

قرارات، مقررات، آراء

وزارة التجارة

قرار مؤرخ في 20 شوال عام 1434 الموافق 27 غشت سنة 2013، يجعل منهج تحديد نسبة الأزوت في الحليب إجباريا.

إن وزير التجارة،

– بمقتضى المرسوم الرئاسي رقم 12-326 المؤرخ في 17 شوال عام 1433 الموافق 4 سبتمبر سنة 2012 والمتضمن تعيين أعضاء الحكومة،

– وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 90-39 المؤرخ في 3 رجب عام 1410 الموافق 30 يناير سنة 1990 والمتعلق برقابة 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 05-465 المؤرخ في 4 ذي القعدة عام 1426 الموافق 6 ديسمبر سنة 2005 والمتعلق بتقييم المطابقة،

– وبمقتضى القرار الوزاري المشترك المؤرخ في 29 صفر عام 1414 الموافق 18 غشت سنة 1993 والمتعلق بمواصفات بعض أنواع الحليب المعد للاستهلاك وعرضه،

– وبمقتضى القرار الوزاري المشترك المؤرخ في 7 ربيع الثاني عام 1418 الموافق 10 غشت سنة 1997 والمتعلق بالمواصفات التقنية لأنواع الحليب المركز غير الحلي والمحلّى وشروط عرضها وكيفياتها،

يقرر ما يأتي :

المادة الأولى : تطبيقا لأحكام المادة 19 من المرسوم التنفيذي رقم 90-39 المؤرخ في 3 رجب سنة 1410 الموافق 30 يناير سنة 1990، المعدل والمتمم والمذكور أعلاه، يهدف هذا القرار إلى جعل منهج تحديد نسبة الأزوت في الحليب إجباريا.

المادة 2 : من أجل تحديد نسبة الأزوت في الحليب، 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 في 20 شوال عام 1434 الموافق 27 غشت سنة 2013.

مصطفى بن بادة

الملحق

منهج تحديد نسبة الأزوت في الحليب

يبين هذا المنهج تقنية لتحديد نسبة الأزوت في الحليب السائل، الكامل أو منزوع الدسم حسب مبدأ (kjeldahl).

1- التعريف

لمتطلبات هذا المنهج، يطبق التعريف الآتي :

نسبة الأزوت :

النسبة الكتلية للأزوت المحددة بطريقة العمل المبينة في هذا المنهج.

ملاحظة - يعبر عن نسبة الأزوت على شكل نسبة مائوية للكتلة.

2- المبدأ

تمعدن عينة مأخوذة للتجربة بمزيج من حمض الكبريت المركز وسولفات البوتاسيوم باستعمال سولفات النحاس (II) (2.3) كمحفز لتحويل الأزوت العضوي إلى سولفات الأمونيوم (تتمثل وظيفة سولفات البوتاسيوم في رفع درجة غليان حمض الكبريت والسماح بالحصول على مزيج مؤكسد أقوى لعملية التمعدن). يضاف هيدروكسيد الصوديوم

في حالة المعايرة الإلكترونية للعامل الهيدروجيني (pH) مع نقطة نهائية، فإن إضافة المحلول المرشد إلى محلول حمض البوريك يمكن تركه. ومن جهة أخرى فإن تغيير اللون يمكن أن يساعد في مراقبة طريقة عمل المعايرة.

7.3 محلول حجمي معياري لحمض الكلورهدريك

$c(\text{HCl}) = (0,1 \pm 0,0005)$ مول/ل.

ينصح بشراء هذه المادة المضبوطة مسبقا، التي تستجيب لهذه المواصفات.

ملاحظة - غالبا ما تؤدي الأخطاء المعتادة (الممكن تجنبها) والمرتكبة من طرف المحلل الذي يخفف الحمض المركز ثم يحدد مولارية الحمض، إلى إنقاص مردودية المنهج.

من الأحسن أن لا يستعمل المحلل محلول معايرة ذا تركيز أكبر من 0,1 مول/ل، لأن هذا ينقص من الحجم الكلي للمعايرة لكل عينة ويجعل الارتياب في قراءة السحاحة بنسبة مائوية أعلى من القيمة.

وهذا يعطي أثرا سلبيا على تكرارية وإعادة تجربة المنهج في عدة مخابرة. تظهر نفس المشاكل، مع خطر الأخطاء الإضافية، عندما يعوض حمض بأخر (مثلا حمض الكبريت) بحمض الكلورهدريك. فلا ينصح إذا بإجراء هذه التعويضات.

8.3 سلفات الأمونيوم $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]$ ذو نقاوة دنيا

لـ 99,9% (نسبة كتلية) على المادة الجافة.

يجفف سلفات الأمونيوم في درجة حرارة 102°م ± 2°م على الأقل 2 ساعة، مباشرة قبل الاستعمال. يترك ليبرد في درجة حرارة الوسط داخل جهاز نازع الرطوبة.

9.3 التريبثوفان $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)$ أو هيدروكلورور الليزين $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2)$ ذات نقاوة دنيا لـ 99,9% (نسبة كتلية).

