الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
كلية العلوم الدقيقة

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

قسم : علوم المادة

شعبة : الكيمياء

تخصص : كيمياء عضوية تحليلية

من إعداد الطالب : زهواني السعيد

الموضوع:

نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة الوادي بإستعمال التخثر – الدمجي

نوقشت يوم: 2018/06/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

د. عبد الكريم ربيعي	أستاذ مساعد- ب- جامعة الشهيد حمه لخضر	رئيسا
محمد عادل مصباحي	أستاذ مساعد- أ- جامعة الشهيد حمه لخضر	ممتحنا
محمد زيدان	أستاذ مساعد- أ- جامعة الشهيد حمه لخضر	ممتحنا
جمال عطيه	أستاذ مساعد- أ- جامعة الشهيد حمه لخضر	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2018/2017

الإهـداء

الحمد لله عز وجل على منه وعونه لإتمام هذا البحث .

أهدي ثمرة جهدي هذا ...

إلى ملاكي في الحياة إلي معني الحب و إلي معني الحنان والتفاني ..

إلى بسمة الحياة وسر الوجود

إلي من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلي أغلى إنسانة

إلى من كانت سبب في وجودي بعد الله تعالي .

أمي الحبيبة أعز ملاك على القلب والعين جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين .

إلى من كلله بالهيبة و الوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى

من أحمل اسمه بكل افتخار ..

أبي الغالي على قلبي أطال الله في عمره .

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي ...

إخوتي وأخواتي .

إلى الذين كانوا عونا لي في بحثي هذا ونور يضئ الظلمة التي تقف أحيانا في طريقي .

السعيد

شكر وعرفان

نحمد الله عز وجل ونشكره على توفيقه لإتمام هذا العمل المتواضع والذي أرجو أن يكون خالصا لوجهه تعالى ، وينفع كل من اطلع عليه . لأنه من شكر الناس فقد شكر الله فالشكر موصول إلي :

- الوالدين الكريمين الذين أعانوني وشجعوني على الإستمرار في مسيرة العلم والنجاح وإكمال الدراسة الجامعية و البحث .
- الأستاذ الفاضل : ***جمال عطيه*** الذي تفضل عليا بقبول الإشراف على هذا العمل و على توجيهاته القيمة وتشجيعه المتواصل رغم مصادفتنا بعض العراقيل وعلى توفيره الإمكانيات و الوسائل والتسهيلات ، جزيل الشكر و الاحترام لك أستاذي الكريم .
- إلى أعضاء لجنة المناقشة الذين تقبلوا مناقشة هذه الدراسة وإثرائهم بآرائهم وملاحظاتهم وإمدادهم لي بالنصائح والتوجيهات التي تفيدنا في تحسين محتوي ومضمون البحث .
- إلى كل عمال مخبر الجزائرية للمياه وحدة الوادي الذين استقبلوني أحسن استقبال وكانوا سندا لي في تجاربي .
- إلى كل الأصدقاء الذين قدموا ليا يد العون في دراستي إلى من زرعوا التفاؤل في دربي وقدموا لي المساعدات والأفكار والمعلومات فلهم مني كل الشكر و أخص منهم

جميل.. عمارة.. عبد النور.. حسين.. موسى.. نجيب..

فاطمة الزهراء.. بثينة.. حليمة.. ليلي

السعيد زهواني

وجـد فـي عديـد مـن منـاطق ولايـة الـوادي ارتفـاع نسـبة الأمـراض المرتبطـة بميـاه الشـرب وذلـك بسـبب ارتفـاع نسـبة تركيـز الفلوريـد فـي الميـاه الصـالحة للشـرب ، لـذلك يجـب تخفيضـيه إلـي الحـد المسـموح بـه (0.7 – 1.5 مـغ/ل) لكـي لا يـؤثر علـى الإنسان وصحته .

حيـث تهـدف هـذه الدراسـة إلـي تخفـيض تركيـز الفلوريـد ، باختيـار العينـة الأكبـر تركيـز مـن بـين منـابع المنطقـة ويـتم تخفيضـه إلـي 1.5 مـغ/ل بطريقـة التخثيـر الـدمجي وذلـك بـأملاح [$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ و $Fe_2(SO_4)_3.H_2O$ و$FeSO_4.7H_2O$] واختيار العوامل المؤثرة على التخفيض من كتلة والـ pH ودرجة الحرارة .

الكلمات المفتاحية : الفلوريد ، الوادي ، التخثير الدمجي ، تخفيض الفلوريد .

العنوان	الصفحة
الفصل الأول : عموميات حول الفلوريد	
جدول (1.I) : أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد	6
جدول (2.I) : علاقة التسمم الفلوري بمقدار تركيز الفلوريد في الماء الشرب	9
جدول(3.I) : الحـاجـة اليومية لإنسان من الفلـور	11
جدول(4.I) : مقادير OMS للفلوريد مياه الشرب بدلالة متوسط درجة الحرارة السنوي	12
جدول (5.I) : نسبة تسمم الأسنان بالفلوريد لسكان شمال الصحراء الجزائرية	13
الفصل الثانى : طرق تحديد كمية الفلوريد فى الماء	
الجدول (1.II) : كمية المحاليل في كل حوجلة لإنشاء منحنى المعايرة	15
الجدول (2.II) : مقادير تحضير حوجلات معيارية	20
الفصل الثالث : تقنيات تخفيض الفلوريد	
الجدول (1.III): الانتقائيات النسبية للأنيونات على الراتنجات الأنيونية القوية	31
الجدول(III. 2) : القدرة على التخلص من الفلوريد لمختلف المواد الكيميائية المازة	34
الفصل الخـامس : نتـائج ومنـاقشة	
جدول (1.V): تركيز الفلوريد في المنابع	44
جدول (V. 2) : تأثير تركيز أيونات Al^{3+} باستعمال كبريتات الألمنيوم	45
جدول (3.V) : تأثير تركيز أيونات Fe^{3+} باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي	46
جدول (4.V) : تأثير تركيز أيونات Fe^{2+} باستعمال الحديد الثنائي	47
جدول (5.V) : تأثير pH باستعمال كبريتات الألمنيوم	49
جدول (6.V): تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي	50
جدول (7.V): تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الحديد الثنائي	51
جدول (8.V) : قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة الـ pH لمختلف الأملاح	52
جدول (9.V) : تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال كبريتات الألمنيوم	53
جدول (10.V) : تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال الحديد الثلاثي	54

جدول (11.V) : تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال الحديد الثنائي	55
جدول (12.V) : قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة الـ pH لمختلف الأملاح	56
الجدول (13.V) : قيم تركيز الفلوريد بعد إضافة كتل من أملاح التخثير و تأثير كل من الـ pH ودرجة الحرارة	57

العنوان **الصفحة**

الفصل الأول : عموميات حول الفلوريد

الشكل (1.I): جهاز مويسان لعزل الفلوريد 3

الشكل (2.I): تمثل العالم مويسان 3

الشكل (3.I) : خارطة توضح الأحواض المائية تحت السطحية الغنية بالفلور> 1.5 مغ/ل 7

الشكل (4.I): درجات متفاوتة لإصابة بمرض الانسمام الفلوري للأسنان 9

الشكل (5.I) : التسمم الفلوري لعظام خروف أيسلندي 10

الفصل الثانى : طرق تحديد كمية الفلوريد فى الماء

الشكل (1.II) : مخطط لجهاز التقطير 17

الفصل الثالث : تقنيات تخفيض الفلوريد

الشكل (III. 1) : تمثيل تخطيطي لعملية الميز الغشائي الكهربائي 27

الشكل (2.III): تمثيل تخطيطي للميز الغشائي لـ Donnan 28

الفصـل الخامس : نتائج ومنـاقشـة

الشكل (1.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم [Al^{3+}] 45

الشكل (2.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم [Fe^{3+}] 46

الشكل (3.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم [Fe^{2+}] 47

الشكل (4.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم pH عند معالجة بالألمنيوم 49

الشكل (5.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم pH عند معالجة بالحديد الثلاثي 50

الشكل (6.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم pH عند معالجة بالحديد الثنائي 51

الشكل (7.V) : تأثير الــ pH 52

الشكل (8.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم Tعند معالجة بالألمنيوم 53

الشكل (9.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم Tعند معالجة بالحديد الثلاثي..... 54

الشكل (10.V) : تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم Tعند معالجة بالحديد الثنائي 55

الشكل (11.V) : تأثير درجة الحرارة 56

العنوان **الصفحة**

مقدمة عامة 1

الفصل الأول : عموميات حول الفلوريد

1.I. مقدمة 2

2.I. تعريف الفلور (F)..... 2

3.I. نبذة تاريخية 3

I. 4. خصائص الفلور 4

I. 1.4. الخصائص الكيميائية 4

I. 2.4. الخصائص الفيزيائية 5

5.I. مصادر الفلوريد 6

I. 1.5. المعادن 6

2.5.I. الصخور والتربة 7

3.5.I. المياه الطبيعية 7

I. 5.5. المواد الغذائية 8

I. 4.5. في الهواء الجوي 8

6.I. آثار الفلوريد 8

I. 1.6. تأثيره على الأسنان 8

I .2.6. تأثيره علي العظام 10

I. 7. الحاجة اليومية من الفلور 11

I. 8. المعايير العالمية لتركيز الفلوريد 11

I. 1.8. معايير منظمة الصحة العالمية (OMS) 11

I. 2.8. معايير الاتحاد الأوروبي (CE) وفرنسا 12

3.8.I المعايير الأمريكية USA 12

9.I. تركيز الفلوريد في بعض المناطق الجزائرية 13

I .10. خـــاتـمـة 13

الفصل الثانى : طرق تحديد كمية الفلوريد فى الماء

II.1. مقدمة 14

II.2. طريقة زركونيوم و إيروكروم – ستانين R 14

II.2.1. تقنية دون التقطير 14

II.2.1.1. المبدأ 14

II.2.1.2. المحاليل 14

II.2.1.3. إنشاء منحني المعايرة 15

II.2.1.4.طريقة العمل 16

II.2.1.5. ملاحظات 16

II.2.2. التقنية بالتقطير 16

II.2.2.1. المبدأ 16

II.2.2.2. المحاليل 17

II.2.2.3. المعدات الخاصة 17

II.2.2.4. طريقة العمل 17

II.2.2.5. مـلاحظــات 18

II.3. طريقة الأليزارين و نترات اللانثان 19

II.3.2. معدات الخاصة 19

II.3.2.3. المحاليل 19

II.3.4. إنشاء منحنى المعايرة 20

II.3.5. طريقة العمل 21

II.3.6. ملاحظات 21

II.4 طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV- ViS) 22

II.4.1. المبدأ 22

II.4.2. الأجهزة 22

II.4.3. المحاليل 22

II. 4.4. إنشاء منحني الشاهد 22
II. 5.4. طريقة العمل 23
II. 6.4. ملاحظات 23
II. 5. خــاتمة 23

الفصل الثالث : تقنيات تخفيض الفلورايد

III. 1. مقدمة 24
III. 2. تقنيات تخفيض الفلوريد 24
III. 1.2. المعالجة الكيميائية بالترسيب 24
III. 1.1.2 الترسيب باستعمال الجير $Ca(OH)_2$ 24
III. 2.2. المعالجة الفيزيوكيميائية التخثير ألدمجي 25
III. 1.2.2. المبدأ 25
III. 2.2.2. السمات البارزة للطريقة 26
III. 3.2.2. الشروط المثالية لاستعمال الطريقة 26
III. 3.2. المعالجة الفيزيائية بتقنية الأغشية 27
III. 1.2.3. الميز الغشائي لــ Donnan 28
III. 2.2.3. التناضح العكسي 29
III. 3.2.3. نانوفلتر (التناضح العكسي بضغط منخفض) 29
III. 4.2 التبادل الأيوني 30
III. 1.4.2. التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية 30
III. 2.4.2. التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم 31
III. 5.2.III. الإدمصاص 32
III. 1.5.2. الألومين المنشط 32
III. 2.5.2. الكربون المنشط 33
III. 3.5.2. كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية $[KAl(SO_4)_2.12(H_2O)]$ 33
III. 3. خــاتـــمة 34

الفصـل الرابـع : الطـرق و الأجــهزة

1.IV. مقدمـــة 35

2.IV. وصف منطقة الدراسة 35

IV. 1.2. الوضعية الجغرافية 35

IV. 2.2. الوضعية المناخية 35

IV. 1.2.2 الحرارة T 36

IV. 2.2.2 التساقط 36

3.2.2.IV الرطوبة النسبية 36

4.2.2.IV الرياح 37

3.2.IV. الوضعية الجيولوجية 37

3.2.IV. الوضعية الجيولوجية 37

IV. 4.2. الوضعية الهيدرولوجية 37

1.4.2.IV. الطبقة السطحية 37

IV. 2.4.2. الطبقة الوسطى COMPLEXE TERMINNAL 37

IV. 3.4.2. الطبقة العميقة (continental intercalaire) 38

IV. 3. المعالجة بطريقة التخثير– الدمجي 38

IV. 1.3. مبدأ 38

IV. 4. تعيين تركيز الفلوريد 38

IV. 1.4. شروط أخذ العينات 38

IV. 2.4. المواد والأجهزة المستعملة 39

IV. 1.2.4. الأجهزة والوسائل المستعملة 39

IV. 1.1.2.4. الوسائل المستعملة 39

IV. 2.1.2.4. الأجهزة المستعملة 39

IV. 2.2.4. المحاليل والمواد المستعملة 40

IV. 3.4. دراسة العوامل المؤثرة 41

1.3.4.IV. تـأثير الكـتلـة 41
2.3.4.IV. تأثير الـ pH 42
3.3.4 .IV. تأثير درجة الحرارة T 42

الفصل الخـامس : نتـائج ومنـاقشة

1.V. مقـــــدمـــة 44
2.V. تحديد تركيز الفلوريد لبعض مياه منابع منطقة الدراسة 44
3.V. نتائج المعالجة بالتخثير الدمجي 44
1.3.V. تأثير الكتلة المضافة 45
2.3.V. تأثير الـ pH 49
3.3 .V. تأثير درجة الحرارة T 53
4.V منـــاقشة عـــامـــة 56
5.V خـــــاتمة 57
خاتمة عـــامة 58

مقـدمة عـامة

تعاني بعض البلدان من ندرة المياه الصالحة للشرب ذات الخصائص الجيدة مما يحتم اللجوء إلى المياه الجوفية التي تحتوي علي نسب عالية من الفلوريد الذي له أهمية كبيرة على صحة الإنسان لنمو وصيانة العظام ومنع تسوس الأسنان ، مما دعي منظمة الصحة العالمية إلي تحديد نسبة الفلوريد في مياه الشرب بمقدار (0.7 – 1.5 مغ/ل) . بينما النسب الأعلى أو الأقل لها آثار سلبية على صحة الإنسان ، فالنقصان على النسب المحددة يسبب تسوس الأسنان وهشاشة العظام ،أما الزيادة تسبب تسمم بالفلوريد الذي يظهر على شكل شرائح بيضاء أو بقع قاتمة وخطوط،وزيادة كثافة العظام وظهور حالات تشوه [1].

