

رقم الترتيب:  
رقم التسلسل:

وزراء التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّـة لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة



مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

قسم: علوم المادة

شعبة: الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية تحليلية

من إعداد الطالب: بن عمارة حسن

بعنوان:

نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة وادي سوف  
بطريقة الترسيب

سلمت يوم: 2016/05/18

أعضاء لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر بالوادي	أستاذ مساعد (أ)	زيدان محمد
مؤطرا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر بالوادي	أستاذ مساعد (ب)	عطية جمال
مناقشا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر بالوادي	أستاذ مساعد (أ)	محمد عادل مصباحي
مناقشا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر بالوادي	أستاذ مساعد (أ)	حوات عمار

الموسم الجامعي: 2016/2015

# الإهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا...

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب و الحنان .. إلى بسمة الحياة وسر  
الوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى  
الأحاب...أمي الحبيبة

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار .. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار .. أرجو  
من الله أن يمد في عمره ليرى ثمار جهده قد أينع وحن وقت قطافها بعد  
طول رجاء وانتظار ، والذي ستبقى كلماته نجوما أهتدي بها اليوم  
وفي الغد وإلى الأبد... أبي العزيز

إلى من شاركوني الدمعة والابتسامة.. إلى من كانوا متكئا أستند عليه  
وخير معين ألقا إليه.. إلى من لم يخلوا عني بالنصح والإرشاد إخوتي  
وأخواتي حنان.. زمزم.. وداد.. رياض.. عادل.. نذير.. نريمان  
إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات .. إلى من جعلهم الله أخوتي في  
الله وإلى من ساروا معي في هذا الدرب الطويل  
عبد اللطيف.. طارق.. محمد.. شعيب.. عبد الحق  
عبد الرحمان.. فيصل.. سيف الدين.. ياسر.. أسامة.. معاذ

حسن

# شكر وعرافان

الحمد و الشكر لله الذي لا معبود سواه، الذي رزقني العقل وحسن التوكل عليه سبحانه وتعالى وألهمني الصبر ووفقتني إلى إتمام هذا العمل المتواضع، والصلاة السلام على نبيه محمد وآله وصحبه وسلم...

وقبل أن نمضي قدما.. نقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة وسهروا من أجل ارتقائنا وفي مقدمتهم عميد كلية العلوم الدقيقة، رئيس قسم علوم المادة...

يسرني أن أتقدم بالشكر إلى السادة المؤطرين والمشرفين على دفعة الكيمياء لسنة 2016 الذين ساهموا في تكويننا ولم ييخلوا علينا بتوجيهاتهم...

وعلى رأسهم الأستاذ الفاضل **عطية جمال** الذي أشرف على إنجاز هذا العمل وكان نورا يضيء لي الظلمة التي تقف في طريقي، فجزاه الله عني الخير كله وله مني الشكر وكامل التقدير والاحترام على مجهوداته ونصائحه القيمة وتوجيهاته السديدة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا العمل.

كما أشكر أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم مناقشة هذا العمل بداية برئيسها الأستاذ **زيدان محمد** وكذلك المناقشين الأستاذ **محمد عادل مصباحي** و الأستاذ **حوات عمار**.

كذلك أشكر كل من ساعدني وقدم لي يد العون وزرع التفاؤل في دربي وزودني بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل.

**حسن**

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
<b>الفصل I : عموميات حول عنصر الفلوريد</b>		
1	موقع الفلور في الجدول الدوري للعناصر.....	(1)
11	التسمم الفلوري المعتدل للأسنان ( شرائح بيضاء).....	(2)
12	التسمم الفلوري الحاد للأسنان.....	(3)
13	التسمم الفلوري لعظام خروف إيسلندي.....	(4)
<b>الفصل II : طرق تحديد الفلوريد في الماء</b>		
19	جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة.....	(1)
<b>الفصل III : تقنيات تخفيض الفلوريد</b>		
40	تمثيل تخطيطي لعملية الميز الغشائي الكهربائي.....	(1)
41	تمثيل تخطيطي للميز الغشائي لـ Donnan.....	(2)
42	ظاهرة الإرتشاح العكسي.....	(3)
<b>الفصل V : نتائج ومناقشة</b>		
61	المنحنى الشاهد لقياس تركيز الفلوريد.....	(1)
67	تأثير الكالسيوم.....	(2)
70	تأثير الـ pH.....	(3)
72	تأثير درجة الحرارة.....	(4)

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
<b>الفصل I : عموميات حول عنصر الفلوريد</b>		
6	مجموعة من الخصائص الفيزيائية للفلوريد.....	(1)
11	المركبات التي تحتوي على عنصر الفلوريد وخصائصها.....	(2)
12	علاقة التسمم الفلوري بمقدار تركيز الفلوريد في الماء الشروب.....	(3)
15	مقادير OMS للفلوريد في مياه الشرب بدلالة متوسط درجة الحرارة السنوي.....	(4)
<b>الفصل II : طرق تحديد الفلوريد في الماء</b>		
18	كمية المحاليل في كل حوجة لإنشاء منحني المعايرة.....	(1)
23	مقادير تحضير حوجلات معيارية.....	(2)
27	مقادير التخفيف لأيون الفلوريد.....	(3)
<b>الفصل III : تقنيات تخفيض الفلوريد</b>		
33	الإنقائيات النسبية للأيونات على الراتنجات الأيونية القوية.....	(1)
36	القدرة على التخلص من الفلوريد لمختلف المواد الكيميائية المازة.....	(2)
43	الخصائص الرئيسية لمختلف الطرق لتخفيض الفلوريد.....	(3)
<b>الفصل IV : أجهزة وطرق</b>		
51	مقادير تحضير محاليل الفلوريد.....	(1)
<b>الفصل V : نتائج ومناقشة</b>		
61	قيم تركيز الفلوريد الموافقة لشدة الامتصاص.....	(1)
62	تراكيز الفلوريد المتواجدة في المنابع.....	(2)
62	مقارنة قيم المدروسة مع OMS.....	(3)
64	تركيز أيونات العينة المدروسة.....	(4)
65	تأثير تركيز أيونات $Ca^{2+}$ بإستعمال الجير.....	(5)

- 66 ..... تأثير تركيز أيونات  $Ca^{2+}$  باستعمال كلور الكالسيوم. (6)
- 67 ..... تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة تركيز  $Ca^{++}$  المضاف. (7)
- 68 ..... تأثير الـ pH باستعمال الجير. (8)
- 69 ..... تأثير الـ pH باستعمال كلور الكالسيوم. (9)
- 69 ..... قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة الـ pH لكل من  $Ca(OH)_2$  و  $CaCl_2$ . (10)
- 70 ..... تأثير درجة الحرارة  $T(°C)$  باستعمال الجير. (11)
- 71 ..... تأثير درجة الحرارة  $T(°C)$  باستعمال كلور الكالسيوم. (12)
- 71 ..... قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة درجة الحرارة لكل من  $Ca(OH)_2$  و  $CaCl_2$ . (13)
- 72 ..... تركيز الفلوريد المتبقي بعد إضافة أملاح الكالسيوم و تأثير كل من الـ pH و درجة الحرارة (14)

## قائمة الرموز

<u>الرمز</u>	<u>المعنى</u>
Abs	شدة الإمتصاص
A°	وحدة قياس طول الرابطة
CE	إجتماع الإتحاد الأوربي
CyDTA	محلول موقى
EDTA	ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الخل
OMS	منظمة الصحة العالمية
NET	الإيروكروم الأسود
TA	Titre Alcalimétrique
TAC	Titre Alcalimétrique Complet
TH	درجة القساوة
TDS	الأملاح الذائبة في العينة
X <sup>Z-</sup>	القوة الدافعة لنقل الإلكترونات
[X]	التركيز المولي
NTU	وحدة قياس العكارية

## الفهرس

1	.....	مقدمة عامة
		الجزء النظري
		<b>الفصل I : عموميات حول عنصر الفلوريد</b>
4	.....	I. مقدمة
4	.....	1.I. عموميات حول عنصر الفلوريد
4	.....	2.I. نبذة تاريخية حول عنصر الفلوريد
4	.....	3.I. تعريف الفلوريد
5	.....	4.I. خصائص الفلوريد
6	.....	5.I. الخصائص الفيزيائية للفلوريد
6	.....	6.I. الخصائص الكيميائية للفلوريد
7	.....	1.6.I. مصادر الفلوريد
7	.....	7.I. المصادر الطبيعية
9	.....	8.I. المصادر الصناعية
9	.....	9.I. حمض فلوريد الهيدروجين وإستخداماته الصناعية
10	.....	10.I. مصادر أخرى
10	.....	11.I. الفلوريد التكميلي للإنسان
11	.....	1.11.I. آثار الفلوريد على الصحة
11	.....	2.11.I. تأثيره على الأسنان
12	.....	12.I. تأثير الفلوريد على العظام
13	.....	13.I. تأثيرات أخرى
15	.....	1.13.I. مواصفات بعض الأنظمة والدول لنسب الفلوريد
15	.....	2.13.I. المنظمة العالمية للصحة (OMS)
15	.....	2.14.I. مواصفات اجتماع الاتحاد الأوروبي (CEE)
15	.....	15.I. الخاتمة
		<b>الفصل II : طرق تحديد الفلوريد في الماء</b>
		1.II. مقدمة
17	.....	2.II. طريقة زركونيوم و إيروكروم - سيانين R
17	.....	1.2.II. تقنية دون تقطير
17	.....	3.1.2.II. إنشاء منحنى المعايرة
18	.....	4.1.2.II. طريقة العمل
18	.....	5.1.2.II. التعبير عن النتائج
19	.....	2.2.II. التقنية بالتقطير
20	.....	4.2.2.II. طريقة العمل
21	.....	3.II. طريقة الأليزارين و نترات اللانثان
23	.....	4.3.II. إنشاء منحنى المعايرة

23	.....	5.3.II طريقة العمل
24	.....	6.3.II التعبير عن النتائج
24	.....	4.II طريقة التدفق المستمر
25	.....	4.4.II إنشاء منحنى المعايرة
25	.....	5.4.II طريقة العمل
25	.....	5.II الطريقة الكمونية (طريقة قياس فرق الجهد)
25	.....	3.5.II إنشاء المنحنى المعياري
27	.....	6.II طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية
28	.....	7.II طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (ViS -UV)
29	.....	4.7.II إنشاء المنحنى الشاهد
30	.....	5.7.II طريقة العمل
31	.....	8.II خاتمة
		<b>الفصل III : تقنيات تخفيض الفلوريد</b>
32	.....	1.III المقدمة
32	.....	1.2.III العمليات الفيزيو- كيميائية
32	.....	1.1.2.III التبادل الأيوني
32	.....	1.1.1.2.III التبادل الأيوني على الراتنجات الإصطناعية
33	.....	2.1.1.2.III التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم
34	.....	2.1.2.III الادمصاص
34	.....	1.2.1.2.III الألومين المنشط
35	.....	2.2.1.2.III الكربون المنشط
35	.....	3.2.1.2.III ثنائي كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O))$
36	.....	3.1.2.III الترسيب
36	.....	1.3.1.2.III الترسيب باستعمال الجير
37	.....	2.3.1.2.III التخثر الدمجي (تقنية Nalgonda)
37	.....	2.2.3.1.2.III السمات البارزة للطريقة
38	.....	3.2.3.1.2.III الشروط المثالية لاستعمال تقنية التخثر الدمجي
38	.....	4.2.3.1.2.III سليات الطريقة
39	.....	4.1.2.III التخثر الكهربائي
40	.....	2.2.III العمليات الفيزيائية (أو تقنيات الأغشية)
40	.....	1.2.2.III الميز الغشائي الكهربائي
40	.....	2.2.2.III الميز الغشائي لـ Donnan
41	.....	3.2.2.III الإرتشاح العكسي
42	.....	4.2.2.III نانو فلتر (التناضح العكسي بضغط منخفض)
43	.....	3.III نصائح و ملاحظات حول الاستخدام
43	.....	III الخاتمة

## الجزء العملي

### الفصل IV : أجهزة وطرق

47	1.IV. مقدمة.....
47	2. IV. وصف منطقة الدراسة.....
47	2.2.IV. البيانات الهيدروولوجية.....
48	3.2.IV. الدراسة المناخية.....
49	3.IV. المواد المستعملة والطرق العملية.....
50	3.3.IV. تحضير المحاليل المخففة لرسم المنحنى الشاهد.....
51	4. IV. تحديد خواص مياه ولاية الوادي.....
51	1.4. IV. قياس ال pH.....
51	2.4. IV. قياس الناقلية ( Conductivité ).....
52	3.4. IV. قياس الملوحة ( Salinité ).....
52	4.4. IV. قياس الأملاح الذائبة TDS.....
52	5.4. IV. قياس تركيز الكالسيوم $Ca^{++}$ .....
52	6.4. IV. القساوة TH (Dureté total).....
53	6.4. IV. قياس القلوية الكلية TAC (Titre alcalin complet).....
54	7.4. IV. تحديد TA ( Titre alcalin ) و $CO_2^{3-}$ .....
54	8.4. IV. تحديد تركيز $HCO_3^{-}$ .....
54	9.4. IV. قياس العكارية (Turbidité).....
54	10.4. IV. قياس البقايا الجافة (Résidu sec).....
54	11.4. IV. قياس تركيز الكلور $Cl^{-}$ .....
55	12.4. IV. قياس تركيز النترات $NO_3^{-}$ .....
55	13.4. IV. قياس تركيز الأمونيوم $NH_4^{+}$ .....
56	14.4. IV. قياس تركيز النيتريت $NO_2^{-}$ .....
56	15.4. IV. قياس تركيز الفوسفات $PO_4^{-3}$ .....
57	5. IV. المعالجة بالترسيب.....
57	2.5. IV. المحاليل والوسائل المستعملة.....
58	3.5. IV. دراسة العوامل المؤثرة.....
58	4.5. IV. تأثير تركيز الكالسيوم.....
59	5.5. IV. تأثير ال pH.....
59	6.5. IV. تأثير الحرارة T.....
59	6. IV. الخاتمة.....
59	الفصل V : نتائج ومناقشة
	V.1. مقدمة.....
61	V.2. نتائج تحليل بعض مياه منابع منطقة الدراسة.....
61	V.1.2. منحنى الفلوريد الشاهد.....
61	2.2.V. تعيين تركيز الفلوريد لبعض مياه منابع منطقة الدراسة.....
62	3.V. الخصائص الفيزيائية والأيونات الغالبة.....
62	V.4. نتائج المعالجة بالترسيب.....
65	

65	..... تأثير تركيز الكالسيوم. 4.V.1
68	..... تأثير الـpH. 2.4.V
70	..... تأثير درجة الحرارة. 3.4.V
72	..... مناقشة عامة. 5.V
73	..... خاتمة. 6.V

مقدمة عامة

بينت دراسات سابقة أن سكان مناطق الجنوب الجزائري في عرضة دائمة إلى أمراض تهدد الجسم البشري ومن بين هذه الأمراض مرض فليوروز الأسنان المعروف بخط العرجون وكذلك مرض فليوروز العظام. رغم أن سكان الجنوب يستهلكون كميات كبيرة من الشاي والتمر التي تحتوي على كميات معتبرة من عنصر الفلوريد غير أن المسؤول الأساسي عن تلك الأمراض هي كمية الفلوريد الموجودة في المياه فضلا عن تلك الكميات الموجودة في التمر والشاي [1].

ويعود سبب اختيار المياه عوضا عن الشاي والتمر كمرجع لهذه الدراسة كونه هو المصدر الأول الذي يتواجد فيه الفلوريد ثم الشاي والتمر كمصدر ثان له، فعند استخلاصه من مياه الشرب فتلقائيا ينخفض معدل الاستهلاك اليومي للفلوريد.

أدرج البرنامج الوطني للصحة المدرسية ولاية الوادي كمنطقة وبائية أو مستوطنة للمرض [2]، [3] حيث تصل كميات الفلوريد في مياه المنطقة إلى 1.8 ملغ/ل [4] بينما تنصح منظمة الصحة العالمية بأن لا تتعدى كميته 1.5 ملغ/ل.

لمنع حدوث هذه الأمراض أو التقليل من انتشارها تستعمل العديد من التقنيات لتخفيض نسبة تواجد الفلوريد في المياه و من بين هذه التقنيات ( التبادل الأيوني، الغشاء، الترسيب و الإمتزاز) حيث ركزنا عملنا على دراسة طريقة الترسيب وتحديد الشروط المثلى للعوامل المؤثرة في نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة الوادي، حيث تمت دراسة هذا العمل على النحو التالي :

الجزء النظري :

- **الفصل الأول :** عموميات حول عنصر الفلوريد.
- **الفصل الثاني :** طرق تحديد الفلوريد في الماء.
- **الفصل الثالث :** تقنيات تخفيض الفلوريد.

الجزء العملي :

- **الفصل الرابع :** أجهزة وطرق.
- **الفصل الخامس :** نتائج ومناقشة.

## الجزء النظري

## **الفصل I**

**عموميات حول عنصر الفلوريد**

## I. مقدمة :

إن إكتشاف عنصر الفلوريد واستعماله تدرج عبر العديد من المراحل. انشغل الكثير من الباحثين في دراسة ماهية هذا العنصر والخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يمتاز بها والتأثيرات السامة و الخطيرة للفلوريد التي يمكن أن تقضي على حياة الإنسان.

## 1.I. عموميات حول عنصر الفلوريد :

## 2.I. نبذة تاريخية حول عنصر الفلوريد :

الفلور في شكل فلوريد الكالسيوم ( $CaF_2$ ) تم وصفه عام 1529 بواسطة جورج أجريكولا (GeorgiusAgricola) لاستخدامه كمصهور، وهي المادة التي تستخدم لدفع عملية إنصهار المعادن والأملاح وتبعاً لهذا في عام 1670 وجد شواندهارد (Schwanhard) أن الزجاج يحدث به حفر عند تعرضه لفلوريد الكالسيوم المعالج بالحمض. كذلك قام كثير من الباحثين بتجارب على حمض الهيدروفلوريك، حيث تمكنوا من إكتشاف أن حمض الهيدروفلوريك به عنصر لم يكتشف بعد و لم يستطع الباحثون عزله لعدة سنين و ذلك نظراً لنشاطه الفائق وتأثيره الكبير و المتبادل على العناصر الموجودة داخل هذا المركب.

و في عام 1886 تم عزل الفلوريد من قبل هنري مويسان (Henri Moissan) وقد كلفت هذه المحاولات صحة العديد من الباحثين .

أول إنتاج كبير للفلوريد كان عند إنتاج القنبلة الذرية في مشروع مانهاتن في الحرب العالمية الثانية حيث تم استخدام المركب هكسا فلوريد اليورانيوم ( $UF_6$ ) لعزل نظائر اليورانيوم . وفي السنوات القليلة الماضية تم استخدام ( $UF_6$ ) الغازي في عمليتي الانتشار الغازي، وطررد الغاز لإنتاج اليورانيوم واستغلاله في التطبيقات التي تعتمد على الطاقة النووية [5].

## 3.I. تعريف الفلور :

الفلور هو عنصر كيميائي لامعدني من عائلة الهالوجينات يقع في خانة تقاطع العمود 17 والسطر 2 من الجدول الدوري للعناصر رمزه الكيميائي F و عدده الذري  $Z=9$  كتلته المولية الذرية 19.00 ورقم أكسدته (-1) وتوزيعه الإلكتروني ( $[He]2s^2,2p^5$ ) .

1																	18																												
H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fll	Uup	Lv	Uus	Uuo																												
<table border="1"> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																																

الشكل (1.I): موقع الفلور في الجدول الدوري للعناصر.

يتواجد الفلور بوفرة في الطبيعة حيث يحتل الرتبة الـ17 من بين عناصر القشرة الأرضية، ويتواجد أيضا في مياه البحر وفي كثير من منابع مياه الشرب، وفي الغبار السطحي بالقرب من المناطق المعدنية غير المستغلة كالمناطق التي شهدت ثوران بركاني حديث.

من أهم المصادر الأساسية للفلوريد التي يمكن أن تلجأ إلى فيزيولوجيا الإنسان : الماء ، أنواع مختلفة من النباتات، الأسماك، الغبار وبعض المنتجات الصناعية .

في المجال الصناعي تستخدم مركبات الفلوريد العضوية بجرعات مكثفة لصناعة السموم ومبيدات الحشرات.

#### I.4. خصائص الفلوريد [6]:

الفلوريد هو أكثر العناصر فاعلية وأكثرها كهروسلبية ( قوة جذب الإلكترونات ) وله قدرة على مهاجمة جميع العناصر الأخرى ، باستثناء الأوكسجين والآزوت، وكذلك يمكنه أن يشكل روابط تساهمية مع العناصر الأخرى، ونظرا لقوته الكهروسلبية المرتفعة جدا يؤدي ذلك إلى استقطاب عالي في الروابط التي يكون مشاركا فيها. حجمه الذري صغير ، نصف قطره (1.36 أنغستروم) حيث يتيح له ذلك الدخول في ارتباط مع الهيدروجين ، الفلور يشكل روابط قوية جدا مع الكربون مما يكسبه ذلك القدرة على مقاومة التفاعلات البيولوجية والكيميائية، وإن كانت هذه التفاعلات ذات طابع سمي يتم استغلالها في الصناعات الطبية والبيئية . الفلوريد مركب معروف بتكافئه الوحيد (-1) وله القدرة على القيام بتفاعل استبدال مع ذرات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد في المركبات الكيميائية على سبيل المثال، يمكن أن نستبدل أغلب ذرات الهيدروجين في المركبات الهيدروكربونية، هذه الميزة تعتبر من أحد أهم الأسباب الرئيسية التي جعلت الكيمائيين قادرين على جمع عدد كبير من المركبات العضوية المفلورة وكذلك له قدرة عالية على تغيير خصائص المركبات الكيميائية ، مما يسمح لنا باستخدامه في تركيب جزيئات لها خصائص معينة وبالمثل تستبدل أيونات الهيدروكسيد بالفلور في أملاح الكالسيوم والفوسفات التي تدخل في تكوين العظام .

يوجد الفلوريد في الطبيعة على هيئة النظير الوحيد  $^{19}\text{F}$  لكن يوجد نظير آخر مشع  $^{18}\text{F}$  وذلك نتيجة للتفاعلات النووية، له نصف عمر أقصر من  $^{19}\text{F}$  بمقدار ساعتين، النظائر المشعة لها دور هام في البحث البيولوجي لأنها تستخدم لتعقب المسارات الكيميائية البيولوجية وحركة الأيونات (التصوير الإشعاعي الذاتي)، إن نصف العمر القصير للنظير  $^{18}\text{F}$  يقيد استخدامه ولا سيما بالنسبة للتجارب التي تحدث على النباتات، مع ذلك يتيح تحديد كمية التمثيل الغذائي للجزيء في جسم الإنسان .

فلوريد الهيدروجين ينتج في الصناعة بالطريقة نفسها التي كانت تعتمد في التحضير منذ أربعة قرون، من خلال معاملة  $\text{CaF}_2$  مع حمض الكبريت المركز ، فينتج عن هذا التفاعل غاز HF عديم اللون والرائحة

وسائله شديد الإثارة و التآكل، يكتف وينقى عن طريق التقطير ولكن العامل السلبي لهذا الغاز هو تأثيره على النباتات و إعطاؤها خاصية سمية أو القضاء عليها .