لا تجفف هذه الكواشف داخل جهاز التجفيف قبل الاستعمال.

10.3 السكروز، حيث تكون نسبة الأزوت أقل من 0,002% (جزء كتلي).

لا يجفف السكروز داخل جهاز التجفيف قبل الاستعمال.

الفائض للراسب المعدني المبرد لتحرير الأمونياك. يقطر الأمونياك المحرر في فائض من محلول حمض البوريك، ثم يعاير باستعمال حمض كلورهدريك.

تحسب نسبة الأزوت انطلاقا من كمية الأمونياك المنتجة.

3- الكواشف

في عدم وجود تعليمات، تستعمل فقط كواشف ذات نوعية تحليلية معترف بها، وماء مقطر أو منزوع المعادن أو ماء ذو نقاوة مكافئة على الأقل.

1.3 سلفات البوتاسيوم (K_2SO_4) ، خال من الأزوت.

2.3 محلول سلفات النحاس (II)، $c(\text{CuSO}_4) = 5,0$ غ في 100 ملل.

يذوب في الماء داخل حوجلة مدرجة سعتها 100 مل، 5,0 غ من سلفات النحاس (II) خماسي التمييه $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ويخفف بالماء حتى المعلم، ثم يخلط.

3.3 حمض الكبريت (H_2SO_4) ، مع نسبة كتلية محصورة بين 95% و 98% بدون أزوت (P_{20}) حوالي 1,84 غ/ملل).

4.3 محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) خال من الأزوت ويحتوي على 50 غ من هيدروكسيد الصوديوم في 100 غ من المحلول.

5.3 محلول مؤشر، يذوب 0,1 غ من أحمر الميثيل في الإيثانول لـ 95% (نسبة حجمية) ويخفف إلى 50 ملل بالإيثانول. يذوب 0,5 غ من أخضر البروموكريزول في الإيثانول لـ 95% (نسبة حجمية) ويخفف إلى 250 ملل بالإيثانول. يخلط مقدار من محلول أحمر الميثيل بخمسة مقادير من محلول أخضر البروموكريزول أو يدمج ويخلط المحلولان معا.

6.3 محلول حمض البوريك، $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 40,0$ غ/ل.

يذوب داخل حوجلة مدرجة سعتها 1000 ملل، 40,0 غ من حمض البوريك في 1 ل من الماء الساخن. تترك الحوجلة ومحتواها لتبرد في 20°م. يكمل الحجم بالماء، يضاف 3 ملل من محلول المؤشر (5.3) ويخلط.

الملاحظة : يوضع المحلول الذي يجب أن يكون برتقاليا فاتحا، في قارورة زجاجية من البروسيليكات. ويحفظ من الضوء ومن مصادر أبخرة الأمونياك، خلال التخزين.

4- التجهيزات

الأجهزة المتداولة في المخبر ولا سيما ما يأتي :

1.4 حمام مائي، يمكن ضبطه في درجة حرارة 38°م ± 2°م.

2.4 كرات (kjeldahl)، سعتها 500 ملل أو 800 ملل.

3.4 ميزان تحليلي، يسمح بوزن بتقريب 0,1 ملغ.

4.4 جسم مسهل للغليان، مثلاً حجر الخفاف

المتوهجة، غبار الزنك، قطع من الخزف الصلب أو الحبيبات الملساء من الشب الحمقلي (كاربورندم أو كريبند السيليكون)، ذات نقاوة مرتفعة وذات ثقوب قياسها 10.

لا يعاد استعمال هذه الأجسام.

ملاحظة - تستعمل أحيانا كريات زجاجية قطرها

حوالي 5 ملم، لكن يمكن أن تكون أقل فعالية للغليان من حبات الشب، ويمكن أن تحدث الكريات الزجاجية مشاكل تكون رغوّة بكثرة خلال عملية التعدين.

5.4 سحاحة أو ماصة أوتوماتيكية، تسمح

بالحصول على كميات لـ 1,0 ملل من محلول سولفات النحاس (II) (2.3).

6.4 مخبرات مدرجة، سعتها 50 ملل، 100 ملل،

و 500 ملل.

7.4 جهاز التمدن لإبقاء كرات (kjeldahl) (2.4) في

وضعية مائلة (بحوالي 45°)، مزود بمدافئ كهربائية أو قنديل غازي لا يسخن الكرات فوق مستوى محتواها، وله جهاز تسرب الأبخرة.

من الأحسن أن يكون مصدر الحرارة المستعمل

خلال عملية التمدن مضبوطا لكي يسمح بمراقبة التعديل الأقصى لمصدر الحرارة. يسخن مسبقا مصدر الحرارة عند ضبط جهاز التسخين المراد تقييمه.

يجب أن تكون مدة التحمية 10 دقائق في حالة

القنديل الغازي و 30 دقيقة في حالة جهاز تسخين كهربائي. يحدد لكل جهاز تسخين الضبط الذي يسمح

بغليان 250 ملل من الماء و 5 إلى 10 أجسام مسهلة للغليان (انطلاقا من درجة حرارة أولية 25°م) من 5 إلى

6 دقائق. هذا الضبط يناسب الضبط الأقصى لجهاز تسخين المستعمل أثناء عملية التمدن.

