي إدراك أن تركيز المحلول النهائي قد يتأثر بعدد من العوامل منها ناتج الذوبانية في بعض المركبات الفلزية التي ترسب أثناء اختبار التحول/الذوبان، مثل هيدروكسيد الألومنيوم.

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 ٢-٩ المبادئ

م ١-٢-٩ يتوخى أن تكون إرشادات الاختبار هذه بروتوكولا قياسيا للاختبار المعلمي للتحويل/الذوبان يبنى على إجراءات تجريبية بسيطة لرج كميات متنوعة من المادة المختبرة في وسط مائي منظم عند رقم هيدروجيني محدد، وأخذ عينات من المحاليل وتحليلها في فترات زمنية محددة لتعيين تركيزات أيونات الفلز الذائبة في الماء. ويرد في النص التالي وصف لنوعين مختلفين من الاختبارات:

م ٢-٢-٩ الاختبار التمهيدي للتحويل/الذوبان: المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان

م ١-٢-٢-٩ يمكن في حالة المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان تعيين التركيز الأقصى للفلز الذائب الكلي على أساس حد ذوبانية المركب الفلزي أو من اختبار تمهيدي للتحويل/الذوبانية. والهدف من الاختبار التمهيدي، الذي يجرى على مستوى حمل (load) أو تركيز واحد، هو تعيين المركبات التي تحدث لها إذابة أو تحول سريع بحيث تكون قدرة سميتها الإيكولوجية غير متميزة عن الأشكال الذوابة.

م ٢-٢-٢-٩ 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 الرج خلال مدة ٢٤ ساعة. وبعد الرج يقاس تركيز الأيونات الفلزية الذائبة.

م ٣-٢-٩ الاختبار الكامل للتحويل/الذوبان: الفلزات والمركبات الفلزية الضئيلة الذوبان

م ١-٣-٢-٩ الهدف من الاختبار الكامل للتحويل/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 الذائبة. ويتحقق الذوبان/التحول باستخدام الرج المنظم الذي لا يسبب سحج الجسيمات. وتبنى نتيجة التحول/الذوبان القصير الأجل على تركيزات الأيونات الفلزية الناتجة بعد مدة ذوبان/تحلل مقداره ٧ أيام. وتقوم نتيجة التحول/الذوبان الطويل الأجل على تركيزاتها بعد مدة ٢٨ يوما باستخدام مستوى حمل مفرد هو ١ مغم/ل.

م ٢-٣-٢-٩ ونظرا لأن الرقم الهيدروجيني يؤثر تأثيرا كبيرا في التحول/الذوبان، فإن كلا من الاختبار التمهيدي والاختبار الكامل يجرى من حيث المبدأ عند الرقم الهيدروجيني الذي يحقق أقصى تركيز للأيونات الفلزية في المحلول. ولمراعاة الظروف الموجودة في البيئة عموما، يجب استخدام نطاق الرقم الهيدروجيني من ٦ إلى ٨,٥، باستثناء حالة الاختبار الكامل لمدة ٢٨ يوما، حيث ينبغي استخدام النطاق ٥,٥ إلى ٨,٥ لمراعاة إمكانية التأثيرات الطويلة الأجل في البحيرات الحمضية.

م ٣-٣-٢-٩ وبالمنظر أيضا إلى أن مساحة مسطح 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 ٣-٩ نطاق انطباق الاختبار

ينطبق هذا الاختبار على جميع الفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية الضئيلة الذوبان. وينبغي وجود مبررات للاستثناءات، كما في حالة بعض الفلزات التي تتفاعل مع الماء.