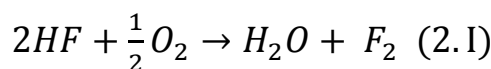
### I.5. الخصائص الفيزيائية للفلوريد :

الجدول (I.I): مجموعة من الخصائص الفيزيائية للفلوريد [7]، [8].

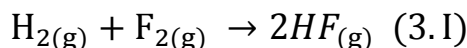
الخاصية	القيمة
الوزن الذري (غ/مول)	18.988
نصف القطر المشترك A°	0.72
الألفة الالكترونية Kcal/mol	79.6
كمون التأين ev	17.42
درجة الغليان (°C)	-188.2
درجة الانصهار (°C)	-219.6
الكثافة g/ml	1.505
طول الرابطة A°	1.42

### I.6. الخصائص الكيميائية للفلوريد :

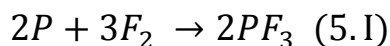
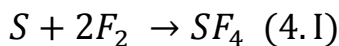
إن الفعالية الكيميائية للفلوريد تعود إلى كون جزيئاته ذات طاقة تفكك منخفضة وألفه الالكترونية كبيرة، إلى جانب هذا تتميز الرابطة الكيميائية في معظم مركباته بالثبات . يعتبر الفلوريد مؤكسد قوي يمكن له أن يتفاعل مع الزجاج في وسط هوائي فيعطي الماء وفق المعادلة التالية:



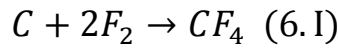
وكذلك يتفاعل الهيدروجين مع الفلور في الشروط العادية وفق المعادلة التالية :



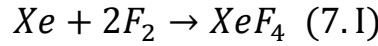
كما يتفاعل مع الكبريت والفسفور حتى عند درجة حرارة ( -190 c° ) وفق المعادلة التالية :



وهو الوحيد من الهالوجينات الذي يتفاعل مع الكربون وفق المعادلة التالية :



يؤكسد الفلور الزينون (غاز حامل) وفق المعادلة التالية :



في الوقت الحاضر بدأ استعمال الفلور في استخلاص نظائر اليورانيوم وكذلك في إسطناع البوليميرات (polymères) وأيضا يتم استعمال سائله وبعض مركباته كوقود للمركبات الفضائية.

### 7.I. مصادر الفلوريد :

#### 1.7.I. المصادر الطبيعية :

#### 2.7.I. خامات المعادن :

الفلوريد موزع على نطاق واسع في جميع أجزاء القشرة الأرضية علي هيئة أيون فلوريد، ومن بين المصادر التي ينتج منها، الصخور النارية، الرسوبية بتركيز تتراوح ما بين ( 0.06 % – 0.09 % ) من وزن الطبقات العليا من الغلاف الصخري [9].

العديد من المعادن معروفة بإحتوائها على الفلوريد لكنها تختلف اختلافا كبيرا في نسبته، حيث يمكن أن تصل إلى 73 % في بعض المعادن النادرة (LiF) griceite وقد تصل إلى 0.2 % في معادن أخرى. وهذه بعض المعادن الرئيسية التي يتم استغلالها تجاريا، معدن الفلوروسبار (CaF<sub>2</sub>) ومعدن الفلوراباتيت (Ca<sub>10</sub>F<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) ومعدن الكريوليت (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>).

الاحتياطي العالمي من الفلوريد محدد بحوالي 500 مليون طن والإنتاج السنوي له من المناجم يزيد على 4.5 مليون طن و أهم الدول المنتجة : الصين والمكسيك وجنوب إفريقيا.

يستعمل الفلوروسبار كمصدر أول لحامض الهيدروفلوريك وهو مادة كيميائية تستخدم لإنتاج آلاف من مركبات الفلوريد العضوية واللاعضوية والتي منها المبيدات الحشرية والمواد الصيدلانية وأجهزة التكييف والنسيج .

في الولايات المتحدة على سبيل المثال نحو 80% من الفلوروسبار يستخدم لإنتاج الحامض والباقي يستعمل كمادة نوعية لصهر المعادن في مختلف الصناعات .

#### 3.7.I. الصخور والتربة :

يتواجد الفلوريد في الصخور والتربة و تقدر نسبته في الصخور من 100 إلى 1000 مغ /كغ و التراكيز المرتفعة له توجد في الغالب في المناطق الفوسفاتية وذلك لأن هناك ألفة كبيرة بينهما ويمكن لهما أن يكونا العديد من المركبات التي يوجد فيها كل من عنصر الفلوريد والفوسفات .

**4.7.I. المياه الطبيعية :**

تعتمد وفرة وتواجد الفلوريد في المياه الجوفية على الطبيعة الجيولوجية والخصائص الفيزيائية والمناخ السائد في تلك المنطقة ، في الربيع تميل المياه الجوفية إلى احتواء كمية أعلى من الفلوريد مقارنة بالمياه السطحية ( البحيرات والأنهار) . هناك دراسات تشير أنه إذا كان الماء ليس على تلامس مباشر مع تراكيز مرتفعة من الفلوريد المعدني ، فإن تراكيزه تتراوح من 0.01 إلى 0.4 مغ/ل ولكن المياه المتواجدة بالمناطق التي تحتوي على الفلوريد أو رواسب الفوسفات تكون فيها تراكيزه أعلى من ذلك بكثير. قد يكون هناك اختلاف في تركيز الفلوريد بالنسبة للقشرة الأرضية وذلك تبعاً للمسافة التي تفصل بينها وبين الجيولوجيا التحتية التي تحتوي على عنصر الفلوريد، على سبيل المثال، وجد في بعض المناطق أن تركيز الفلوريد انتقل من 0.1 إلى أكثر من 0.8 مغ/ل على مسافة حوالي 8 كم من سطح القشرة الأرضية، وقد اعتبرت هذه الزيادة مؤشر مفيد على الترسيب المعدني. أعلى تركيز يظهر عادة في المناطق القاحلة، حيث يعمل التبخر على زيادة تركيزه [10] ومن هذه المناطق منطقة قاحلة تقع شمال غرب الصين تغطي مساحة تقدر بحوالي 300 ألف كم<sup>2</sup> بحيث أن بعض من صخورها تحتوي على معادن بها من 2 إلى 5 % من عنصر الفلوريد و مياهها الجوفية من 0.5 إلى 5 مغ/ل وكذلك الوادي المتصدع الكبير الذي جزء منه يمر بشرق القارة الإفريقية لديه أعلى تركيز لعنصر الفلوريد حيث يصل من 300مغ/ل إلى 700مغ/ل.

قام باحثون بإعداد تقرير حول الفلوريد الموجود في المصاب المائية فمثلاً في مصب (PAMLICO) تتراوح نسبته من 0.09 إلى 2.45 مغ/ل، لكن قد تظراً زيادة في نسبته وذلك تبعاً للنشاط الصناعي المحلي. نفس الباحثون وجدوا أن زيادة تركيز الفلوريد مع زيادة الملوحة أمر لا يثير الدهشة لأن هناك ألفة كبيرة بينها حيث بلغ متوسط وفرته في البحر 1.3مغ/ل [11]. هناك أيضاً العديد من التراكيز العالية والمنخفضة لمناطق مختلفة وجدت في دراسة أعدها الباحث (فلايشر [12]) ذكر فيها أن المياه العميقة قبالة الساحل الفرنسي لها تركيز عالي من الفلوريد و قيم دنيا غير عادية في البحر الأبيض المتوسط والبحر الأحمر وبحر البلطيق. وقد أشار إلى أن ارتفاع القيم راجع إلى النفايات الصناعية السائلة في البحر.

**5.7.I. المصادر الطبيعية للفلوريد في الهواء الجوي (حرائق الغابات، البراكين):**

دخان الخشب المحترق من نيران الغابات يحتوي على تركيز عال من عنصر الفلوريد وكذلك البراكين هي مصدر من مصادر الفلوريد الجوي [13] ويصل عدد البراكين الثائرة المعروفة إلى حوالي 600 بركان والتي تزود الهواء بنسب عالية من الفلوريد. إن التلوث الناتج عن زيادة في تركيز الفلوريد على سطح القشرة الأرضية يزيد وينقص ببعد هذه المناطق عن فوهات البراكين ومراكز الحرائق.

**8.I. المصادر الصناعية:****1.8.I. تعدين الألمنيوم:**

يتم تعدين الألمنيوم بالتحليل الكهربائي للألومين ( $Al_2O_3$ ) المنصهر والمذاب في الكريوليت ( $Na_3AlF_6$ ) حيث ينتج عن هذه العملية انبعاث الفلوريد والهيدروكربونات وتبلغ كمية الفلوريد المنبعثة سواء كان غازيا أو صلبا من كل واحد طن من الألمنيوم المحضر من 20 إلى 35 كغ . بعد ذلك تم إدخال بعض التعديلات والتحسينات على الطريقة فانخفض معدل انبعاث الفلوريد بمعدل 90 % إلى 99 % [14].

**2.8.I. صناعة الحديد والصلب :**

يتم تحضير الصلب حاليا بنوعين من التكنولوجيا: تتمثل في فرن القوس الكهربائي وفرن الأكسجين الأساسي ففي هذه العملية يتم استخدام الفولسبار من اجل زيادة تدفق السيولة وإذابة الشوائب في كل من الكبريت والفوسفور . في عام 1993 قدرت كمية انبعاث فلوريد الهيدروجين الناتجة من منشآت الحديد والصلب بحوالي 10 أطنان في الغلاف الجوي [15].

**3.8.I. احتراق الفحم :**

منذ حوالي خمسين عاما لوحظ أن احتراق الفحم أدى إلى تآكل المعادن وسطوح الخزف وحفر الزجاج والخزف الطيني وكذلك إلى زيادة محتوى الفلوريد في حبوب الشعير المجففة على الفحم، وتبين كذلك أن احتراق الفحم يؤدي إلى تحرير حمض فلوريد الهيدروجين [16]. يبلغ محتوى الفلوريد في الفحم من آثار قليلة في حدود 20 ملغ إلى غاية عدة آلاف لكل 1 كغ.

**9.I. حمض فلوريد الهيدروجين وإستخداماته الصناعية :**

يدخل حمض فلوريد الهيدروجين في عدة صناعات منها: التنظيف المعدني وإزالة الأكاسيد في الطلي الكهربائي وفي النقش الكيميائي الرطب لأشباه الموصلات كما يستعمل في الصناعات الالكترونية حيث يستخدم في تفاعل تآكل اللحم كما يستخدم في تحضير المركبات العضوية المحتوية على الفلوريدات مثل CFC (مركبات كلوروفلور الكربون) وتخصيب اليورانيوم انطلاقا من سداسي فلوريد اليورانيوم وكذلك في مشتقات كيميائية عديدة أخرى [17].

**10.I. مصادر أخرى:**

المواد الغذائية خصوصا (الشاي والأسماك) ومنتجات تنظيف الأسنان هي أيضا من مصادر الفلوريد في حين أن اللحوم والألبان والبيض والخضروات تشتمل على كمية أقل من الفلوريد. وكذلك بالنسبة للمجال الزراعي الذي تستخدم فيه العديد من الأسمدة الكيميائية التي تحتوي على نسب معينة من عنصر الفلوريد.

**1.10.I. أملاح المطبخ المفلورة :**

تقدر الكمية الفعلية للملح التي تستهلكها الأسرة يوميا من 2 إلى 3 غ لكل فرد ومنه يمكن القول أن الملح هو أحد سبل دخول الفلوريد إلى جسم الإنسان لأنه يحتوي على عنصر الفلوريد. يقدر معدل المزج بالفلور للملح بـ 250 مغ / كيلو غرام من الملح على شكل فلوريد البوتاسيوم ومنه نستنتج أن الحد الأقصى لحصة الفرد يوميا هو 0.75 مغ.

**11.I. الفلوريد التكميلي للإنسان :**

بما أن دخول الفلوريد إلى جسم الإنسان يتم بصورة رئيسية عبر مياه الشرب ومنه استناداً لذلك اتفق على إضافة الفلوريد إلى إمدادات المياه بغية الوصول إلى المطلوب للحفاظ على صحة الإنسان. حيث يوجد الفلوريد في الماء على هيئة كبريتات ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) وفلوريد الكالسيوم ( $\text{CaF}_2$ ) وفلورباتيت [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ ]. ويصل عدد الذين يتناولون مياه شرب معالجة ومدعمة بالفلوريد في وقتنا الحاضر إلى حوالي 250 مليون فرد .

في جمهورية أيرلندا تعالج كل إمدادات المياه التي ينخفض مستوى الفلوريد الطبيعي فيها عن 0.1 مغ/ل. ويجب في المعالجة الكيميائية لهذه المياه أن يضاف الفلوريد بعد عدد من عمليات معالجة إزالة العسر إذ أنه من السهولة بمكان فقدان الفلوريد أثناء أي من هذه الخطوات خلال المعالجة. أما عملية الفلترة لا تؤثر على نسبة تواجد تركيز الفلوريد في المياه أثناء المعالجة، ويرجع ذلك إلى ذوبان الفلوريد التام في المياه قبل أن يصل إلى وحدة الفلترة خلال عملية المعالجة. الفاعلية الكيميائية للفلوريد الحر حدثت من استخدامه في عمليات معالجة مياه الشرب مباشرة في صورته النقية، لذا يتم استخدامه على هيئة إحدى صور مركباته، ومن مركباته المتعارف عليها في عملية الفلورة في معالجة المياه يبين خواصها الجدول التالي:

**جدول (2.1):** المركبات التي تحتوي على عنصر الفلوريد وخصائصها.

فلورسبار	حمض سداسي فلوروسليسيك	سداسي فلوروسليكات الصوديوم	فلوريد الصوديوم	
CaF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	NaF	الصيغة
-	76	61	45	F <sup>-</sup> %
78.1	144	188	42	الوزن الجزيئي
-	30-22	99-98	98-90	النقاوة التجارية % P

كما توجد مركبات أخرى يتم استخدامها في عملية الفلورة مثل Flural (AlF<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) و ammonium fluosilicate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>].

### 12.1. آثار الفلوريد على الصحة :

#### 1.12.1. تأثيره على الأسنان :

إن التركيزات المنخفضة للفلوريد تقلل من حدوث تسوس الأسنان وأثر ذلك يرجع إلى آليتين: تثبيط الأيض البكتيري وتثبيط إزالة التمعدن عند وجود الفلوريد على سطح السن خلال تفاعل التحميض ويحسن إعادة التمعدن من خلال تشكيل طبقة لها ذوبانية منخفضة مماثلة للفلوراباتيت كما أنه يقوي العظام و يساعد علي منع كسرها عند كبار السن. و قد أظهرت الدراسات ارتفاع معدلات كل من نخر الأسنان و الكسور عند انخفاض مستوى الفلوريد الطبيعي ، أما التسمم الفلوري للأسنان فهو داء يصيب أسنان الأطفال الذين يتلقون زيادة من الفلوريد أثناء نمو الأسنان. الفترة الحرجة للتعرض لعنصر الفلوريد ما بين 1 و 4 سنوات بينما الذين أعمارهم فوق سن 8 ليسوا في خطر التعرض له [18]. التسمم في شكله المعتدل يظهر على هيئة خطوط أو بقع بيضاء خفيفة غير ملحوظة في أغلب الأحيان .



**الشكل (2.1):** التسمم الفلوري المعتدل للأسنان (شرائح بيضاء).

أما الشكل الحاد يتميز ببقع سوداء داكنة فضلا عن تكسير و تأليب الأسنان.



**الشكل (3.I):** التسمم الفلوري الحاد للأسنان.

خطورة التسمم بالفلور للأسنان تعتمد على مقدار التعرض للفلوريد والذي يرتبط بعوامل عدة منها عمر الطفل ومدى إستجابته الشخصية والتغذية وغيرها. حالات التسمم الشديدة يمكن أن تكون ناجمة عن تعرض المياه الطبيعية المعالجة بالفلور إلى مستويات أعلى بكثير من المستويات الموصى بها، أو عن طريق تعرض المصادر التي ذكرناها سابقا مثل الشاي و التمور و الأسماك للفلوريد بشكل مفرط [19].

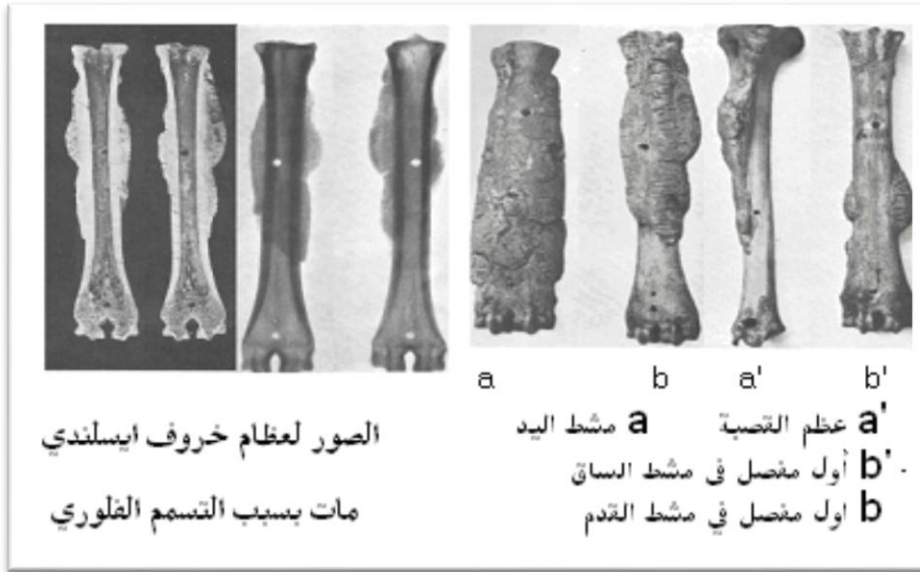
**الجدول (3.I):** علاقة التسمم الفلوري بمقدار تركيز الفلوريد في الماء الشروب [20].

التأثيرات	المستوي في المياه (مغ / لتر)
نقص في الفلوريد لمنع تسوس الأسنان	أقل من 0.5
الجرعة المثلى للوقاية من نخر السن وتقوية الهيكل العظمي	0.5 – 1,5
تشقق مينا السن و ترسبات في العظام	من 1.5 إلى 4
خطر التسمم بالفلور للهيكل العظمي (العظام وآلام المفاصل مصحوبة بالعجز والتشوهات)	أكثر من 4

### 2.12.I. تأثير الفلوريد على العظام :

تسمم الفلوريد هو داء له قدرة على إصابة العظام بسبب الاستهلاك المفرط للفلوريد وفي الحالات المتقدمة لهذا الداء يسبب ألأم وأضرار للعظام والمفاصل ويتميز بمرحلتين :

**المرحلة 1:** ألم متقطع ، تصلب المفاصل ، تتخن عظام الحوض و العمود الفقري (الصورة (4.I)).



الشكل (4.1): التسمم الفلوري لعظام خروف ايسلندي [21].

**المرحلة 2:** آلام المفاصل المزمنة و أعراض تصلب المفاصل مع تكلس طفيف للأربطة . و هي حالة صحية مرتبطة بالتراكم المطول للفلوريد مما يؤدي إلى هشاشة العظام بعد انخفاض قوة الشد العضلي و ذلك لأنها تؤثر على المفاصل وكذلك العظام وبالتالي ليس من السهل التعرف عليها إلا في مراحل متقدمة، ففي مراحل الأولى قد تشبه أعراضه في ذلك إتهاب المفاصل وفي أشد مراحل تكون الإصابة بالعجز التام [22].

الفلوريد معروف بارتباطه بالكالسيوم في الجسم مما يؤدي إلى انخفاض أيون الكالسيوم وهذا بدوره يسبب إفراط شديد في نشاط الغدة الدرقية ومن الواضح أن الحالة المرضية للتسمم بالفلوريد تتمثل في تليين العظام وهشاشتها. عادة ما تكون الأعراض الأولية هي الصداع وضعف الجسم وقد يتبع ذلك العديد من آلام المشتركة ومعظمها في القدمين والركبتين والظهر و كذلك يمكن أن يكون من أعراضه تصلب العمود الفقري أو تحديه وهذا حدث لعدد قليل من المرضى [23].

### 13.I. تأثيرات أخرى:

أثبتت دراسات أن زيادة نسبة الفلوريد في جسم الإنسان تؤدي إلى احتمال الإصابة بمرض الغدة الدرقية والذي يؤدي إلى احتمال الإصابة بعدة أمراض أخرى والمتمثلة في كل من أمراض القلب، زيادة تركيز الكوليسترول في الدم، زيادة حالات الاكتئاب، الخلل الوظيفي الإدراكي، انخفاض معدل الذكاء عند النساء الحوامل .

الكلية تلعب دوراً حيوياً في الوقاية من التراكم المفرط للفلوريد في جسم الإنسان حيث تقوم كلية الأشخاص الأصحاء بتصفية ما يقارب من 50 ٪ من نسبة الفلوريد التي تدخل إلى جسم الإنسان وبالتالي

الأفراد المصابون بمرض الكلى تضعف قدرة التصفية لديهم بشكل ملحوظ مما يؤدي إلى تراكم الفلوريد داخل الجسم، فيؤدي ذلك إلى زيادة قابلية الإصابة بالتسمم الفلوري وبالإضافة إلى ذلك تم التوصل بشكل نهائي إلى أن التسمم الفلوري الكلوي يصيب كل من الحيوانات والبشر و ذلك نتيجة لتعرض الفرد لجرعات عالية في وقت قصير أو جرعات منخفضة لفترة طويلة من الزمن من عنصر الفلوريد. صدرت مؤخرا دراسة أجريت على حيوانات من قبل علماء في وكالة حماية البيئة الأمريكية [24]، قاموا فيها بتعريض الفئران لمحلول الفلوريد بتركيز يقدر 1 مغ/ل لفترة طويلة من الزمن عن طريق شرب الماء فأدى ذلك إلى إصابة الفئران بالتسمم الفلوري للكلية.

للفلوريد قدرة على تدمير خلايا المخ وهو بذلك يمثل واحد من مجالات البحث العلمي اليوم. و لدراسة علاقة الفلوريد بالمخ قد أجريت 18 دراسة في كل من الصين ، الهند ، إيران ، المكسيك وتم العثور على مستويات مرتفعة من الفلوريد في المخ، أيضا أشارت هذه الدراسات بأنه يمكن له أن يؤثر على معدلات الذكاء لدى الأطفال وأن يتفاقم مع التعرض المنخفض لليود وقد تم توثيق ذلك بعد السيطرة على تعرض الطفل للرصاص واليود [25]. وعلاوة على الدراسات التي اهتمت بالجوانب التي تؤثر على معدل الذكاء قد تمت دراستين تبين فيهما أن تراكم الفلوريد في دماغ الجنين يسبب تلف في خلايا وأجهزة الإرسال العصبية [26] كذلك وجدت علاقة بين تعرض الجنين للفلوريد خلال الولادة و العجز السلوكي عند الأطفال حديثي الولادة.

وأیضا بينت العديد من الدراسات التي أجريت مؤخرا أن التعرض للفلوريد حتى عند الكبار قد يؤدي إلى اضطرابات في الجهاز العصبي المركزي وخاصة عند العاملين في مجال الصناعة وأعطت دراسات أخرى أجريت على الحيوانات أدلة موثقة و مباشرة للأعراض السمية للفلوريد على نسيج الدماغ في مستويات تقل عن 1 جزء من المليون للفلوريد في الماء وتشتمل هذه الأعراض على انخفاض في مستقبلات (acetylcholine nicotinic)، انخفاض في المحتوى الدهني للجسم ، ضعف فعالية مضادات الأكسدة [27].