8.4 جهاز التقطير، من زجاج بوروسيليكات أو

مادة أخرى ملائمة، من الممكن أن يكون مجهزا بكرة (kjeldahl) (2.4) ويتكون من رأس مضاد للعرض فعال، مربوط بمكثف فعال ذي أنبوب داخلي مستقيم وأنبوب سيلان مثبت على نهايته السفلى.

يجب أن تكون الأنابيب المتصلة والسدادات غير نفوذة ومن الأفضل أن تكون من مطاط صناعي.

9.4 حوالات مخروطية، سعتها 500 ملل، مدرجة

كل 200 ملل.

10.4 سحاحة، سعتها 50 ملل، مدرجة على الأقل كل

0,01 ملل.

من الممكن أيضا استعمال سحاحة أوتوماتيكية تستجيب لنفس المتطلبات.

11.4 جهاز معايرة أوتوماتيكي مزود بمقياس العامل

الهيدروجيني (pH - متر).

من الأحسن أن يكون مقياس العامل الهيدروجيني معايرًا بشكل صحيح في مجال pH 4 إلى pH 7 حسب المناهج العادية لمعايرة العمل الهيدروجيني pH في المخبر.

5- اقتطاع مينة

من الضروري أن يتلقى المخبر عينة ممثلة حقا غير متلفة أو مغبرة خلال النقل أو التخزين. تتم عملية اقتطاع العينة حسب منهج ملائم.

6 - تحضير العينة للتجربة

تسخن العينة للتجربة داخل حمام مائي (1.4) مضبوط في درجة حرارة 38°م ± 2°م. تمزج جيدا، لكن بعناية، بالقلب المكرر للوعاء، دون إحداث رغوّة أو مخض. تترك العينة لتبرد في درجة حرارة الوسط مباشرة قبل وزن العينة المأخوذة للتجربة (1.7).

ملاحظة - إذا طبق هذا المنهج على منتوجات الحليب ما عدا الحليب، أنظر الملحوظة الملحقة متضمنة نصائح حول حجم العينة للتجربة.

7 - طريقة العمل

1.7 العينة المأخوذة للتجربة والمعالجة مسبقا

يوضع في كرة (kjeldahl) (2.4) نظيفة وجافة من 5 إلى 10 أجسام مسهلة لعملية الغليان (4.4)، 15,0 غ من سولفات البوتاسيوم (1.3)، 1,0 ملل من محلول سولفات

في نهاية عملية التمعدن، يجب أن تكون المادة المعدنة شفافة وخالية من المواد غير المهضومة. تترك المادة المعدنة لتبرد في درجة حرارة الوسط داخل قارورات مفتوحة لمدة 25 دقيقة تقريبا. إذا بردت الكرات على القناديل التي لا تزال ساخنة، يكون الوقت اللازم للوصول إلى درجة حرارة الوسط طويلا. من الأحسن أن تكون المادة المعدنة المبردة سائلة كليا أو سائلة مع بعض البلورات الصغيرة في قاع الكرة. في نهاية فترة التبريد لمدة 25 دقيقة. لا تترك المادة المعدنة غير المخففة داخل الكرات لليلة كاملة. لأنه يمكن للمادة المعدنة غير المخففة أن تتبلور خلال هذه الفترة ويصعب جدا بعد ذلك وضعها للتحلل.

ملاحظة - التبلور المفرط خلال 25 دقيقة هو نتيجة فقدان كبير للحمض خلال عملية التمعدن وقد تعطي قيما تجريبية ضعيفة. سبب فقدان هذا الحمض هو الامتصاص المفرط للأدخنة أو بعملية تمعدن مطولة جدا من جراء ضبط أقصى غير صحيح للقنديل.

يضاف 300 ملل من الماء داخل كرات (kjeldahl) سعتها 500 ملل، أو 400 ملل من الماء داخل كرات (kjeldahl) سعتها 800 ملل، كذلك باستعمال الماء للتخلص من أي باق على عنق الكرات.

يخلط كليا المحتوى مع التأكد من ذوبان جميع البلورات المتشكلة. تضاف 5 إلى 10 أجسام مساعدة للغليان (4.4). يترك المزيج ليبرد في درجة حرارة الوسط قبل إجراء عملية التخفيف. يمكن للمادة المعدنة المخففة أن تحفظ داخل حوجلات مغلقة وتستعمل بعد ذلك للتقطير.

2.2.7 التقطير

يمرر ماء المكثف لجهاز التقطير (8.4). يضاف 75 ملل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (4.3) للمادة المعدنة المخففة (1.2.7) بسكب المحلول بعناية داخل العنق المائل لكرة (kjeldahl)، بطريقة تسمح بتشكيل طبقة في قاع بصيلة الكرة.