و يعتبر إرتفاع نسبة الفلوريد في المياه مشكلة عالمية ،والجزائر من بين الدول التي تعاني من هذه المشكلة في مناطق شمال الصحراء وخاصة الجنوب الشرقي (الوادي، ورقلة ، تقرت ...) .

ومن بين هذه المناطق الصحراوية إخترنا منطقة الوادي نموذجا لدراسة إمكانية تخفيض ونزع الفلوريد الزائد، حيث أن سكان المنطقة يستهلكون كميات كبيرة من الشاي والتمر الذي يحتوي على كميات معتبرة من الفلوريد إلا أن المسؤول الأساسي عن تلك الأمراض هي كمية الفلوريد الموجودة في المياه فضلا عن تلك الموجودة في الشاي والتمر [2] ، يعود سبب اختيار المياه عوضا عن الشاي والتمر كمرجع لهذه الدراسة كونه هو المصدر الأول الذي يتواجد فيه الفلوريد والشاي والتمر كمصدر ثاني .

وقد أدرج البرنامج الوطني للصحة المدرسية ولاية الوادي كمنطقة وبائية أو مستوطنة للمرض [3]. حيث كميات الفلوريد في مياه المنطقة تفوق 1.5 مغ/ل .

لمنع حدوث هذه الأمراض أو تقليل منها تستعمل عديد من التقنيات لتخفيضه حيث ركزنا على نزع الفلوريد الزائد بطريقة التخثير الدمجي وتحديد الشروط المثلي للعوامل المؤثرة في نزع الفلوريد من مياه الصالحة للشرب، حيث قسمة الدراسة إلى خمس فصول وهي :

- ✓ الفصل الأول :عموميات حول الفلوريد .
- ✓ الفصل الثاني : طرف تحديد كمية الفلوريد في الماء .
- ✓ الفصل الثالث : تقنيات تخفيض الفلوريد .
- ✓ الفصل الرابع : أجهزة والطرق .
- ✓ الفصل الخامس : نتائج ومناقشة .

الجزء النظري

الــفصل الأول

عمـوميات حول الفلوريد

I. 1. مقدمة :

المياه الصالحة للشرب تحتوي على أملاح معدنية ، لها تأثير مفيد أو ضار على صحة الإنسان حسب درجة تركيزها، و وفقا لمنظمة الصحة العالمية فإن عديدا من الأشخاص يموتون حول العالم كل عام لأنهم لا يحصلون على المياه الصالحة للشرب بالكمية الكافية أو يتناولون مياه لا تتوفر فيها شروط المياه الصالحة للشرب، مثل بعض المناطق التي تكون فيها مستويات الفلوريد مرتفعة كالسنغال، كينيا وشمال إفريقيا .....

I. 2. تعريف الفلور (F) :

الفلور هو عنصر كيميائي رمزه F ، باللاتينية fluere وباليونانية fluein علي هيئة غاز ثنائي الذرة F_2 ، له لون أصفر شاحب في الظروف القياسية من الضغط ودرجة حرارة ،وهو غاز سام جدا ويشكل خطر على صحة الإنسان والكائنات الحية إذا استنشق [4] حيث يقع في خانة تقاطع العمود 17 والسطر2 من الجدول الدوري و عدده الذري Z=9 كتلته المولية الذرية 19.00 رقم أكسدته (1-) وتوزيعه الإلكتروني ($1s^2\ 2s^2\ 2p^5$) حيث يملأ إلكترونان الغلاف الداخلي وسبعة الكترونات الغلاف الخارجي لذرة أي ينقصها إلكترون واحد لتكمل الغلاف الذري الخارجي ، و نجد عنصر الفلوريد يقع على رأس عائلة الهالوجينات في الجدول الدوري ، وهو ذو نشاط كيميائي كبير ،إذن إنه أكثر عناصر الجدول الدوري كهروسلبية، ويشكل مركبات كيميائية مع أغلبها ، حتى مع بعض الغازات النبيلة وتسمي أملاح عنصر الفلوريد بإسم الفلوريدات [5].

يتواجد الفلور بوفرة حيث يحتل المرتبة الـ17 من بين عناصر القشرة الأرضية ، و كذلك في مياه البحر وفي الكثير من منابع مياه الشرب ، و في الغبار السطحي بالقرب من المناطق المعدنية غير المستقلة .

من أهم المصادر الأساسية الداخلة في فيزيولوجيا الإنسان الماء – الأنواع النباتية – الأسماك و ثمار البحر – الغبار – بعض المنتجات الصناعية .

يستخدم كذلك الفلور في الصناعة بجرعات مكثفة في صناعة السموم وبعض المبيدات الحشرية . ويدخل كذلك في مكونات جسم الإنسان كاليود و الفوسفات ..الخ.

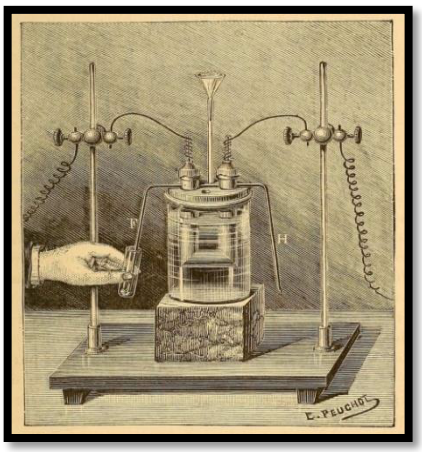
أما أهم مصادر تعرض الإنسان للفلور فهي تأتي أساسا من مياه الشرب وبعض المصادر الغذائية النباتية و الحيوانية الغنية بالفلور .

3.I. نبذة تاريخية :

في سنة 1529 وصف العالم جورج أجريكولا معدن الفلوريت كمادّة مضافة ملائمة أثناء صهر الفلزّات إذ تعمل على تخفيض نقطة انصهارها أثناء المعالجة .ولتمييز تلك الخاصّية أطلق أجريكولا الكلمة اللاتينية فلوريس fluorés (والتي تعني الجريان) على صخور الفلوريت. بعد ذلك تطور الاسم إلى فلورسبار fluorspar ومن ثم إلى فلوريت fluorite .عُرف فيما بعد أنّ تركيب الفلوريت هو من فلوريد الكالسيوم CaF_2 .

ستخدم حمض الهيدروفلوريك من أواسط القرن السابع عشر في تنميش الزجاج (معالجته بالحمض) وكان اندرياس سيغسموند مارغراف أول من وصف تلك العملية بشكل مفصل عندما قام بتسخين الفوريت مع حمض الكبريتيك مما أدي إلي تخربش الإناء الزجاجي الحاوي على المزيج. ثم في سنة 1771 أعاد العالم كارل فلهلم شيله التجربة وقام بتسميّة الناتج باسم حمض الفلورسبار .وفي سنة 1810 اقترح الفيزيائي أندريه ماري أمبير ارتباط الهيدروجين مع عنصر مشابه للكلور في تركيب حمض الهيدروفلوريك، أمّا همفري ديفيف فقد اقترح تسمية ذلك العنصر (غير معروف أنذالك) باسم fluorine وذلك من حمض الفلوريك. وبذلك استعملت كلمة فلور لوصف هذا العنصر في العديد من اللغات الأوروبيّة ، حيث استخدم حرف F كرمز موحد لهذا العنصر .

وفي عام 1886 تم عزل الفلوريد من قبل العام هنري مويسان، وقد كلفت هذه التجارب والمحاولات الأولية لعزل الفلور حياة العديد من العلماء حيث أطلق عليهم إسم ضحايا الفلور .



الشكل (1.I): جهاز مويسان لعزل الفلوريد.

الشكل (2.I): تمثل العالم مويسان.

وفي منتصف القرن التاسع عشر اكتشف الفلور في الدم والنبات والفحم و الصخور ، بعد أن وجد في العظام و الأسنان والبول العظام و المأكولات واقترح استخدامه لتحديد العمر الجيولوجي للحفريات .

أما من الناحية الطبية وقبل 1870م فقد كان إعتقاد الراسخ أن الفلور لديه دور في حماية الأسنان من التسوس ، وفي عام 1970م أوصى العالم الكيميائي الألماني (Deninger) بأقراص فلوريد الكالسيوم للوقاية من تسوس الأسنان . ولكن فلورة المياه لم تظهر حتى عام 1945 في الولايات المتحدة الأمريكية [6] .

I. 4. خصائص الفلور:

I. 1.4. الخصائص الكيميائية :

الفلور هو أكثر العناصر فاعلية وأكثرها كهروسالبية (قوة جذب الإلكترونات)،وله قدرة على مهاجمة جميع العناصر الأخرى،بإستثناء الأكسجين و الآزوت ، لذلك لا يتواجد في الطبيعة في الحالة العنصرية الحرة، ويمكنه أن يشكل روابط تساهمية مع العناصر الأخرى نظرا للقوة الكهروسالبية المرتفعة جدا، مما يؤدي إلى استقطاب عالي في الروابط التي يكون مشارك فيها، حجمه الذري الصغير بنصف القطر (1.36آنغستروم) يجعله عالي الكهروسالبية حيث يتيح له ذلك الإرتباط مع الهيدروجين، ويمنح أملاحه خصائص مختلفة جدا عن باقي الهالوجينات .

الفلور يشكل روابط قوية جدا مع الكربون بحيث يقاوم الهجمات البيولوجية والكيميائية ،وهي سمة يتم استغلالها في الصناعات الطبية والبيئية، مركباته معروفة بتكافؤ وحيد(1-)، يميزها عن باقي الهالوجينات الأخرى، والتي قد تكون متغيرة التكافؤ .

يوجد الفلور في الطبيعة على هيئة النظير الوحيد^{19}F لكن حضر نظير آخر مشع ^{18}F بالتفاعلات النووية، له نصف عمر أقصر منه .

وعموما يعتبر الفلوريد مؤكسد قوى ففي وجود الفلوريد تحترق المركبات الثابتة مثل الزجاج والماء وفق المعادلات الكيميائية التالية : [7]

$$(1.I) SiO_2 \rightarrow SiF_2 + O_2$$

$$(2.I) 2HF + {}^1/_2 O_2 \rightarrow H_2O + F_2$$

كما يتفاعل الهيدروجين مع الفلوريد في الشروط العادية في الظلام مع انفجار :

$$(3.\text{I}) H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$$

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

$$S + 2F_2 \rightarrow SF_4 \qquad (4.\mathbf{I})$$

$$2P + 3F_2 \rightarrow 2PF_3 \qquad (5.\mathbf{I})$$

وهو وحيد الهالوجينات الذي يتفاعل مع الكربون وفق المعادلة التالية :

$$C + 2F_2 \rightarrow CF_4 \qquad (6.\text{I})$$

يؤكسد الفلور الزيتون (غاز خامل) وفق التفاعل التالي :

$$(\text{I}.7) Xe + 2F_2 \rightarrow XeF_4$$

بدأت استعمالات الفلوريد الواسعة منذ فترة قريبة لفصل نظائر اليورانيوم أما في الوقت الحاضر فيستعمل في إصطناع البوليميرات ، أيضا يستعمل سائل وبعض مركباته كوقود للمركبات الفضائية.

I. 2.4. الخصائص الفيزيائية :

الفلوريد عنصر كيميائي يظهر في الحالة الغازية في درجات الحرارة العادية ، لونه أصفر فاتح و له رائحة حادة و هو سام عند الاستنشاق و الإبتلاع وغير قابل الإشتعال و التهيج يوجد في القشرة الأرضية بنسبة 0.02% ، ويعتبر أكثر العناصر كهروسالبية. أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد مبينة في الجدول التالي :

جدول (1.I) : أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد [8,9].

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

I. 5. مصادر الفلوريد :

I. 1.5. المعادن :

الفلور موزع على نطا ق واسع في جميع أجزاء القشرة الأرضية علي هيئة أيون فلوريد . وهو من بين العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية . ينتج الفلور من الصخور النارية والرسوبية بتراكيز تتراوح ما بين 0.06 % — 0.09% من وزن الطبقات العليا من الغلاف الصخري،حيث الفلوريدات تمثل 0.032 % من القشرة الأرضية .

العديد من المعادن،معروفة بإحتوائها على الفلوريد لكنها تختلف اختلافا كبيرا في نسبته،حيث يصل إلى 73 % في المعادن النادرة griceite (LiF) وقد يصل إلى 0.2 % في معادن أخرى. ومع ذلك، فإن المعادن الرئيسية التي يتم إستغلالها تجاريا ،هي معدن الفلوروسبار (فلوريت) (CaF_2) والفلوراباتيت($Ca_{10}F_2(PO_4)_6$) ومعدن الكريوليت. الفلوريت يستخدم للدلالة على الطبيعة المعدنية للفلوريد الكالسيوم، بينما فلورسبار في أغلب الأحيان يعبر عن المعدن الطبيعي والصناعي لفلوريد الكالسيوم الاحتياطي حيث الاحتياط العالمي منه محدد بحوالي 500 مليون طن والإنتاج السنوي في المناجم ما يزيد على 4.5 مليون طن، و أهم الدول المنتجة:الصين والمكسيك وجنوب إفريقيا[10].

ويستعمل الفلورسبار كمصدر أول لحامض الهيدروفلوريك الذي يستخدم لإنتاج مركبات الفلوريد العضوية اللاعضوية والتي منها المبيدات الحشرية و المواد الصيدلانية وغيرها .