#### 14.I. مواصفات بعض الأنظمة والدول لنسب الفلوريد :

العوامل التي تعتمد عليها الدول والمنظمات في تحديدها لكمية الفلوريد المسموح تناولها في مياه الشرب كالتالي :

- النظام الغذائي للفرد.
- الظروف المناخية خاصة تأثير درجة الحرارة وأيضا الرطوبة.
- حجم الماء المستهلك.

**1.14.I. المنظمة العالمية للصحة (OMS) :**

حددت المقادير تبعا للمتوسط الحراري السنوي للمنطقة ونسبها موضحة في الجدول (4.I) التالي:

**الجدول (4.I):** مقادير OMS للفلوريد في مياه الشرب بدلالة متوسط درجة الحرارة السنوي [28].

المتوسط الحراري السنوي للماء °م	قيم تراكيز الفلوريد الموصى بها	
	الحد الأدنى	الحد الأقصى
10 إلى 12	1.2	2.5
12.1 إلى 14.6	1.1	2.3
14.7 إلى 17.6	1.1	2.1
17.7 إلى 24.4	1	1.9
21.5 إلى 26.2	0.9	1.7
26.2 إلى 28	0.8	1.5

**2.14.I. مواصفات اجتماع الاتحاد الأوروبي (CEE):**

وضع الاتحاد الأوروبي اهتمام كبير لعنصر الفلوريد وحدد نسبة تواجدته بـ 1.5مغ/لتر في مياه الشرب.

**15.I. الخاتمة :**

في هذا الفصل تم التطرق إلى إبراز مفهوم عنصر الفلوريد والخصائص التي يتمتع بها وكذلك تعرفنا على مصادر الفلوريد سواء الطبيعية أو الصناعية ثم التأثير الصحي الذي ينتج عنه وأخيرا معرفة القيم المثلى له بدلالة المتوسط الحراري السنوي.

## **الفصل II**

### **طرق تخفيض الفلوريد في الماء**

**1.II. مقدمة:**

قبل الشروع في دراسة تخفيض الفلوريد وتدوين أهم الملاحظات التي يكون هو المسؤول المباشر عنها نقوم أولاً بمعرفة وتحديد كميات هذا الأخير في الماء والسبيل إلى ذلك هو إتباع أهم الطرق المعروفة في هذا المجال [6].

**2.II. طريقة زركونيوم و إيروكروم - سيانين R :****1.2.II. تقنية دون تقطير:****1.1.2.II. المبدأ:**

أيونات الفلوريد تشكل مع زركونيوم و بوجود الإروكروم- سيانين R معقد حساس لمعايرة قياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف غير المباشرة.

**2.1.2.II. المحاليل:**

- محلول مائي من إروكروم- سيانين R تركيزه 1 غ/ل في ماء مقطر. هذا المحلول يحفظ في قارورة من زجاج (بنيّة).

محلول زركونيوم :

- أوكسي كلوريد الزركونيوم  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ..... 0.265 غ.

- ماء مقطر ..... 50 مل.

- حمض كلور الماء (d=1.19) ..... 700 مل.

- ماء مقطر ..... حتى 1000 مل.

نذيب أوكسيد كلوريد الزركونيوم في 50 مل ماء مقطر ونضيف إليه حمض كلور الماء ثم نضبط الحجم بالماء حتى 1 لتر.

المحلول المرجعي (الشاهد):

- محلول الإروكروم- سيانين R ..... 10 مل.

- حمض الهيدروكلوريك (d=1.19) ..... 5 مل.

- ماء مقطر حتى ..... 100 مل.

المحلول المعياري الأم للفلوريد 100 مغ/ل :

- فلوريد الصوديوم ..... 221 مغ.

- ماء مقطر ..... حتى 1000 مل.

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلوراإيثيلان ونقوم بتجديده كل شهرين.

- المحلول المعياري الابن تركيزه 2 مغ/ل يحضر أثناء الاستخدام ، يمدد 20 مل من محلول الأم إلى 1000 مل بالماء المقطر.

### II.3.1.2. إنشاء منحني المعايرة:

في سلسلة من الحوجلات المعايرية ذات 20 مل نسكب على الترتيب كما هو مبين بالجدول (I.II):  
الجدول (I.II) : كمية المحاليل في كل حوجة لإنشاء منحني المعايرة.

رقم الحوجة	T	I	II	III
محلول المعياري للفلور 2مغ/ل (مل)	0	1	2	3
محلول الزركونيوم (مل)	1	1	1	1
محلول الإروكروم-سيانين R (مل)	1	1	1	1
ماء مقطر (مل)	10	10	10	10
تركيز الفلوريد F <sup>-</sup> بالـ مغ/ل	0	0.2	0.4	0.6

نرج و نتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة. نجري القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر. إنشاء منحني المعايرة، والذي يجب إعادة تحضيره كل يوم.

### II.4.1.2. طريقة العمل:

نضع في حوجة معيارية ذات سعة 10 مل مقدار 5 مل من ماء التحليل ونحضر الشاهد بـ 5 مل ماء مقطر ونضيف لكل حوجة:

- محلول الزركونيوم ..... 1 مل.

- محلول الإروكروم-سيانين R ..... 1 مل.

- ماء مقطر ..... حتى 10 مل.

نرج المزيج و نتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة ثم نقوم بقراءة الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر، ولتحديد قيمة تركيز الفلوريد نقوم بإسقاط القيمة المقروءة على المنحنى الشاهد.

### II.5.1.2. التعبير عن النتائج :

لعينة من 5 مل الرقم المقروء من المنحنى يضرب في 2 ليعطي قيمة الفلوريد معبرا عنها بـ مغ/ل من الماء المدروس.

**II.6.1.2. ملاحظات:**

- هذه الطريقة تستخدم في غياب الأيونات التالية:  $Ca^{2+}$  ,  $Al^{3+}$  ,  $PO_4^{3-}$  ,  $SO_4^{2-}$  ,  $Fe^{3+}$ .
- إذا كانت القلوية مرتفعة جدا نعدل قبل إجراء المعايرة. الأدوات تغسل بمنظفات حديثة لأن عدم الشطف بما فيه الكفاية يمكن أن يعطي نتائج غير دقيقة.

**II.2.2. التقنية بالتقطير:**

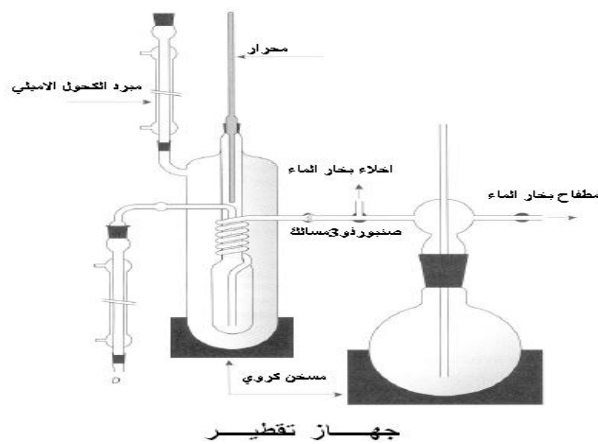
هذه الطريقة يجب أن تطبق في حالة وجود الأيونات المذكورة أعلاه.

**II.1.2.2. المبدأ:**

التقطير يتم في وجود حمض قوي، عند درجة حرارة عالية تسمح بفصل الفلوريد المتحول إلى حمض فلور الماء أو فلورو-سيليسيك عن العناصر غير الطيارة. التقطير يتم في درجة حرارة مضبوطة.

**II.2.2.2. المحاليل:**

- الكواشف نفسها على النحو المذكور أعلاه.
- حمض فوق كلوريك  $HClO_4$  ( $d=1.61$ ).
- محلول هيدروكسيد الصوديوم 1نظامي في ماء جد نقي.
- محلول فينول فتالين تركيزه 1غ/ل مع الإيثانول 95 %.
- الكحول الإيزوأميلي.
- الصوف الزجاجي يغسل بحمض الكلور وحمض الكبريتيك وحمض النتريك ثم يشطف بالماء و يجفف لمدة 2 ساعة عند  $150^\circ C$ .

**II.3.2.2. معدات خاصة:**

الشكل (II.1): جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة.

**II.4.2.2. طريقة العمل:**

- شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم عينة الإختبار تعتمد على تركيز الفلوريد الموجود في الماء:
- 1000 مل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 إلى 100 ميكروغرام/ل.
  - 500 مل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 إلى 400 ميكروغرام/ل.
  - 100 مل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 إلى 3000 ميكروغرام/ل.
  - 15 مل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 ميكروغرام/ل.
- في معظم الحالات حجم عينة الإختبار أكبر من 15 مل. لجعل عينة الإختبار قلوية نضيف كل من الفينول-فتالين و هيدروكسيد الصوديوم ثم نبخر ببطء على لوح تسخين وذلك بوجود كبسولة من البلاتين أو النيكل وحتى الوصول إلى 15 مل تقريباً نتركه يبرد ثم نسكب هذا المحلول المركز أو عينة منه في دورق جهاز التقطير ونرفع قليلاً درجة الحموضة وذلك بإضافة حمض فوق كلوريك قطرة قطرة حتى انحراف الكاشف . نضيف 1 غ من صوف الزجاج و 25 مل من حمض فوق الكلوريك ثم نسخن و نملاً حتى نصل إلى نصف الارتفاع بكحول الإيزوأميلي . عندما تصل درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة إلى 127<sup>0</sup> م نجمع القطير في حوكلات معيارية ذات سعة 50 أو 100 مل ونضعه في حمام الثلجي بالكيفية التالية :

- من أجل قيم أكبر من 100 ميكروغرام/ل نجمع القطير في حوالة 100 مل حتى الحصول على محلول مقطر خال من الفلوريد.
  - من أجل أن يكون محتوى فلوريد ما بين 20 و 100 ميكروغرام / لتر نجمع 50 مل الأولى فقط.
- بعد الحصول على المحلول المقطر والذي يحتوي على كتلة من الفلوريد محصورة ما بين 1 و 6 ميكروغرام نسكبه في حوالة عيارية ذات سعة 10 مل و نعاير مقدار الفلوريد فيها بطريقة (دون التقطير).

**II.5.2.2. ملاحظات:**

- أقصى مقدار يمكن الكشف عنه هو 20 ميكروغرام/ل .
- من أجل معايرة دقيقة المذكورة سابقاً أقصى خطأ يكمن أن يلاحظ في حدود  $\pm 3\%$  وذلك من أجل تركيز الفلوريد قريب من 5 مغ/ل و  $\pm 5\%$  وذلك من أجل تركيز الفلوريد قريب من 0.1 مغ/ل.
- من الأفضل التأكد من غياب الأيونات المتطفلة في المحلول المقطر الناتج والتي قد تخلصنا منها مبدئياً:  
 $Al^{3+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, PO_4^{3-}$
- إذا كان القطير الناتج ذو طبيعة حمضية قوية، نعدل الأس الهيدروجيني في حدود 7 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1N .

- إذا كانت المياه تحتوي على مواد عضوية، قبل الشروع في التقطير نجعل الوسط قلوي وذلك بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي مع وجود الفينول فتالين في عينة الاختبار. نبخر حتى الجفاف في كبسولة من البلاتين، نضيف 3غ من كربونات الصوديوم اللامائية، نسخن حتى الانصهار (مدة ثلاث دقائق) ثم نتركه يبرد، نذيبه في 20مل من ماء مقطر ثم نتركه يغلي مدة ساعة ونرشح بمرشح سريع ثم نغسله بمحلول كربونات الصوديوم تركيزه 100مغ/ل. بالتبخير، نجمع 15مل من المحلول المرشح أو نكمل بمحلول كربونات الصوديوم و نطبق الطريقة المذكورة أعلاه.

- أيونات  $Zr^{4+}$  الناتجة جزئياً قد تعرقل المعايرة.
- إذا تجاوزت أيونات  $Cl^-$  مقدار 500مغ/ل نضيف إلى الدورق 0.5 غ من كبريتات الفضة.
- نتجنب الترشيح السريع والإفراط في التسخين.
- توجد أجهزة بغلاف مضاعف يمكنها أن تسمح بتحقيق التقطير في درجة حرارة ثابتة.

### 3.II طريقة الأليزارين و نترات اللانثان:

#### 1.3.II المبدأ:

الفلور يعطي مع الأليزارين معقد ومع نترات اللانثان معقد ثلاثي حساس وذلك للقيام بمعايرة الشدة النسبية للطيف.

#### 2.3.II معدات خاصة:

جهاز التقطير (الشكل (1.II)).

#### 3.3.II المحاليل:

- ماء جد نقي يحفظ في قارورات من متعدد الإثيلين.
- حمض فوق الكلوريك (  $d=1.615$  ).
- محلول هيدروكسيد الصوديوم في حدود 1نظامي تقريبا (40غ/ل) محضر بماء جد نقي.
- محلول كحولي من الفينول فتالين بتركيز 0.1% .
- كحول إيزوأميلى (تقطير 129-131<sup>0</sup>م).
- محلول معقد الأليزارين ( 0.0167M ).
- نذيب 0.643 غ من الأليزارين في 50مل من ماء جد نقي، ثم نضيف الأمونياك حتى نحصل على حموضة 7، هذا الكاشف يتجدد كل 15 يوم.

محلول نترات اللانثان 0.0167 مولاري:

- نترات اللانثان ..... 3.616 غ.
- ماء مقطر ..... 500 مل.

محلول موقى pH يساوي 4 :

- أسيتات الصوديوم المميهة (CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O) ..... 60 غ.
- ماء مقطر ..... 500 مل.
- حمض الخل ..... 115 مل.
- ماء مقطر ..... يضاف حتى 1000 مل.

تحضير الكاشف :

- أسيتون ..... 600 مل.
- ماء مقطر ..... 100 مل.
- محلول موقى له pH=7 ..... 136 مل.
- محلول الأليزارين M 0.0167 ..... 20 مل.
- محلول نترات اللانثان M 0.0167 ..... 20 مل.
- ماء مقطر ..... نكمل حتى 1000 مل.

هذا الكاشف يتجدد كل 5 أيام.

محلول معياري أم للفلوريد بتركيز 100مغ/ل:

- فلوريد الصوديوم ..... 221 مغ.
- ماء مقطر ..... نكمل حتى 1000 مل.

هذا المحلول يحفظ في قارورات من متعدد الإيثيلان ويتجدد كل شهرين.

محلول الابن المعياري بتركيز 5مغ/ل:

يحضر أثناء العمل، يمدد من 50 مل من محلول الأم إلى 1000 مل بالماء المقطر.

**4.3.II. إنشاء منحنى المعايرة:**

في سلسلة من الحوجلات المعايرية ذات سعة 50مل نضيف بالتتابع كما هو مبين بالجدول (2.II) :

**الجدول (2.II):** مقادير تحضير حوجلات معايرية.

رقم الحوجلة	T	I	II	III	IV	V
محلول عياري للفلوريد بتركيز 5مغ/ل (مل)	0	1	2	3	4	5
حجم الكاشف (مل)	15	15	15	15	15	15
حجم الماء المقطر (مل)	50	50	50	50	50	50
كمية F <sup>-</sup> بالميكروغرام	0	5	10	15	20	25

نتركه يهدأ لمدة 20 دقيقة، نجري القراءة لمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف عند طول موجة 620 نانومتر ثم نقوم بإنشاء منحنى المعايرة.

**5.3.II. طريقة العمل:**

يعتمد مبدأ تطبيق هذه الطريقة على أن كل حجم من عينة الإختبار المدروسة يتعلق بالكمية المفترضة من أيونات الفلوريد الموجودة في الماء:

- 1000مل إذا كانت الكمية محصورة بين 20 و 100ميكروغرام/ل.
- 500مل إذا كانت الكمية محصورة بين 100 و 400ميكروغرام/ل.
- 100مل إذا كانت الكمية محصورة بين 400 و 3000ميكروغرام/ل.
- 15مل إذا كانت الكمية أكبر من 3000ميكروغرام/ل.

في الحالة الأكثر شيوعاً حيث يكون فيها حجم عينة الإختبار أكبر من 15مل، من الضروري تنفيذ أحد التراكيز السابقة. لجعل عينة الإختبار قلوية في وجود الفينول-الفتالين نضيف هيدروكسيد الصوديوم ثم نبخر ببطء في كبسولة من البلاطين أو النيكل بكيفية تخفض الحجم حتى 15مل ثم نتركه يبرد.

نسكب عينة الإختبار أو المحلول المركز في دورق جهاز التقطير ثم نقوم بإضافة القليل من حمض فوق الكلوريك قطرة قطرة حتى انحراف الكاشف وبعد ذلك نضيف في حدود 1غ من الصوف الزجاجي و 25مل من حمض فوق الكلوريك. نضيف كحول إيزو أميلي حتى نصل إلى نصف حجم الدورق ثم نبدأ بالتسخين وعندما تصل درجة حرارة الدورق إلى 127°م نضمن دخول البخار بتدفق منظم في حدود 4مل/دقيقة، نجمع نتائج التقطير في حوجلات عياريه ذات سعة 50 أو 100مل ثم نضعها في حمام ثلجي.

- إذا كانت كمية الفلوريد محصورة بين 20 و 100 ميكروغرام/ل نجمع 50 مل الأولى في حوجة عياريه سعتها 50مل.

### 6.3.II. التعبير عن النتائج:

إضافة لمختلف الكميات من الفلوريد المتواجدة في كل جزء من ناتج التقطير. نعبر عن النتائج بالـ مغ/ل من الفلوريد دون أن ننسى القيام بحساب تركيز عينة الاختبار.

### 7.3.II. ملاحظات:

- الطريقة قابلة للتطبيق لقيم أكبر من 50 ميكروغرام/ل.
- الخطأ الأعظمي الملاحظ في حدود  $\pm 15\%$  من أجل كتلة من الفلوريد قريبة من 1 ميكروغرام إلى  $\pm 5\%$  إذا كانت كتلة الفلور قريبة من 5 ميكروغرام/ل .
- إذا كانت كمية  $Cl^-$  تتجاوز 500 مغ/ل نضيف إلى الدورق 0.50 غ من كبريتات الفضة.
- تحقق من غياب أيونات الكلوريد، الكبريتات،  $Al^{3+}$ ،  $Fe^{3+}$  و التي قد نزعت مبدئياً بالتقطير وذلك لان وجودها يمكن أن يعيق المعايرة.

### 4.II. طريقة التدفق المستمر:

#### 1.4.II. المبدأ:

أيونات الفلوريد تفصل بالتقطير عند  $120^\circ C$  وذلك بوجود حمض قوي. يتشكل رابط مخليبي سيريوم-أليزارين معقد في وسط موقى له  $pH=4.3$  والذي يعطي لون أزرق للمحلول، حساس للمعايرة بمقياس الأشعة فوق البنفسجية (Vis-uv).

### 2.4.II. المعدات الخاصة:

حمام ماري (حمام مائي) مضبوط عند  $127^\circ C$  مزود بفاصل الطور.

### 3.4.II. المحاليل:

- محلول موقى  $pH=4$  :

- أسيتات (خلات) الصوديوم ..... 180 غ.

- حمض الأستيك (الخل) ..... 345 مل.

- ماء مقطر..... حتى 1000 مل.

- لاق (laque) (ورنيش) أليزارين-سيريوم :

- محلول مائي من نترات السيريوم تركيزه  $0.036\%$  ..... 450 مل.

- محلول موقى لمعد الأليزارين بتركيز 0.032 % .....450مل.
- محلول موقى له pH= 4 ..... 25مل.
- أثناء العمل نحضر لآك (ورنيس) بتخفيف ثلاث حجوم من المحلول أعلاه بحجم من الماء المقطر ثم نترك الكاشف مستقر لمدة 6 ساعات.
- محلول حمض الكبريت 3N .
- محلول الأسيتون 10%.
- نحضر المحلول مع الحرص على استبعاد الفقاعات الصغيرة أو نقوم بتمريره على مرشح 0.4 نانومتر.
- محلول عياري من الفلور 0.1 غ / ل:
- فلوريد الصوديوم ..... 0.221 غ.
- ماء مقطر ..... حتى 1000 مل.

#### 4.4.II. إنشاء منحنى المعايرة:

نحضر انطلاقاً من المحلول المعياري مجموعة من التخفيفات محصورة بين 0.1 و 2 مغ/ل من الفلوريد. نعالج هذه المحاليل وفقاً لطريقة المكتوبة في طريقة العمل بناء على منحنى المعايرة.

#### 5.4.II. طريقة العمل:

معدل التحديدات 15 عينة في الساعة بمعدل شفط 180 ثانية لأخذ عينة بعد 60 ثانية، وبعد استيفاء جميع متطلبات التجربة نجري القراءة عند 605 نانومتر.

#### 6.4.II. ملاحظات:

- محلول الأسيتون يلعب دور مكافحة الرغوة و الكلوريدات تتدخل من أجل تراكيز 500 مغ/ل .
- تحضير اللاك (الورنيس أو البرنيق) يتطلب عناية فائقة، يشكل راسب بعد 6 ساعات.

#### 5.II. الطريقة الكمونية (طريقة قياس فرق الجهد):

##### 1.5.II. المبدأ:

قياس الفعالية الأيونية للفلوريد في ظل الظروف التجريبية تحدد بصورة جيدة تركيز الأيونات، الأس الهيدروجيني و التعقيد يسمح بتحديد تركيز هذا العنصر المتواجد في الماء بمساعدة قطب نوعي.

## 2.5.II. أجهزة خاصة :

جهاز قياس فرق الجهد مزود بقطب كهربائي نوعي و قطب مرجعي يتكون من بلورات فلوريد اللانثان.

## 3.5.II. المحاليل:

- حمض كلور الماء 10%.
  - محلول هيدروكسيد الصوديوم في حدود 1N.
  - محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.
  - محلول كحولي لأزرق البروموتيمول:
  - أزرق البروموتيمول ..... 0.1 غ.
  - إيثانول ..... حتى 100 مل.
  - محلول ملح ثنائي الصوديوم لحمض سيكلوهكسيلين ثنائي امينو رباعي أستيك (CyDTA):
  - حمض سيكلوهكسيلين ثنائي نتريلور رباعي أستيك ..... 36 غ.
  - محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي ..... 200 مل.
  - محلول موقى :
  - حمض الخل 99% ..... 57 مل.
  - كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) ..... 58 غ.
  - محلول CyDTA ..... 20 مل.
  - محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم :
- نضع في 500 مل من الماء المقطر 56 مل من حمض الخل ثم نضيف 58 غ من كلوريد الصوديوم، بعد الإتحلال نضيف 20 مل من محلول CyDTA ونضبط الـ pH بين 5- 5.5 باستعمال محلول مركز لهيدروكسيد الصوديوم ثم نكمل الحجم حتى 1 لتر بالماء المقطر ونقوم بحفظ المحلول في قارورة من متعدد الإيثيلان.
- المحلول الأم المعياري لأيون الفلوريد 1 غ/ل:
  - فلوريد الصوديوم اللامائي ..... 0.221 غ.
  - ماء مقطر ..... حتى 100 مل.
  - يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلورو إيثيلين ويتجدد كل شهرين.
  - محلول الابن المعياري للفلوريد بتركيز 100 مغ/ل:
  - نقوم بالتخفيف بمقدار 10/1 من المحلول المعياري الأم.