من الأحسن أن يكون الفاصل بين المحلولين واضحا. لانخفاض خطر تسرب الأمونياك، تربط كرة (kjeldahl) بجهاز التقطير (8.4) مباشرة بعد إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم داخل الكرة. يغمر رأس أنبوب سيلان المكثف في 50 ملل من محلول حمض البوريك (6.3) المتواجد داخل حوجلة مخروطية (9.4). ترج كرة (kjeldahl) بشدة يحركه دورانية حتى لا تبقى أي طبقة من المحلول المنفصلة الواضحة داخل الكرة. توضع الكرة

النحاس (II) (2.3)، حوالي 5 ملل \pm 0,1 ملل من عينة التجربة المحضرة (6)، موزونة بتقريب 0,1 ملغ و 25 ملل من حمض الكبريت (3.3). من أجل هذا، يستعمل حمض الكبريت لجذب كل بقايا محلول سولفات النحاس (II) (2.3)، سولفات البوتاسيوم أو العينة المأخوذة للتجربة المتبقية في عنق الكرة.

إذا بقي قليل من المادة المعدنة المحروقة على العنق، يغسل بكمية قليلة من الماء. يمزج بلطف محتوى كرة (kjeldahl).

2.7 التحديد

1.2.7 عملية التمعدن

قبل الشروع في عملية التمعدن، يوصل نظام تسرب الأبخرة بجهاز التمعدن (7.4). تسخن كرة (kjeldahl) ومحتواها (1.7) فوق جهاز التمعدن بضبط جهاز التسخين في درجة حرارة منخفضة ما فيه الكفاية، حتى لا تتجاوز المادة المعدنة المحروقة عمود عنق كرة (kjeldahl) أثناء الغليان. تجرى عملية التمعدن في هذا الضبط لجهاز التسخين حتى يظهر البخار الأبيض داخل الكرة خلال حوالي 20 دقيقة. يرفع ضبط جهاز التسخين حتى الوصول إلى الوضعية الموافقة لنصف الضبط الأقصى المحدد في (7.4) ويواصل التسخين لمدة 15 دقيقة. وبعد 15 دقيقة، يرفع التسخين حتى الضبط الأقصى المحدد في (7.4). عندما تصبح المادة المعدنة فاتحة (تصبح شفافة مع اللون الأزرق الفاتح إلى أخضر)، يواصل غليان المحتوى لمدة 1 سا إلى 1 سا و 30 دقيقة في الضبط الأقصى. إذا لم يغل السائل، من الممكن أن يكون الضبط النهائي لقنديل الغاز ضعيفا جدا. تكون المدة الكلية لعملية التمعدن محصورة بين 1 سا و 48 دقيقة و 2 سا و 15 دقيقة.

لتحديد وقت الغليان المعين الضروري لشروط تحليل الحليب في مخبر خاص، باستعمال مجموعة جد معروفة من التجهيزات، تختار عينة من حليب ذي نسبة عالية من البروتينات والمواد الدسمة وتحدد نسبة البروتينات فيه بتطبيق عدة أوقات للغليان (من 1 سا إلى 1 سا و 30 دقيقة) بعد التفتيح.

يرتفع معدل نتيجة نسبة البروتينات مع وقت الغليان ثم يستقر، ثم ينخفض عندما يكون وقت الغليان طويلا جدا. يختار وقت الغليان الذي يسمح بالحصول على نسبة قصوى للبروتينات.

ملاحظة 2 الإحصائيات التي أجريت داخل المخابر وتلك التي أجريت بين المخابر والمتعلقة بهذا المنهج حددت بمعايرة ذات النقطة النهائية التلويونية. أظهرت المقارنة بين نتائج التجربة، بما فيها التجارب على بياض، المتحصل عليها بنقطة نهائية عند العامل الهيدروجيني (pH) 4,6 ونتائج معايرة النقطة النهائية التلويونية، عدم وجود فرق كبير بين هذه النتائج.

3.7 التجربة على بياض

تعاير العينات المأخوذة للتجربة على بياض باستعمال دائماً نفس حمض الكلور هيدريك (7.3) ونفس المخار (5.4) أو نفس جهاز المعايرة الأوتوماتيكي، المزود بمقياس العامل الهيدروجيني (pH - متر) (11.4) للعينات المأخوذة للتجربة فقط. تنجز تجربة على بياض باتتبع طريقة العمل المبينة في (1.7) إلى (3.2.7)، بتعويض العينة المأخوذة للتجربة بـ 5 ملل من الماء مع حوالي 0,85 غ من السكروز (10.3).

تسجل نتائج التجربة على بياض. إذا تغيرت هذه القيم وتحدد أسباب هذا التغيير.

ملاحظة 1 - في عينة مأخوذة للتجربة على بياض أو محلول معاير للاسترجاع، يستعمل السكروز، أثناء عملية التمدن، كمادة عضوية لاستهلاك كمية من حمض الكبريت المعادلة تقريبا للكمية اللازمة لعينة مأخوذة للتجربة. إذا كانت كمية حمض الكبريت الحر المتبقية في نهاية عملية التمدن غير كافية، فإن استرجاع الأزوت المحدد حسب تجارب الاسترجاع في (2.4.7) و(3.4.7) تكون ضعيفة. غير أنه إذا بقيت في نهاية عملية التمدن، كمية كافية من حمض الكبريت الحر لحجز كل الأزوت، لكن شروط درجة الحرارة ومدة عملية التمدن كانت غير كافية لتحرير الأزوت الإجمالي من العينة، فإن استرجاعه في (7.4.2) يكون مقبولاً ويكون ضعيفاً في (3.4.7).