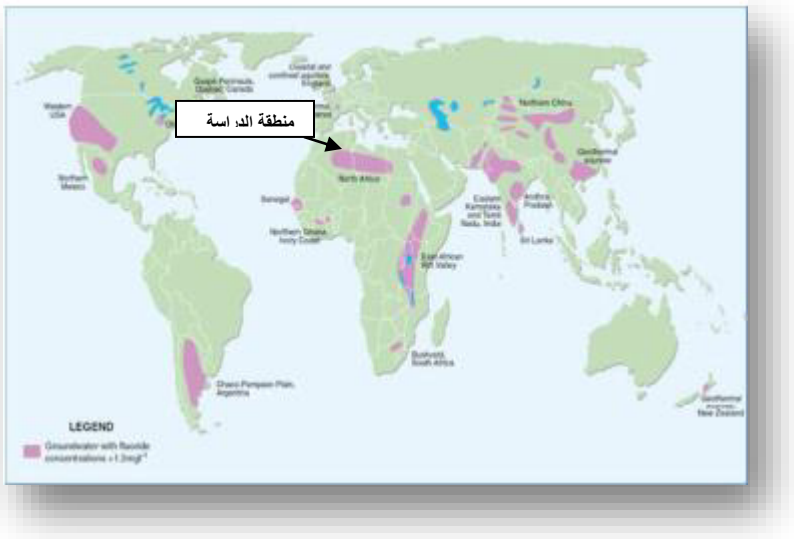
I. 2.5. الصخور والتربة :

يتواجد الفلوريد الطبيعي في الصخور والتربة، يقدر محتوى الفلوريد في الصخور من 100 إلى

1000مغ فلوريد \كغ. متوسط تركيز الفلوريد يختلف من منطقة إلى أخرى . تتفاوت التقارير حول محتوى الفلوريد في التربة من 20 إلى عدة آلاف مغ فلوريد \كغ .إن التراكيز المرتفعة توجد في الغالب في المناطق الفوسفاتية أو الفلوريتية الترسب [11].

I. 3.5. المياه الطبيعية :

تركيز الفلوريد في المياه الجوفية يعتمد على الجيولوجيا، والكيمياء ، والخصائص الفيزيائية ومناخ المنطقة عموما، في الربيع نميل إلى للمياه الجوفية الجيدة لإحتواءها كمية أعلى من الفلوريد من المياه السطحية (البحيرات والأنهار) ،و هناك دراسات تشير بصفة عامة إذا كان الماء ليس على تلامس مباشر مع تراكيز مرتفعة من الفلوريد المعدني، فإن التراكيز تتراوح من 0.01 إلى 0.4 مغ /ل، ولكن المياه المتواجدة بمناطق تحوي فلوريت أو رواسب الفوسفات، تؤدي إلى تراكيز أعلى من ذلك بكثير، وقد يكون هناك إختلافات كبيرة لمسافات قصيرة بالنسبة للجيولوجيا التحتية، على سبيل المثال، وجد أن التركيز إنتقل من اقل 0.1 إلى أكبر من 0.8 مغ فلوريد /ل على مسافة حوالي 8 كم، وقد أعتبر هذا التركيز من الفلوريد مؤشر مفيد للترسب المعدني[12].



الشكل (3.I) : خارطة توضح الأحواض المائية تحت السطحية الغنية بالفلور> 1.5 مغ/ل[13].

إذا كان محتوى الفلوريد في مياه الشرب يزيد عن 1.5مغ /ل يصاب الإنسان والمواشي بالتسمم الفلوري حقيقة أن منظمة الأمم المتحدة للطفولة (.UNICEF) حددت 27 بلدا يوجد فيها ما يكفي من الفلوريد في إمدادات المياه المسببة للتسمم الفلوري لدى الإنسان والماشية. مثل كندا، الولايات المتحدة الأمريكية وغانا وإنجلترا و الجزائر، الأرجنتين وأستراليا،الصين ، مصر، أثيوبيا، الهند، إيران، العراق، اليابان، الأردن، كينيا، ليبيا، المغرب والمكسيك، نيوزيلندا وباكستان وفلسطين والسنغال و سريلانكا،سوريا، تنزانيا، تايلاند، وتركيا، وأوغندا، والإمارات العربية المتحدة. إن محتوى الفلوريد في الماء العذب متزايد متعلق

بعدة نشاطات بشرية، مثل الفلورة وصرف مياه المجاري والنفايات الصناعية السائلة....الخ.

I. 4.5. في الهواء الجوي :

البراكين، هي مصدر الفلوريد الجوي وكذلك دخان الخشب المحترق في نيران الغابة يقدم مساهمة أيضا والبعض ينشأ من سطح المحيطات، لكن البراكين الثائرة المعروفة حوالي 600 بركان، هي العامل الرئيسي في تزود الهواء بنسب عالية من الفلوريد عندما تصعد الحمم البركانية الذائبة للسطح .

I. 5.5. المواد الغذائية :

يوجد الفلور بكثرة في الأغذية البحرية (أسماك السلمون السردين ...)، والبقوليات والشاي والقهوة والسبانخ والدواجن والبيض الكامل، إلا أن تركيزه في الخضروات والفواكه يتحدد تبعا لتركيز الفلور في التربة التي ينمو فيها، ويعد الماء الشرب الذي يحتوي عادة على جزء في المليون المصدر الرئيسي للإنسان ويضاف الفلور حديثا إلي معظم معاجين الأسنان لوقاية أسنان الأطفال من التسوس، كما يمكن وضع الفلور موضعيا على الأسنان ، أو تناوله بصورة حبوب[20].

I. 6. آثار الفلوريد :

I. 1.6. تأثيره على الأسنان :

إن الزيادة في تركيز الفلوريد يجعل الإنسان معرض لخطر التسمم بفلور الأسنان ، وذلك بظهور خطوط أو بقع بيضاء خفيفة وغير ملحوظة عند أبسط حالات التسمم ،أما في الحالات الحادة للتسمم فتظهر بقع قاتمة على الأسنان تعرف بخطوط العرجون ، مما يؤدي إلى ضعف مينا الأسنان ويسبب هشاشتها ويجعلها قابلة الانكسار و التلف .

التسمم بالفلور هو نتيجة لإعادة ترتيب الفلور في البنية البلورية لمينا الأسنان لأنه في تزايد ، نظرا لفعاليته وقدرته على إحداث تغيرات فسيولوجية داخل الجسم ، في التراكيز المنخفضة للفلوريد يقلل من حدوث تسوس الأسنان واثر ذلك يرجع إلى آليتين : تثبيت الأيض البكتيري ، وتثبيط إزالة التمعدن عند وجود الفلوريد على سطح السن خلال التحميص ، ويحسن إعادة التمعدن من خلال تشكيل طبقة لها ذوبانية منخفضة مماثلة للفلوراباتيت كما أنه يقوى العظام و يساعد على منع كسرها عند كبار السن ، وقد أظهرت الدراسات إرتفاع معدلات كل من نخر الأسنان و الكسور عند انخفاض نسبة الفلوريد الطبيعي في الجسم ، أما التسمم الفلوري لأسنان فهو داء يصيب أسنان الأطفال الذين يتلقون نسبة زائدة من الفلوريد أثناء نمو الأسنان ، الفترة الحرجة لتعرض ما بين 1-4 سنوات بينما الذين أعمارهم فوق 8 سنوات ليسو في خطر، ففي شكله المعتدل يظهر خطوط أو بقع بيضاء خفيفة غير ملحوظة في أغلب الأحيان .

الشكل (4.I): درجات متفاوتة لإصابة بمرض الانسمام الفلوري للأسنان.

خطورة التسمم بالفلور الأسنان يعتمد على مقدار التعرض للفلوريد من عمر الطفل ، ومدى إستجابته الشخصية و التغذية وغيرها من العوامل الأخرى، على الرغم من فلورة المياه يمكن أن يسبب التسمم بالفلور للأسنان معظمها خفيفة ولا تدعو للقلق علي جمال الوجه . الحالات الشديدة يمكن أن تكون ناتجة عن التعرض للمياه الطبيعية المعالجة بالفلور إلى مستويات أعلى بكثير من المستويات الموصى بها أو عن طريق التعرض للفلوريد من مصادر أخري مثل الشاي أو التلوث البيئي أو التمور أو الأسماك.[14]

جدول (2.I) : علاقة التسمم الفلوري بمقدار تركيز الفلوريد في الماء الشرب. [15]

المستوي في المياه (ملغ \ لتر)	التـــأثـيـــرات
أقل من 0.5	نقص من الفلوريد لمنع تسوس الأسنان
1.5-0.5	الجرعة المثلي لمنع نخر السن وتقوية الهيكل العظمي
من 1.5 إلي 4	تشقق مينا السن و ترسبات في العظام
أكثر من 4	خطر التسمم بالفلور للهيكل العظمي (العظام والآم المفاصل مصحوبة بالعجز و التشوهات)

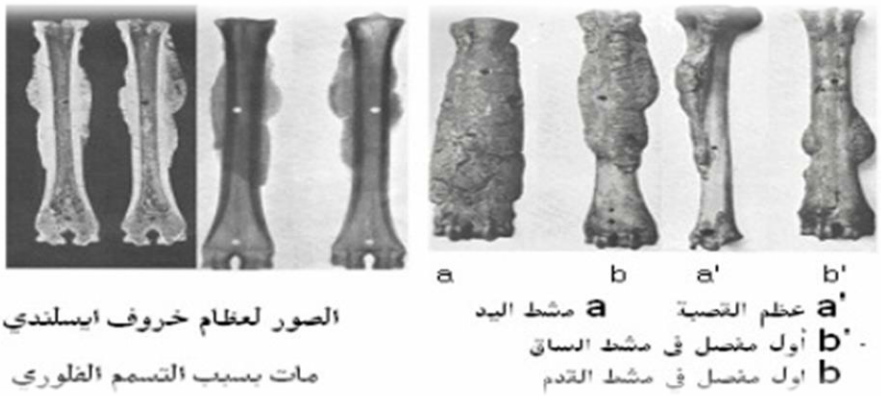
I .2.6. تأثيره علي العظام :

يسبب الإستهلاك المفرط للفلوريد ألما متقطعا في العظام ،و المفاصل و معظمها في القدمين والركبتين و الظهر وتصلب العمود الفقري حيث يتميز بمرحلتين :

- المرحـــلة 1 : ألم متقطع ،تصلب المفاصل تثخن الحوض و العمود الفقري .
- المرحـــلة 2: آلام المفاصل المزمنة و أعراض تصلب المفاصل مع تكلس طفيف للأربطة [16].

وهي الحالة الصحيحة المرتبطة بالتراكم المطول للفلوريد مما يؤدي إلي هشاشة العظام بعد إنخفاض قوة الشد العضلي لأنها تؤثر على المفاصل و كذلك العظام، فإنه ليس من السهل التعرف عليها إلا في المراحل المتقدمة ،أما في المراحل الأولية فأعراضه قد تشبه أعراض التهاب المفاصل ، ومن أشد مراحله هو العجز الذي يشل الصحة العامة ، و الأثر الاجتماعي و الاقتصادي ،مما يؤثر على ملايين من الناس في مختلف مناطق إفريقيا و الصين والهند [17] .

معروف الفلور بإرتباطه بالكالسيوم في الجسم ، مما يؤدي إلي انخفاض أيون الكالسيوم ، وهذا بدوره يؤدي إلي فرط في نشاط الغدة الدرقية ، ومن الواضح أن الصورة السريرية للتسمم الفلوريد تتمثل في تليين العظام و هشاشتها وعادة ما تكون الأعراض الأولية هي الصداع و الضعف ، وقد يتبع ذلك العديد من الآلام و معظمها في القدمين والركبتين و الظهر وتصلب العمود الفقري [18] .



الشكل (5.I) : التسمم الفلوري لعظام خروف أيسلندي [19].

I. 7. الحاجة اليومية من الفلور :

يحمي الفلور الأسنان من التسوس حتى تركيز 1 مغ\ ل . أما إذا زاد التركيز على ذالك فقد يسبب تآكلا في الأسنان وأيضا قد يسبب متاعب صحية للأسنان وعلى الأخص في العظام وفي حالة عدم وجود الفلور بالمياه فيجب إضافة جرعة مناسبة منه إليها .

ولذلك فقد قررت هيئة الغذاء و التغذية في مجلس الأبحاث الوطنية الأمريكية 1989 م قدرت الحاجة اليومية التي تفي الجسم منه على النحو التالي :[20]

جدول(3.I) : الحاجة اليومية لإنسان من الفلور[20].

الكمية الآمنة والتي يحتاجها الجسم يوميا \ مل غرام	
القيمة	العمر
0.1 – 0.5	أقل من سنة
0.5 - 2.5	من 1-10 سنوات
1.5 – 2.5	المراهقون والمراهقات
1.5 – 4	البالغين والبالغات

I. 8. المعايير العالمية لتركيز الفلوريد :

I. 1.8. معايير منظمة الصحة العالمية (OMS) :

يأخذ معيار منظمة الصحة العالمية في الإعتبار خصوصية كل بلد من حيث :

- ✓ النظام الغذائي .
- ✓ الظروف المناخية ، وخصوصا تأثير درجة الحرارة و الرطوبة .
- ✓ حجم المياه المستهلكة .

و قد حددت منظمة الصحة العالمية المقادير تبعا للمتوسط الحراري السنوي للمنطقة .

جدول(4.I) : مقادير OMS للفلوريد مياه الشرب بدلالة متوسط درجة الحرارة السنوي[21].

المتوسط الحراري السنوي للماء م°	قيم تركيز الفلوريد الموصى بها	
	الحد الأدنى	الحد الأقصى
10 إلي 12	0.9	1.7
12.1 إلي 14.6	0.8	1.5
14.7 إلي 17.6	0.7	1.3
17.7 إلي 24.4	0.7	1.2
21.5 إلي 26.2	0.7	1
26.3 إلي 32	0.6	0.8

I. 2.8. معايير الاتحاد الأوروبي (CE) وفرنسا :

الحد الأقصى لتركيز أيونات الفلوريد حسب معايير الاتحاد الأوربي هو 1.5 ملغ /لتر ، أما المعايير الفرنسية فهي محددة في مرسوم 3 يناير 1989 الذي يوصى بأن يكون تركيز أيون الفلوريد في المياه الصالحة للشرب أقل من 1.5ملغ\لتر عند درجة حرارة متوسطة للهواء المحيط بين 8 و 12 درجة مئوية، و 0.7ملغ\ لتر مع متوسط درجة الحرارة بين 12 و25 درجة مئوية يتم احتساب التركيز الحدي لأيونات الفلوريد .

I.3.8 المعايير الأمريكية USA :

تحدد المعايير الأمريكية لتركيز أيونات الفلوريد القيمة صغرى 0.7 ملغ/لتر و 1.4ملغ\ لتر القيمة الحدية، عند درجة الحرارة المتوسطة العظمى اليومية بين 26.3 و 32.5م° .

I.9. تركيز الفلوريد في بعض المناطق الجزائرية :

بينت دراسة للمعهد الوطني للصحة العمومية في سنة 1980 ، نسبة الفلوريد مرتفعة في مناطق شمال الصحراء الجزائرية بين المناطق الشرقية و الغربية كما هو موضح في الجدول التالي :

جدول (5.I) : نسبة تسمم الأسنان بالفلوريد لسكان شمال الصحراء الجزائرية [22].