**3.5.II. إنشاء المنحني المعياري:**

في سلسلة من الحوجلات المعيارية ذات سعة 100 مل نحضر التخفيفات المبينة بالجدول (3.II) التالي:

**الجدول رقم (3.II):** مقادير التخفيف لأيون الفلوريد.

رقم الحوجلة	T	1	2	3	4
حجم المحلول الاين(مل)	0	0.5	1	5	10
حجم الماء المقطر(مل)	100	99.5	99	95	90
تركيز ايون الفلوريد(مغ/ل)	0	0.5	1	5	10

نضع في سلسلة كؤوس ذات سعة 150 مل تحوي كل منها قضيب مغناطيسي 50 مل من التخفيفات السابقة ثم نضيف 50 مل من المحلول الموقى، نرج بوضع البيشر فوق الخلاط المغناطيسي لمدة 3 دقائق، نبدأ أولاً بالمحلول الأكثر تخفيف وذلك لتجنب تأثير اختلاف التراكيز على ذاكرة الجهاز، نقرأ الجهد بالملي فولط ، نشطف ونمسح الخلية عند كل قياس ثم نقوم برسم منحني المعايرة ومن الأفضل أن تجرى القياسات عند درجة حرارة 25 م ° ، ميل المنحني الشاهد يتغير بتغير درجة الحرارة بمعدل 1 فولط لكل 5 م °.

**4.5.II. طريقة العمل:**

عند الوصول إلى حجم 50 مل من الماء نضيف قطرة من محلول أزرق البروموتيمول. نعدل درجة حموضة المحلول بحمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم حتى إنقلاب لون الكاشف، نضيف 50 مل من المحلول الموقى ثم نغمس القطبين، نحرك بسرعة متوسطة وذلك بواسطة الخلاط المغناطيسي ثم نقيس بعد 3 دقائق أو بعد الاستقرار ثم نرجع إلى المنحني المعياري (الشاهد).

**5.5.II. التعبير عن النتائج:**

من أجل عينة اختبار حجمها 50 مل، المنحني يعطي مقدار (كمية) الفلوريد معبر عنها بالمغ/ل.

**6.5.II. الملاحظات:**

- الحد الأدنى لاكتشاف الفلوريد 20 ميكروغرام/ل.
- دقة الطريقة من الرتبة  $\pm 5\%$ .
- ايونات اللانثانيوم و الهيدروكسيد تتداخل مع  $F^-$  ومنه من الضروري العمل عند pH أقل من 8.5. عملياً تجرى عند pH بين 4 و 8، استعمال المحلول الموقى يسمح بالقضاء مبدئياً على نشاط الفاعلية الأيونية وذلك تبعاً لتغيرات مكونات الماء ( $H^+$ ،  $OH^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $K^+$ ... الخ) حيث تتشكل معقدات مستقرة

بين ايونات الفلوريد وايونات  $Fe^{3+}$ ،  $Al^{3+}$ ،  $Si^{4+}$  ولتجنبها نستخدم المحلول الموقى بـ CyDTA: 5 مغ/ل من اجل  $Al^{3+}$  و 10مغ/ل من اجل  $Fe^{3+}$ . المحلول الموقى يخلق قوة أيونية ثابتة وذلك لأنه يخفي التأثير الأيوني للأيونات الأخرى على  $F^-$  التي يمكن أن تتداخل مع ( $H^+$ ،  $OH^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $K^+$ ...الخ) حيث يصحح التأثير الغالب و يسمح بالتغلب على التداخل الأيوني وتصبح الفاعلية الأيونية الوحيدة المتغيرة هي فاعلية  $F^-$  المقاسة.

- التقطير في وسط حمضي ضروري في وجود تركيز عالي من  $Al^{3+}$ .  
 - ايون فلوروسيليكات ( $SiF_6^{2-}$ ) يتحلل لايون  $F^-$  عند  $pH < 8.4$  لذا ينبغي خفض قلوية العينة بالأمونياك وذلك بتعديل الـ pH إلى حوالي 5.5 بخلات الامونيوم قبل إجراء المعايرة. عموما الأيونات المألوفة في المياه الطبيعية ( $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $NO_3^-$ ،  $I^-$ ،  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $Ca^{2+}$ ) لا تؤثر على قراءة نسبة الفلوريد.  
 - يمكن أن يستبدل CyDTA بستررات الصوديوم (0.3غ) لتجنب تعقيد ايونات الفلوريد بأيونات أخرى مثل الألمونيوم والحديد والسيليكا.

في حالة استخدام هذه الطريقة لدراسة النفايات الصناعية ينصح بتطبيق التخفيف مسبقا. نقوم بنفس التدابير السابقة على النفايات لأنها لا تسمح بتحديد الفلوريد الموجود على هيئة فلوروسيليكات ومنه نلجأ الى جعل وسط العينة قلوي بالأمونياك ثم نعدل الـ pH بمحلول موقى ( $CH_3COOH / CH_3COONa$ ) له  $pH$  يساوي 5,7.

## 6.II. طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية :

- الأيونات الرئيسية التي يمكن تحديدها في وقت واحد من هذه الطريقة هي الفلوريدات ، الكلوريدات ، البروميديات ، النتريتات والنترات والكبريتات والأورثوفوسفات.  
 - تؤخذ العينات في قوارير من الزجاج أو مادة البولي ايثيلين. إذا كنا نريد قياس نسبة الفلوريد يجب علينا استخدام قارورات من البولي ايثيلان. يفضل إجراء التحليل في غضون 24 ساعة بعد الحصول على العينة لأن تركيز الأيون يمكن أن يتغير بمرور الوقت .

### 1.6.II. المبدأ:

- هذا الطريقة تسمح بفصل الأيونات المكونة للخليط وذلك بالإعتماد على الاختلاف الموجود بين ثوابت التوازن لهذه الأجسام وعلى قدرة توزعها بين الطور المتحرك (المحلول) والطور الثابت الذي يعمل على عرقلة الأيونات.

**II.2.6. ملاحظات:**

- حدود القياس الكمي هي 0.5 مغ/ل من اجل الفلوريد و الكلوريد و 2مغ/ل من أجل البروميدي.
- لأي مادة زمن المكوث متعلق بالأيون المكون لها والتي من الممكن أن تتداخل معها والتداخلات الأكثر شيوعا هي :

- من أجل الفلوريد : حامض الفورميك ، حامض الخل والكربونات .
- من أجل الكلوريد : حامض الفورميك ، الخل واللين والكربونات .
- من أجل البروميدي : النترات.

- من أجل النترات : الأحماض العضوية ثنائية الحموضة مثل :المالونيك ، المالنك والماليك .
- وجود المواد الصلبة العالقة أو بعض المركبات العضوية يمكن أن يغير من قدرة فصل العمود .
- ترشيح العينة بغشاء 4 ميكرومتر ضروري قبل استعمالها في العمود.

**II.7. طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis):****II.7.1. المبدأ:**

ويقوم مبدأها الأساسي على تحديد كمية الفلوريد للعينات وذلك تبعا لمقدار الامتصاص الذي يحدده الجهاز و استنادا للون الأحمر الذي يظهر عند مزج العينة مع كاشف SPADNS والذي بدوره يشكل معقد مع أيونات الفلوريد وهذا اللون يكون متفاوت حسب كمية الفلوريد في العينة.

SPADNS : (trisodium 2-parasulfophenylazo- 1,8-dihydroxy -3,6-naphthalene disulfonate or 4,5 - dihydroxy-3- paraphenylazo-2,7 -naphthalenedisulfonic acid trisodium salt).

**II.2.7. الأجهزة:**

جهاز قياس الطيف من النوع نوع DR 2400 spectrophotomètre instrument Manual

**II.3.7. الكاشف:**

- كاشف SPADNS .
- ماء مقطر جد نقي .

**II.4.7. إنشاء المنحنى الشاهد:****الحالة 1:**

يمكن الاعتماد على المنحنى الشاهد المخزن في الجهاز و الذي أنشئ باستعمال أربعة محاليل معيارية من NaF بتركيز مختلفة، هذه المحاليل تكون مرفقة مع الجهاز، عند إجراء التجربة من الأفضل أن نبدأ

بالمحلول الأقل تركيز، فنقوم بتدوين تركيز الفلوريد و قيمة الامتصاص الموافقة له وبنفس الطريقة نقوم بحساب مقادير المحاليل المتبقية.

## الحالة 2:

- في هذه الحالة نقوم بتحضير محاليل قياسية مختلفة التراكيز من NaF ثم نقوم بالخطوات التالية:
- نأخذ 8 مل من محلول NaF و نبدأ بالأقل تركيز و نضيف له 2 مل من الكاشف SPADNS نغلق الأنبوبة ثم نرج و بعد ذلك نضعها داخل الجهاز.
  - نشغل التوقيت و لمدة دقيقة .
  - نقرأ قيمة الامتصاص و نقوم بتخزين قيمة التركيز و الامتصاص الموافقة التي تظهر على شاشة الجهاز.
  - نجري نفس المراحل السابقة على بقية محاليل NaF ، وفي النهاية نكون عندها قد أنشأنا منحني شاهد.

## 5.7.II. طريقة العمل:

كخطوة أولى بعد فتح الجهاز:

- نضغط على Hach programs.
- اختيار البرنامج الخاص بالفلوريد بكتابة الرقم 190 باستعمال اللوحة الرقمية التي تظهر على الجهاز.
- الضغط على التعليمات Start.
- نقوم بتعديل صفر الجهاز و ذلك بملؤ الماء مقطر حتى التدرجة 8 مل في الأنبوبة ثم نضيف لها 2 مل من الكاشف SPADNS نرج و نغلق الأنبوبة ثم نضعها في الجهاز.
- نشغل التوقيت بالضغط على رمز الساعة في الجهاز و ننتظر مدة دقيقة، ثم نضغط رمز الصفر في الجهاز كي نقوم بضبط صفر الجهاز.
- نملؤ الأنبوبة حتى التدرجة 8 مل من العينة المقصودة بالدراسة و نضيف لها 2 مل من كاشف SPADNS، نرج ثم ندخلها في الجهاز و نشغل التوقيت، بعد دقيقة يقوم الجهاز تلقائيا بإعطاء نتيجة تظهر على الشاشة و تتمثل في كمية الفلوريد في العينة بـمغ/ل.

## 6.7.II. ملاحظات:

- نستعمل ماصة بحجم 10 مل لأخذ العينة و ماصة بحجم 2 مل لأخذ الكاشف عوض استعمال تدرجة الأنبوبة (الخلية) كي نحصل على حجوم أكثر دقة.
- الخلية تغسل جيدا بالماء المقطر ثم تجفف قبل الاستعمال.

- إذا كانت كمية الفلوريد في العينة معتبرة نجري عملية التمديد كي يتمكن الجهاز من إجراء القياس، ثم نطبق قانون التمديد لحساب كمية الفلوريد في العينة الأصلية.
- دقة هذا الجهاز  $0.02 \pm$  مغ/ل من  $F^-$  (المصدر دليل الجهاز) .

## 8.II. الخاتمة :

في هذا الفصل تم التطرق إلى دراسة أهم طرق تحديد الفلوريد في الماء وهي 7، ومن أهمها طريقة زركونيوم وإيروكروم- سيانين وطريقة الأليزارين ونواتر اللانثان والطريقة الكمونية ثم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

### **الفصل III**

## **تقنيات تخفيض الفلوريد**

**1.III. مقدمة :**

إن استهلاك المياه مرتفعة الفلوريد و لفترات طويلة تسبب مضاعفات صحية ابتداء من تغير لون الأسنان إلى التسمم الفلوري للعظام. إذا كان تركيز الفلوريد بين (0.5- 1.5 مغ/ل) تعطي حماية جيدة ضد تسوس الأسنان. الفائض من أيونات الفلوريد يعتبر مشكلة صحية عامة. نلاحظ وجود خلل في الأسنان عند تركيز أكبر من 1.5 مغ/ل أما عند تركيز بين 4 و 8 مغ/ل فيمكن أن يؤدي ذلك إلى خطر التسمم بالفلور للهيكال العظمي (آلام المفاصل مصحوبة بالعجز والتشوهات) [29]. لمنع حدوث هذه الآفات أو التقليل من حدتها نقوم بمعالجة المياه والتخفيض من تواجد الفلوريد فيها. إن كمية الفلوريد المفرطة الموجودة في المياه والمتجهة نحو الإستهلاك تسبب خطرا على التجمعات السكانية وهناك العديد من عمليات المعالجة لتخفيض كميات الفلوريد في الماء ومن بينها :

- طرق التبادل الأيوني.
- طرق الامتزاز.
- طرق الترسيب.
- طرق الغشاء.

**2.III. تقنيات تخفيض الفلوريد:****1.2.III. العمليات الفيزيو – كيميائية :****1.1.2.III. التبادل الأيوني :****1.1.1.2.III. التبادل الأيوني على الراتنجات الإصطناعية :**

التبادل الأيوني هي عملية تستخدم فيها الراتنجات الأيونية التي لها صلة بأيون الفلوريد وهذه الراتنجات (هي مادة كيميائية تنتمي إلى أنواع اللدائن التي تتصلب بالحرارة وكذلك هي شديدة الالتصاق ومقاومة للاحتكاك والمواد الكيميائية سواء كانت أحماض أو قواعد أو مذيبيات) تحتوي على مجموعات وظيفية أمونيوومية. عملية النزح تقع وفق التفاعل التالي :



أيونات الفلوريد تستبدل بأيونات الكلوريد المتوضعة على الراتنج. هذه العملية تستمر حتى تحتجز كل المواقع على الراتنج. الراتنج يتم غسله بالماء المشبع بملح الطعام. الأيونات الجديدة للكلوريد تعوض بأيونات الفلوريد وهكذا يتم الاستبدال على الراتنج والبدء في عملية أخرى. القوة الدافعة لاستبدال أيونات الكلوريد في الراتنج لها كهروسالبية أقل من أيونات الفلوريد. هذه التقنية تمكننا من إزالة أيونات الفلوريد إلى 90-95 % مع المحافظة على طعم ولون الماء.

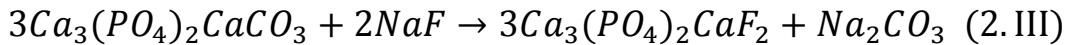
لسوء الحظ الراتنجات الحالية غالبا ما تكون غير مستغلة في هذا النوع من العمليات والواقع أن المبادلات الأيونية اتجاه أيون الفلوريد عادة ما تكون ضعيفة جدا مقارنة بالأيونات الأخرى إلا أنه يمكننا الاعتماد على الراتنج بعد إزالة الأيونات التي تكون في الماء مع شاردة الفلوريد.

**الجدول (1.III):** الإنتقائيات النسبية للأيونات على الراتنجات الأيونية القوية .

الأيونات	النوع 1: $(-CH_2N(CH_3)_3^+)$	النوع 2: $(-CH_2N(CH_3)_2C_2H_4OH^+)$
$OH^-$	1	1
$I^-$	175	17
$NO_3^-$	65	6
$Cl^-$	22	2.3
$HCO_3^-$	6	1.2
$F^-$	1	0.3

### 2.1.1.2.III. التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم [30]:

التبادل الأيوني على مادة الفوسفات ثلاثي الكالسيوم يتم بين أيون الفلوريد في الماء وأيون الكربونات في الأباتيت وبهذا يتشكل مركب فلور الأباتيت غير قابل للانحلال وقابل للترسيب :



أباتيت

فلوروأباتيت

هذا المبدأ نفسه يحدث في حالة هيدروكسي الأباتيت  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  حيث يتم استبدال أيونات الهيدروكسيد بشوارد الفلوريد والتي يمكن الحصول عليها من عظام الماشية أو بطريقة صناعية وتم تطبيق هذا المبدأ بالفعل في تايلندا لإزالة الفلوريد من مياه الإستهلاك وذلك باستخدام العظام المتفحمة للحيوانات.

الجهاز المستعمل في هذه العملية يتكون من أنبوب من بولي كلور الفينيل بطول 75 سم و قطر 9 سم مزود بصنوبر في الجزء السفلي وثقب في الجزء العلوي من أجل إعادة تدوير الماء من الأعلى إلى الأسفل و هناك طبقة من الكربون المنشط تقدر بحوالي 300 غ للقضاء على الروائح غير المرغوب فيها و طبقة يبلغ حجمها 1000 مل من العظام المحروقة في الفرن على حرارة 600° م ولمدة 20 دقيقة، ينخفض مقدار الفلوريد عند معالجة حجم مقداره 480 لتر من مياه الشرب من 5 مغ / ل إلى 1 مغ / ل. صلاحية هذا الجهاز تقدر بثلاثة أشهر.

في المجال الصناعي العظام المتفحمة يتم إستبدالها بفوسفات صناعي وهو مزيج من حمض الفوسفوريك والجير، يكون في شكل مسحوق أو حبيبات. وهذه المواد يمكن تجديدها بالصودا الكاوية 1 ٪ يليها الغسيل بحامض الهيدروكلوريك 0.7 ٪. الوحدة الصناعية التي تستخدم هذه التقنية مقرها في بريتون (داكوتا - الولايات المتحدة) ولكن مؤخرا تم استبدال مواد التصفية بعد 4 سنوات من العمل (رماد العظام أستبدل بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم الاصطناعي) بسبب الخسائر المفرطة للمواد الأولية والتي وصلت إلى 52 ٪ سنويا.

### III.2.1.2.2. الادمصاص :

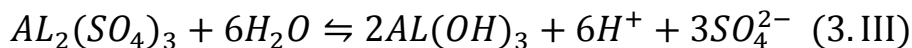
عملية الإمتزاز تقوم أساسا على ظاهرة فيزيو- إمتزازية سريعة جدا والتي من الممكن إتباعها وذلك بسبب انتشارها الكبير في الأماكن المدروسة وهي ظاهرة تثبيت كيميائية سريعة جدا. الفلوريد له خاصية الإمتزاز في مختلف المركبات غير العضوية مثل الأباتيت  $[Ca_3(PO_4)_2, CaCO_3]$  ، حيث يعوض أيون الكربونات بأيونات الفلوريد وذلك بإعطاء ملح فلوروأباتيت قليل الانحلال أو الألومين أو الكربون المنشط أو الجير الغني بالمغنزيوم وكذلك مسحوق أو فحم العظام (الجدول (2.III)).

ويمكن النظر في إستخدام المواد الممتازة المتاحة محليا: جوز الهند المتفحم، لب الفول السوداني، قشور البن والأرز وأكسيد المغنزيوم (MgO) ، السيربنتين ، الفوسفات ثلاثي الكالسيوم أو الرماد الأسود الطيار "الرماد المتطاير" من محطات الطاقة. حتى لو كان قدرة التثبيت لأيون الفلوريد منخفضة فتوفير هذه المواد يجعلها تقلل من تكلفة العملية [31].

### III.2.1.2.1. الألومين المنشط :

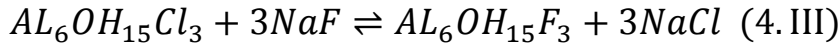
الألومين المنشط يتكون من 92 ٪ من  $Al_2O_3$  وهذه المادة لها خصائص جد مفيدة في التجفيف حيث تتواجد على شكل حبيبات مسامية. كفاءة الإزالة تعتمد على الخصائص الكيميائية للماء: القساوة، وجود البورون والسيليكا والذان يمكن أن يتداخل أثناء المعالجة وهذا بدوره يؤثر على فعاليتها [32]. الكلوريد لا يؤثر على قدرة إزالة الفلوريد في هذه المعالجة والتي يجب أن تكون درجة الحموضة فيها محصورة بين 5 و6.

وعند  $pH < 7$  تصبح كل من السيليس والهيدروكسيد أقوى منافسة لأيونات الفلوريد على مواقع التبادل للألومين المنشط وعند  $pH > 5$ ، الألومين المنشط ينحل في وسط حمضي حيث يؤدي ذلك إلى حدوث تفاعلات غير مرغوب فيها خلال الإمتزاز. إن التفاعل الذي يحدث بين الألومين المنشط وكبريتات الألمنيوم أو حامض الكبريتيك يعطي نتائج جيدة ويكون كالتالي :



وهذا ما يجعل المحلول حمضي ونلاحظ كذلك زيادة في تركيز الكبريتات. هناك ترافق ترسيب بين الهيدروكسيد و فلوريد الألمنيوم لتشكيل أوكسي فلوريد الألمنيوم من النوع (AIOF) ويمكن كذلك أن يتشكل  $Al_6(OH)_{15}F_3$ .

إن متعدد كبريتات الألمنيوم الناتج من التحلل المائي الجزئي يؤدي إلى زيادة ملوحة وحموضة المحلول لكن لا يكون تأثيرهما كبير على مردوده :



إن معالجة مياه الشرب تتطلب هذه التقنية و ذلك باستخدام تراكيز عالية من الكواشف وذلك يؤدي إلى زيادة كبيرة في تكلفة المعالجة.

### III.2.2.1.2. الكربون المنشط :

الكربون المنشط يقوم بتقليل تركيز الشوائب المتواجدة في المياه وإذا كانت الدراسة تشمل كميات كبيرة فإن كمية الكربون يجب أن تكون كبيرة جدا. يمكن القول أن أي نوع من هذه الشوائب الممتازة يعتمد أساسا على حجم المسامات وكذلك يوجد بعض الجزيئات لا يمكن إمتزازها بمسامات صغيرة مقارنة بحجمها. يمكننا إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب والفحم وفحم الكوك واللينين (مكون أساسي للخشب) وجوز الهند والمخلفات النفطية.

الفحم المنشط الذي ينتج من خامات مختلفة المصدر له قدرة كبيرة على تخفيض تركيز الفلوريد في الماء الشراب. إن عملية الإمتزاز تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني وفعاليتها تكون كبيرة عندما تكون درجة الحموضة أقل من 3.0 [33].

### III.2.2.1.2. كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O))$ :

كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية تتفاعل مع بعض القلويات لإنتاج راسب من هيدروكسيد الألمنيوم  $Al(OH)_3$  حيث يظهر جليا إمتزاز أيونات الفلوريد على هذه القلويات، هذه النتيجة لوحظت في معالجة المياه العذبة التي تحتوي على 3.6 مغ/ل من أيونات الفلوريد حيث انخفض تركيزه إلى 1مغ/ل وذلك بإضافة 315مغ/ل من الملح.

المعالجة بالإمتزاز على رواسب الألمنيوم و الألومين المنشط أو على فحم العظام (المحتوي على الفوسفات) لها نفس تأثير كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية .

**الجدول (2.III):** القدرة على التخلص من الفلوريد لمختلف المواد الكيميائية المازة.

المواد	هيدروكسيد الألمنيوم	فحم منشط	اباتيت	فحم العظام	الألومين المنشط
قدرة الإمتزاز (1غ/ل من F <sup>-</sup> لكل 1 غ من المادة)	0.05	0.2	0.3	1	3.3

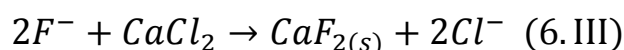
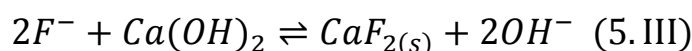
من الجدول 9 يمكن القول أن أفضل مركب ماز هو الألومين المنشط لأنه يعطي أفضل النتائج [34].