يجب 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:

- اسم المادة، وصيغتها الكيميائية، واستخدامها في السوق؛
- طريقة التحضير الكيميائية - الفيزيائية؛
- تعريف دفعة الإنتاج المستخدمة للاختبار؛
- الوصف الكيميائي: النقاوة الكلية (في المائة) والشوائب المحددة (في المائة أو جزء في المليون)؛
- الكثافة (غم/سم^٣) أو الوزن النوعي؛
- المساحة السطحية المقيسة (سم^٢/غم) - مقيسة بطريقة برونور وإيمت وتيلر (BET) لقياس امتزاز - امتصاص النتروجين، أو بطريقة مماثلة؛
- التخزين، تاريخ انتهاء الصلاحية؛
- المعلومات المعروفة عن الذوبانية ونواتج الذوبان؛
- تعيين الأخطار واحتياطات المناولة الآمنة؛
- صحائف بيانات سلامة المواد (MSDS) أو ما يعادلها.

م ٩-٥ وصف طريقة الاختبار

م ٩-٥-١ الأجهزة والكواشف

م ٩-٥-١-١ تلزم الأجهزة والكواشف التالية لإجراء الاختبار:

- قوارير زجاجية مغلقة منظفة مسبقا ومشطوفة بالحمض لأخذ العينات (الفقرة م ٩-٥-١-٢)؛
- وسط التحويل/الذوبان (ISO 6341) (الفقرة م ٩-٥-١-٣)؛
- مستلزمات تنظيم حموضة محلول الاختبار (الفقرة م ٩-٥-١-٤)؛
- معدات الرج: مداري، قلاب بشفرات رأسية، هزاز مختبري أو معدات مماثلة (م ٩-٥-١-٥)؛
- مرشحات مناسبة (مثل مرشح Acrodisc. بمسام ٠,٢ ميكرومتر) أو جهاز للطراد المركزي لفصل المادة الصلبة عن السوائل (الفقرة م ٩-٥-١-٧)؛
- معدات لضبط درجة حرارة المفاعلات بدقة ± 2 في النطاق $20^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$ ، من قبيل غرفة مضبوطة الحرارة أو حمام مائي؛
- محاقن و/أو ماصات أوتوماتية؛
- مقياس للرقم الهدروجيني يعطي نتائج مقبولة في نطاق ٠,٢ وحدة رقم هدروجيني؛
- مقياس للأكسجين الذائب، مزود بإمكانية لقياس درجة الحرارة؛
- ترمومتر أو مزدوجة حرارية؛ و
- معدات لتحليل الفلزات (من قبيل سبكترومتر الامتزاز الذري، سبكترومتر انبعاث بلازما محوري بالتقارن الحثي).

م ٩-٥-١-٢ ويجب تنظيف جميع أوعية الاختبار الزجاجية بعناية بالطرق المختبرية العادية، وتنظيفها بالحمض (مثل، حمض الهدروكلوريك) وبعد ذلك شطفها بماء منزوع الأيونات. ويجب أن يتسع مفاعل الاختبار (سعة لترين) لاحتواء لتر أو لترين من الوسط المائي دون أن يفيض أثناء فترة الرج. فإذا كان الوسط منظما باستخدام الهواء (الاختبارات التي تجرى عند رقم هدروجيني 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 ٩-١-٥-٣ ينبغي استخدام ماء معدل المكونات (reconstituted) وفقا للمعيار ISO 6341*، كوسط قياسي للتحلل. ويجب تعقيم وسط الاختبار بالترشيح (مسام ٠,٢ ميكرومتر) قبل استخدامه في الاختبارات. وفيما يلي التركيب الكيميائي للوسط القياسي للتحويل/الذوبان (للاختبارات التي تجرى عند الرقم الهيدروجيني ٨):

بيكربونات الصوديوم	:Na HCO 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	:Mg SO ₄ .7H ₂ O	١٢٣ مغم/ل

وبالنسبة للاختبارات التي تجرى عند قيم رقم هيدروجيني أقل، يبين التركيب الكيميائي في الفقرة م ٩-١-٥-٧.

م ٩-١-٥-٤ ينبغي ألا يتجاوز تركيز الكربون العضوي الكلي في الوسط ٢,٠٠ مغم/ل.