المنطقة	النسبة
المناطق الشرقية	
الوادي	20
تقرت	18
جامعة	36
ورقلة	44
المنطقة الغربية	
غرداية	1.3
الأغواط	3.2
منيعة	2.5

الــفصل الثانـي

طرق تحديد كمية الفلوريد في الماء

1.II. مقدمة :

قبل التعرف على تقنيات تخفيض الفلوريد حيث سنتطرق في هذا الفصل إلي التعرف على أهم الطرق التي تحدد كمية الفلوريد في الماء والتي لا مفر من إتباع إحد الطرق في هذا المجال .

2.II. طريقة زركونيوم و إيروكروم – ستانين R : [23]

1.2.II. تقنية دون التقطير :

1.1.2.II. المبدأ :

أيونات الفلوريد تتشكل مع زركونيوم بوجود الإروكروم-ستانين R ، معقد.حساس لمعايرة قياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف غير المباشرة.

2.1.2.II. المواد المتفاعلة :

- ماء نقي جدا، يحفظ في قارورة من البولي إثيلين.
- حمض الهيدروكلوريك (d=1.19).
- محلول مائي من إروكروم- سيانين R تركيزه 1غ/ل في ماء جد نقي ٠هذا المحلول يحفظ في قارورة من الزجاح بنيبة (قاتمة) ويجب تجديدها شهريا.
- محلولزركونيوم :

✓ أوكسي كلوريدالزركونيوم ZrOCl2.8H2O 0.265غ

✓ ماء جد نقي 50مل

✓ حمض الهيدروكلوريك (d=1.19) ..... 700 مل

✓ ماء جد نقي حتى ..... 1000 مل

ذوب أوكسيد كلوريد الزركونيوم في 50 مل ماء جد نقي،ونضف إليه حمض كلور الماء ثم نكمل الحجم بالماء حتى 1 لتر.

المحلول المرجعي(الشاهد):

- ✓ محلول الإروكروم- سيانين R .....10 مل .
- ✓ حمض الهيدروكلوريد (d=1.19) .....05 مل .
- ✓ ماء مقطر حتى .....100 مل.

المحلول المعياري الأم للفلوريد 100 مغ/ل :

- ✓ فلوريد الصوديوم .....221 مع.
- ✓ ماء مقطر حتى .....1000 مل .

هذا المحلول يجدد كل شهرين حيث يحفظ في قارورة من رباعي فلور الإثيلان .

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

3.1.2.II. إنشاء منحني المعايرة :

في سلسلة من الحوجلات المعيارية ذات حجم 20 مل نسكب على الترتيب كما هو مبين في الجدول(**1.II**) .

الجدول (1.II) : كمية المحاليل في كل حوجلة لإنشاء منحنى المعايرة .

رقم الحوجلة	T	I	II	III
محلول المعياري للفلور 2 مع/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 بالـ مغ/ل	0.8	0.7	0.6	0.5

نرجه قليلا و نتركه يهدأ من 10 إلي 15 دقيقة .نجري القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر .إنشاء منحني المعايرة والذي يجب إعادة بنائه كل يوم .

4.1.2.II. طريقة العمل :

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

- ✓ محلول الزركونيوم .....1 مل .
- ✓ محلول الإروكروم-سيانين R ..... 1 مل .
- ✓ ماء مقطر حتى..... 10 مل.

نرج المزيج ونتركه يهدأ من 10 إلي 15 دقيقة ، ثم نقوم بقراءة الشدة النسبية لأجزاء اللطيف بطول 540 نانومتر ولتحديد قيمة تركيز الفلوريد نقوم بإسقاط القيمة على المنحني .

لعينة من 5 مل الرقم المقروء من المنحني يضرب في 2 ليعطي قيمة الفلوريد ، معبرا عنه بـــ مع/ل من الماء المدروس .

5.1.2.II. ملاحظات :

- ✓ هذه الطريقة تستخدم في غياب الأيونات التالية : Fe^{+3} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Al^{3+} , Ca^{2+} .
- ✓ إذا كانت القلوية مرتفعة جدا تعدل قبل إجراء المعايرة .
- ✓ الأدوات تغسل بمنظفات حديثة لأن عدم الشطف بما فيه كفاية يؤدي إلي الخطأ .

2.2.II. التقنية بالتقطير :

هذه الطريقة تستخدم في حالة وجود الأيونات التالية : Fe^{+3} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Al^{3+} , Ca^{2+} .

1.2.2.II. المبدأ : ن

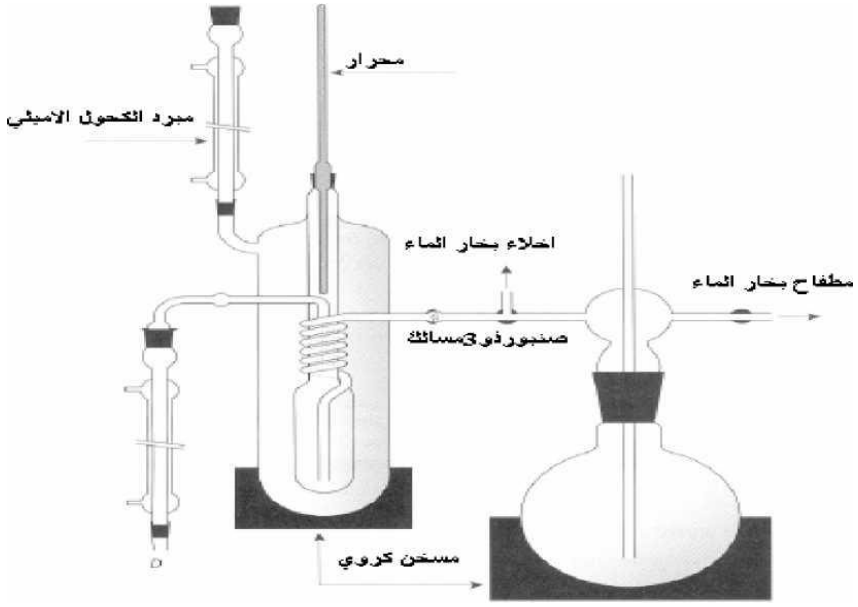
التقطير يتم في وجود حمض قوي عند درجة حرارة عالية ، يسمح بفصل الفلوريد المتحول إلي حمض الهيدروفلوريك أو فلور-سيليسيك عن غير الطيارة ، والتقطير يتم عند درجة حرارة مضبوطة.

II.2.2.2. المواد المتفاعلة :

الكواشف نفسها على النحو المذكور اعلاه .

- حمض فوق البركلوريك (فوق الكلوريك) (d=1.61)
- محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي في ماء جد نقي .
- محلول فينول فتالين تركيزه 1غ/ل في الإيثانول 95% .
- الكحول الإيزوأميلي .
- الصوف الزجاجي يغسل على الساخن بحمض كلور وحمض الكبريتيك ، وحمض النتريك (الأزوت) ، ثم يجفف لمدة 2 ساعة عند 150 م°.

II. 3.2.2. المعدات الخاصة :



الشكل (1.II) : مخطط لجهاز التقطير .

II. 4.2.2. طريقة العمل :

شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم عينة الاختبار يعتمد على الكمية المعتبرة لأيونات الفلوريد في الماء :

- ✓ 1000 مل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 إلي 100 مكروغرام/ل .
- ✓ 500 مل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 إلي 400 مكروغرام/ل .

- ✓ 100 مل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 إلي 3000 مكروغرام/ل .
- ✓ 15 مل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 مكروغرام/ل .

في معظم الحالات حجم عينة الإختبار أكبر من 15 مل ،لجعل عينة الاختبار قلوية نضيف كل من الفينول-فتالين وهيدروكسيد الصوديوم ثم .يبخر ببطء على لوح تسخين بوجود كبسولة من البلاتين أو النيكل.خفض الحجم إلى 15مل تقريبا أتركه يبرد، أسكب هذا المحلول المركز أو عينة الإختبار في دورق جهاز التقطير .ثم نرفع درجة الحموضة قليلا بحمض فوق الكلوريك حتى إنحراف الكاشف . ثم ضف 1غ من صوف الزجاج و 25 مل من حمض فوق الكلوريك.سخن الإطار ثم إملأ إلى نصف الإرتفاع بالكحول الإيزوأميلي . عندما تصل درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة إلي 127 °م، أجمع القطير في حوجلات معيارية ذات سعة 50 أو 100 مل و ضعه في حمام ثلجي بالكيفية التالية :

- ✓ من أجل قيم أكبر من 100 مكروغرام/ل ، أجمع القطيرة في حوجلة 100 مل حتى الحصول على محلول مقطر خال من الفلوريد .
- ✓ من أجل أن يكون محتوى الفلوريد ما بين 20 و 100 مكروغرام/ل نجمع 50 مل الأولى فقط .

بعد الحصول على المحلول المقطر والذي يحتوي على كتلة من الفلوريد محصورة ما بين 1و 6 ميكروغرام نسكبه في حوجلة عياريه ذات سعة 10 مل ونعاير مقدار الفلوريد به بالطريقة (دون التقطير).

II. 5.2.2. ملاحظات :

- ✓ أقصى حد للكشف عنه هو 20 ميكروغرام/ل .
- ✓ من المستحب التأكد من غياب الأيونات المزعجة في المحلول المقطر الناتج والتي قد تخلصنا منها مبدئيا : Ca^{2+} , Al^{3+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Fe^{+3} .
- ✓ إذا كان التقطير الناتج ذو طبيعة حمضية قوية ، نعدل الأس الهيدروجيني إلي 7 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1N .
- ✓ إذا تجاوزت أيونات Cl^- مقدار 500مغ/ل نضيف إلي الدورق 0.5غ من كبريتات الفضة.
- ✓ من الأخطاء الشائعة الإفراط في درجات الحرارة العالية الترشيح الجد سريع .
- ✓ توجد في تجارب أجهزة بغلاف مضاعف تسمح بتحقيق التقطير في درجة الحرارة ثابتة.

II. 3. طريقة الأليزارين و نترات اللانثان :

الفلور يعطي مع الأليزارين معقد ومع نترات اللانثان معقد ثلاثي حساس لمعايرة الشدة النسبية للطيف.

II. 2.3. معدات الخاصة :

جهاز التقطير المذكور أعلاه .

II. 3.2.3. المواد المتفاعلة :

- ماء جد نقي يحفظ في قارورات من متعدد الإثيلين .
- حمض فوق الكلوريك (d= 1.615) .
- محلول هيدروكسيد الصوديوم ، في حدود 1 نظامي تقريبا (40غ/ل) محضرة بماء جد نقي .
- محلول كحولي من الفينول فتالين بتركيز 0.1% .
- كحول إيزوأميلي (131- 129 م°) تقطيره .
- محلول معقد الأليزارين (0.0167 M).
- نذيب 0.643غ من الأليزارين في 50 مل من ماء جد نقي ، ثم نضيف الأمونياك حتى يكون الأس الهيدروجيني مساوي لـ 7، هذا الكاشف يتجدد كل 15 يوم .
- محلول نترات اللانثان 0.0167 M :

✓ نترات اللانثان ..... 3.616 غ

✓ ماء نقي ..... 500 مل

محلول موقي له pH= 4 :

✓ أسيتات الصوديوم التمية ($3H_2O$) ....60غ .

✓ ماء جد نقي .....500 مل.

✓ حمض الخل .....115 مل .

✓ ماء مقطر ..... حتى 1000مل.

تحضير الكاشف :

✓ أسيتون ..... 600 مل .

✓ ماء مقطر ..... 100 مل .

- ✓ محلول موقي له pH= 7 ..... 136 مل .
- ✓ محلول الأليزارين 0.0167M.....20 مل .
- ✓ محلول نترات اللانثان 0.0167M....20 مل .
- ✓ ماء مقطر ..... حتى 1000 مل.

هذا الكاشف يتجدد كل 5 أيام .

محلول أم للفلوريد بتركيز 100 مغ/ل :

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

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

- ✓ محلول الابن المعياري بتركيز 5 مغ/ل يحضر أثناء العمل يمدد 50مل من محلول الأم إلي 1000 مل بالماء المقطر .

II. 4.3. إنشاء منحنى المعايرة :

في سلسلة من الحوجلات المعيارية ذات سعة 50 مل نضيف بالتتابع كما هو مبين بالجدول

الجدول (2.II) : مقادير تحضير حوجلات معيارية .

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 Fبالميكرو غرام	0	5	10	15	20	25

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

II. 5.3. طريقة العمل :

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

- ✓ 1000 مل اذا كانت الكمية محصورة بين 20 و100ميكرو غرام/ل .
- ✓ 500 مل اذا كانت الكمية محصورة بين 100 و400ميكرو غرام/ل .
- ✓ 100 مل اذا كانت الكمية محصورة بين 400 و3000ميكرو غرام/ل .
- ✓ 15 مل اذا كانت الكمية اكبر من 3000ميكرو غرام/ل .

في الحالة الأكثر شيوعا 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 البلاتين أو النيكل بكمية 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 فقطرة حتى إنحراف الكاشف وبعد ذالك نضيف في حدود 1غ من الصوف الزجاجي و 25 مل من حمض فوق لكلوريك . نضيف كحول ايزوأميلي 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.

II. 6.3. ملاحظات :

- ✓ الطريقة قابلة للتطبيق لقيم أكبر من 50 ميكروغرام/ل .
- ✓ إذا كانت كمية -Cl تتجاوز 500 مغ/ل ، نضيف في الدورق 0.50 غ من كبريتات الفضة .
- ✓ تحقق الطريقة في غياب أيونات الكلوريد، الكبريتات ،Fe^{+3} و Al^{3+} وهي التي نزعت مبدئيا بالتقطير لان وجودها يعرقل المعايرة .

II. 4 طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV- ViS) :

II. 1.4. المبدأ :

تعتمد هذه الطريقة في تحديد كمية الفلوريد للعينات بمقدار الإمتصاص الذي يحدده الجهاز بالإستناد على اللون الأحمر الدموي الذي يظهر عند مزج العينة مع كاشف SPADNS الذي يشكل معقد مع أيونات الفلوريد، هذا اللون يكون متفاوت حسب كمية الفلوريد في العينة .

SPADNS : $C_{16}H_9N_2Na_3O_{11}S_3$

II. 2.4. الأجهزة :

جهاز قياس الطيف من النوع : spectrophotomètre instrument Manuel DR 2400

II. 3.4. المواد المتفاعلة :

- ✓ كاشف SPADNS (يلون أيونات الفلوريد).
- ✓ ماء مقطر جد نقي .