### 3.1.2.III. الترسيب :

هذه الطريقة تعتمد أساسا على تشكيل مركبات غير منحلة انطلاقا من ايونات الفلوريد الموجودة في الماء المعالج، في مرحلة السكب من الضروري إزالة المركبات الفلورية المتشكلة فيزيائيا. الأملاح الأكثر استخداما في هذه التقنية هي أملاح الألمنيوم والكالسيوم وذلك بسبب ذوبانيتها الكبيرة وتفاعلها مع أملاح الفلوريد بشكل جيد [35].

### 1.3.1.2.III. الترسيب باستعمال الجير :

التقنية الأكثر شيوعا للتخلص من الفلوريد هي ترسيب فلوريد الكالسيوم CaF<sub>2</sub> الشحيح الذوبان. إن المصدر الأساسي للكالسيوم هو الجير Ca(OH)<sub>2</sub> ويمكن أن نتحصل عليه أيضا من استخدام كلوريد الكالسيوم أو خليط من الجير مع كلوريد الكالسيوم.



هذه التقنية لا تسمح بإعطاء قيمة لتركيز الفلوريد تنسجم وحدود صلاحية الماء الصالح للشرب وذلك عندما تكون عسرة الكالسيوم أقل من 200 مغ/ل .

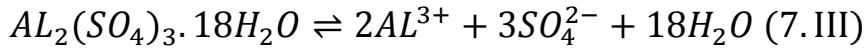
الكميات المتبقية من فلوريد الكالسيوم الغير ذائبة في المحلول يمكن أن نستغلها في وضع دالة لذوبانية ملح الفلوريد. نظريا يمكننا القول أن تخفيض أيون الفلوريد يتناسب مع الحد الأقصى لذوبان ملح الكالسيوم فعند ذوبان 4.09 مغ/ل عند 20 °م من كاتيون الكالسيوم فعندها يمكننا تخفيض 8.18 مغ/ل من F<sup>-</sup>.

العيب الرئيسي لهذه التقنية ضعف ذوبانية هيدروكسيد الكالسيوم والذي يتطلب زيادة في حجم الماء المعالج للحصول على ترسيب كامل.

**III.2.3.1.2. التبختر الدمجي (تقنية Nalgonda):****III.2.3.1.2. المبدأ :**

الجسيمات الغروية هي جزيئات منتشرة أو موزعة بالتساوي عبر مادة أخرى ولا يمكن ملاحظتها إلا باستخدام مجاهر دقيقة جدا ومن سلبياتها أن لديها معدل ترسيب منخفض للغاية (يكاد يكون معدوماً و هذا ما يخلق صعوبة كبيرة في معالجة هذه المياه). التبختر - الدمج هي عملية تمر عبر مرحلتين للتغلب على هذا النقص في الترسيب. بداية التبختر يكون عن طريق إضافة أملاح معدنية (عادة ما تكون من الحديد أو الألمنيوم) لإلغاء التنافر بين الجسيمات الغروية بحيث ترتبط الأيونات المعدنية ( $Fe^{3+}$  أو  $Al^{3+}$ ) بجسيمات غروية مشحونة سالبا بأيونات  $F^-$ . وفي الخطوة الثانية الدمج ذلك بإضافة مادة مدمجة (عادة ما تكون بوليمر عضوي أو معدني) يسمح بتجميع الجسيمات الغروية، وهذا التجمع من الشوائب يعطي كتلة كافية من الغرويات يمكن طرحها [36].

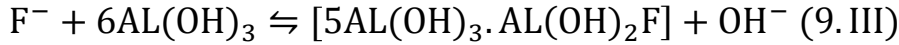
مراحل التفاعلات التي تحدث أثناء استعمال تقنية التبختر الدمجي هي كالتالي:  
إنحلال الشب ( بسرعة ) :



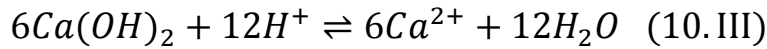
ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم: حيث يتم تحرير  $H^+$ .



ترافق الترسيب :



تعديل درجة الحموضة :إنحلال كبريتات الألمنيوم يعطي حموضة للوسط فيلزم إضافة الجير أو كربونات الصوديوم أو بركبونات الصوديوم لضمان درجة حموضة معتدلة في المياه المعالجة وترسيب كامل للألمنيوم.

**III.2.2.3.1.2. السمات البارزة للطريقة :**

- لا تتم المعالجة عند الحوامض والقلويات الكاوية .
- موادها الكيميائية متوفرة وخاصة المستخدمة في المعالجة التقليدية للمياه .
- متكيفة مع الاستعمال المحلي .
- مرنة حيث تصل إلى معالجة عدة آلاف متر مكعب / يوم.
- هذه التقنية يمكن تطبيقها أثناء العمل على الدفعات محددة للمياه وكذلك أثناء العمل على الدفعات الكبيرة وذلك حسب الاحتياجات العامة المطلوبة.

- البساطة في تصميم وبناء وتشغيل وصيانة الأجهزة المستخدمة في المعالجة.
- ذات كفاءة عالية في إزالة الفلوريد من 20 إلى 1.5 مغ/ل وذلك حسب التركيز المطلوب.
- الإزالة الآنية للون، الرائحة، البكتيريا والملوثات العضوية.
- كفاءة إزالة الفلوريد ترتبط عادة بقلوية الوسط.
- الرواسب الطينية الناتجة قابلة للتحويل إلى شب.
- لها حد أدنى من المعدات الميكانيكية والكهربائية.
- توفر الطريقة مياه ذات نوعية موحدة مقبولة .

### III.3.2.3.1.2. الشروط المثالية لاستعمال تقنية التخثر الدمجي:

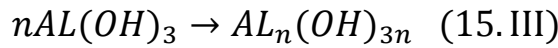
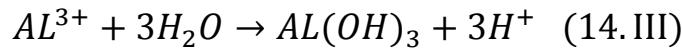
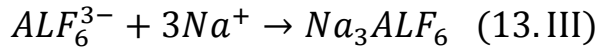
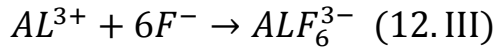
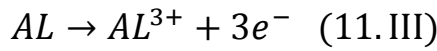
- يتم اللجوء إلى هذه التقنية عادة عندما تتوفر المنطقة على الخصائص التالية :
- غياب مصدر للماء الذي يكون فيه تركيز الفلوريد منخفض و بالإضافة إلى ذلك تكون منابعه بعيدة عن الحضر.
  - مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 مغ/ل وتحلية المياه تصبح ضرورية عندما يتجاوز مجموع المواد الصلبة المنحلة 1500 مغ/ل .
  - القساوة الكلية للماء تكون تحت 200 مغ/ل.
  - قلوية المياه التي يتعين علينا معالجتها يجب أن تكون كافية لضمان التحلل الكامل للشب المضاف وكذلك يجب أن تكون درجة حموضة المياه المعالجة محصورة من 6.5 إلى 8.5.
  - محتوى المياه المراد معالجتها بهذه التقنية يجب أن يكون تركيز الفلوريد فيها محصور من 1.5 إلى 200 مغ /ل.

### III.4.2.3.1.2. سلبيات الطريقة:

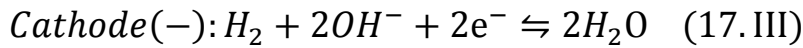
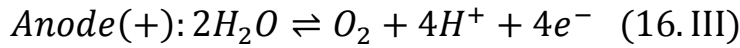
- يجب أن يكون الماء غنيا بالمغنزيوم و منخفض الفلوريد (من أجل أملاح الكالسيوم).
- صعوبة تنفيذ الطريقة .
- تقنية التخثر الدمجي فعالة عند إحتواء الماء المعالج على تركيز أكبر من 20 مغ/ل من الفلوريد و قساوة تفوق 250 مغ /ل من كربونات الكالسيوم.

## 4.1.2.III. التخثر الكهربائي :

طريقة كهروكيميائية جديدة تستخدم فيها أقطاب كهربائية من الألمنيوم وقد تم استعمالها في تصفية مياه الجنوب الجزائري. الآلية المقترحة هي أكسدة أنود الألمنيوم لإنتاج أيونات  $Al^{3+}$  وبوجود pH قاعدي للمحلول تتحول إلى  $Al(OH)_3$  كحالة انتقالية وفي النهاية تعطي متعدد الهيدروكسيد  $Al_n(OH)_3$  وهذا المركب الأخير له دور كبير في ترسيب أيونات الفلوريد. يمكن كذلك ترسيب أيونات الفلوريد وفق الآلية التالية فعندما يكون المحلول له تراكيز عالية من الفلوريد يصبح له تلامس أكبر مع الأنود فيندفع بذلك إلى تشكيل  $Al(F)_6^{3-}$  وبإضافة أيونات الصوديوم  $Na^+$  تتشكل ثم تترسب أملاح  $Na_3AlF_6$  قليلة الذوبان في الماء [37].



أثناء المعالجة لتنقية الفلوريد من المياه تصعد فقاعات صغيرة من الأكسجين والهيدروجين وفق التفاعلات التالية :



عند صعود الفقاعات إلى السطح تنقسم هذه الفقاعات بدقة أقل من 10 ميكرومتر، تترسب بفعلها المواد العالقة والمواد الهيدروكربونية والمواد الغروية في أحواض الترويق (تستخدم في محطات تكرير المياه والمصانع الكيميائية لإجراء عملية ترسيب المواد العالقة في محلول معين) وعلاوة على ذلك الأكسجين الناتج شديد التفاعل و مؤكسد قوي يسهل كثيرا عملية فصل الجزيئات العضوية.

الهيدروجين الناتج عند الكاتود يستخدم كمرجع، ويسمح بدرجة الجزيئات العضوية، مما يجعلها أقل قدرة على مقاومة الأكسدة. هذه التفاعلات تجري في وسط ضعيف القلوية (pH بين 6.5 و 8)، الكاتيونات يتم تحويلها مباشرة إلى ما يقابلها من المئات، والتي لها القدرة على الاستجابة، والسماح بترافق الترسيب لهيدروكسيدات معادن أخرى.

يمكن معالجة المياه التي لها تركيز عال من  $F^-$  (أكبر من 100 مغ/ل) بالمواد الكيميائية بينما يوصى باستعمال التقنيات الأخرى في معالجة مياه الشرب وخاصة تقنية الأغشية و تقنية النانوفلتر [38].

## III.2.2. العمليات الفيزيائية (أو تقنيات الأغشية):

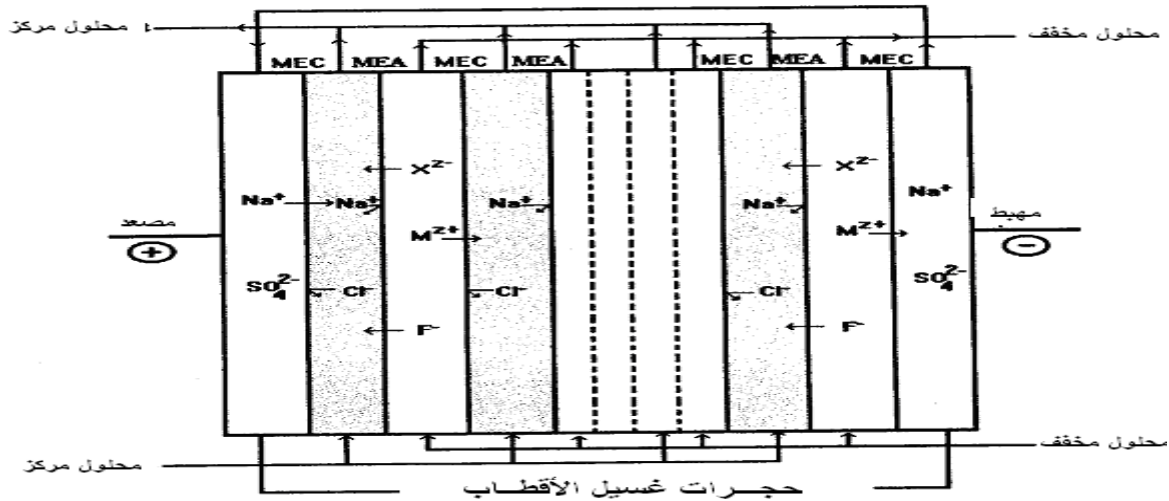
## III.2.2.1. الميز الغشائي الكهربائي :

الميز الغشائي الكهربائي هو تقنية تقوم بنقل الأيونات تحت تأثير الحقل الكهربائي عموديا بالنسبة للأغشية واتجاه حركة مرور المحاليل.

من خلال الترتيب التناوبي لأغشية التبادل الأنيوني والكاتيوني فإن الكاتيونات تهاجر إلى الكاتود لتعبر الغشاء الكهرومهبطي وتتوقف عند الغشاء الكهرومصعدي و الأنيونات تهاجر إلى الأنود لتعبر الغشاء الكهرومصعدي وتتوقف عند الغشاء الكهرومهبطي، ونتيجة لذلك يحدث نقصان لتركيز الأيونات في بعض الحجرات ويزداد في الحجرات الأخرى (الشكل (1.III)).

وهذه التقنية تمكنا من ضبط وتحديد الملوحة النهائية للمياه المعالجة وتجنب إعادة تمعدنها بعد المعالجة ، وتم استخدامها أول مرة في الستينيات القرن الماضي ولها مردود كبير جدا في معالجة المياه شديدة الملوحة.

هذه التقنية سهلة الاستخدام ولحد الآن مزال التطوير قائما عليها بأفكار أكبر وأجهزة أحدث، أما السلبية الوحيدة في هذه التقنية هي أن الأغشية التقليدية تعزل أيونات الكلوريد بقيمة أكبر من أيونات الفلوريد فبالتالي قبل إزالة واحد مكافئ غرامي من أيون الفلوريد يجب إزالة كل أيونات كلوريد في المحلول المعالج لذلك يجب إعادة معدنة المياه بعد معالجتها [39].



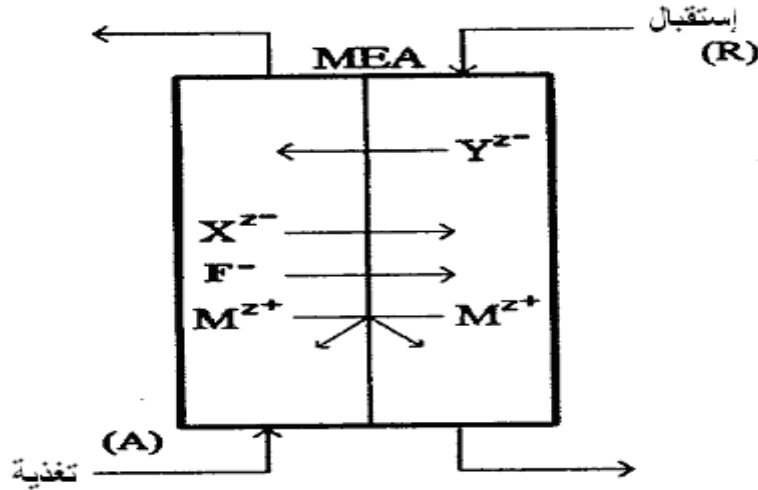
الشكل (1.III): تمثيل تخطيطي لعملية الميز الغشائي الكهربائي.

## III.2.2.2. الميز الغشائي لـ Donnan :

فيما يتعلق بالميز الغشائي لـ Donnan فقط الأيونات السالبة تهاجر عكس اتجاه أيون الفلوريد وذلك من خلال غشاء مسامي وإذا كان مثاليا تتولد لدية قوة دافعة لنقل الأيونات X<sup>Z-</sup> و F<sup>-</sup>. ولذلك من الضروري

استخدام محلول له فاعلية كهروسالبية كبيرة في المستقبل (R) وعادة ما تكون أكبر بما يقارب من 100 من تركيز المحلول المغذي (A).

وفي دراسة مقارنة قام الباحث Hichour وآخرون 1999 بإجراء مقارنة في أداء كل من غشاء تقنية الميز لـ Donnan وتقنية الميز الغشائي الكهربائي وذلك لتحديد محتوى الفلوريد في المياه الطبيعية وما إذا كانت قيمته تتماشى مع المعايير الدولية .



الشكل (2.III): تمثيل تخطيطي للميز الغشائي لـ Donnan .

في دراسة قام بها الباحث Hocine Garmer عام 2002 لمراقبة ظاهرة الإمتزاز عند المواد الصلبة لمنجم في المغرب مثل الألمنيوم و أكاسيد الزركونيوم، لاحظ أن مختلف الأنماط المتداولة للتغذية من محلول الإستقبال المستخدم ومحلول التغذية يتدفقان عبر ممر وحيد مما يتيح لنا ذلك معالجة المياه الملوثة، وللد من إستهلاك المحلول الإلكتروليتي نقوم بتغيير نمط المعالجة وذلك بأن نقوم باضافة محلول له خصائص محفزة لمحلول الاستقبال في هذه الحالة عند إضافة مواد الإمتزاز مثل  $ZrO_2$  و  $Al_2O_3$  نلاحظ أن لها قدرة أكبر على تشكيل مركاب أخرى مع أيونات الفلوريد [40].

### III.2.2.3. الإرتشاح العكسي :

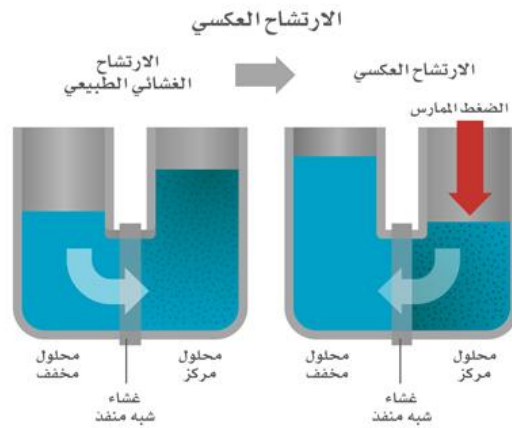
الأسموز (الحلول) ظاهرة طبيعية هامة ومعروفة منذ القرن الثامن عشر للميلاد وتسمى أيضا بظاهرة الضغط الأسموزي العكسي والتي دخلت مجال التطبيق الصناعي في النصف الثاني من القرن العشرين. مبدأ الإرتشاح هو كالتالي: يتطلب منا إحضار غشاء نفوذ وأن يوضع كفاصل بين محلولين أحدهما مركز والآخر ماء نقي أو محلول ممدد، الضغط الحلوي (هو عبارة عن النفوذ عبر الغشاء للماء النقي نحو المحلول المركز) للماء النقي يسمح بمرور هذا الأخير وحده عبر الغشاء وتخفيف المحلول المركز في الجانب الآخر.

وأما مبدأ الإرتشاح العكسي هو تطبيق لضغط هيدروستاتي (أكبر من 30 بار) من الجانب الأكثر تركيزاً، بحيث تكون قوته أعلى بكثير من الضغط الحلولي للماء.

العوامل المؤثرة في اختيار الغشاء هي :

- 1- تكاليف الإسترجاع .
- 2- فعالية العملية تحكمها عوامل مختلفة مثل خصائص المياه الخام والضغط ودرجة الحرارة و الصيانة العادية.

إن سلبية هذه التقنية تكمن في الدقة المنخفضة التي تعطيها آلات هذه التقنية لحديد تركيز الفلوريد وكذلك إستهلاكها الكبير للطاقة [41].



الشكل (3.III): ظاهرة الإرتشاح العكسي.

### III.4.2.2. نانو فلتر (التناضح العكسي بضغط منخفض) :

تعتبر من أحدث تقنيات ويظهر تأثيرها جلياً على مستوى الأغشية، لها العديد من تطبيقات وخاصة في مجال معالجة الماء الشروب و مياه الصرف الصحي. ظهور الأغشية الإنتقائية للأملاح المعدنية سمحت بتطوير معالجة المياه منخفضة التمدن عند ضغوط منخفضة والتي لها نفس مبدأ التناضح العكسي.

مقدار الطاقة اللازمة للقيام بالفصل في هذه التقنية يبلغ حوالي (2-0.5 كيلواط ساعي/ م<sup>3</sup>) وهو يمثل خمس (5\1) الطاقة اللازمة للإرتشاح العكسي وثمان (8\1) الطاقة اللازمة للتقطير.

NF هو عبارة عن غشاء نفوذ يستخدم في فصل الجزيئات المنحلة والتي لها وزن جزيئي صغير نوعاً ما بواسطة محلول مساعد وذلك لتوفير مياه الشرب العذبة.

قام الباحث M.Tahaikt وآخرون سنة 2007 بدراسة لمقارنة أداء نوعين من الأغشية واللذان لهما مسامات مختلفة الأقطار (90-400Da) وكذلك لمراقبة تأثير بعض العوامل التجريبية على إزالة الفلوريد.

فتوصلاً إلى أن جودة المياه التي تقوم بمعالجتها أغشية NF400 مرضية لا سيما بالنسبة للمياه التي لها تركيز قليل من الفلوريد. أما بالنسبة للمياه التي لها تركيز عال من الفلوريد فيستخدم لها غشائي مرور

مضاعف من النوع NF400 للحصول على قيمة مقبولة من الفلوريد، هو وغيره من الأيونات الأخرى بالكاد لا تمر عبر الأغشية من النوع NF90، ومن بين إيجابيات تقنية النانوفلتر الإنتقائية العالية للأملاح وخاصة لشوارد الفلوريد.

حديثاً استخدمت أغشية NF لفصل الأيونات أحادية التكافؤ، وفي تخفيض الفلوريد من المياه المالحة [42].

والجدول التالي يوضح أهم الطرق لتخفيض نسبة الفلوريد في المياه الصالحة للشرب.

**الجدول (2.III): الخصائص الرئيسية لمختلف الطرق لتخفيض الفلوريد [43].**

التقنية	حدود التطبيق		المردود المحقق	التكلفة الرئيسية
	التعقيد التكنولوجي والتنظيمي	نوعية الماء (المعالج)		
الإرتشاح العكسي	الغشاء ؛ بعد المعالجة؛ ضخ بضغط مرتفع ؛ طاقم عامل مؤهل ،القضاء على تركيز المادة	تلوث المصادر يؤدي إلى تلوث الغشاء بالتكاثر الميكروبيولوجي	$< 80\%$	الطاقة،إضافات المواد الكيميائية ؛ بعد المعالجة؛ الصيانة، قطع الغيار
النانوفلتر	الغشاء الانتقائي للفلوريد ؛ مثل المعالجة بالتناضح	مثل التناضح $Cl^-$ تعرقل إزالة الفلوريد	60 % - 80 % وفقاً لمعايير العمل (الضغط عبر الأغشية تدفق مشبع... الخ)	الطاقة المطبقة مقارنة بالتناضح(ضغط منخفض)
الميز العشائي الكهربائي	نفاذية الأغشية للأيونات والكاتيونات ؛ زمن مراقبة عملية إزالة التركيز	$Cl^-$ تعيق مرور $F^-$ عبر الغشاء الأنيوني	متغير تبعاً لزمن الإجراء	الطاقة ؛ الغشاء
التخثر الكهربائي	الطلبات الوحيدة سلم التوجيه	$Cl^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$	30 %- 100 %	الطاقة ؛ قطب AI النقي
ترسيب $CaF_2$	-	-	دائماً تحت 8 mg/L (ذوبانية $CaF_2$ )	-
نزع كربونات الكالسيوم	-	-	0 % - 50 % حسب كمية $Mg^{2+}$ في الماء	-
التخثر بأملاح الألمنيوم	مختلف المراحل لنقصان الترسيب بدلالة الـ pH	pH	20 % - 90 %	كمية كبيرة من المادة المتخثرة في المتر مكعب من الماء
الألومين المنشط	تجديد الألومين ؛ مراقبة الـ pH	الـ pH الأمثل بين 5-6 ؛ القلوية	80 % - 90 % عند pH أمثل	معدات نظيفة
الرماد الأسود	-	pH	20 % - 90 %	-
معادن أرضية	-	pH	0 % - 100 %	-
الفوسفات الطبيعي: فحم العظام	-	-	100 %	تكلس العظام

**3.III. نصائح و ملاحظات حول الاستخدام:**

- المياه الموزعة للاستهلاك والناجمة عن مزج المياه الجوفية الغنية بالفلوريد مع المياه الباطنية أو السطحية التي لها مقدار ضعيف من الفلوريد تسمح بتخفيف تركيز الفلوريد إلى معيار تصبح به هذه المياه صالحة للشرب .