من الأحسن أن تكون كمية المحلول المعاير المستعملة للعينة المأخوذة للتجربة على بياض دائماً أكبر من الصفر. من الأحسن أن تكون العينات المأخوذة للتجربة على بياض المجراة في نفس المخبر، ثابتة طوال الوقت، تكون القيم النموذجية على بياض أصغر أو تساوي 0,2 ملل.

ملاحظة 2 - إذا كانت العينة المأخوذة للتجربة على بياض وردية اللون قبل المعايرة، فهذا غير عادي. عموماً في هذه الحالة، تكون الحوجلات المخروطية غير نظيفة أو

فوق القنديل ويشعل القنديل على ضبط مرتفع ما فيه الكفاية لجليان الخليط. تستمر عملية التقطير حتى بداية غليان غير منتظم (جليان خانق)، ثم تنزع مباشرة كرة (kjeldahl) ويوقف التسخين. يوقف ماء المكثف. يغسل داخل وخارج أنبوب السيلان بالماء، يجمع ماء الغسل داخل حوجلة مخروطية ويخلط.

ينبغي للمعدل التخفيف أن يسمح بجمع حوالي ملل من القطارة قبل بداية الغليان غير المنتظم 150 (جليان خانق). يكون الحجم الكلي داخل الحوجلة المخروطية حوالي 200 ملل. إذا كان حجم القطارة المجموعة أقل من 150 ملل، من المحتمل أنه تم إضافة كمية أقل من 300 ملل لتخفيف المادة المعدنة. يكون المكثف فعال، بحيث لا تتجاوز درجة حرارة محتوى الحوجلة المخروطية 35°م خلال عملية التقطير في حالة استعمال نقطة نهاية المعايرة التلويونية.

3.2.7 المعايرة

يعاير محتوى الحوجلة المخروطية (2.2.7) بحمض الكلور هيدريك (7.3) بواسطة مخبار (5.4) تبلغ نقطة نهاية المعايرة عند ظهور اللون الوردي داخل المحتوى. تقدر القراءة في المخبار بتقريب 0,05 ملل. باستطاعة صفيحة محرك مغناطيسية منيرة أن تسهل رؤية النقطة النهائية للمعايرة.

من الممكن أيضاً أن يعاير محتوى الحوجلة المخروطية (2.2.7) بحمض الكلور هيدريك (7.3) بواسطة جهاز معايرة أوتوماتيكي معاير، مجهز بمقياس العامل الهيدروجيني (pH - متر) (11.4). تبلغ النقطة النهائية للمعايرة في العامل الهيدروجيني (pH) 4,6، المناسبة مع النقطة الأكثر علواً من منحنى المعايرة (نقطة الانحناء). تقرأ كمية المحلول المستعمل على جهاز المعايرة الأوتوماتيكي.

ملاحظة 1 - يلاحظ أثر اللون الوردي الأول المحصور بين العامل الهيدروجيني (pH) 4,6 و (pH) 4,3 للجهاز الدال ومحلول حمض بوريك بنسبة 4% محددة في هذا المنهج. من الناحية العملية، يكون تغير العامل الهيدروجيني (pH) حسب إضافة حمض الكلور هيدريك لـ 0,1 مول/ل سريعاً في هذا السلم من العامل الهيدروجيني (pH). يجب أن تساوي كمية الكلور هيدريك حوالي 0,05 ملل لـ 0,1 مول/ل لكي يتغير العامل الهيدروجيني (pH) بـ 0,3 وحدة في هذا السلم من العامل الهيدروجيني (pH) المحصور بين 4,6 و 4,3 في هذا الجهاز.

أن الماء الموجود في الهواء الرطب الممكن أن يتكثف خارج جهاز التكثيف يكون قد دخل حوالة الاسترجاع محدثا تلوثها.

4.7 تجارب الاسترجاع

1.4.7 من الأحسن التحقق بانتظام من دقة طريقة العمل بتجارب الاسترجاع التالية، المجرأة طبقا لطريقة العمل المبينة في (1.7) إلى (3.2.7).

2.4.7 التحقق من أنه أن يحدث أي تسرب للأزوت باستعمال عينة مأخوذة للتجربة مقدرة بـ 0,12 غ من سولفات الأمونيوم (8.3) مع 0,85 غ من السكروز (10.3).

ملاحظة - التحقق من أن استرجاع سولفات الأمونيوم لا يعطي أي بيان على قدرة شروط عملية التمعدن لتحرير الأزوت المتصل بالجزيئات البروتينية.

يجب أن تكون نسبة الأزوت المسترجع محصورة بين 99% و 100% لكل وضعيات الجهاز. من أجل استرجاع كميات أقل من 99%، تكون نظامية المحلول المعيار أكبر من القيمة المحددة، حيث يمكن أن يحدث تسرب للأزوت خلال مرحلة التمعدن أو التقطير. من الممكن استعمال مزيج من سولفات الأمونيوم وكمية قليلة من حمض الكبريت (الكمية المتبقية في نهاية عملية التمعدن) داخل كرة (kjeldahl).