II. 4.4. إنشاء منحني الشاهد :

- **الحالة 1 :**

يمكن الإعتماد على المنحنى الشاهد المخزن في الجهاز و الذي أنشئ بإستعمال أربعة محاليل معيارية من NaF بتراكيز مختلفة هذه المحاليل تكون موفقة مع الجهاز، عند إجراء العملية يتطلب منا أولا البدء بالمحلول الأقل تركيز، نقوم بتدوين تركيز الفلوريد المقابل له و قيمة الإمتصاص الموافقة له و المدونة على العلبة التي تحمل هاته المحاليل وبنفس الطريقة نقوم بتثبيت مقادير المحاليل المتبقية.

- **الحالة 2 :**

في هذه الحالة نقوم بتحضير محاليل قياسية مختلفة التراكيز من NaF ثم نقوم بالخطوات التالية:

- ✓ نأخذ 10مل من المحلول و نبدأ بالأقل تركيز و نضيف له 2 مل من كاشف SPADNS نغلق الأنبوبة ثم نرج بعد ذلك ندخلها في الجهاز.
- ✓ نشغل التوقيت و لمدة دقيقة .
- ✓ نقرأ قيمة الامتصاص و نخزن قيمة كل من التركيز و الإمتصاص الموافق في الجهاز.
- ✓ نجري نفس المراحل السابقة على بقية المحاليل، و نكون عندها قد أنشأنا منحى شاهد.

II. 5.4. 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 التعليمة Start.
- ✓ نقوم بتعديل صفر الجهاز وذلك بملء الماء المقطر حتى التدريجة 10 مل في الأنبوبة ثم نضيف لها 2 مل من كاشف SPADNS نرج قليلا ونغلق الأنبوبة نضعها في الجهاز .
- ✓ ننتظر مدة دقيقة ،ثم نضغط رمز الصفر في الجهاز كي نقوم بضبط صفر الجهاز .
- ✓ نملئ الأنبوبة حتى التدريجة 10 مل من العينة المقصودة بالدراسة ونضيف لها 2 مل من كاشف SPADNS ، نرج قليلا ثم ندخلها في الجهاز ، ننتظر قليلا فيقوم الجهاز تلقائيا بإعطاء النتيجة التي تظهر على شاشته وتتمثل في كمية الفلوريد في العينة مع/ل .

II. 6.4. ملاحظات :

- ✓ نستعمل ماصة بحجم 10 مل لأخذ العينة و 2 مل لأخذ الكاشف كي نحصل على حجوم أكثر دقة .
- ✓ نغلق الأنبوبة جيدا بالماء المقدر وتجفف قبل الاستعمال .
- ✓ إذا كانت كمية الفلوريد معتبرة نجري عملية التمديد كي يتمكن الجهاز من إجراء القياس ثم نطبق قانون التمديد لحساب الفلوريد في العينة الأصلية .

الـفصل الـثالث

تقنيات تخفيض الفلوريد

الجزء العملي

III. 1. مقدمة :

للفلوريد تأثير على صلاحية مياه الشرب إيجابا أو سلبا حسب التركيز،وهو مفيد وضروري للجسم إذا كان تركيز الفلوريد بين (1.5-0.5 مغ/لتر) تعطي حماية جيدة خاصة ضد تسوس الأسنان، عند تجاوزه هذه النسب يصبح من العناصر السامة التي لها تأثير خطر على صحة الإنسان، وفي التراكيز العالية جدا تؤدي إلي آلام بالمفاصل مصحوبة بالعجز و التشوهات مع الأخذ بعين الاعتبار النظام الغذائي و الظروف المناخية .ولمنع حدوث هذه الآفات أو التقليل منها سنتطرق في هذا الفصل إلى بعض طرق وتقنيات تخفيض كميات الفلوريد في الماء ومن بينها :

- ✓ المعالجة بالترسيب .
- ✓ المعالجة بالتخثير.
- ✓ المعالجة بتقنية الأغشية .
- ✓ المعالجة بتقنية التبادل الأيوني.

III. 2. تقنيات تخفيض الفلوريد :

III. 1.2. المعالجة الكيميائية بالترسيب:

هذه الطريقة تعتمد على تشكيل مركبات غير منحلة إنطلاقا من أيونات الفلوريد الموجودة في الماء المعالج في مرحلة السكب بعد التخثر من الضروري إزالة المركبات الفلورية المتشكلة فيزيائيا .

الأملاح الأكثر استخداما هي أملاح الألمنيوم والكالسيوم بسبب إنخفاض ذوبان أملاح الفلوريد .وبالإضافة إلى ذلك قد يكون هناك فائض من كاشف الترسيب في المياه المعالجة مما يؤثر على نوعية الراسب ويتطلب خطوات إضافية ولكن لا تزال مرتفعة بسبب إستهلاك كميات كبيرة من المواد الكيميائية .[24]

III. 1.1.2 الترسيب باستعمال الجير $Ca(OH)_2$:

التقنية الأكثر شيوعا من الفلوريد هي ترسيب فلوريد الكالسيوم CaF_2 الشحيح الذوبان . إن المصدر الأساسي للكالسيوم هو الجير ويمكن أن نتحصل عليه أيضا من استخدام كلوريد الكالسيوم أو خليط من الجير مع كلوريد الكالسيوم .

$$2F^- + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2 + 2OH^- \quad (1.III)$$

$$2F^- + CaCl_2 \rightarrow CaF_2 + 2Cl^- \quad (2.III)$$

$$2F^- + CaSO_4 \rightarrow CaF_2 + SO_4^{2-} \quad (3.III)$$

حيث العيب الرئيسي لهذه التقنية ضعف ذوبان هيدروكسيد الكالسيوم الذي يتطلب زيادة في المادة الكيميائية للحصول على ترسيب كامل .

III. 2.2. المعالجة الفيزيوكيميائية التخثير ألدمجي : [25]

III. 1.2.2. المبدأ :

الجسيمات الغروية لديها معدل ترسيب منخفض للغاية يكاد يكون معدوما و هذا ما يخلق صعوبة كبيرة في إطار معالجة المياه .

التخثر – الدمجي هي عملية تمر عبر مرحلتين للتغلب على هذا النقص في الترسيب، في بداية التخثر يكون عن إضافة أملاح معدنية (عادة ما تكون من الحديد أو الألمنيوم)، لإلغاء التنافر بين الجسيمات الغروية حيث ترتبط الأيونات المعدنية بجسيمات غروية مشحونة سالبا بأيونات F^- . وفي الخطوة الثانية من الدمج يتم إضافة مادة مدمجة (عادة ما تكون بوليمير عضوي أو معدني) يسمح بتجميع الجسيمات الغروية، وهذا التجمع من الشوائب يعطي كتلة كافية من الغرويات يمكن طرحها .

مراحل التفاعلات التي تحدث أثناء إستعمال تقنية التخثر الدمجي هي كالتالي :

انحلال الشب (بسرعة) :

$$Al_2(SO_4)_3.18H_2O \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 18H_2O \quad (4.III)$$

ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم حيث يتم تحرير H^+ :

$$2Al^{3+} + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ \quad (5.III)$$

ترافق الترسيب :

$$F^- + 6Al(OH)_3 \leftrightarrow [5Al(OH)_3.Al(OH)_2F] + OH^- \quad (6.III)$$

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

$$6Ca(OH)_2 + 12H^+ \leftrightarrow 6Ca^{2+} + 12H_2O \qquad (7.III)$$

III. 2.2.2. السمات البارزة للطريقة :

- ✓ لا تتم المعالجة عند الحوامض و القلويات الكاوية .
- ✓ موادها الكيميائية متوفرة وخاصة المستخدمة في المعالجة التقليدية للمياه .
- ✓ متكيفة مع الإستعمال المحلي .
- ✓ مرنة حيث تصل إلى معالجة عدة آلاف متر مكعب /يوم .
- ✓ البساطة في التصميم والبناء و التشغيل و الصيانة .
- ✓ لها حد ادني من المعدات الميكانيكية و الكهربائية .
- ✓ ذات كفاءة عالية في إزالة الفلوريد من 20 إلي 1.5 مغ/لتر وذلك حسب التركيز المطلوب.
- ✓ الإزالة الآنية للون، الرائحة، البكتريا و الملوثات العضوية .

III. 3.2.2. الشروط المثالية لإستعمال الطريقة :

يتم اللجوء إلى هذه الطريقة عادة عندما تتوفر المنطقة على الخصائص التالية :

- ✓ غياب مصدر الماء الذي به تركيز الفلوريد منخفض .
- ✓ مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 مغ/ل عندما تتجاوز هذه القيمة يجب تحليه المواد الصلبة المنحلة .
- ✓ القساوة الكلية للماء تكون تحت 600 مغ/ل.
- ✓ قلوية المياه التي يتعين معالجتها يجب أن تكون كافية لضمان التحلل الكامل للشب المضاف و التي تتراوح من 1 إلي 2 ملغ/ل وأن تكون قيمة PH من 6.5 إلي 8.5 في المياه المعالجة .
- ✓ يجب أن يكون تركيز الفلوريد من 1.5 إلي 200 مغ/ل في المياه المراد معالجتها .

III. 3.2. المعالجة الفيزيائية بتقنية الأغشية :

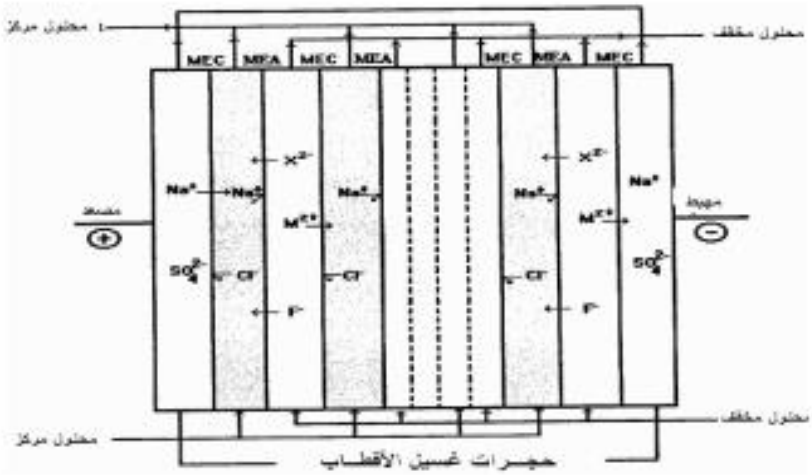
الميز الغشائي الكهربائي هو عملية تنقل الأيونات تحت تأثر الحقل الكهربائي عموديا على مستوى الأغشية وإتجاه حركة مرور المحاليل.

من خلال الترتيب ألتناوبي لأغشية التبادل الأنيوني والكاتيوني، فإن الكاتيونات تهاجر إلى الكاتود لتعبر الغشاء الكهرومهبطي وتوقف من قبل الغشاء الكهرومصعدي، و الأنيونات تهاجر إلى الأنود لتعبر الغشاء الكهرومصعدي وتوقف من قبل الغشاء الكهرومهبطي. نتيجة لذلك يحدث نقصان تركيز الأيونات في بعض الحجرات، ويزداد في الحجرات الأخرى **الشكل (III. 1)**

و يمكن اختيار الملوحة النهائية للمياه المعالجة المتعلق بالتيار المطبق وزمن المكوث في الجهاز وبالتالي ليست هناك حاجة لإعادة التمعدن للمياه بعد المعالجة.

هذه التقنية أستخدمت لأول مرة (في الستينيات)، وهي مفيدة بوجه خاص لمعالجة المياه المالحة،وفي الواقع، فإن التكلفة الطاقوية للتقنية تتعلق بكميات الأملاح المزالة .

المرافق عامة صغيرة أو متوسطة الحجم، وسهلة الإستخدام، ولكن مستوى التطور اللازم لحسن سير هذه العملية لا يزال مرتفعا حتى الآن، الأغشية التقليدية تعزل أيونات الكلوريد بقيمة أكبر من أيونات الفلوريد، و يقتصر تطبيقها في إزالة الفلوريد من المياه المالحة، لأنه قبل إزالة واحد مكافئ من أيون الفلوريد، يجب إزالة كل أيونات الكلوريد في المحلول المعالج، الذي يستلزم مرحلة إعادة تمعدن إضافية ، واليوم فإن استخدام الأغشية في تخفيض ايونات الكلوريد أكثر من أيونات الفلوريد التي تحتبس.

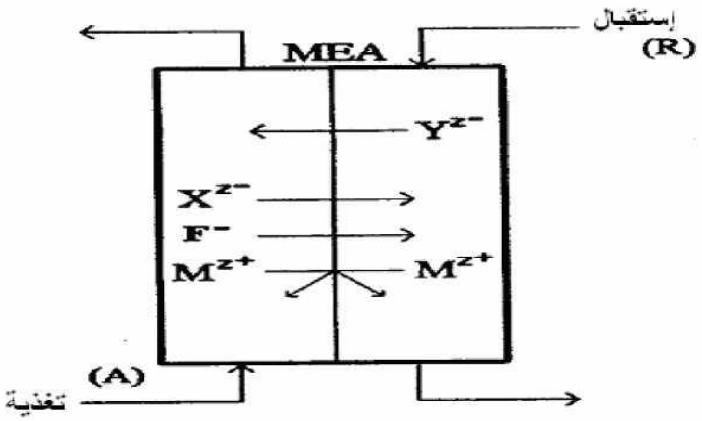


الشكل (III. 1) : تمثيل تخطيطي لعملية الميز الغشائي الكهربائي.

III.1.2.3. الميز الغشائي لـ Donnan :

فيما يتعلق بالميز الغشائي لـ Donnan ، فقط الأيونات من نفس الشحنة تتبادل في الإتجاه المعاكس من خلال الغشاء إذا كان الغشاء مثالي تتولد لديه قوة دافعة لنقل الأيونات F^- وX^{z-} و. ولذلك من الضروري إستخدام محلول ذا فاعلية كهروسالبية كبيرة في المستقبل (R) ، وعادة ما تكون أكبر 100مرة من تركيز المحلول المغذي (A).

وفي دراسة مقارنة قام الباحث Hichour وآخرون عام 1999 ،بأعمال تهدف إلى مقارنة الأداء بين عمليتين من الأغشية، تبين أن محتوى الفلوريد للمياه الطبيعية قيمتها تتماشى مع المعايير الدولية ،والتي يمكن الحصول عليها بغشاء الميز لـ Donnan والميز الغشائي الكهربائي.