- عند غليان الماء الذي يحتوي على كمية من الفلوريد أكبر من أو تساوي معايير المياه الصالحة للشرب يمكن أن يؤدي ذلك إلى إرتفاع تركيز الفلوريد الناتج عن تبخر الماء مما يشكل ذلك خطرا على صحة الإنسان [44].

**4.III. الخاتمة :**

في هذا الفصل تمت دراسة طرق تخفيض الفلوريد بداية من طرق التبادل الأيوني ثم طرق الإمتزاز إلى طرق الترسيب نهاية عند طرق إستعمال الأغشية ، والهدف من كل هذه الطرق أن يخفض تركيز الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.5مغ/ل.

**الجزء العملي**

**الفصل IV**  
**أجهزة وطرق**

**1.IV. مقدمة :**

في هذا الجزء من العمل نقترح كخطوة أولى تقييم مستويات الفلوريد في أنحاء مختلفة من منطقة الوادي، قصد تحديد العينة التي تحتوي على تركيز أكبر منه ، ثم نتطرق لتخفيضه بطريقة (الترسيب) ودراسة العوامل المؤثرة: (الكتلة ، الـ pH و درجة الحرارة) وملاحظة إنخفاض تركيزه في الماء وذلك قصد الحصول على الشروط المثلى للتخفيض.

**2.IV. وصف منطقة الدراسة :****1.2.IV. الموقع الجغرافي:**

تحتل ولاية الوادي مساحة تقدر بـ 44586 كم<sup>2</sup> بتعداد سكاني يقدر بـ 990000 نسمة (إحصائيات 2013)، أي بكثافة سكانية تقدر بحوالي 15 نسمة/كم<sup>2</sup>. تتوزع على 12 دائرة إدارية و 30 بلدية مقسمة إلى إقليمين طبيعيين:

- إقليم وادي ريغ : يقع في أرض منبسطة و يضم دائرتي جامعة و المغير.

- إقليم وادي سوف : يقع وسط العرق الشرقي الكبير و يضم 10 دوائر [45].

يقع إقليم سوف بالصحراء الشمالية الشرقية بين خطي عرض (32<sup>o</sup> - 34<sup>o</sup>) شمال خط الاستواء ، و خطي طول (6<sup>o</sup> - 8<sup>o</sup>) شرقا. يحده شمالا ولايات ( تبسة، خنشلة، بسكرة ) و من الجنوب ولاية ورقلة و من الغرب ولايات (بسكرة، جلفة، ورقلة) و من الشرق الحدود التونسية. يمارس أغلب السكان في منطقة الوادي، الزراعة والتجارة ، أما المنتج الزراعي الأساسي لهذه المنطقة هو التمور و البطاطا وبعض الخضروات الموسمية .

**2.2.IV. البيانات الهيدرولوجية :**

عرفت الصحراء عبر تاريخها الجيولوجي فترات تعرية قارية سمحت بتراكمات رسوبية كبيرة خزنت هذه الأخيرة كميات هائلة من المياه خلال الفترات المناخية الرطبة فالتركيبة المائية الجوفية للصحراء الشمالية الشرقية هي من أصل رسوبي و تمثل خزانات مائية كبيرة يمكن استغلالها عند ندرة تساقط الأمطار بالمنطقة. و عموما بينت الدراسة المائية الهيدرولوجية أن الصحراء الجزائرية تتكون من ثلاثة طبقات مائية وهي:

**1.2.2.IV. الطبقة السطحية ( la nappe phréatique ) :**

تتواجد هذه الطبقة في كل مناطق الولاية في الجزء السطحي على عمق بين (10-60 م) تحت السطح وتعتبر هذه الطبقة مصدر هام و أساسي للمياه التي يسقى بها النخيل ويتم استغلالها عن طريق الآبار التقليدية وأهم مصادر مياه هذه الطبقة الأمطار الوابلية التي تأتي خلال سنوات إستثنائية و مياه السقي القادمة من الطبقة العميقة pontien-albien و مياه الصرف الصحي.

**2.2.2.IV. الطبقة الوسطى (Complex terminnal) :**

تمتد هذه الطبقة على مساحة 350 ألف كم<sup>2</sup> و تتميز بها خاصة المنطقة الصحراوية الغربية و تشتمل هذه الطبقة على وحدتين ستراتيجرافيتين: moi- poliocène و eocène – cénonien. المجرى العام لهذه الطبقة يبدأ من الجنوب و ينتهي بمصب شط ملغيغ و مروان و خليج قابس بتونس، و قد ساهم الاستغلال المتزايد لهذه الطبقة المائية في حدوث ظاهرة صعود المياه حيث يستغل منها الآن 611 بئرا، منها 104 للشرب و 507 للسقي.

**3.2.2.IV. الطبقة العميقة (continental intercalaire) :**

تمتد هذه الطبقة على مساحة 600 ألف كم<sup>2</sup> وتشمل من الناحية الجيولوجية مجال ستراتيجرافي يمتد من الأسفل حيث الترياس trias إلى الأعلى حيث الألبيان albien و من مكوناته الطين و الرمل المتماسك و يقدر المخزون المائي لهذه الطبقة حسب [46] بـ 2,7 مليار متر مكعب و يوجد حاليا 19 بئرا منها 4 للسقي و 15 للشرب تستغل هذه الطبقة، بحجم إجمالي يقدر بـ 2440 لتر لكل ثانية.

**3.2.IV. الدراسة المناخية:**

يعتبر المناخ من العوامل الطبيعية المؤثرة في المنطقة، فمن المعروف أن المناخ هو العامل الأساسي في نمو النبات و كذلك الحال بالنسبة لبناء التربة و تطورها و ما يتبع ذلك من تأثير مباشر على حياة الإنسان فندرة التساقط في مكان ما تجعله يبحث عن المياه في جوف الأرض أو في المناطق المجاورة له و من الصعب تحديد دور المناخ لمفرده في التأثير على المنطقة لكون المؤثرات المناخية لا يمكن فصلها عن بقية العوامل الطبيعية الأخرى.

و لدراسة عناصر المناخ المميزة للمنطقة تم الاعتماد على معطيات محطة الأرصاد الجوية بمنطقة قمار الواقعة على إرتفاع 62 متر على مستوى سطح البحر و على خط 6,78° طولاً و 3,50° عرضاً و

تبعد حوالي 20 كم شمال مدينة سوف. متوسط النتائج المقاسة من : درجة حرارة ، رطوبة ، إشعاع شمسي، وتبخر وسرعة الرياح خلال عشر سنوات من 1999 إلى 2008 م [47] والمبينة كما يلي :

#### 1.3.2.IV. الحرارة (Température):

تتميز منطقة الوادي بمعدل شهري حراري يقدر بـ 22.59<sup>0</sup> م، أقل حرارة في شهري جانفي 10,76<sup>0</sup> م، وأكثر ارتفاعا تكون في شهري جويلية 34,43<sup>0</sup> م.

#### 2.3.2.IV. التبخر (évaporation):

التبخر يكون شديدا خاصة عند هبوب الرياح الحارة، وهي من الدرجة 284,4 مم في السنة ولها قيمة عظمى تصل إلى 334,4 مم في شهر جويلية وقيمة دنيا تصل إلى 76,7 مم.

#### 3.3.2.IV. الرطوبة النسبية (Humidité relative) :

الرطوبة النسبية الجوية ضعيفة وهي من الدرجة % 30,9 في شهر جويلية ولها قيمة عظمى في شهر ديسمبر حيث تصل إلى 67,7 %.

#### 4.3.2.IV. الرياح (Vents) :

تلعب الرياح دور هام نظرا لطبيعة المنطقة السطحية فهي التي تشكل الكثبان الرملية و تنقلها من مكان إلى آخر و تؤثر الرياح كذلك حسب حرارتها و جفافها و سرعتها في عملية التبخر و النتح و قد تم تمييز ثلاثة أنواع منها (الضهر اوي، الشهيلي و البحري) ، وتتراوح سرعتها من 40 إلى 50 كم/سا .

#### 5.3.2.IV. الإشعاع الشمسي (Insolation):

تقدر مدة إشعاع الشمس في المنطقة شهريا بـ 274.6 ساعة/شهر وقيمة عظمى 344.9 ساعة/شهر في شهر جوان وقيمة دنيا 204.5 ساعة/شهر في ديسمبر.

#### 3.IV. المواد المستعملة والطرق العملية :

##### 1.3.IV. شروط أخذ العينات :

في كل عملية تحليل المياه ، تؤخذ العينات المدروسة قبل تحليلها مخبريا وفق شروط معينة، كالتالي :

1- أخذت العينات في قارورات بلاستيكية (من البولي إيثيلان) حجمها 1.5 لتر حيث غسلت بماء العينة عدة مرات ثم ملئت دون ترك الهواء بها و أغلقت بإحكام.

- 2- العينات أخذت مباشرة من المنبع وذلك للحفاظ على ثبات كمية الفلوريد لأن شبكة المياه يمكن أن تمزج بين الماء الساخن والبارد.
- 3- القارورات تحفظ في درجة حرارة الغرفة.
- 4- الحفاظ على العينة لا يتجاوز 48 ساعة .
- 5- لتجنب كل الأخطاء وسهولة إجراء التحليل قمنا بإلصاق بطاقة عليها: مصدر، العينة وتاريخ إقتنائها .

أخذت عينات مباشرة من منابع مختلفة من منطقة الوادي في قارورات من البلاستيك ( لتحليل الفلوريد يجب أخذ العينة في قارورات من البلاستيك).  
إخترنا ثلاثة منابع للعينات :

- حي 5 جويلية – واد العلندة (ماء بارد).
- حي الأمير عبد القادر- الرياح (ماء بارد).
- حي 8 ماي – الناظور (ماء بارد).

#### IV.3.2. الوسائل المستعملة :

الأدوات المستعملة من البولي إثيلان :

- 1 ماصة مدرجة 1 مل .....1 حوجلة 1000 مل.
- 5 حوجلات معيارية 100 مل .....2 قارورة ماء مقطر.
- 1 مخبار مدرج 100 مل ..... 1 مخبار مدرج 500 مل.
- 2 كأس بيشر 100 مل.
- ورق ترشيح و ميزان حساس.

#### IV.3.3. تحضير المحاليل المخففة لرسم المنحنى الشاهد :

نقوم أولا بتحضير 100 مل من المحلول الأم لأيون الفلوريد له تركيزكتلي 1 غ/ل وذلك بإضافة 0.221 غرام من ملح NaF إلى 100 مل من الماء المقطر ثم نقوم بتحضير المحلول الابن بتركيز 100مغ/ل بنسبة تخفيف 1/10 من المحلول الأم. وبغرض رسم المنحنى الشاهد المدرج في ذاكرة الجهاز نقوم بإحضار سلسلة من الحوجلات العيارية سعتها 100 مل نرقمها ثم نقوم بالتخفيفات المدونة بالجدول التالي:  
عند درجة حرارة  $T=19.7^{\circ}C$  ، يوم 2016/04/09.

الجدول (I.IV): مقادير تحضير محاليل الفلوريد.

رقم الحوالة	1	2	3	4	5
حجم المحلول الابن(مل)	1.62	1.58	1.54	1.50	1.47
حجم الماء المقطر(مل)	98.38	98.42	98.46	98.50	98.53
C <sub>F</sub> - قبل إضافة المحلول الموقى (مغ/ل)	1.62	1.58	1.54	1.50	1.47

نضع في سلسلة من البيشرات سعتها 150مل مرقمة من 1 الى 5 تحتوي على قضيب مغناطيسي، 50مل من التخفيفات السابقة، ثم نضيف 50مل المحلول موقى، نرج بوضع البيشر فوق المخلاط المغناطيسي لمدة 3دقائق. نبدأ بقراءة المحلول الأكثر تخفيفا وذلك لتجنب التأثير على ذاكرة الجهاز، نقوم بضبط الجهاز للقيام بقياس تركيز الفلوريد، نغسل ونجفف الأنبوبة بعد كل قياس، وبعد إكمال قياس تركيز الفلوريد لمختلف التراكيز نقوم برسم المنحنى الشاهد. من الأفضل إجراء القياسات عند درجة حرارة ثابتة، لأن ميل المنحنى البياني يتغير بتغير درجة الحرارة. بعد تعيين كمية الفلوريد في العينات السابقة نخصص الدراسة الموالية على المنطقة التي تحوي أكبر كمية من الفلوريد.

#### IV. 4. تحديد خواص مياه ولاية الوادي:

##### IV. 1.4. قياس ال pH :

- تعريف :

هو الدليل الهيدروجيني الذي يعبر عن تركيز شوارد الهيدرونيوم في الماء و يحسب بالعلاقة التالية

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

ونستعمل في هذه الدراسة جهاز ال pH متر وذلك بعد القيام بضبط الجهاز بواسطة المحاليل الموقية، حيث نقوم بغسل الكترود جهاز ال pH متر بالماء المقطر ثم نجفقه بالقطن الخاص ونغمسه في المحلول الموقى ذو pH=4.01 ثم نضبط الجهاز بهذا ال pH ثم نقوم بغسل الإلكترود بالماء المقطر و نجفقه بالقطن الخاص ونغمسه عند pH=7 وكذلك نفس العملية عند pH=10.01 و نكون عندها قد قمنا بتهيئة الجهاز لقراءة ال pH وبعدها نضع الإلكترود في بيشر معقم يحوي الماء المراد تحليله فيعطينا النتيجة المباشرة.

**2.4. IV. قياس الناقلية ( Conductivité ) :**

- تعريف :

وتعتمد على قياس تركيز الأيونات و الكاتيونات في الماء و وحدتها ms/cm.

- طريقة العمل :

نقوم بضبط جهاز قياس الناقلية بواسطة محلول محضر ذو ناقلية كهربائية  $cond=1000/cm$  ثم نغسل إلكترود الجهاز بالماء المقطر و نجففه بالقطن الخاص و نغمسه في بيشر يحوي الماء المراد تحليله و بعدها نضغط على الزر  $cond$  ثم نضغط على الزر  $Read$  فيعطينا النتيجة المباشرة.

**3.4. IV. قياس الملوحة ( Salinité ) :**

- تعريف :

هي نسبة الأملاح الكلية (الصلبة والمنحلة) المتشكلة من الهالوجينات و المعادن و وحدتها بـمغ/ل.

- طريقة العمل :

تقاس بنفس جهاز الناقلية أي أننا بعد قياس هاته الأخيرة ما علينا إلا أن نضغط على الزر  $sal$  فيعطينا النتيجة المباشرة.

**4.4. IV. قياس الأملاح الذائبة TDS:**

- تعريف :

هي مجموع الأملاح المنحلة أو الذائبة في الماء ودائما تكون أقل من نسبة الملوحة لأن  $sal$  تحتوي على المواد الصلبة أيضا أما وحدتها فهي مغ/ل.

- طريقة العمل :

تقاس أيضا بجهاز الناقلية فهنا نقوم بنفس العملية أي بالضغط على الزر  $TDS$  فيقرأ النتيجة مباشرة الـ  $TDS$ .

**5.4. IV. قياس تركيز الكالسيوم  $Ca^{++}$  :**

- الأدوات والمحاليل المستعملة :

إرلن، محلول  $NaOH$ ، كاشف ميروكسيد،  $EDTA$  (10ملي مول/ل)، سحاحة، ماصة .

- طريقة العمل :

نضع في بيشر 50 مل من ماء العينة و نضيف له 2ملل  $NaOH$  و كذلك قطرات من الميركسيد ونعايره بواسطة  $EDTA$  إلى غاية ظهور اللون الأزرق أي نهاية المعايرة .

الحسابات :

$$[Ca^{2+}] \left( \frac{mmol}{l} \right) = \frac{1000.(V_1.C)_{EDTA}}{V_{EAU}} \quad (1. IV)$$

#### 6.4.IV. القساوة TH (Dureté total):

الهدف: تحديد تركيز الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء .

- الأدوات والمحاليل المستعملة :

سحاحة، ارلن، ماصة، EDTA، NET، محلول موقفي ذو pH=10.

نضع في بيشر 50 ملل ماء العينة ونضيف إليه 4 ملل محلول موقفي ذا pH=10 وثلاثة قطرات من NET ونعايره بواسطة EDTA تركيزه 0.01 مول/ل إلى غاية ظهور اللون الأزرق أي نهاية المعايرة.

النتائج :

$$TH \left( \frac{mmol}{l} \right) = \frac{1000.(V_2.C)_{EDTA}}{V_{EAU}} \quad (2. IV)$$

- حساب تركيز المغنيزيوم  $Mg^{++}$ .

ومن خلال قياسنا للكالسيوم وال- TH نستنتج تركيز المغنيزيوم .

$$[Mg^{+2}] \left( \frac{mmol}{l} \right) = (TH - [Ca^{2+}]) \quad (3. IV) \quad \text{الحسابات :}$$

#### 6.4.IV. قياس القلوية الكلية TAC (Titre alcalin complet) :

- طريقة العمل :

نضع في بيشر 100 ملل من العينة ونضيف له قطرتين من كاشف الهلياننتين ونعايره بواسطة (N/50)  $H_2SO_4$  إلى غاية ظهور اللون الأصفر البرتقالي .

$$TAC \left( \frac{mEq}{l} \right) = \frac{(V_E - 0.5)}{5} \quad (4. IV) \quad \text{الحسابات :}$$

$V_E$ : حجم  $H_2SO_4$  المستعمل لمعايرة العينة.

نقوم بقياس درجة pH العينة (ماء الرياح) فان كانت أقل من 8.3 فإن TA=0 وتركيز الكربونات معدوم.

**7.4.IV. تحديد TA (Titre alcalin) و  $\text{CO}_3^{2-}$  :**

نقوم بقياس درجة pH العينة (ماء الرياح) فإن كانت أقل من 8.3 فإن TA=0 وتركيز الكربونات معدوم.

**8.4.IV. تحديد تركيز  $\text{HCO}_3^-$  :**

وذلك بالتعويض في العلاقة  $[\text{HCO}_3^-] = \text{TAC} * 61$ .

**9.4.IV. قياس العكارية (Turbidité) :**

هي مجموع كمية المواد العالقة والمواد العضوية في الماء وتقاس بوضع أنبوبة بها 10 مل من العينة بجهاز العكارية ثم نقوم بتسليط الأشعة الضوئية عليها وحدتها هي NTU.

**10.4.IV. قياس البقايا الجافة (Résidu sec) :**

نقوم بقياس المواد الجافة وهذا مؤشر جيد لمعرفة المواد الصلبة والمواد الجافة التي يحتويها الماء وحدتها مغ/ل.

- طريقة العمل :

نزن بيشر وهو فارغ بميزان حساس وليكن  $p_0$  (g) ثم نملؤه بـ 100 ملل من الماء المراد تحليله ونضعه في فرن تجفيف درجة حرارته  $105^\circ$  لمدة 24 ساعة ثم نخرج البيشر من الفرن ونتركه يبرد لمدة 10 إلى 15 دقيقة ثم نزنه وليكن  $p_1$  (g).

$$R.S \left( \frac{mg}{l} \right) = (p_0 - p_1) \cdot 1000 \quad \text{الحسابات :}$$

**11.4.IV. قياس تركيز الكلور  $\text{Cl}^-$  :**

تم تحديد الكلوريد في الماء بطريقة مور (Mohr).

**1.11.4.IV. المبدأ :**

الكلوريدات تعابير في وسط معتدل بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة ( $\text{AgNO}_3$ ) وبحضور كرومات البوتاسيوم ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )، في نهاية المعايرة يظهر اللون الأحمر الأجوري لكرومات الفضة.

- طريقة العمل :

نأخذ 100 مل من ماء التحليل في إرلينة حجمها 250 مل ، ثم نظيف 2 أو 3 مل من حمض النتريك ( $\text{HNO}_3$ ) وقليل من بربونات الصوديوم ( $\text{HNaCO}_3$ ) و 3 قطرات من كرومات البوتاسيوم 10% .

نسحح محلول نترات الفضة 0.1 N قطرة فقطرة حتى تغير اللون إلى الأحمر الأجوري ويثبت لمدة (1-3) دقائق وليكن V حجم محلول نترات الفضة المستعمل (مل).

تعطى علاقة حساب تركيز الكلوريد معبرا عنها بالـ (مغ/ل).

#### IV.12.4. قياس تركيز النترات $\text{NO}_3^-$ :

- طريقة العمل :

نأخذ 10 ملل من العينة ونضيف لها 3 قطرات NaOH (30%) ونضيف لها 10 ملل من سيليسلات الصوديوم ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ). نضع العينة في فرن تجفيف تحت درجة حرارة  $88^\circ$  لمدة ساعتين فنحصل على راسب جاف نتركه يبرد قليلا ونضيف إليه 20 ملل من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ونتركه لمدة 10 دقائق ثم نضيف له 15 ملل من ماء مقطر و 15 ملل من طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ ) ومن ثم نخضع العينة إلى مطياف الأشعة فوق البنفسجية (uv) تحت طول موجي 420 نانو متر والنتيجة تكون بـ ملغ /ل.

#### IV.13.4. قياس تركيز الأمونيوم $\text{NH}_4^+$ :

يقاس بمطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV - Vis) تحت طول موجة 655 ناتومتر . يتشكل لون أزرق من جراء تفاعل شاردة الأمونيوم مع أيون الساليسيلات ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ ) والهيبوكلوريت في حضور (nitroprussiate de sodium).

- المحاليل :

(أ) كاشف 01 :

- حمض ديكلوروايزو سينيريك (Acide dichloroisocyanurique).

- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH .32 غ).

- الماء المقطر ..... إلى غاية 1000 ملل.

(ب) كاشف 02 :

- ثلاثي سترات الصوديوم ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ).....130 غ.

- ساليسيلات الصوديوم ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ) .....130 غ.

- الماء المقطر إلى غاية .....1000 ملل.

- نيتروبيريسبات الصوديوم .....0.97.

الجهاز : مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV - Vis).

- طريقة العمل :

نأخذ 40 ملل من ماء العينة ونضيف لها 4 ملل من الكاشف 01 ونضيف لها أيضا 4 ملل من الكاشف 02 ونتركها مدة ساعة إلى غاية تشكل اللون الأزرق .  
ومن ثم نأخذ 10 ملل من المحلول النهائي ونضعها في الأنبوب الخاص بالجهاز تحت طول موجة 655 نانومتر وتعطي النتيجة ب ملغ/ل.