م ٩-١-٥-٥ بالإضافة إلى وسط المياه العذبة، قد يستخدم أيضا وسط اختبار قياسي للمياه المالحة إذا كان يتوقع أن يتأثر أي من ذوبانية المركب الفلزّي أو تحوله بشكل واضح بارتفاع محتوى الكلور أو أي خواص 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	(Na F)	٣ مغم/ل
كلوريد السترنشيوم المائي	(SrCL ₂ 6H ₂ O)	٢٠ مغم/ل
حمض البوريك	(H ₃ BO ₃)	٣٠ مغم/ل
بروميدي البوتاسيوم	(KBr)	١٠٠ مغم/ل
كلوريد البوتاسيوم	(KCL)	٧٠٠ مغم/ل
كلوريد الكالسيوم المائي	(CaCL ₂ . 2H ₂ O)	١,٤٧ مغم/ل
كبريتات الصوديوم	(Na ₂ SO ₄)	٤ 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 $٣٤ \pm ٠,٥$ غم/كغم والرقم الهيدروجيني $٨,٠ \pm ٠,٢$. كما ينبغي تخليص ماء البحر المعدل المكونات من الفلزات (ASTM E 729-96).

م ٩-١-٥-٦ وتجري اختبارات التحويل/الذوبان عند رقم هيدروجيني يحقق أقصى تركيز لأيونات الفلز الذائبة في النطاق الموصى به للرقم الهيدروجيني. ويجب استخدام نطاق رقم هيدروجيني ٦ - ٨,٥ للاختبار التمهيدي والاختبار الكامل لمدة ٧ أيام، بينما يستخدم النطاق ٥,٥ - ٨,٥ للاختبار الكامل لمدة ٢٨ يوما (الفقرة م ٩-٢-٣-٢).

* لأغراض تصنيف الأخطار، تقارن نتائج 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 وفقا للتوجيهين ٢٠٢ و ٢٠٣ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. فإذا كانت تركيزات الملح $Ca Cl_2 2H_2O$ والملح $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ لوسط التحويل منخفضة إلى خمس التركيزات في الوسط وفقا للمعيار ISO 6341، أمكن أيضا استخدام وسط التحويل المستكمل (بعد إضافة المغذيات الصغيرة) في اختبار السمية الإيكولوجية للطحالب وفقا للتوجيه OECD 201.

م ٩-١-٥-٧ يمكن تنظيم الوسط عند رقم هيدروجيني ٨ عن طريق تحقيق حالة اتزان مع هواء يوفر تركيز ثاني أكسيد الكربون فيه قدرة تنظيم طبيعية كافية لحفظ الرقم الهيدروجيني في نطاق $\pm 0,2$ وحدة رقم هيدروجيني طوال مدة أسبوع واحد (المراجع ٧، المرفق ٩). ويمكن زيادة حيز الهواء فوق السائل لتحسين قدرة الهواء على تنظيم الرقم الهيدروجيني للوسط المائي. ولضبط الرقم الهيدروجيني عند ٧ أو ٦، يبين الجدول ٩-١ تركيبات الوسط الموصى بها، وكذلك محتوى الهواء من ثاني أكسيد الكربون أثناء تمريره في الحيز العلوي، والقيم المحسوبة للرقم الهيدروجيني تحت هذه الظروف.

الجدول م ٩-١: التركيب الكيميائي الموصى به لوسط الاختبار

١٢,٦ مغم/ل	٦,٥ مغم/ل	NaHCO ₃	التركيب الكيميائي للوسط المائي
٢,٣٢ مغم/ل	٠,٥٨ مغم/ل	KCl	
١١٧,٦ مغم/ل	٢٩,٤ مغم/ل	CaCl ₂ .2H ₂ O	
٤٩,٢ مغم/ل	١٢,٣ مغم/ل	MgSO ₄ .7H ₂ O	
%٠,١٠	%٠,٥٠	(مستكمل بالهواء) في وعاء الاختبار	تركيز ثاني أكسيد الكربون (CO ₂)
٧,٠٧	٦,٠٩		الرقم الهيدروجيني المحسوب

ملاحظة: حسبت قيم الرقم الهيدروجيني باستخدام النظام (Facility for the analysis of chemical thermodynamics) (<http://www.crct.polymt.ca/fact/fact.htm>).