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

وفي دراسة قام بها الباحث Hocine Garmer عام 2002 لمراقبة ظاهرة الأمتزاز 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، وللحد من استهلاك المحلول الإلكتروليتي نقوم بتغيير نمط المعالجة وذلك بأن نقوم بإضافة محلول له خصائص محفزة لمحلول الاستقبال في هذه الحالة عند إضافة مواد الإمتزاز مثل Al_2O_3 و ZrO_2 نلاحظ أن لها قدرة أكبر على تشكيل مركبات أخرى مع أيونات الفلوريد. [26]

III. 2.2.3. التناضح العكسي :

تعرف عملية التناضح العكسي (الأسموز) وتسمي أيضا بظاهرة الضغط الاسموزي وهي عملية انتقال عكسي للماء العذب من محلول الأكثر تركيز إلى المحلول الأقل تركيز وعرفت هذه الظاهرة منذ القرن الثامن عشر للميلاد وقد دخلت قيد التطبيق في النصف الثاني من القرن العشرين .

ومبدأ التناضح هو كالتالي : إذا كان التناضح شبه نفاذ حيث يسمح بنفاذ أو مرور عنصر دون الأخر، أي يسمح مثلا بمرور الماء دون الأملاح والعكس ، فإذا وضعنا محلول ملحي في جانب الغشاء شبه النفاد والجانب الأخر عذب، فمن المعروف طبيعيا أن ينتقل (ينفذ) الماء العذب (الأقل تركيز) إلى المحلول الملحي (الأكثر تركيزا) وذلك لإحداث التوازن في عملية التركيز وهذا ما يعرف بعملية التناضح ويستمر نفاذ الماء العذب في هذا الإتجاه وعليه يرتفع الضغط بجانب المحلول الملحي وتزداد بذلك مقاومة نفاذ ومرور الماء العذب حتى يصل إرتفاع الضغط إلى قيمة تمنع نفاذ الماء العذب تماما ، عند هذا الضغط يحدث توازن يسمي بالضغط الأسموزي ومبدأ التناضح العكسي هو تطبيق لضغط هيدروستاتي (أكبر من 30 بار) من الجانب الأكثر تركيزا بحيث تكون قوته اعلى بكثير من الحلولي للماء ونعكس هذه الظاهرة الاسموزية عن طريق تمرير مياه نقية من الوسط الاكثر تركيزا إلى الوسط الأقل تركيز .[27]

III. 3.2.3. نانوفلتر (التناضح العكسي بضغط منخفض) :

هي أحدث تقنية من بين عمليات الأغشية،فهي عملية لها عدة تطبيقات وخاصة معالجة الماء الشروب و مياه الصرف الصحي ، ظهور الأغشية الإنتقائية للأملاح المعدنية سمحت بتطوير معالجة المياه منخفضة التمعدن عند ضغوط منخفضة،والتي لها نفس مبدأ التناضح العكسي.

التكلفة الطاقوية للفصل تتراوح ما بين (0.5 - 2 كيلواط ساعي/ م^3)،حيث تشكل (1/5) من الطاقة اللازمة للتناصح العكسي و (1/8) من الطاقة الأزمة التقطير .

NF هو عبارة عن غشاء يستخدم في فصل الجزيئات المنحلة التي لها وزن جزيئي صغير نوعا ما بواسطة محلول مساعد لتوفير مياه الشرب العذبة .

حيث قام الباحث Thaikt وآخرون،عام 2007 ،دراسة لمقارنة أداء نوعين من الأغشية التي لها مسامات مختلفة الأقطار (90-400Da) ، وثانيا، لمراقبة تأثير بعض العوامل التجريبية على إزالة الفلوريد .

فتوصلوا إلى أن جودة المياه التي تقوم بمعالجتها أغشية NF400 مرضية لاسيما بالنسبة للمياه التي لها تركيز قليل من الفلوريد .أما بالنسبة للمياه التي لها تركيز عال من الفلوريد فيستخدم لها غشائي مرور مضاعف للحصول على قيمة مقبولة من الفلوريد هو وغيره من الأيونات الأخرى بالكاد لا تمر عبر الأغشية من نوع NF90 ، ومن بين إيجابيات هذه التقنية لانتقائية العالية للأملاح وخاصة لشوارد الفلوريد. حديثا استخدمت أغشية NF لفصل الأيونات أحادية التكافؤ، وفي تخفيض الفلوريد من المياه المالحة .[28]

III. 4.2 التبادل الأيوني :

III. 1.4.2. التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية :

التبادل الأيوني أو الشاردي عملية كيميائية يحدث خلالها تبادل أيونات (شوارد) في محاليل مادة تحتوي على أيونات حرة تشكل وسطا ناقلا للكهرباء ومركب كيميائي ، ويستخدم التبادل الأيوني في التنقية وفصل الشوائب من المياه و السوائل الأخرى بواسطة مبلمر أو مركبات التبادل الأيوني .

ومن المبادلات الأيونية الشائعة الراتنج (resin) و المبلمرات المسامية الزيوليت والتربة الطينية ،وقد تكون مبدلات الأيونات من النوع الذي يقوم بفصل الشحنات الموجبة ، التبادل الموجب (cations) أو الشحنات السالبة من المحلول، التبادل السالب (Anions) كما توجد أنواع لها قدرة على عزل الأيونات السالبة و الأيونات الموجبة على سواء،ويتم فصل الأيونات عن طريق تمرير المحلول في خليط من مبادلات الأيونات أو تمرير المحلول عبر عدة طبقات من المبدلات الأيونية ،لإمتصاص الأيونات غير المرغوب فيها وتبادلها مع أيونات أخرى مرغوب فيها .

فمن أجل إزالة أنيون الفلوريد تستخدم الراتنجات التي لها صلة بهذه الأنيونات كالراتنجات التي تحتوي مجموعة وظيفية أمونيومية ،أيونات الفلوريد تستبدل أيونات كلوريد المتواضعة على الراتنج كما يلي :

$$\text{Matrix} - \text{NR}_3^+F^- + Cl^- \rightarrow Matrix - NR_3^+Cl^- + F^- \quad (8.\text{III})$$

ايونات الفلوريد تستبدل ايونات الكلوريد المتوضعة على الراتنج .هذه العملية تستمر حتى تحتجز كل المواقع على الراتنج . الراتنج يتم غسله بالماء المشبع بملح الطعام .الايونات الجديدة للكلوريد تعوض ايونات الفلوريد مؤدية إلي تغذية الراتنج ، والبدء في عمليه أخرى. القوة الدافعة لإستبدال أيونات كلوريد في الراتنج التي لها كهروسالبية أقل أكبر من أيونات الفلوريد هذه التقنية تمكننا من إزالة أيونات الفلوريد إلي 90-95 % مع المحافظة علي طعم ولون الماء لسوء الحظ الراتنجات الحالية غالبا ما تكون غير محددة لهذا النوع من العمليات .والواقع أن صلة المبادلات الأيونية تجاه أيون الفلوريد عموما ضعيفة جدا بالنسبة للأيونات الأخرى. إلا أنه يأتي بعد الإزالة المسبقة لكلا الأنيونات الأخرى غير المرغوب فيها، مؤديا إلي تضخم التثبيتات فضلا عن المبالغة في كواشف التجديد الجدول يبين إنتقائية مختلفة الأنيونات بالنسبة إلي انتقائية أيون الهيدروكسيد لنوعين من الراتنجات الأنيونية .

الجدول (1.III): الانتقائيات النسبية للأنيونات على الراتنجات الأنيونية 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
HCO_3^-	6	1.2
F^-	1	0.3
Cl^-	22	2.3

ملاحظة : المشاكل المستقبلية و التخلص من الكواشف و تكاليف التجديد تقلل من إستخدام عملية الراتنجات .

III. 2.4.2. التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم :

في الفوسفات الطبيعي مثل الأباتيت والفسفوريت توجد دائما تراكيز من الفلوريد ،وكما هو الحال في العظام في الأباتيت $Ca_3(PO_4)_2.CaCO_3$ أيون الكربون عوض الفلوريد المر الذي يؤدي إلي تشكيل فليورابتيت غير قابل للذوبان وقابل لترسيب $Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ كما يبين التفاعل التالي :

$$Ca_3(PO_4)_2.CaCO_3 + 2NaF \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2 + Na_2CO_3 \quad (9.III)$$

هذا المبدأ نفسه في حالة استعمال هيدروكسيد الأباتيت $Ca_{10}(PO_4)_{10}(OH_2)$ حيث يتم إستبدال الهيدروكسيد بشوارد الفلوريد التي نحصل عليها من عظام الماشية و يمكن تطبيق هذا المبدأ صناعيا في تايلندا لإزالة الفلوريد من مياه الإستهلاك وذلك بإستخدام العظام المتفحمة للحيوانات.

وعمليا يمكننا أن نستعمل :

- ✓ رماد العظام ،المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض الفوسفوريك .
- ✓ مسحوق العظام ،المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض كلورهيدريك .
- ✓ الاباتيت الإصطناعية التي يمكن أن تنتج في الماء مع حمض لمزيج محدد بعناية لجير حمض الفسفوريك ومع ذلك فمن الأفضل إستخدام مزيج خاص من الفسفوريك الثلاثي وهيدروكسيد

اباتيت ،الفوسفات ثلاثي الكالسيوم ،تباع في شكل مسحوق،ولكن يمكن أيضا أن تتشكل من تفاعل حامض الفوسفوريك وكلوريد الكالسيوم أو الجير .

- ✓ الاختبارات التي أجريت مع مساحيق عظام كلسيه ، بينت أنه يمكن للفوسفات ثلاثي الكالسيوم أن يقلل من تركيز الفلوريد في حجم مقداره 480 لتر من 5 إلي أقل من 1 ملغ/ل. [29]

III.5.2. الإدمصاص :

عمليات الأمتزاز تقوم أساسا على ظاهرة فيزيو-إمتزازية سريعة جدا التي يمكن إتباعها وذلك بسبب انتشارها في الأماكن المدروسة وهي ظاهرة تثبيت كيميائية بطيئة جدا .الفلوريدات لها خاصية الإمتزاز في مختلف المركبات غير العضوية مثل الأباتيت $[3Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3]$ حيث يعوض أيون الكربونات بأيونات الفلوريد لإعطاء ملح فلوروأباتيت قليل الانحلال و أيضا على الألومين أو الكربون المنشط أو الجير الغني بالمغنزيوم وكذلك مسحوق أو فحم العظام .

ويمكن النظر في إستخدام المواد الممتزة المتاحة محليا : جوز الهند المتفحم، لب الفول السوداني،قشور اللبن، و الأرز و أكسيد المغنزيوم (MgO)، السربنتين، الفوسفات ثلاثي الكالسيوم أو الرماد الأسود الطيار "الرماد المتطاير " من محطات الطاقة. حتى لو كانت قدرة تثبيت لأيون الفلوريد منخفضة فتوفير هذه المواد يجعلها تقلل من تكلفة العملية .[30]

III. 1.5.2. 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 اللذان يمكن أن يتدخل أثناء المعالجة حيث يؤثر على فعاليتها .[31] الكلوريد لا يؤثر على قدرة إزالة الفلوريد بطريقة الألومين المنشط ، ودرجة الحموضة تلعب دورا هاما وبالتالي فإن قيمة الـ pH للمحلول تكون محصورة ما بين 5.0 - 6.0 لان pH>7، يصبح كل من السيليس و الهيدروكسيد أقوى منافس لأيونات الفلوريد لمواقع التبادل على الألومين المنشط ، و pH<5 تجعل الألومين المنشط ينحل في الوسط الحمضي حيث تؤدي إلى خسائر خلال الإمتزاز إن التفاعل الذي يحدث بين الألومين المنشط و كبريتات الألمنيوم أو حامض الكبريتيك يعطي نتائج جيدة تكون كالتالي :

$$Al_2(SO_4) + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ + 3SO_4^{2-} \qquad (10.III)$$

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

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

$$Al_6OH_{15}Cl_3 + 3NaF \rightarrow Al_6OH_{15}F_3 + 3NaCl \qquad (11.III)$$

إن معالجة مياه الشرب تتطلب هذه التقنية وذلك بإستخدام تراكيز عالية من الكواشف وذلك يؤدي إلي زيادة كبيرة في تكلفة المعالجة .[32]

III. 2.5.2. الكربون المنشط :

الكربون المنشط يقوم بتقليل تركيز الشوائب المتواجدة في المياه وإذا كانت الدراسة تشمل كميات كبيرة فإنه يمكن القول أن أي نوع من هذه الشوائب الممتزة يعتمد أساسا على حجم المسامات و كذلك يوجد بعض الجزئيات لا يمكن إمتزازها بمسامات صغيرة مقارنة بحجمها .يمكننا إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب و الفحم وجوز الهند و المخلفات النفطية .الفحم المنشط الذي ينتج من خامات مختلفة المصدر له قدرة كبيرة على تخفيض تركيز الفلوريد في الماء الشروب .إن عملية الإمتزاز تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني و فعاليتها تكون كبيرة عندما تكون درجة الحموضة أقل من 3.

III. 3.5.2. كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية ($KAl(SO_4)_2.12(H_2O)$) :

كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية تتفاعل مع قلوية لإنتاج راسب من هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$. حيث يظهر إمتزاز أيونات الفلوريد عليه ،هذه النتيجة لوحظت في معالجة المياه العذبة التي تحتوي على 3.6 مغ/ل من أيونات الفلوريد حيث خفضت إلى 1 مغ/ل، وذلك بإضافة 315 مع/ل من الملح . المعالجة بالامتزاز على الرواسب الألمنيوم ، و الأمتزاز على الألمنيوم المنشط أو على فحم العظام (المحتوي على الفوسفات) يندمج ضمن هذه التقنية .[33]

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

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

الـفصل الـرابـع

الأجهزة والطـرق

IV.1. مقدمـــة :

في هذا الجزء من العمل سوف نتكلم عن منطقة الدراسة و هي منطقة الوادي ثم نقوم كخطوة أولى إلي تقييم مستويات الفلوريد في أنحاء مختلفة من منطقة الوادي، قصد تحديد العينة التي تحتوي على تركيز أكبر منه، ثم نتطرق إلى تخفيضه بطريقة (التخثير-الدمجي) ودراسة العوامل المؤثرة :(الكتلة، الـ pH ودرجة الحرارة) وملاحظة إنخفاض تركيزه في الماء وذلك قصدي الحصول على الشروط المثلى لتخفيضه . وقد تم عمل هذه التجارب على مستوي مخبر كلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر والجزء الأكبر كان في مخبر الجزائرية للمياه وحدة الوادي.