تخفف بحجم عاد من الماء، تضاف الكمية العادية من هيدروكسيد الصوديوم، ثم تقطر. إذا كانت كمية الأزوت المسترجعة ضعيفة في نفس النسب، فإن تسرب الأزوت يحدث في جهاز التقطير وليس في جهاز عملية التمعدن. يمكن أن يكون السبب تسرب من أنبوب في جهاز تقليدي أو كون أن رؤوس جهاز التكثيف ليست مغمورة كلياً في حمض البوريك منذ بدء التقطير. من الأحسن أن يخضع هذا الجهاز لهذه التجربة قبل مراقبة عملية الاسترجاع تبعا لطريقة العمل المبينة في (3.4.7).

إذا كانت كمية الأزوت المسترجعة أكبر من 100%، فلا يمكن ملاحظة أي تسرب للأزوت.

في هذه الحالة، يمكن أن تكون الأسباب كالاتي :

(أ) سولفات الأمونيوم ملوث،

(ب) النظامية الحقيقية للمحلول المعيّر أصغر من قيمتها المحددة،

(ج) معايرة المخبار للمحلول المعيّر خاطئة،
(د) درجة حرارة المحلول المعيّر أعلى من درجة حرارة معايرة المخبار،

(هـ) تدفق المحلول المعيّر خارج المخبار يفوق السرعة القصوى التي تكون فيها معايرة المخبار مقبولة.

3.4.7 التحقق من فعالية طريقة عمل عملية التمعدن باستعمال 0,16 غ من هيدروكلورور الليزين (9.3) أو 0,18 غ من التريبتوفان (9.3) مع 0,67 غ من السكروز (10.3).

يجب استرجاع 98% على الأقل من النسبة الكتلية للأزوت. إذا كانت نسبة الأزوت المسترجع أقل من 98% بعد الحصول على نسبة الأمونيوم المسترجع 99% إلى 100%، فإن درجة الحرارة أو مدة عملية التمعدن كانت غير كافية c) (تتبع طريقة العمل المبينة في (1.2.7)، الفقرة الأولى والملاحظة 1)، أو أن جزءاً من العينة لم يهضم (أو لم يحرق) داخل أنبوب (kjeldahl). يكون التقييم النهائي للنتائج أحسن إذا أجري في إطار برنامج تجارب الفعالية التي تحسب فيها الخصائص الإحصائية في داخل المخابر وما بين المخابر على أساس تحليل عينات الحليب.

4.4.7 تدل النتائج السفلى المتحصل عليها في أحد تجارب الاسترجاع (أو أعلى من 100% في (2.4.7)) على وجود أخطاء في طريقة العمل و/أو عدم دقة في تركيز محلول حمض الكلورهدريك (7.3).

8 - الحساب والتعبير من النتائج

1.8 حساب نسبة الأزوت

1.1.8 تحسب نسبة الأزوت الموجودة في العينة المأخوذة للتجربة، W_N ، بواسطة المعادلة الآتية :

$$W_N = \frac{1,4007(V_S - V_b)M_f}{m}$$

حيث :

W_N : نسبة الأزوت الموجودة في العينة المأخوذة للتجربة والمعبّر عنها على شكل نسبة مائوية للكتلة،

V_S : الحجم الرقمي لحمض الكلورهدريك (7.3) بالملييلتر المستعمل في التحديد (3.2.7) والمعبّر عنه بتقريب 0,05 ملل على الأقل،

9- الدقة**1.9 التجربة ما بين المخابر**

تستخرج قيم التكرارية وإعادة التجربة في عدة مخابر عن نتائج التجربة ما بين المخابر. يمكن ألا تطبق هذه القيم الناتجة عن هذه التجربة في مجالات التركيز والمصفوفات غير تلك التي تم توضيحها.

2.9 التكرارية

لا يتعدى فرق نتيجتي تجربتين فرديتين منفردتين، المتحصل عليهما بواسطة نفس المنهج على نفس المادة، الخاضعة لتجربة في نفس المخبر من طرف نفس المحلل باستعمال نفس التجهيزات في فترة زمنية قصيرة، 0,006% لنسبة الآزوت (0,038% لنسبة المادة الآزوتية الإجمالية) إلا في 5% من الحالات على الأكثر.

3.9 إمداد التجربة في عدة مخابر

لا يتعدى الفرق بين نتيجتي تجربتين فرديتين المتحصل عليهما بواسطة نفس المنهج على نفس المادة الخاضعة لتجربة في عدة مخابر من طرف محللين مختلفين باستعمال تجهيزات مختلفة، 0,0077% لنسبة الآزوت (0,049% لنسبة المادة الآزوتية الإجمالية) إلا في 5% من الحالات على الأكثر.