م ٩-١-٥-٨ ويمكن استخدام طرائق بديلة أخرى لتنظيم الرقم الهيدروجيني لوسط الاختبار إذا كان تأثير طريقة التنظيم المطبقة على الشكل الكيميائي ومعدل تحول الجزء الفلزي الذائب ضئيلاً.

م ٩-١-٥-٩ وينبغي أثناء الاختبارات الكاملة للتحول/الذوبان توفير الرج 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:

- 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 البروبلين مقياس ٤٠ مم × ١٥ مم مشبكتين على قضيب من الصلب المغطى بطلاء من كلوريد البولي فينيل (PVC) بقطر ٨ مم وطول ٣٥٠ مم؛ أو
 - قارورة سعة ٣-١ لتر بسدادة مطاطية وموضوعة على هزاز دوار أو هزاز مختبري بسرعة ١٠٠ لفة في الدقيقة.
- ويمكن استخدام طرائق أخرى شريطة استيفاء معايير سلامة السطوح وتجانس المحلول.

م ٩-١-٥-١٠ ويتوقف اختيار طريقة فصل المواد الصلبة والسائلة على ما إذا كان يحدث امتزاز للأيونات الفلزية الذائبة على المرشحات، وما إذا كان يتولد مستحلب نتيجة للرج المبين في الفقرة م ٩-١-٥-٩، وهو يعتمد بدوره على توزيعات أحجام الجسيمات وعلى كثافة الجسيمات. وأوضحت الخبرة بالنسبة للمواد الصلبة التي تزيد كثافتها على ٦ غم/سم^٣ تقريبا ويقل نطاق أحجام جسيماتها ليصل إلى ٥٠% > ٨ ميكرومتر، أنه لا يرجح أن تؤدي طرائق الرج الخفيف الموصوفة في الفقرة م ٩-١-٥-٩ إلى تكوين مستحلبات. ولذلك، فإن ترشيح عينة في مرشح محقني غشائي أليف للماء من بولي إيثر 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 الرج لتمكين المستحلب من الاستقرار لمدة ٥ دقائق قبل أخذ عينة من المحلول.

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 الأجل التي تستمد من اختبارات السمية الإيكولوجية. ويجب بيان جوانب التثبيت التالية من الطريقة التحليلية كحد أدنى:

- الحد الأدنى للكشف والتقدير الكمي في طريقة التحليل؛
- نطاق الخطية التحليلية في النطاق التحليلي المطبق؛
- اختبار عينة ضابطة (بدون معاملات) باستخدام وسط التحول (يمكن إجراء هذا الاختبار أثناء الاختبارات)؛
- دراسة تأثير مادة أساس وسط التحول (كنان الوسط Matrix) على قياسات الفلز المتأين الذائب؛
- الرصيد الوزني المتبقي (%). بعد انتهاء اختبار التحول؛
- قابلية نتائج التحليل للتكرارية؛
- خواص امتزاز أيونات الفلز الذائبة على المرشحات (إذا استخدم الترشيح لفصل الأيون الفلزي الذائب من الفلز الصلب).

م ٩-٥-٢-٢ تعيين الرقم الهيدروجيني المناسب لوسط الذوبان.

يجب في حالة عدم توفر بيانات منشورة إجراء اختبار مبدئي للتأكد من إجراء الاختبار عند الرقم الهيدروجيني الذي يحقق أقصى تحول/ذوبان في نطاق الرقم الهيدروجيني المبين في الفقرتين م ٩-٥-٢-٣ و م ٩-٥-١-٦.