IV.2. وصف منطقة الدراسة :

IV. 1.2. الوضعية الجغرافية :

تقع ولاية الوادي في الجنوب الشرقي من الوطن ، بين خطي عرض (32°م - 34°م) حيث تحتل مساحة تقدر بـ 8044586 كم² بتعداد سكاني يقدر بـ 652210 نسمة، أي بكثافة سكانية تقدر بحوالي 15 نسمة /كم² تتوزع ولاية الوادي علي 12 دائرة و 30 بلدية مقسمة إلي إقليمين طبيعيين :

- ✓ **إقليم وادي ريغ :** يقع في أرض منبسطة ويضم دائرتي جامعة و المغير .
- ✓ **إقليم وادي سوف :** يقع وسط العرق الشرقي الكبير ويظم 10 دوائر . [34]

تبعد حوالي 513 كلم عن الجزائر العاصمة، وهي تعتبر أهم ولايات الجزائر و ذلك لموقعها الاستراتيجي

حدودها :

- ✓ يحدها من الشمال ولايات تبسه و خنشلة وبسكرة.
- ✓ يحدها من الجنوب ولاية ورقلة.
- ✓ يحدها من الغرب ولايات الجلفة وبسكرة و ورقلة.
- ✓ يحدها من الشرق الجمهورية التونسية.

IV. 2.2. الوضعية المناخية :

تبعد ولاية الوادي عن البحر بـ 390 كم² ، فهي تعتبر من المناطق الأكثر إنخفاضا من سطر البحر ويعود ذلك إلي موقعها القريب من منطقة الشطوط المنخفضة ، حيث يعتبر مناخها من العوامل الطبيعية المؤثرة في المنطقة ، فمن المعروف أن المناخ هو العامل الأساسي في نمو النبات و كذلك

الحال بالنسبة لبناء التربة وتطورها و ما يتبع ذلك من تأثير مباشر على حياة الإنسان فندرة التساقط في مكان ما يجعله يبحث عن المياه في جوف الأرض أو في المناطق المجاورة له ومن الصعب تحديد دور المناخ لمفرده في التأثير على المنطقة لكون المؤثرات المناخية لا يمكن فصلها عن بقية العوامل الطبيعية الأخرى .

ولدراسة عناصر المناخ المميز للمنطقة تم الاعتماد على معطيات محطة الأرصاد الجوية بمنطقة قمار خلال 2015 - 2016 حسب مرجع [35] الواقعة على ارتفاع 62 متر على مستوي سطح البحر و على خط 6.78°م طولا و 3.50°م عرضا و تبعد حوالي 20 كلم شمال مدينة وادي سوف

IV. 1.2.2 الحرارة :

مناخ منطقة الوادي صحراوي جاف ، ودرجات الحرارة بها مرتفعة صيفا وتنخفض شتاء ولاسيما أثناء الليل ، فالمناخ هنا قاري يتميز بفوارق حرارية يومية وفصلية معتبرة ، وحسب معطيات الأرصاد الجوية تقدر درجة الحرارة بمعدل شهري بـ 22.9 م° حيث درجة الحرارة القصوى إبتداء من أفريل 29.8 م° إلي سبتمبر 35.9 م° حيث يصل معدل الحرارة خلال هذه الأشهر إلي 40.6 °م في شهر جويلية، واقل حرارة تكون في شهر جانفي 5.8 م° .

IV. 2.2.2 التساقط :

تساقط الأمطار في منطقة يعتبر ضعيف جدا في أغلب السنوات إلا في بعض الحملات المتباعدة و الغير منتظمة بسبب بعد المنطقة على البحر ويصل المتوسط السنوي للتساقط بالمنطقة إلي 54.04 ملم. فغالبا ما تكون النسب العالية لتساقط في أواخر الخريف 12.95 ملم وبداية الشتاء 21.08 ملم. [36]

IV.3.2.2 الرطوبة النسبية :

تتميز المنطقة بجفاف الهواء ، وغالبا ما تكون الرطوبة الجوية ذات مستويات ضعيفة وهذا راجع إلى عدم تشبع الهواء ببخار الماء، حيث يقدر متوسط الرطوبة ما بين 2015-2016 بـ 44.02 % ،كما تبلغ نسبة الرطوبة القصوى في شهر ديسمبر إلي 69.8 % أما أدنى نسبة تكون في شهر جويلية 28.95% .

4.2.2.IV الرياح :

تتميز ولاية الوادي بحركة هوائية نشطة على مدار السنة فتهب رياح شمالية وشمالية غربية (الظهراوي) من فيفري إلي أفريل ،و تهب رياح شرقية تسمى (البحري) وهي منعشة من أوت إلي أكتوبر وتهب رياح جنوبية تسمي (الشهيلي) وهي حارة ويكون ذلك خلال فصل الصيف . حيث سرعته القصوى تكون في شهر جوان و تقدر بـ 9.9 كم/سا أما أدنى فتكون في شهر جانفي تقدر بـ 3.45 كم/سا .

3.2.IV. الوضعية الجيولوجية :

تقع المنطقة ضمن المنخفض الصحراوي الكبير، و تتميز بوجود طبقات رسوبية تكونت عبر عدة عصور (رملية ، كلسيه ،.....) ، كما تعتبر المنطقة مستقرة حيث تنعدم فيها الزلازل و الإنزلاقات الأرضية .

IV. 4.2 .الوضعية الهيدرولوجية :

عرفت الصحراء عبر تاريخها الجيولوجي فترات تعرية قارية سمحت بتراكمات رسوبية كبيرة خزنت هذه الأخيرة كميات هائلة من مياه خلال الفترات المناخية الرطبة فالتشكيلات المائية الجوفية للصحراء الشمالية الشرقية هي من أصل رسوبي [37]

وتمثل خزانات مائية كبيرة يمكن إستغلالها مما يعوض ندرة التساقطات بالمنطقة . وعموما الدراسة المائية الهيدرولوجية تتكون من ثلاثة طبقات مائية وهي :

1.4.2.IV. الطبقة السطحية :

تتواجد هذه الطبقة في كل مناطق الولاية في الجزء السطحي لتكوينات القارية تتواجد في تكوينات الزمن الرابع علي عمق بين (60-10 م) تحت السطح وتعتبر هذه الطبقة مصدر هام و أساسي لمياه النخيل للمنطقة حيث يستغل عن طريق الآبار التقليدية أهم مصادر مياه هذه المنطقة الأمطار الوابلية التي تأتي خلال السنوات الاستثنائية و مياه السقي القادمة من الطبقة العميقة Pontien-albien ومياه الصرف الصحي ، وارتفاع منسوبها سبب مشكلة بيئية (القضاء على النخيل) في بعض مناطق الولاية .

IV. 2.4.2. الطبقة الوسطى COMPLEXE TERMINNAL :

يمتد هذا المركب على مساحة 350 ألف كم^2 ، وتتميز به خاصة المنطقة الصحراوية الغربية، ويشمل هذا المركب على وحدتين ستراتيغرافيتين éocène-cénonien moi-pliocène

المجرى العام لهذه الطبقة يبدأ من الجنوب وينتهي بمصب شط ملغيغ ومروان وخليج قابس بتونس ، وقد ساهم الاستغلال المتزايد لهذه الطبقة المائية في حدوث ظاهرة صعود المياه حيث يستغل منها الآن 611 بئرا . منها 104 للشرب و 507 للسقي .

IV. 3.4.2. الطبقة العميقة (continental intercalaire) :

تمتد هذه الطبقة على مساحة 600 ألف كم² وتشمل من الناحية الجيولوجية مجال ستراتيغرافي يمتد من الأسفل حيث التریاس trias إلى الأعلى حيث الألبيان albien ومن مكوناته الطين و الرمل المتماسك ويقدر المخزون المائي لهذه الطبقة حسب [38] بـ 2.7 مليار متر مكعب، تستغل هذه الطبقة حاليا من 1.9بئرا منها 4 للسقي و 15 للشرب، يصب إجمالي يقدر بـ 2440 ل/ثا وتراوح عمق البئر بين 1700و 2200متر ساهمت استغلال مياه هذه الطبقة في تفاقم مشكل صعود المياه.

IV. 3. المعالجة بطريقة التخثير– الدمجي :

نقوم بإزالة أيونات الفلوريد بالتخثر– الدمجي بملح $AL_2(SO_4)_3.18H_2O$ و $Fe_2(SO_4)_3.H_2O$. و $FeSO_4.7H_2O$.

IV. 1.3. مبدأ :

يتم التخثر عن طريق إضافة أملاح معدنية عادة ما تكون من الألمنيوم أو الحديد الثلاثي أو الثنائي، ثم ترسب على هيئة هيدروكسيد شحيح الذوبان يحدث عليه إمتزاز أيونات F^- ثم يتم طرحها بالترشيح .

IV. 4. تعيين تركيز الفلوريد :

IV. 1.4. شروط أخذ العينات :

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

- ✓ ترك الحنفية مفتوحة لمدة زمنية لتصريف الأجسام العالقة .
- ✓ أخذت العينات في قارورات بلاستيكية (من البولي إثيلين) حجمها 1.5 لتر،حيث غسلت بماء العينة عدة مرات، ثم ملئت دون ترك الهواء بها و أغلقت بإحكام.
- ✓ العينات أخذت مباشرة من المنبع وذلك للحفاظ على ثبات كمية الفلوريد لأن مياه الشبكة متغيرة في كمية المزج (بين الماء الساخن والبارد) في مختلف خزانات التوزيع.
- ✓ القارورات تحفظ في درجة حرارة الغرفة.

- ✓ الحفاظ على العينة لا يتجاوز 48 ساعة .
- ✓ لتجنب كل الأخطاء وسهولة إجراء التحليل قمنا بإلصاق بطاقة عليها: مصدر العينة وتاريخ اقتنائها.

قد أخذت عينات مباشرة من منابع مختلفة من منطقة الوادي في قارورات من البلاستيك(لتحليل الفلوريد يجب أخذ العينة في قارورة من البلاستيك)

اخترنا خمس (05) منابع للعينات :

- منبع حي النصر –وادي العلندة .....(مـــاء بارد)
- منبع حي 19 مـــارس ..... (مـــاء بارد)
- منبع كوينين .....(مـــاء بارد)
- منبع حي الشهداء .....(مـــاء ساخن)
- منبع حي طريق تقرت.....(مـــاء ساخن)

IV. 2.4. المواد والأجهزة المستعملة :

IV. 1.2.4. الأجهزة والوسائل المستعملة :

IV. 1.1.2.4. الوسائل المستعملة :

- ✓ ماصة معيارية 2 و 10 مل من البلاستيك .
- ✓ مخبار معياري 100 مل من البلاستيك .
- ✓ بيشر 100 و 250 مل.
- ✓ كؤوس (jetables) من البلاستيك سعتها 150 مل.
- ✓ ملاعق ، ميزان حساس .
- ✓ مخلاط مغناطيسي ،قضبان مغناطيسية .
- ✓ ورق ترشيح .

IV. 2.1.2.4. الأجهزة المستعملة :

جهاز pH متر ، جهاز قياس تركيز الفلوريد ⁂مطياف الأشعة فوق البنفسجية ⁂

- **طريقة عمل الجهاز Ph متر :**

✓ نوصل جهاز الـ pH متر بمنبع للتيار الكهربائي ،ثم نضغط على مفتاح التشغيل.

✓ التأكد من أن القطب موصل بشكل صحيح .

✓ نغسل القطب بالماء المقطر و ننشفه بالقطن الخاص .

✓ يعدل الجهاز باستخدام محلولين موقيين معلومي قيمة الـ pH .

✓ نغمس قطب الجهاز في المحلول ذو pH=4 ننتظر لحظات قليلة، ثم نثبت القراءة على قيمة pH المحلول الموقى .

✓ نغسل القطب بالماء المقطر مع الحرص على تنشيفه (لا نضغط على جوانب القطب أثناء المسح).

✓ نغمس قطب الجهاز مرة أخرى في محلول ذو pH=7 و كذلك نفس العملية عند pH=10 ونكون قد قمنا بتهيئة الجهاز لقراءة pH .

✓ نضع الإلكترود في بيشر معقم يحوي الماء المراد تحليله فيعطينا النتيجة مباشرة .

- **جهاز قياس تركيز الفلوريد : (Spectrophotomètre DR2500)**

✓ نوصل الجهاز بمنبع التيار الكهربائي ثم نضغط علي مفتاح التشغيل .

✓ بعد فتح الجهاز نضغط على (Hach programs) ،يتم اختيار البرنامج الخاص بالفلور (program 190 Fluoride) باستعمال اللوحة الرقمية التي تظهر على الجهاز

✓ نضغط على التعليمة (start) .

✓ نقوم بتعديل صفر الجهاز وذلك بوضع 10 مل من الماء المقطر في الأنبوب المخصص له ونضيف إليها 2 مل من كاشف SAPDNS ننتظر قليلا ثم نقوم بالقراءة فنجد أن تركيز الفلوريد به (0.00 مغ/ل) .

✓ نملئ الانبوية حتى التدريجة 10 مل من العينة المقصودة بالدراسة ونضيف إليها 2 مل من كاشف SPADNS نرج قليلا ثم نضعها في جهاز بعد دقيقة تقريبا يقوم الجهاز بإعطاء نتيجة تظهر على شاشة تتمثل في تركيز الفلوريد بـ مغ/ل .

IV. 2.2.4. المحاليل والمواد المستعملة :

✓ ملح $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ بنقاوة 100 % .

✓ ملح $Fe_2(SO_4)_3. H_2O$ بنقاوة 100 % .

- ✓ ملح $FeSO_4.7H_2O$ بنقاوة 100 % .
- ✓ محلول موقى.
- ✓ ماء مقطر .

IV. 3.4. دراسة العوامل المؤثرة :

نجري الدراسة على عينة ماء حي النصر- وادي العلندة تركيز الفلوريد فيه : 2.4 مع/ل.

- **الطريقة :**

أجريت التجارب وفق المراحل التالية :

أخذ كؤوس بلاستيك وكتب عليها نوع ومقدار العامل المدروس وأضيف لكل منها :

- ✓ 10 مل ماء العينة مع قياس الـ pH والحرارة T .
- ✓ نظيف في الكؤوس الكتل اللازمة مع الرج لمدة 03 دقائق بواسطة خلاط مغناطيسي ثم نتركه لمدة 10 دقائق ليتشكل الراسب ثم الترشيح العادي للمزيج .
- ✓ ثم نأخذ 10 مل منه ونضيف إليه 2 مل من كاشف SPADNS ونقوم بالرج ونضعها في الأنبوبة الخاصة بجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre DR2500) الذي يقوم تلقائيا بإعطاء النتيجة على الشاشة وتتمثل في تركيز الفلوريد في العينة .
- ✓ وبعد هذه الخطوة نعيد نفس المراحل السابقة بالنسبة للعينة المدروسة ثم نقوم بقراءة تركيز الفلوريد على الجهاز.