ملحوظة**طريقة عمل لتحليل مواد أخرى لمشتقات الحليب في حالة عدم وجود منهج خاص بهذه المنتجات****1- عموميات**

تم توسيع طريقة العمل المبينة في هذا المنهج وتم تقييم فعاليتها لتحليل حليب البقر، في حالة عدم وجود أي منهج خاص لهذه المنتجات، يمكن للمخبر أن يستعمل نفس طريقة العمل مع تغييرات طفيفة لتحديد نسبة الآزوت لسلسلة من منتجات الحليب.

مع ذلك، من الأحسن التسجيل أنه لم يتم المصادقة على طريقة العمل وفعاليتها لهذا النوع من التطبيق.

2- طريقة العمل

يوزن بالتقريب 0,1 غ، الكتلة المناسبة للعينات المأخوذة للتجربة المستخلصة من عينة التجربة المضرة جيدا كما هو مبين لاحقا، تحدد نسبة الآزوت باتباع المنهج المبين من (1.7) إلى (4.7).

من الأحسن ألا يتم تغيير كميات حمض الكبريت (3.3) ومحلول هيدروكسيد الصوديوم (4.3) المستعملة في عملية التمدن والتقطير. يؤدي تغيير النسبة بين

V_b : الحجم الرقمي لحمض الكلور هيدريك (7.3)
القيمة الرقمية لحجم بالميليلتر المستعمل في التجربة على بياض (3.7) والمعبر عنه بتقريب 0,05 ملل على الأقل،

M_f : المولارية الحقيقية لحمض الكلور هيدريك (7.3)
والمعبر عنها بتقريب أربعة أرقام بعد الفاصلة،

m : القيمة الرقمية لكتلة العينة المأخوذة للتجربة (1.7)، بالغرام والمعبر عنها بالتقريب 0,1 ملغ.

2.1.8 يعبر عن النتائج المتحصل عليها تقريبا بأربعة أرقام بعد الفاصلة، إذا اقتضى الأمر لإجراء حسابات لاحقة. إذا تعلق الأمر بالنتائج النهائية (1.8)، يعبر عن نسبة الآزوت بتقريب ثلاثة أرقام بعد الفاصلة ونسبة الآزوت الإجمالي برقمين بعد الفاصلة. من الأحسن ألا تقرب النتائج قبل الاستعمال النهائي لقيمة التجربة.

ملاحظة - يصبح هذا على وجه الخصوص عندما تستعمل هذه القيم لاحقا. تكون هذه الحالة، مثلا عندما تستعمل قيم التجارب الفردية المتحصل عليها انطلاقا من تحليل عدة عينات لحساب إحصائيات فعالية المنهج المتعلق بالتغييرات في نفس المخابر وفي ما بين المخابر. هو نفس الحال أيضا عندما تستعمل هذه القيم كمرجع عند معايرة جهاز ما (مثلا جهاز تحليل الحليب بالأشعة فوق الحمراء)، حيث تستعمل القيم المتعلقة بعدة عينات لحساب ارتدادي بسيط أو متعدد. وفي هذه الحالات، من الأحسن ألا تقرب النتائج المتحصل عليها قبل استعمالها لحسابات لاحقة.

2.8 حساب نسبة المادة الآزوتية الإجمالية

1.2.8 تحسب نسبة المادة الآزوتية الإجمالية للعينات المأخوذة للتجربة، W_p بواسطة المعادلة الآتية :

$$W_p = W_N \times 6,38$$

حيث :

W_p : هي نسبة المادة الآزوتية الإجمالية للعينات المأخوذة للتجربة والمعبر عنها بالنسبة المئوية للكتلة،

W_N : هي نسبة الآزوت للعينات المأخوذة للتجربة والمعبر عنها بالنسبة المئوية للكتلة، تقريبا بأربعة أعداد بعد الفاصلة (1.8)،

6,38 : هو العامل المضاعف المقبول عموما للتعبير عن نسبة الآزوت كنسبة المادة الآزوتية الإجمالية.

2.2.8 يعبر عن النتائج المتحصل عليها لنسبة المادة الآزوتية الإجمالية بثلاثة أرقام بعد الفاصلة تقريبا، إذا اقتضى الأمر لحسابات لاحقة. إذا تعلق الأمر بالنتائج النهائية (1.8)، يكفي أن يكون رقمان بعد الفاصلة.

على 0,15 غ من البروتينات داخل كرة (kjeldahl) (2,4) من الأحسن استعمال عينة مأخوذة للتجربة من 7,98 غ. تحتوي إذن هذه العينة المأخوذة للتجربة على 3,16 غ من المواد الدسمة التي تستهلك بنفسها 56,9 غ (حوالي 30,9 ملل) من حمض الكبريت خلال عملية التمعدن، بدون أخذ في الاعتبار فقدان حمض الكبريت بالتبخّر (يفترض أن 1 غ من المادة الدسمة يستهلك 18 غ من حمض الكبريت خلال عملية التمعدن). هذا مثال على الحالة التي يجب أن تقلص فيها كمية العينة المأخوذة للتجربة للحصول على كمية متبقية كافية من حمض الكبريت في نهاية عملية التمعدن. في حالة مادة مثل القشدة، من الأحسن استعمال محلول معاير ذي تركيز منخفض (مثلا 0,01 مول/ل). في مثل هذه الحالات، من الضروري تخفيض كمية العينة المأخوذة للتجربة لكي تبقى كمية كافية من حمض الكبريت في نهاية عملية التمعدن.