م ٩-٥-٢-٣ قابلية نتائج التحول للتكرار

م ٩-٥-٢-٣-١ بالنسبة لاختبار عادي يتضمن ثلاثة مكررات من أوعية الاختبار ومكررين من العينات في كل وعاء اختبار في كل مدة اختبار، من المعقول أن نتوقع في حالة كل حمل ثابت من المادة يختبر في نطاق ضيق من أحجام الجسيمات (٣٧-٤٤ ميكرومتر، مثلاً) ونطاق مساحة السطح الكلية، أن يقل الاختلاف داخل الوعاء الواحد في بيانات التحول عن ١٠ في المائة، والاختلاف فيما بين الأوعية عن ٢٠ في المائة (المرجع ٥ من هذا المرفق).

م ٩-٥-٢-٣-٢ وترد في الفقرات التالية بعض الإرشادات 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 ٩-٥-٢-٣-٣ وينبغي لدى إعداد وسط التحول/الذوبان ضبط الرقم الهيدروجيني عند الرقم المطلوب (التنظيم بالهواء أو بثاني أكسيد الكربون) عن طريق الرج لمدة نصف ساعة للوصول إلي 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.

وترج خمسة أوعية اختبار على الأقل تحتوي الفلز أو المركب الفلزي (١٠٠ مغم/ل مادة صلبة/السائل) كما هو مبين في الفقرة م ٩-٥-١-٩ عند درجة حرارة $25 \pm$ في النطاق ٢٠ - ٢٥ °س، وتؤخذ عينات ثلاثية بمحقن من كل وعاء اختبار بعد مرور ٢٤ ساعة. وتفصل المادة الصلبة والسائل بمرشح غشائي كما هو مبين في الفقرة م ٩-٥-١-١٠، ويحمض المحلول بإضافة حمض النتريك بتركيز ١ في المائة ويجلل لتعيين التركيز الكلي للفلز الذائب.

م ٩-٥-٢-٣-٤ ويحسب المتوسط داخل الوعاء والمتوسط بين الأوعية ومعاملات تغيير التركيزات المقيسة للفلز الذائب.

م ٩-٥-٣ أداء الاختبار

م ٩-٥-٣-١ الاختبار التمهيدي للذوبان: المركبات الفلزية الضئيلة الذوبان

م ٩-٥-٣-١-١ بعد تحضير وسط الذوبان، يضاف الوسط إلى ثلاثة أوعية اختبار على الأقل (يتوقف عدد أوعية الاختبار على التكرارية المقدرة أثناء الاختبار التمهيدي). بعد التقليب لمدة نصف ساعة لبلوغ اتزان الوسط المائي مع الجو العلوي أو نظام تنظيم الرقم الهيدروجيني (الفقرات من م ٩-٥-١-٦ إلى م ٩-٥-١-٨)، تقاس درجة الحرارة والرقم 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)، ومن ثم يقاس تركيز الفلز المذاب في شكل عينات ضابطة وتركيزات أساس.

م ٩-٥-٣-١-٢ يضاف المركب الفلزي إلى أوعية الاختبار بحمل ١٠٠ مغم/ل وتغطي أوعية الاختبار وترج بقوة وبسرعة. وبعد الرج لمدة ٢٤ ساعة، تقاس درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني وتركيزات الأكسجين المذاب في كل وعاء اختبار، وتؤخذ عينتان أو ثلاث عينات من المحلول بمحقن من كل وعاء اختبار، ويمر المحلول من خلال مرشح غشائي كما هو مبين في الفقرة م ٩-٥-١-١٠ أعلاه، ويحمض المحلول (١ في المائة من حمض النتريك، مثلاً)، ويحلل لتعيين تركيز الفلز الكلي الذائب.