#### 14.4.IV. قياس تركيز النيتريت $\text{NO}_2^-$ :

يتفاعل النيتريت مع السيلفانيلاميد من أجل تشكيل مركب ديازويك diazoique الذي بعد ما يتحد مع 1-N نافتيلايثلانديامين يعطي اللون وردي وبعد ذلك يتم قياسه عند طول موجة 543 نانومتر.

- المحاليل :

كاشف مختلط :

- سيلفانيلاميد  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})$ .....40 غ.

- حمض الفوسفور .....100، 0.1 نظامي.

- 1-N - نفتيل ايثلان ديامين .....2 غ.

- الماء المقطر..... إلى 1000 ملل.

الجهاز: مطياف الأشعة فوق البنفسجية (uv).

- طريقة العمل :

نأخذ 50 ملل من ماء العينة ونضيف لها 01 ملل من (الكاشف المختلط) ونتركه لمدة 10 دقائق فيتشكل لون وردي دلالة على وجود النيتريت، ثم نأخذ 10 ملل من المحلول ونضعها في الأنبوب الخاص بالجهاز تحت طول موجة 543 نانو متر ونسجل النتيجة ب ملغ /ل.

#### 15.4.IV. قياس تركيز الفوسفات $\text{PO}_4^{3-}$ :

المبدأ: يتشكل في وسط حمضي معقد من هيبتاموليبيدات الأمونيوم وطرطرات ثنائي لأنتيموان واليوتاسيوم ثم نقوم بالانتظار إلى غاية ظهور اللون الأزرق حتى نقوم بالقياس تحت طول موجة 880 نانومتر.

المحاليل :

(1) الكاشف المختلط :

أ - هيبتاموليبيدات الأمونيوم .....13 غ.

- نكمل بالماء المقطر حتى .....100 ملل.

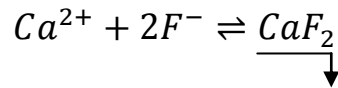
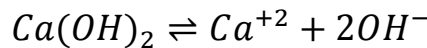
ب - طرطرات أنتيموان واليوتاسيوم  $(\text{SbC}_4\text{H}_5\text{O}_2)$ .....0.35 غ.

- نكمل بالماء المقطر حتى.....100ملل.
- ج - حمض الكبريت المركز .....150ملل.
- نكمل بالماء المقطر حتى .....150ملل.
- نجمع في بيشر أ + ب + ج ونكمل بالماء المقطر حتى ..... 500ملل.
- 10 ملل حمض أسكوريك (  $C_6H_8O_6$  ) 10% .
- طريقة العمل :

نأخذ 40 ملل من الماء المقطر + 1ملل من حمض اسكوريك 0.1 M + 2ملل الكاشف المختلط وننتظره 10دقائق إلى غاية ظهور اللون الأزرق ثم نقوم بالقراءة عند طول موجة 880 نانومتر والنتيجة تعطي بـ ملغ /ل.

#### 5.IV. المعالجة بالترسيب:

نقوم بإزالة أيونات الفلوريد بالمعالجة الترسيبية بأملح الكالسيوم .



#### 1.5.IV. المبدأ:

في هذه الطريقة تجري ترسيب أيونات الفلوريد  $F^{-}$  بأملح الكالسيوم  $(CaCl_2, Ca(OH)_2)$  لتخفيض كمية الفلوريد في مياه الشرب. عمليا أيونات الفلوريد تترسب على شكل  $CaF_2$  (فلوريت) (ملح غير قابلة للذوبان) ويزال الراسب بالترشيح.

#### 2.5.IV. المحاليل والوسائل المستعملة :

(1) الكواشف :

- ملح الجير  $Ca(OH)_2$  97% .
- ملح كلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$  98% .
- محلول موقفي .

(2) الوسائل المستعملة :

- جهاز pH متر.

- ماصة معيارية 5مل من البلاستيك.
- مخبر معياري 100مل من البلاستيك.
- بيشر 100مل و 250 مل.
- كؤوس (jetables) من البلاستيك .
- ملاعق من البلاستيك ،ميزان مخبري حساس.
- مخلاط مغناطيسي، قضبان مغناطيسية .

#### 3.5.IV. دراسة العوامل المؤثرة :

نجري الدراسة على عينة حي الأمير عبد القادر - الرباح تركيز الفلوريد فيها :2.50مغ/ل .  
- الطريقة :

أجريت التجارب وفق المراحل التالية :

أخذت كؤوس بلاستيك وكتب عليها نوع ومقدار العامل المدروس ونضيف لكل منها :

- 50 مل ماء العينة مع قياس الـ pH والحرارة T.

- نضع في الكؤوس الكتل اللازمة مع الرج لمدة 4 دقائق بواسطة المخلاط المغناطيسي ثم نتركه لمدة 10 دقائق ليتشكل الراسب ثم الترشيح العادي ثم نقوم بضبط مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV - ViS) وذلك بأن نسكب في أنبوبة خاصة به 2مل من كاشف SAPDNS ونكمل إلى 10مل بالماء المقطر ونضع هذه الأنبوبة في الجهاز ومنتظر قليلا ثم نقوم بالقراءة فنجد أن تركيز الفليور (0.00 مغ/ل) وبعد هذه الخطوة نعيد نفس المراحل السابقة بالنسبة للعينة المدروسة ثم نقوم بقراءة تركيز الفليور.

وبعد قراءة تراكيز مختلفة للفلوريد نأخذ قيمة كتلة ملح الكالسيوم المضاف للعينة والتي أعطت التركيز الأمثل للفلوريد كقيمة مرجعية و التي سنستعملها عند تغيير عاملي تأثير الـ pH والحرارة T .

#### 4.5.IV. تأثير تركيز الكالسيوم :

أجريت عند pH العينة ودرجة حرارة المخبر مع تغيير تركيز الكالسيوم .

##### (1) المعالجة بالجير $\text{Ca(OH)}_2$ :

أجريت بنفس الطريقة السابقة عند (pH=7.90، T=21.2<sup>0</sup> م) كما هو مبين بالجدول (5. V).

##### (2) المعالجة بكلوريد الكالسيوم $\text{CaCl}_2$ :

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند (pH=7.90، T=21.2<sup>0</sup> م) كما هو مبين بالجدول (6. V).

**5.5.IV. تأثير الـ pH:**

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت تركيز الكالسيوم المضاف ودرجة الحرارة T للمخبر و تغيير قيم الـ pH بمحاليل موقية لها pH ثابت ومحصور ما بين (3 - 8) قبل إضافة الملح .

**(1) المعالجة بالجير  $\text{Ca(OH)}_2$ :**

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند ثبوت  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.162 \text{ غ/ل}$ ،  $T = 19.7^\circ \text{م}$  مع تغيير قيم الـ pH كما هو مبين بالجدول (V. 8).

**(2) المعالجة بكلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$ :**

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند ثبوت  $[\text{Ca}^{2+}] = 3.24 \text{ غ/ل}$ ،  $T = 21^\circ \text{م}$  مع تغيير قيم الـ pH كما هو مبين بالجدول (V. 9).

**6.5.IV. تأثير الحرارة T:**

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت تركيز الكالسيوم المضاف و قيمة الـ pH بمحلول موقية مع تغيير درجة الحرارة T من (0 الى  $50^\circ \text{م}$ ).

**(1) المعالجة بالجير  $\text{Ca(OH)}_2$ :**

نثبت  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.162 \text{ غ/ل}$ ، وقيمة الـ pH = 8 مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول (V. 11).

**(2) المعالجة بكلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$ :**

نثبت  $[\text{Ca}^{2+}] = 3.24 \text{ غ/ل}$ ، وقيمة الـ pH = 7 مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول (V. 12).

**6.IV. الخاتمة:**

تطرقنا في هذا الفصل إلى وصف منطقة الدراسة ومعرفة كيفية تحضير المنحنى الشاهد وكذلك تحديد خصائص مياه ولاية الوادي وأخيرا تناولنا طريقة المعالجة بالترسيب والعوامل المؤثرة عليها ( كتلة ملحي ثنائي هيدروكسيد الكالسيوم وثنائي كلوريد الكالسيوم، ودرجة الحرارة ثم الـ pH).

الفصل V  
نتائج ومناقشة

## 1.V. مقدمة:

في هذا العمل حاولنا تحديد كمية الفلوريد في بعض مياه منابع المنطقة وذلك لتثبيت عينة الدراسة التي تحتوي على تركيز أكبر من الفلوريد وكذلك قصد معالجتها بطريقة الترسيب بأملاح الكالسيوم والقيام بدراسة لتحديد الشروط الأفضل والتي تعطي مردود إزالة أحسن ( لكل من عوامل الكتلة و-pH والحرارة ).

## 2.V. نتائج تحليل بعض مياه منابع منطقة الدراسة :

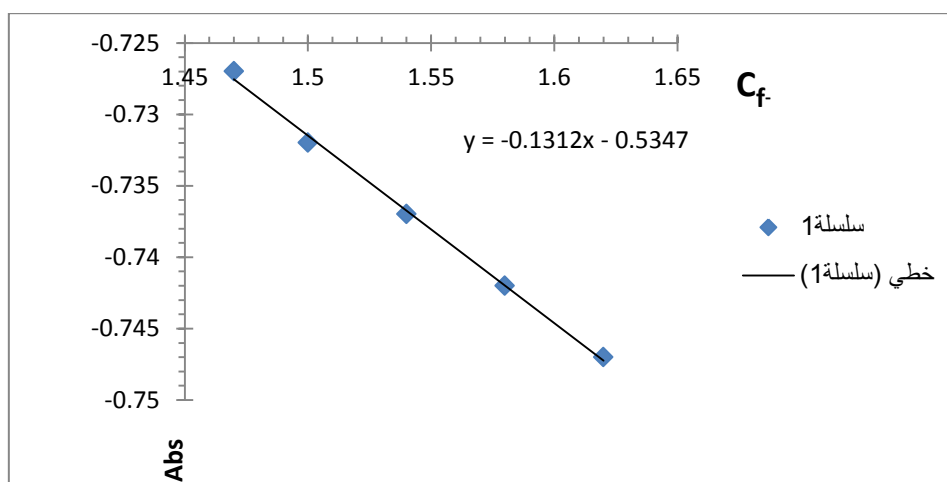
## 1.2.V. منحنى الفلوريد الشاهد :

لتحديد قيمة الفلوريد في الدراسات المولية قمنا برسم منحنى شاهد وذلك بأخذ تراكيز معينة من الفلوريد وشدة قياس الامتصاص الموافق لها، ثم دونت النتائج في الجدول التالي: حيث  $T=19.6^{\circ}\text{C}$ .

جدول (1.V): قيم تركيز الفلوريد الموافقة لشدة الامتصاص.

1.47	1.50	1.54	1.58	1.62	$C_F$ (مغ/ل) مخفف
-0.727	-0.732	-0.737	-0.742	-0.774	الامتصاص (Abs)

وترجمت النتائج في المنحنى الشاهد التالي :



الشكل (1.V): المنحنى الشاهد لقياس تركيز الفلوريد.

وقد تم تخزين هذا المنحنى الشاهد في ذاكرة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية (ViS-UV).

### 2.2.V. تعيين تركيز الفلوريد لبعض مياه منابع منطقة الدراسة:

النتائج المتحصل عليها لمختلف قيم تراكيز الفلوريد في بعض المنابع المدروسة في ولاية الوادي مدونة بالجدول (2.V) حيث  $T = 19.3^\circ\text{C}$ .

الجدول (2.V): تراكيز الفلوريد المتواجدة في المنابع.

المنبع	C <sub>F</sub> -بالعينة(مغ/ل)
حي 5جويلية - واد العنقدة	1.35
حي الأمير عبد القادر- الرباح	2.5
حي الناظور- 8 ماي	0.958

### 3.V. الخصائص الفيزيائية والأيونات الغالبة:

#### (1) الخصائص الفيزيائية:

الجدول (3.V): مقارنة قيم المدروسة مع OMS.

قيم المنظمة العالمية للصحة OMS	العينة	
9.2 - 6.5	7.90	Ph
2500	3380	الناقلية (us/cm)
2.00	2.20	الملوحة (‰)
1800	2163	الأملاح الذائبة (mg/l)
0.2	0.227	العكارية (NTU)

نلاحظ أن قيم الخصائص الفيزيائية قريبة من قيم المنظمة العالمية للصحة OMS.

#### (2) تحديد تركيز أيونات الكالسيوم :

طبقتنا المعايرة الحجمية بإستعمال معقد EDTA بتركيز 0.01 مول/ل وبإستعمال الميروكسيد عند  $\text{pH} = 12$  لحجم 50 مل ماء العينة فكان حجم EDTA المسححة  $v_1 = 40$  مل ( $M_{\text{Ca}} = 40\text{g/l}$ ).

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$[Ca^{2+}] = \frac{1000.(V_1.C)_{EDTA}}{V_{EAU}} = \frac{1000.0,04.0,01}{0,05} = 8 \frac{mmol}{l} \quad (1.V)$$

نجد أن التركيز المولي للكلسيوم يساوي : 8 ملي مول/ل.

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$[Ca^{2+}].40 = \frac{40.1000.(V_1.C)_{EDTA}}{V_{EAU}} = \frac{40.1000.0,04.0,01}{0,05} = 320 \frac{mg}{l} \quad (2.V)$$

نجد أن تركيز الكتلي للكلسيوم يساوي: 320 مغ/ل.

### (3) تحديد تركيز أيونات المغنزيوم :

عايرنا 50 مل من ماء العينة في وجود الإيروكوم الاسود NET عند pH = 11 بمحلول EDTA تركيزه 0.01 مول/ل فكان الحجم المسح من الـ EDTA هو  $v_2 = 52$  مل ( $M_{Mg} = 24g/l$ ).

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$TH = \frac{1000.(V_2.C)_{EDTA}}{V_{EAU}} = \frac{1000.0,052.0,01}{0,05} = 10.40 \frac{mmol}{l} \quad (3.V)$$

نجد أن التركيز المولي TH هو 10.40 ملي مول/ل.

وبالتعويض في العلاقتين التاليتين:

$$TH = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] \Rightarrow [Mg^{2+}] = TH - [Ca^{2+}] = 10.40 - 8 = 2.40 \frac{mmol}{l} \quad (4.V)$$

$$[Mg^{2+}].24 = 2,40.24 = 57.6 \frac{mg}{l} \quad (5.V)$$

نجد أن التركيز الكتلي للمغنزيوم هو 57.6 مغ/ل .

### (4) تحديد TAC و TA وتركيز $CO_3^{2-}$ :

(أ) بالنسبة لـ TAC :

إن حجم  $H_2SO_4$  (N/50) الذي عايرنا به 100 مل من ماء العينة في وجود كاشف الهيليانتين هو 7 مل.

و بتطبيق العلاقة التالية :

$$TAC = \frac{(V_E - 0.5)}{5} = \frac{(7 - 0.5)}{5} = 1.3 \text{ mEq/l} \quad (6. V)$$

وجدنا أن: TAC = 1.3 ملي مكافئ غرامي/ل وبالتعويض في علاقة:  $[HCO_3^-] = TAC * 61 = 79.3$  مغ/ل.

$V_E$ : حجم  $H_2SO_4$  المستعمل لمعايرة العينة.

(ب) بالنسبة لـ TA و  $CO_3^{2-}$ :

بما أن درجة pH العينة تقدر بـ 7.90 إذن نستنتج أن TA=0 وتركيز الكربونات معدوم.

(5) تحديد تركيز الكلوريد :

إتبعنا طريقة مور وكانت حجم نترات الفضة المسححة 6.2 مل :

وبالتعويض في العلاقة التالية:

$$[Cl^-] = V \cdot 35,453.1000 = 0,0062.35,453.1000 = 219.80 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \quad (7. V)$$

نجد تركيز الكلوريد يساوي : 219.80 مغ/ل .

والجدول التالي يبين كل الأيونات المتواجدة في عينة الماء المدروسة (حي الأمير عبد القادر- الرباح).

**الجدول (4. V):** تركيز أيونات العينة المدروسة.

$CO_3^{2-}$	$NH_4^+$	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$NO_3^-$	$NO_2$	$PO_4^{3-}$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	الأيون
0.00	0.06	219.80	79.3	66.76	0.00	0.00	57.6	320	التركيز (مغ /ل)

من خلال النتائج المدونة بالجدول يتبين أن الماء المدروس له عسرة كبيرة بحيث يحتوي على كمية تزيد عن معايير المنظمة العالمية للصحة لكل من المغنيزيوم والكالسيوم وأيضا يحتوي على تراكيز معدومة بعيدة جدا عن القيم المثلى العالمية لكل من  $PO_4^{3-}$ ،  $NO_2$ ، TA و  $CO_3^{2-}$ .

وكذلك هذا الماء يحتوي أيونات النتريت والكلور وهي قريبة من القيم المثلى العالمية أما  $NH_4^+$  و  $HCO_3^-$  فهي أقل من القيم المثلى العالمية.

## 4.V. نتائج المعالجة بالترسيب:

عملية المعالجة أجريت على عينات من ماء حي الأمير عبد القادر- الرباح بتركيز 2.50 مغ/ل للفلوريد.

## 1.4.V. تأثير تركيز الكالسيوم:

أجريت عند قيمة pH الماء ودرجة حرارة المخبر، مع تغيير تركيز الكالسيوم .

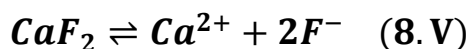
(1) المعالجة بالجير  $Ca(OH)_2$ :

عند  $pH = 7.65$  و  $T = 22.3^\circ C$ .

الجدول (5.V): تأثير تركيز أيونات  $Ca^{2+}$  بإستعمال الجير.

0.6	0.3	0.1	0.08	0	$[Ca(OH)_2]$ غ/ل
0.324	0.162	0.054	0.043	0	$[Ca^{2+}]$ غ/ل
0.77	1.49	1.81	1.90	2.50	$[F^-]$ مغ/ل

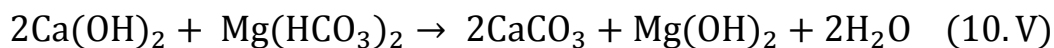
من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن  $[F^-]$  المتبقي ينخفض بزيادة  $[Ca^{2+}]$  المضاف وهذا راجع لتأثير الأيون المشترك  $Ca^{2+}$  على التوازن (1)، حيث ينزاح نحو تشكيل الراسب  $CaF_2$  (الإتجاه من اليمين إلى اليسار) والموافقة للعلاقة النظرية (8.V) (حسب مبدأ لوشاتليه).



$$K_S = ([Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2) \Rightarrow [F^-] = (K_S/[Ca^{2+}])^{1/2} \quad (9.V)$$

ومن جهة أخرى الظاهرة المهيمنة هو إمتزاز أيونات  $F^-$  على مواقع الراسب  $Mg(OH)_2$  المتشكل في الماء المدروس المحتوي على أيونات المغنزيوم وذلك لأن جسيمات هيدروكسيد المغنزيوم تحمل شحنة كهربائية موجبة في مجال الـ pH المؤدي لتشكله ( $pH < 9.5$ ) الناتج من إضافة الجير [48].

ويتم تشكيل الراسب  $Mg(OH)_2$  وفق التفاعلات التالية :



وقد تم إختيار تركيز الجير (0.3 غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية (1.49 مغ/ل) تتوافق مع (OMS) وذلك لاستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH و الحرارة T .

## (2) المعالجة بكلور الكالسيوم $CaCl_2$ :

عند  $T = 22^\circ$  و  $pH = 7.37$ .

**الجدول (6.V):** تأثير تركيز أيونات  $Ca^{2+}$  بإستعمال كلور الكالسيوم.

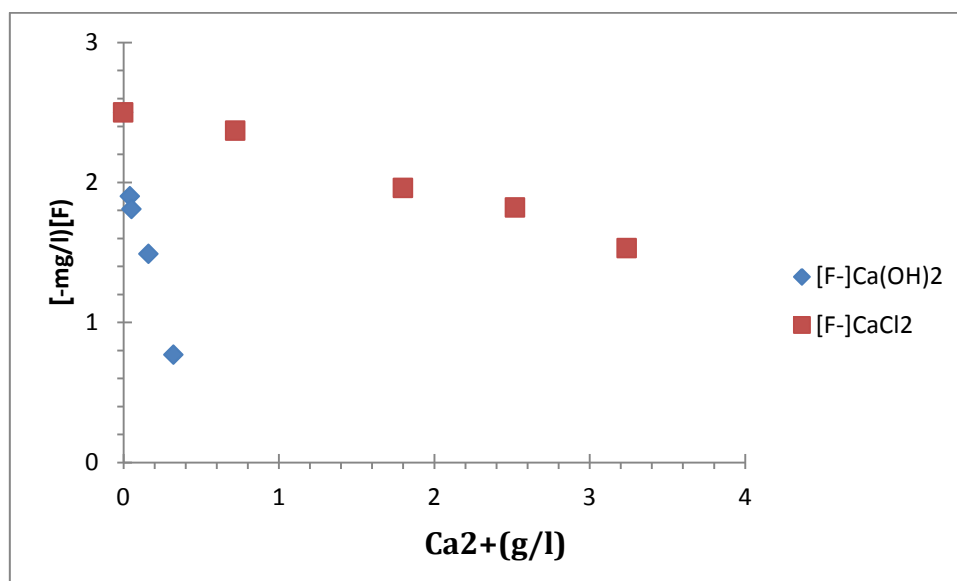
9	7	5	2	0	$[CaCl_2]$ (غ/ل)
3.24	2.52	1.8	0.72	0	$[Ca^{2+}]$ (غ/ل)
1.53	1.82	1.96	2.37	2.50	$[F^-]$ مغ/ل

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن  $[F^-]$  المتبقي ينخفض بزيادة  $[Ca^{2+}]$  المضاف وهذا راجع لتأثير الأيون المشترك  $Ca^{2+}$  على التوازن، حيث ينزاح نحو تشكيل الراسب  $CaF_2$  في التوازن (1) والموافقة للعلاقة النظرية (8.V) (حسب مبدأ لوشاتليه). وقد تم إختيار كتلة كلور الكالسيوم (9 غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية (1.53 مغ/ل) تتوافق مع (OMS) وذلك لإستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH و الحرارة T .

## (2) مقارنة نتائج تأثير $[Ca^{2+}]$ على تخفيض الفلوريد بأملح $CaCl_2$ و $Ca(OH)_2$ :

الجدول (7.V): تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة تركيز  $Ca^{++}$  المضاف.

$CaCl_2$ [F <sup>-</sup> ] مغ/ل	$Ca(OH)_2$ [F <sup>-</sup> ] مغ/ل	$[Ca^{2+}]$ غ/ل
2.50	2.50	0
	1.90	0.043
	1.81	0.054
	1.49	0.162
	0.77	0.324
2.37		0.72
1.96		1.8
1.82		2.52
1.53		3.24



الشكل (2.V): تأثير الكالسيوم.

من خلال النتائج المدونة بالجدول (19) و المنحنيات الموافقة لها ، نلاحظ أن المعالجة بإستعمال الجير هي الأفضل لكونها اقتصادية ( تخفض مقدار أكبر للفلوريد بكمية أقل )، بالإضافة إلى ذلك لا ترفع من عسرة الماء المعالج .