يمكن أن تحدد كمية السكرانوز اللازمة للتجربة على بياض أو المحاليل المعيرة للاسترجاع، لمواد أخرى غير حليب البقر كما يأتي :

يجب أولاً إجراء تقدير النسب التقريبية للمواد الدسمة، للبروتينات والهيديروكربونات لنوع عينة التجربة المعنية والقيمة التقريبية للعينة المأخوذة للتجربة المستعملة في عملية التمعدن.

فيما بعد أثناء عملية التمعدن، يستهلك 1 غ من المادة الدسمة حوالي 18 غ من حمض الكبريت، 1 غ من البروتينات يستهلك 9 غ من حمض الكبريت، و 1 غ من هيديروكربونات يستهلك حوالي 7 غ من حمض الكبريت.

على أساس هذه المعلومات، من الممكن حساب كمية الحمض المستهلك من طرف العينة المأخوذة للتجربة وكمية السكرانوز اللازمة لاستهلاك نفس كمية الحمض خلال عملية التمعدن. من الأحسن أن تستعمل كمية السكرانوز المسوبة للعينة المأخوذة للتجربة على بياض والمحلل المعايير لاسترجاع سولفات الأمونيوم.

من أجل محلول معاير لاسترجاع الأزوت من الأحماض الأمينية (7.4.3)، تخفض كمية السكرانوز إلى ما يعادل الحمض الذي يتم استهلاكه (يحسب على شكل بروتينات) بهيديروكلورور الليزين أو التريبتيوفان. يؤخذ كافتراض، أن استرجاع الأزوت خلال عملية التمعدن للجهاز المستعمل، هو نفسه بالنسبة للعينات الأخرى غير الحليب، وذلك بدون إجراء تجارب استرجاع أخرى للحصول على شروط تسمح بالوصول إلى مراحل مماثلة لحمض الكبريت المتبقي في نهاية عملية التمعدن.

كمية الحمض والمركبات الأخرى بزيادة كمية الحمض، إلى خفض نقطة الغليان الأولية للمزيج في عملية التمعدن، فلا ينصح به إذا.

من الأحسن استعمال عامل مناسب من العينة المأخوذة للتجربة بالعمل بالكواشف المحددة في هذا المنهج. يمكن تقدير العامل المناسب للعينة المأخوذة للتجربة لجميع عينات التجربة كما يلي.

يجب أن تكون كمية البروتينات المثلى داخل كرة (kjeldahl) (2.4) محصورة بين 0,15 غ و 0,30 غ في كل كرة ولكل عينة. وكذلك إذا كانت عينة متوسطة من شيدار تحتوي على 24.00% من البروتينات، من الأحسن أن تكون كتلة العينة المأخوذة للتجربة محصورة بين 0,625 غ و 1,25 غ.

يعتمد اختيار استعمال كتل العينة المأخوذة للتجربة التي تكون قريبة من الحد الأسفل أو الحد الأعلى للمجال، على كمية الحمض الذي يستهلك من قبل المركبات الأخرى للعينة أثناء عملية التمعدن (أي المواد الدسمة والهيديروكربونات).

يصف هذا المنهج إضافة 25 ملل (حوالي 46 غ) من حمض الكبريت إلى العينة المأخوذة للتجربة، داخل كرة (kjeldahl). في نهاية عملية التمعدن، يجب أن يبقى حوالي 15 غ من حمض الكبريت داخل الكرة لحجز جميع الأزوت.

ينبغي الإشارة إلى أن كمية حمض الكبريت قد استهلكت من طرف العينة المأخوذة للتجربة وخسرت أيضاً عن طريق التبخر خلال عملية التمعدن. يمكن أن تكون الكمية المتسرّبة عن طريق التبخر مساوية للكمية المستهلكة من طرف المواد العضوية في العينة المأخوذة للتجربة. تعتمد الكتلة النهائية لبقايا الحمض، على هاتين العمليتين. إذا كانت خسارة الحمض عن طريق التبخر كبيرة جداً (بسبب الشفط الزائد للأبخرة خلال عملية التمعدن أو أن عنق القارورة حار جداً)، من الممكن أن يتبقى قليل جداً من الحمض بعد عملية التمعدن، حتى إذا كانت العينة المأخوذة للتجربة ذات حجم كاف.

تتسبب الكمية المتبقية للحمض غير الكافية في تبلور المادة المتعمدة بعد 25 دقيقة من التبريد و إلى استرجاع منخفض للأزوت.

تعتبر القشدة التي تحتوي على 40% من المواد الدسمة مثلاً عن منتج حساس. في هذه الحالة، تكون نسبة البروتينات أو الأزوت في العينة منخفضة ونسبة المواد الدسمة مرتفعة. نفترض أن عينة وسطى للقشدة تحتوي على حوالي 40% من المواد الدسمة، 1,9% من البروتينات و 2,9% من اللاكتوز لكي نتحصل