م ٩-٥-٣-٢ الاختبار الكامل - الفلزات والمركبات الفلزية

م ٩-٥-٣-٢-١ تكرر الخطوات المبينة في الفقرة م ٩-٥-٣-١-١

م ٩-٥-٣-٢-٢ لأغراض الاختبار لمدة ٧ أيام، تضاف أحمال من المادة مقدارها ١، ١٠، ١٠٠ مغم/ل، على التوالي، إلى أوعية الاختبار (يتوقف العدد على التكرارية المقدرة في القسم الفرعي م ٩-٥-٣-٢)، التي تحتوي الوسط المائي. وتعلق أوعية الاختبار وترج كما هو مبين في الفقرة ٩-٥-١-٩. وفي حالة إجراء اختبار لمدة ٢٨ يوماً، يمكن تمديد الاختبار باستخدام حمل ١ مغم/ل لمدة ٢٨ يوماً، شريطة اختيار قيمة الرقم الهيدروجيني نفسها للاختبارين لمدة ٧ أيام و٢٨ يوماً. غير أنه نظراً لأن اختبارات الـ ٧ أيام لا تجرى إلا عند الرقم الهيدروجيني ٦ أو أعلى، فإنه يلزم إجراء اختبارات لمدة ٢٨ يوماً تغطي نطاق الرقم 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). تقاس درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني وتركيزات الأكسجين المذاب في كل وعاء اختبار في الفترات الزمنية المقررة (ساعتين، ٦ ساعات، ١، ٤، ٧ أيام)، وتؤخذ عينتان على الأقل (١٠ - ١٥ مل) بمحقن من كل وعاء اختبار. وتفصل المواد الصلبة والسوائل كما هو مبين في الفقرة م ٩-٥-١-١٠ أعلاه. وتحمض المحاليل (حمض النتريك بتركيز ١ في المائة مثلاً) وتحلل لتعيين تركيز الفلز الذائب. وبعد مرور الـ 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. ويجب ألا يتجاوز إجمالي حجوم 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 الأجل) والمدة القصوى لاختبار الحمل ١ مغم/ل (الاختبار الطويل الأجل) هي ٢٨ يوماً.

م ٩-٥-٤ ظروف الاختبار

م ٩-٥-٤-١ ينبغي إجراء اختبارات التحول/الذوبان عند درجة حرارة معتادة محكمة ± ٢ °س في النطاق ٢٠-٢٥°س.

م ٩-٥-٤-٢ وتجري اختبارات التحول/الذوبان عند رقم هيدروجيني في النطاق المبين في الفقرتين م ٩-٥-٣-٢-٢ وم ٩-٥-٣-١-٦. وينبغي تسجيل الرقم الهيدروجيني لمحلول الاختبار في كل فترة زمنية تؤخذ فيها العينات. ويتوقع أن يبقى الرقم الهيدروجيني ثابتاً ($\pm ٠,٢$ وحدة) أثناء معظم الاختبارات، رغم ملاحظة بعض التغيرات القصيرة الأجل من الرقم الهيدروجيني عند أحمال ١٠٠ مغم/ل من المساحيق التفاعلية الدقيقة (المرجع ٧ من هذا المرفق) بسبب الخواص المتأصلة للمادة في حالة المساحيق الدقيقة.

م ٣-٤-٥-٩ وينبغي توفير حيز علوي فوق الوسط المائي في وعاء التفاعل يكفي في معظم الأحوال للمحافظة على تركيز أعلى من ٧٠ في المائة من الأكسجين الذائب في الوسط المائي من درجة تشبعه في الهواء العلوي وهي 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 ٤-٤-٥-٩ ولتقليل التلوث الكيميائي والبيولوجي وكذلك التبخير، يلزم إجراء عمليات التحول/الذوبان في أوعية مغلقة وفي الظلام، كلما أمكن ذلك.