## 2.4.V. تأثير الـpH:

نثبت تركيز الكالسيوم عند قيمة معينة ودرجة الحرارة العادية للمخبر، مع تغيير الـpH.

1) المعالجة بالجير  $\text{Ca(OH)}_2$ :

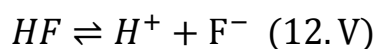
عند  $[\text{Ca}^{2+}]$  المضاف = 0.162 غ/ل و  $T=22^\circ\text{C}$ .

الجدول (8.V): تأثير الـpH باستعمال الجير.

8	7.5	7	5	3	pH العينة
1.48	1.62	1.84	2.17	2.43	$[\text{F}^-]$ مغ/ل

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية  $\text{F}^-$  تقل بزيادة الـpH ويرجع ذلك لتأثير الحموضة  $\text{H}^+$

• HF حمض ضعيف بثابت تفكك  $k_a$  يتفكك كالتالي:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \Rightarrow [\text{HF}] = \frac{[\text{H}^+].[\text{F}^-]}{K_a} \quad (13.V)$$

ومن التوازن (8.V) نجد:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2} \quad (14.V)$$

ومن التوازن (12.V) نجد:

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad (15.V)$$

ومن العلاقات (15.14.13.8.V) نجد:

$$[\text{F}^-] = \sqrt[3]{2K_s \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)^2} \quad (16.V)$$

ومن جهة أخرى زيادة الـ pH تؤدي إلى زيادة تشكيل الراسب  $Mg(OH)_2$  والذي يحدث عليه الإمتزاز حسب المرجع [49]. و قيمة الـ pH المفضلة والمختارة للعمل بها في دراسة تأثير درجة الحرارة هي 8.

## (2) المعالجة بكلور الكالسيوم $CaCl_2$ :

عند  $T=26.7^\circ C$  و  $[Ca^{2+}]$  المضاف = 3.24 غ/ل.

**الجدول (9.V):** تأثير الـ pH باستعمال كلور الكالسيوم .

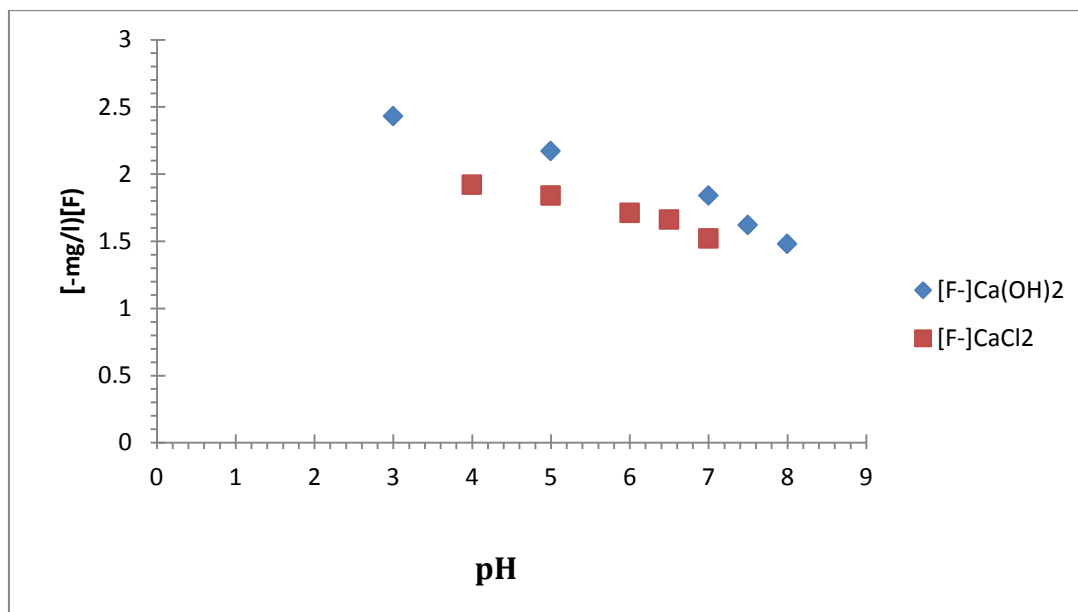
7	6.5	6	5	4	pH العينة
1.52	1.66	1.71	1.84	1.92	[F <sup>-</sup> ] مغ/ل

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة الـ pH ويرجع ذلك لتأثير الحموضة على H<sup>+</sup> التوازن حسب العلاقة النظرية (16.V) وأن قيمة الـ pH المفضل والمختار للعمل به في عامل تأثير الحرارة هي 7.

## (3) مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بالأملاح $CaCl_2$ و $Ca(OH)_2$ :

**الجدول (10.V):** قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة الـ pH لكل من  $CaCl_2$  و  $Ca(OH)_2$ .

$CaCl_2$ [F <sup>-</sup> ] مغ/ل	$Ca(OH)_2$ [F <sup>-</sup> ] مغ/ل	pH
	2.43	3
1.92		4
1.84	2.17	5
1.71		6
1.66		6.5
1.52	1.84	7
	1.62	7.5
	1.48	8



الشكل (3.V): تأثير الـ pH.

من خلال النتائج نلاحظ أن الجير يعطي نتائج أحسن حيث نتحصل على المقدار المحدد من طرف OMS (1.51 مغ /ل من الفلوريد) عند pH=7 .

### 3.4.V. تأثير درجة الحرارة:

نثبت كل من تركيز الكالسيوم و الـ pH عند قيمة محددة مع تغيير درجة الحرارة .

#### (1) المعالجة بالجير Ca(OH)<sub>2</sub> :

عند pH=8 و  $[Ca^{2+}] = 0.162$  غ/ل.

الجدول (11.V): تأثير درجة الحرارة T (م°) باستعمال الجير.

T (م°) العينة	15	18	25	35	45
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.62	1.58	1.51	1.10	0.93

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة الحرارة T وهذا عكس ما كنا نتوقعه نظريا ويتوافق ذلك مع ما توصل إليه المرجع [50] .

(2) المعالجة بكلور الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  :عند  $\text{pH} = 7$  و  $[\text{Ca}^{2+}] = 3.24 \text{ غ/ل}$ .

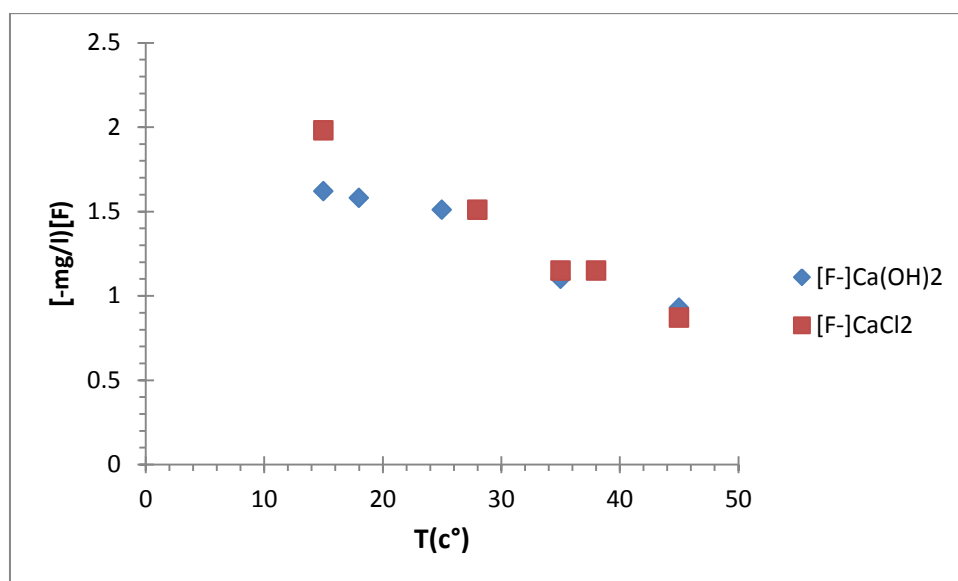
الجدول (12.V): تأثير درجة الحرارة T (م°) باستعمال كلور الكالسيوم.

T(م°) العينة	15	28	35	38	45
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.98	1.51	1.38	1.15	0.87

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية  $\text{F}^-$  تقل بزيادة الحرارة T وهذا عكس ما كنا نتوقعه نظريا ويتوافق ما توصل إليه في المرجع [50].

(3) مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بأملح  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{Ca(OH)}_2$  :الجدول (13.V): قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة درجة الحرارة لكل من  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{Ca(OH)}_2$ .

T	$\text{Ca(OH)}_2$ [F <sup>-</sup> ] مغ/ل	$\text{CaCl}_2$ [F <sup>-</sup> ] مغ/ل
15	1.62	1.98
18	1.58	
25	1.51	
28		1.51
35	1.10	1.38
38		1.15
45	0.93	0.87



الشكل (4.V): تأثير درجة الحرارة.

نلاحظ من خلال النتائج أن درجة الحرارة تعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة في حالة المعالجة بكل من  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  و  $\text{CaCl}_2$  و أيضا نلاحظ تقارب قيم الفلوريد المتبقية إلا أن الجير أكثر فاعلية في تخفيض الفلوريد من ملح كلوريد الكالسيوم ويبقى الجير أفضل لأنه إقتصادي و لا يرفع من عسرة الماء المدروس.

#### 5.V. مناقشة عامة:

الجدول (14.V): قيم تركيز الفلوريد المتبقي بعد إضافة أملاح الكالسيوم و تأثير كل من الـ pH و درجة الحرارة.

[F <sup>-</sup> ] (مغ/ل) المتبقي	[F <sup>-</sup> ] (مغ/ل)	العوامل المؤثرة				نوع الملح الكالسيومي المضاف
		T (م°)	الـ pH	[Ca <sup>2+</sup> ] المضاف (غ/ل)	تركيز الملح المضاف (غ/ل)	
1.51-1.48	2.50	25	8	0.162	0.11	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
1.53-1.51	2.50	28	7	3.24	9	$\text{CaCl}_2$

من خلال النتائج المبينة في الجدول (14.V) نستنتج أن الجير هو الملح الأمثل في معالجة الفلوريد لتخفيض نسبته في مياه الشرب و يعود ذلك إلى :

- كمية الجير المضافة صغيرة مقارنة بالأملاح الأخرى وهذا ما يسمح لنا بتقليل تركيز الكالسيوم المضاف.

- قيمة الـ pH المطبقة تتماشى و القيم الموصي بها من طرف OMS (6.5-9.2).

- درجة الحرارة مقبولة.

- تعتبر الكمية المضافة مقبولة اقتصاديا.

- عند دراستنا للعوامل المؤثرة فإن القيم المفضلة لتخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.50 ملغ/ل من إستخدام الجير هي:

- الكتلة المضافة = 0.3 غ/ل.

- درجة الـ pH = 8.

- درجة الحرارة = 28م°.

### 6.V. الخاتمة :

في هذا الفصل تطرقنا إلى رسم منحنى الفلوريد الشاهد وتعيين تركيز الفلوريد لبعض مياه منابع منطقة الدراسة ثم تحديد الخصائص الفيزيائية والأيونات الغالبة للعينة المدروسة وكذلك تطرقنا إلى نتائج المعالجة بالترسيب والتي توصلنا فيها إلى الحصول على القيم المثلى للعوامل المؤثرة التي لها القدرة على تخفيض تركيز الفلوريد إلى 1.5 مغ/ل.

خاتمة عامة

إن هذا العمل هو ثمرة لمسعى طويل من البحث والاجتهاد حيث تناولنا فيه دراسة عنصر الفلوريد تحت عنوان نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة وادي سوف بطريقة الترسيب وتدرج هذا البحث على ثلاث فصول في الجزء النظري وفصلين في الجزء العملي والنتيجة التي توصلنا إليها في الأخير للحصول على مياه شرب بها القيمة المثلى للفلوريد 1.5 ملغ/ل يجب معالجتها بمقدار 0.3 ملغ/ل من ملح الجير وعند درجة حرارة 28م° ودرجة pH=8. وكل هذا العمل في سبيل وقاية المجتمعات من التسممات التي يمكن أن تحدث خلال تناولها للمياه التي تحتوي على تراكيز مفرطة لعنصر الفلوريد تفوق القيمة المثلى المصرح بها من قبل منظمة الصحة العلمية OMS.

وفي الأخير نتمنى أن يتواصل هذا العمل على مياه مناطق أخرى من الجنوب الشرقي التي يشتمل أغلبها على كميات معتبرة من الفلوريد وألا تقتصر الدراسة على عنصر الفلوريد فقط بل نتعداها إلى عناصر أخرى لا تقل خطورتها عن خطورة الفلوريد ويمكن أيضا استعمال عوامل مؤثرة أخرى كسرعة رج العينة ومدة اللازمة لها وذلك سعيا منا لكي تكون الدراسة أكثر شمولاً وإحاطة.

## المراجع

[1]- MESSAÏTFA, a. , SAFER, m.c. Fluoride Contents in Groundwaters and the Main Consumed Foods (Dates and Tea) in Southern Algeria Region. Online Journal of Earth Sciences, 2007, 1(2), pp. 70-75.

[2]- MINISTERE DE LA SANTE ET DE LA POPULATION .In : Programme national de santé bucco-dentaire en milieu scolaire . (mai 2001.) Disponible sur:  
<<http://www.sante.dz/Dossiers/dass/sante-bucco-dentaire-scolaire.html>> .

[3]- MINISTERE DE LA SANTE ET DE LA POPULATION. Circulaire interministérielle du 07 Mai 2001 relative au Programme National de Santé Bucco-Dentaire en Milieu Scolaire. In : textes réglementaires - Santé-Algérie . (07 mai 2001.) Disponible sur: <  
<http://www.sante.dz/Dossiers/dass/textes-reglementaires.html>>.

[4]- DJELLOULI ,hm., TALEB S., HARRCHE-Chettouh D., DJQROUD S. Physicochemical quality of drinking water in Southern Algeria: study of excess mineral salts ‘ Europe PMC,2005 ‘ vol 15,n°2, p.7-8.

[5]- RAYMOND , desjardins.le traitement des eaux .In: Raymond Desjardins.pdf - École Polytechnique de Montréal.Disponible sur:  
<<http://www.polymtl.ca/credeau/docWeb/4...04.../Raymond%20Desjardins.pdf> .html>.

[6]- RODIER. J et COLL, l'analyse de l'eau. 8<sup>ème</sup> édition. Paris: 2005,299 à 310 et 219 à 221.

[7]- د.محمد نصوح، درياض حجازي، الكيمياء اللاعضوية.سوريا: دار نشر دمشق،1988، 438 ص.

[8]- د.أحمد الحاج سعيد، محمد علي المنجد، الكيمياء اللاعضوية. سوريا: دار نشر دمشق،1991، 281ص.

[9]- Koritnig, s. (1951) Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. Geochimica et Cosmochimica Acta 1, 89–116.

[10]- Wang, G.X. and Cheng, G.D. (2001) Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. Journal of Arid Environments 49, 601–614.

[11]- Carpenter, R. (1969) Factors controlling the marine geochemistry of fluoride. Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 1153–1167.

[12]- Smith, F.A. and Hodge, H.C. (1979) Airborne fluorides and man. Part I. Critical Reviews in Environmental Control 8, 293–371.

[13]- Symonds, R., Rose, W. and Reed, M. (1988) Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. Nature 334, 415–418.

[14]- Mann, H.C.(1992) Triple superphosphate. In: Boncier , A.J.and Davis W.T.(eds) Air pollution Engineering Manual.Van Nortrand Reinhold, New York, pp.5479-5581.

[15]- US EPA (1995) Profil of the Iran and Steel Industry. EPA/310-R-95-005, EPA Office of Compliance setor Notebook Project, Office of Enforcement and Compliance Assurance ,Washington,DC.

[16]- Swaine,D.J.(1990) Trace Element in Coal. Butterworths, London.

[17]- US EPA (1995) Profile of the electronic and computer Industry.EPA/310-R-95-002,EPA Office of Compliane Sector Notebook Project, Office of Enforcement and Compliance Accurance,Washington,DC.

[18]- Alvarez JA, Rezende KMPC, Marocho SMS, Alves FBT, Celiberti P, Ciamponi AL (2009). "Dental fluorosis: exposure, prevention and management" (PDF). Med Oral Patol Oral Cir Bucal 14 (2): E103–7. PMID 19179949.

[19]- Alvarez JA, Rezende KMPC, Marocho SMS, Alves FBT, Celiberti P, Ciamponi AL (2009). "Dental fluorosis: exposure, prevention and management" (PDF). Med Oral Patol Oral Cir Bucal 14 (2): E103–7. PMID 19179949.

[20]- Fawell J, Bailey K, Chilton J, Dahi E, Fewtrell L, Magara Y (2006). "Environmental occurrence, geochemistry and exposure" (PDF). Fluoride in Drinking-water. World Health Organization. pp. 5–27. ISBN 92-4-156319-2. Retrieved on 2009-01-24.

[21]- D.D.A.S.S.d'Ile de France - Service Santé-Environnement septembre 2000.

[22]- Roholm, K and Some Experimental Investigations. H.K. Lewis and Co.

[23]- Ayoob S, Gupta AK. (2006) Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status & Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science & Technology 36:433-487.

- [24]- Wang Y, et al. (1994). Endemic fluorosis of the skeleton: radiographic features in 127 patients. *American Journal of Roentgenology* 162: 93-8.
- [25]- Varner JA, Jensen KF, Horvath W, Isaacson RL. 1998. Chronic administration of aluminum-fluoride and sodium-fluoride to rats in drinking water: alterations in neuronal and cerebrovascular integrity. *Brain Research*. 784(-2):284-298. February 16.
- [26]- Xiang Q, et al. 2003b. Blood lead of children in Wamiao-Xinhuai intelligence study. *Fluoride* 36(3):198-199.
- [27]- Li J, Yao L, Shao Q-L. (2004). Effects of high-fluoride on neonatal neurobehavioural development. *Chinese Journal of Endemiology* 23:464-465.
- [28]- Kathleen M. Thiessen, Ph.D. SENES Oak Ridge, Inc. Center for Risk Analysis "Fluoride and the Endocrine System". 2nd Citizens' Conference on Fluoride St. Lawrence University July 29, 2006 page 14.
- [29]- O.M.S., 1972 : fluor et santé , série de monographes, Genève, 59 .
- [30]- Laatar A. , Mrabet D. , Zakraoui L. , La fluorose en Afrique subsaharienne *Revue du rhumatisme* 70, 2003, p.178–182.
- [31]- C. K. DIAWARA , H. ESSI-TOME , A. LHASSANI , M. PONTIE , H. BUISSON  
" filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en Afrique: Cas du fluor au SENEGAL"  
*MSAS'2004* page 130, pd.
- [32]- Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M. , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, *Cahiers Santé* 6, 1996, p. 27-36.
- [33]- Raymond Desjardins, *Le traitement des eaux* , Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, p.182-238.
- [34]- G.Karthikeyan and A. Shunmuga sundarraaj . *DEFLUORIDATION PROCESSES*.

[35]- Maxime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi L. et Courfia K. D., Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, Élimination domestique et industrielle du fluor en excès, Fluor et environnement, l'actualité chimique - octobre-novembre 2006 - N° 301-302.

[36]- Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M. , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6, 1996, p. 27-36.

[37]- J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara( Fluoride in Drinking-water).p62 ,67.

[38]- G.Karthikeyan and A. Shunmuga sundarraj . DEFLUORIDATION PROCESSES.

[39]- Mameri N., Yeddou A.R., Lounicim H., Belhocinem D., Grib H. et Bariou B., Defluoridation of Septentrional Sahara of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes Wat. Res. Vol. 32, NO. 5, 1998, p. 1604-1612.

[40]- Maxime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi L. et Courfia K. D., Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, Élimination domestique et industrielle du fluor en excès, Fluor et environnement, l'actualité chimique - octobre-novembre 2006 - N° 301-302.

[31]- Hichour M., Persin F., Sandeaux J., Molénat et Gavach C. , Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse.revue des sciences de l'eau 12/4, 1999, p.671-686.

[42]- Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M. , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6, 1996, p. 27-36.

[43]- Garmes H., Persinb F., Sandeauxb J., Pourcellyb G., Mountadar M., Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, Desalination 145 ,2002, p. 287-291.

[44]- Pierre M., Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Maison de science de l'eau de Montpellier UMR 5569 HYDROSCIENCES CNRS-UMII- IRD, 2002.

[45]- Division administrative en 1984.

[46]- L'étude Des ressources en eau du Sahara septentrional (E.R.E.S).

[47]- l'Office National de la Météorologie (O.N.M), enregistrées par la station.

[48]- Brodsky, A., Zdenek, V. (1971), Possibilités de décarbonatation des eaux à la chaux,  
La technique de l'eau et de l'assainissement, 3, 33-40.

[49]- Alexéev, V. (1970), Analyse qualitative, Edition Mir, Moscou.

[50]- Saoud D, Etude de l'effet des dérivés organiques sur la formation de lithiase urinaire dans  
la région du sud –est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla, p: 71, 2009.

الملحق



ميزان إلكتروني حساس



مطياف الأشعة فوق البنفسجية (uv)



جهاز المخلاط المغناطيسي



جهاز قياس الناقلية



جهاز الـ pH متر

## الملخص :

من بين أكثر المناطق عرضة لتسمم مياهها بعنصر الفلوريد منطقة الوادي ومن أجل العمل على تخفيض تركيزه أجرينا دراسة تحت عنوان نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة الوادي بطريقة الترسيب من خمسة فصول ثلاثة منها في الجزء النظري وفصلين في الجزء العملي. الفصل الأول بعنوان عموميات حول عنصر الفلوريد وتطرقنا فيه إلى إبراز مفهوم عنصر الفلوريد والخصائص التي يتمتع بها وكذلك تعرفنا على مصادر الفلوريد سواء الطبيعية أو الصناعية ثم التأثير الصحي الذي ينتج عنه والفصل الثاني بعنوان طرق تحديد الفلوريد في الماء والذي بينا فيه أهم طرق تحديده ومن أهمها طريقة زركونيوم وإيروكروم- سيانين وطريقة الأليزارين ونواتر اللانثان والطريقة الكمونية ثم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والتي اعتمدت عليها في هذه الدراسة والفصل الثالث بعنوان تقنيات تخفيض الفلوريد والذي تناولنا فيه تقنيات تخفيض الفلوريد بداية من طرق التبادل الأيوني ثم طرق الإمتزاز إلى طرق الترسيب نهاية عند طرق إستعمال الأغشية، والهدف من كل هذه الطرق أن يخفض تركيز الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.5مغ/ل والفصل الرابع بعنوان أجهزة وطرق والذي تطرقنا فيه إلى وصف منطقة الدراسة ومعرفة كيفية تحضير المنحنى الشاهد وكذلك تحديد خصائص مياه ولاية الوادي وأخيرا تناولنا طريقة المعالجة بالترسيب والعوامل المؤثرة عليها والفصل الخامس تمكنا فيه من تحديد الخصائص الفيزيائية والأيونات الغالبة للعينة المدروسة وكذلك توصلنا فيه أيضا إلى نتائج المعالجة بالترسيب وإلى معرفة القيم المثلى للعوامل المؤثرة ( كتلة الملح المضاف، pH، درجة الحرارة ) التي لها القدرة على تخفيض تركيز الفلوريد إلى 1.5مغ/ل.

**الكلمات المفتاحية :** الفلوريد، الوادي، تخفيض الفلوريد، الترسيب و العوامل المؤثرة.