م ٦-٩ معالجة النتائج

م ١-٦-٩ الاختبار التمهيدي

تحسب متوسطات تركيز الفلز الذائب بعد انقضاء ٢٤ ساعة (مع فترات الثقة).

م ٢-٦-٩ الاختبار الكامل: تعيين مدى الذوبان/التحول

م ١-٢-٦-٩ الاختبار القصير الأجل

ترسم منحنيات العلاقة بين تركيزات الفلز الذائب، المقیسة أثناء الاختبارات المختلفة القصيرة الأجل (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 = التركيز الكلي الأولي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن صفر؛

C_t = التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن t؛

k = ثابت المعدل الخطي، مغم/ل - أيام.

(ب) النموذج من الدرجة الأولى:

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

حيث:

A = حد تركيز للفلز الذائب (مغم/ل) في الاتزان الظاهري

= ثابت؛

C_t = التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن t؛

k = 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:

C_t = التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن t؛

a = ثابت المعدل من الدرجة الأولى، ١/أيام؛

b = ثابت المعدل من الدرجة الثانية، ١/أيام؛

C = B + A حد تركيز الفلز الذائب (مغم/ل).

(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:

$$C_t = \text{التركيز الكلي للفلز الذائب (مغم/ل) في الزمن } t$$
$$a = \text{معامل الانحدار (مغم/ل)؛}$$
$$b, c, d = \text{معاملات الانحدار (1/أيام)؛}$$
$$d + c = n$$

وقد تنطبق معادلات انحدار أخرى لحركية التفاعل (المرجع ٧ من هذا المرفق).

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

م ١-٢-٦-٩ الاختبار الطويل الأجل

يرسم منحنى العلاقة بين تركيزات الفلز الذائب، المقيسة في حالة الحمل ١مغم/ل والزمن في اختبار ال ٢٨ يوماً؛ ثم تحدد بعد ذلك حركية التحول/الذوبان، إذا أمكن، وفقاً لما ورد في م ١-٦-٩ وم ٢-٦-٩.

م ٧-٩ تقرير الاختبار

يجب أن يتضمن تقرير الاختبار المعلومات التالية على الأقل (انظر أيضاً الفقرتين م ٤-٩ وم ١-٢-٥-٩):

- بيان اسم طالب الاختبار والمختبر الذي أجراه؛
- وصف المادة المختبرة؛
- وصف وسط الاختبار المعدل المكونات وأحمال الفلز في الوسط؛
- نظام تنظيم الرقم الهيدروجيني لوسط الاختبار وتوثيق الرقم الهيدروجيني المستخدم (كما هو مبين في الفقرات م ٢-٣-٢-٩ ومن م ٦-١-٥-٩ إلى م ٨-١-٥-٩) ووصف طريقة التحليل؛
- وصف مفصل لأجهزة الاختبار وخطوات الاختبار؛
- تحضير المحلول المعياري للفلز؛
- نتائج التحقق من صحة الطريقة؛
- نتائج تحاليل تركيزات الفلز، والرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة وتركيز الأكسجين؛
- تواريخ الاختبارات والتحليل في الفترات الزمنية المختلفة؛
- متوسط تركيز الفلز الذائب في الفترات الزمنية المختلفة (مع فترات الثقة)؛
- منحنيات التحول (الفلز الذائب الكلي مقابل الزمن)؛
- نتائج تقدير حركية التفاعل، إذا تم تعيينها؛
- معادلة حركية التفاعل، إذا تم تعيينها؛
- تبريرات للحيود عن بروتوكول خطوات الدراسة إذا كان هناك حيود؛
- أي ظروف تكون قد أثرت في النتائج؛
- الإشارة إلى السجلات والبيانات الخام.

المرفق ٩

التذييل

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. LISEC* Staff, "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - zinc", LISEC no. BO-015 (1997)
6. J.M. Skeaff* 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)

.LISEC, Craenevenne 140, 3600 Genk, Belgium *

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