وبعد قراءة تراكيز مختلفة للفلوريد نأخذ قيمة الكتلة المناسبة المضافة للعينة التي أعطت التركيز الأمثل للفلوريد كقيمة مرجعية والتي سنستعملها عند تغيير عاملي تأثير الـ pH و الحرارة T .

IV.1.3.4. تـأثير الكـتلـة :

أجريت عند pH العينة ودرجة حرارة المخبر مع تغيير كمية الكتلة المضافة .

1) المعالجة بكبريتات الألمنيوم :

أجريت عند (pH= 7.20 . T=22.6°C) كما هو مبين في جدول (2.VI).

2) المعالجة بكبريتات الحديد الثلاثي :

أجريت عند (pH= 7.20 . T=22.6°C) كما هو مبين في جدول **(3.V)**.

3) المعالجة بكبريتات الحديد الثنائي :

أجريت عند (pH= 7.20 . T=23.01°C) كما هو مبين في جدول **(4.V)**.

2.3.4.IV. تأثير الـ pH :

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت الكتلة m المضافة ودرجة الحرارة T مع تغيير قيم الـ pH بمحاليل موقية لها pH ثابتة ومحصورة ما بين (3 – 8) قبل إضافة ملح .

1) المعالجة بكبريتات الألمنيوم :

أجريت عند (m=0.0030 g , T=25.20°C) مع تغيير قيم الـ pH كما هو مبين في جدول (**V. 5**)

2) المعالجة بكبريتات الحديد الثلاثي :

اجريت عند (m=0.0299 g , T=22.30°C) مع تغيير قيم الـ pH كما هو مبين في جدول (**V. 6**)

3) المعالجة بكبريتات الحديد الثنائي :

أجريت عند (m=0.7694 g , T=27.10°C) مع تغيير قيم الـ pH كما في جدول **(V. 7)**.

3.3.4 .IV. تأثير درجة الحرارة T:

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت الكتلة وقيمة الـ pH بمحلول موقي قبل إضافة الملح مع تغيير في درجة الحرارة T من (0 إلي 50 °م)

1) المعالجة بكبريتات الألمنيوم :

أجريت عند (m=0.0030 g , pH= 8) مع تغيير قيم T. كما هو مبين جدول **(V. 9)**.

2) المعالجة بكبريتات الحديد الثلاثي :

أجريت عند (m=0.0299g , pH=7.3) مع تغيير قيم T كما هو مبين في جدول **(V. 10)**.

3) المعالجة بكبريتات الحديد الثنائي :

أجريت عند (m=0.7694 g , pH=7.5) مع تغيير قيم T كما هو مبين في جدول **(V. 11).**

الــفصل الخامـس

نتـائج ومنـاقشة

1.V.مقـــــدمـــة :

في هذا العمل حاولنا تحديد تركيز الفلوريد في بعض المنابع المختلفة بمنطقة الوادي ، وذلك قصد تحديد العينة التي تحتوي على تركيز أكبر من الفلوريد و لمعالجتها بطريقة التخثير الدمجي بأملاح (الألمنيوم – الحديد الثلاثي و الثنائي) والقيام بدراسة لتحديد الشروط المثلي والتي تعطي مردود إزالة أحسن (لكل من الكتلة و الـ pH و الحرارة)، حسب معايير منظمة الصحة العالمية 1.5مغ/ل.

2.V. تحديد تركيز الفلوريد لبعض مياه منابع منطقة الدراسة :

النتائج المتحصل عليها لمختلف قيم تراكيز الفلوريد في بعض المنابع المدروسة من ولاية الوادي مدونة في الجدول حيث م°T= 20.1 .

جدول (1.V): تركيز الفلوريد في المنابع.

المنبع	الحالة	C_{F^-}بالعينة (مغ/ل)
وادي العلندة	بارد	2.4
حي 19 مـارس	بارد	2.25
كوينين	بارد	2.4
حي الشهداء	ساخن	0.44
طـريق تقـرت	ساخن	1.2

من خلال الجدول نلاحظ اختلاف في قيم تركيز الفلوريد في المنابع الخمسة حيث نلاحظ في منبع وادي العلندة قيمة الفلوريد به 2.4 مغ/ل ، وهي القيمة الأكبر . ويفسر ذلك الارتفاع في قيمة الفلوريد إلي احتواء صخور طبقات الارض على كمية كبيرة من الفلوريد .

3.V. نتائج المعالجة بالتخثير الدمجي :

عملية المعالجة أجريت على عينات من ماء وادي العلندة البارد حيث تركيز الفلوريد به 2.4 مغ/ل.
باستعمال $AL_2(SO_4)_3.18H_2O$ و $Fe_2(SO_4)_3.H_2O$ -$FeSO_4.7H_2O$.

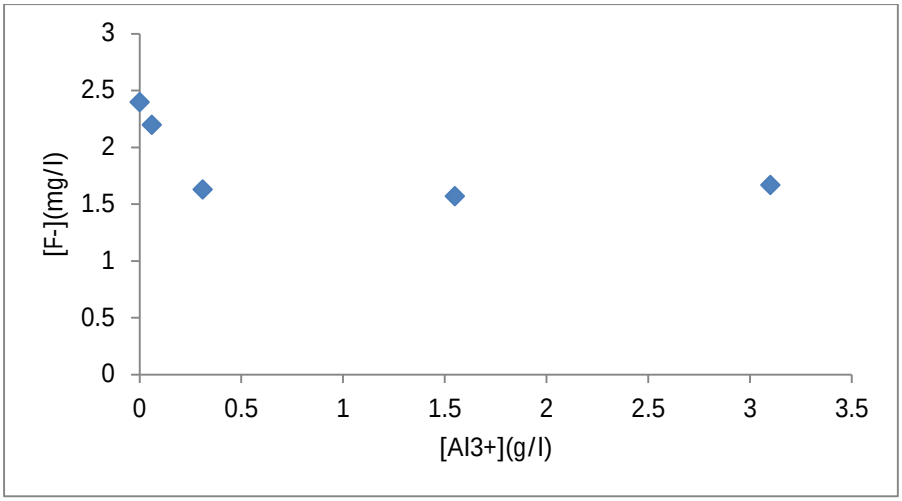
V.3.1. تأثير الكتلة المضافة:

1) المعالجة بـ $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$:

عند pH= 7.20 ،T=22.6°C

جدول (V. 2):تأثير تركيز أيونات Al^{3+} باستعمال كبريتات الألمنيوم.

m المضافة (غ)	0.0025	0.0030	0.0035	0.0039	0.0049
$[Al^{3+}]$ (غ/ل)	0.0020	0.0024	0.0030	0.0032	0.0040
$[F^-]$ (مغ/ل)	2.2	1.56	1.49	1.09	0.98



الشكل (V.1) : تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم $[Al^{3+}]$.

من خلال النتائج المدونة بالجدول(V. 2) والشكل (V.1)نلاحظ أن قيمة الفلوريد تتناقص تدريجيا بزيادة $[Al^{3+}]$ المضاف لأنه عند التحليل المائي لملح الألمنيوم في الماء المعالج ينتج راسب جيلاتيني $Al(OH)_3$ الذي يتشكل بوجود قساوة مؤقتة (HCO_3^-) وفق التفاعل التالي :

$$3Ca(HCO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 6CO_2 \qquad (1.V)$$

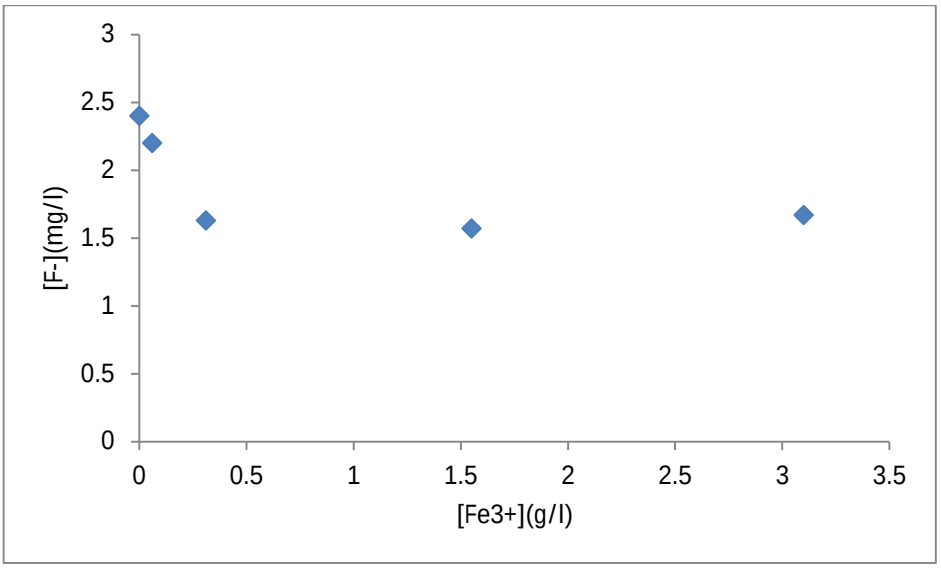
ونفسر انخفاض تركيز أيونات الفلوريد في الماء بحدوث إمتزاز وذلك حسب المرجع [39] على مياه الجنوب الجزائري.حيث أكد في دراسته أن $Al(OH)_3$ يمتلك سطحه على قدرة تثبيت أيونات الفلوريد . وقد تم اختيار كتلة كبريتات الألمنيوم 0.0030 غ حيث يصبح تركيز الفلوريد في الماء 1.56 مغ/ل الذي يوافق منظمة الصحة العالمية ،وذلك لاستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH ودرجة الحرارة .

2) المعالجة بـ $Fe_2(SO_4)_3.H_2O$:

عند pH= 7.20، T=22.6°C

جدول (3.V):تأثير تركيز أيونات Fe^{3+} باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي.

0.0411	0.0299	0.0187	0.0112	0.0037	m المضافة (غ)
0.11	0.08	0.05	0.03	0.01	$[Fe^{3+}]$ (غ/ل)
1.20	1.50	1.76	2.07	2.32	$[F^-]$ (مغ/ل)



الشكل (2.V):تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم $[Fe^{3+}]$.

نلاحظ من خلال الجدول (3.V) و الشكل (2.V) أن كمية الفلوريد تتناقص بزيادة كتلة الحديد المضاف ويفسر ذلك النقصان عند إضافة ملح كبريتات الحديد الثلاثي بأنها تتفكك إلي أيونات Fe^{3+} وتتفاعل هذه الأخيرة مع OH^- من الماء وبذلك يتشكل الراسب $Fe(OH)_3$ وفق التفاعل التالي :

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} \qquad (2.V)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \qquad (3.V)$$

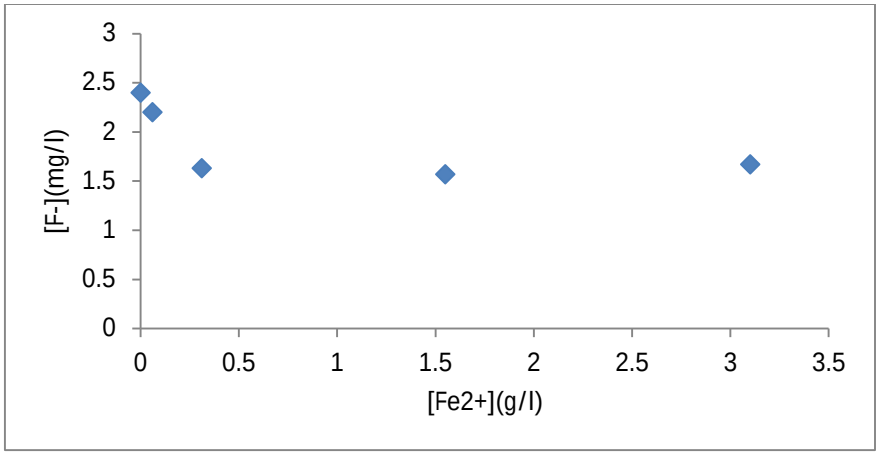
هذا الراسب يحدث على سطحه تثبيت الفلوريد وقد تم اختيار الكتلة المضافة الأمثل (0.0299 غ) التي أعطت قيمة تتوافق مع القيم المنصوص عليها من طرف (OMS) وهي 1.50 مغ/ل وسوف نستخدم هذه الكتلة في دراسة تأثير عاملي كل من الـ pH ودرجة الحرارة .

3) المعالجة بـ $FeSO_4.7H_2O$:

عند pH= 7.20 ، T=23.01°C

جدول (4.V):تأثير تركيز أيونات Fe^{2+} باستعمال الحديد الثنائي .

m المضافة (غ)	0.0289	0.0153	0.7694	1.5388	3.0728
$[Fe^{2+}]$ (غ/ل)	0.06	0.31	1.55	3.1	6.19
$[F^-]$ (مغ/ل)	2.2	1.63	1.57	1.67	1.85



الشكل (3.V):تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم $[Fe^{2+}]$.

من خلال النتائج المدونة في الجدول (4.V)والشكل (3.V) نلاحظ أن قيمة الفلوريد تتناقص تدريجيا بزيادة الكتلة المضافة عند القيمة 0.7694 غ فيكون تركيز الفلوريد مساوي للمعايير الدولية حيث يصبح 1.57مغ/ل ويرجع ذلك إلي تفكك الحديد في الماء كالتالي :

$$FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (4.\mathbf{V})$$

ثم تتفاعل ايونات الحديد الثنائي مع HCO_3^- وفق معادلة التالية :

$$Fe^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow Fe(HCO_3)_2 \qquad (5.\mathbf{V})$$

والذي ينحل في الماء متأكسدا بالـ O_2 المنحل إلي $Fe(OH)_3$كالتالي :

$$4Fe(HCO_3)_2 + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_{3\,(s)} + 8H_2CO_3 \qquad (6.\mathbf{V})$$

حيث $Fe(OH)_3$ يحدث عليه امتزاز ايونات الفلوريد .

أما الزيادة في تركيز الفلوريد بعد الكتلة المثلي وذلك بزيادة كمية الملح ، لان Fe^{2+} المضافة تتأكسد في الماء المحتوي على O_2 المنحل Fe^{3+} و OH^- . وهذا ما يرفع قلوية الوسط فيحدث تشكل للمعقد $Fe(OH)_4^-$ فتزداد بذلك ايونات F^- في المحلول .

4) مقارنة نتائج تأثير الكاتيونات على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح المضافة :

من خلال النتائج المدونة في الأشكال**(1.V)** و **(2.V)** و **(3.V)** والجداول الموافقة لها نلاحظ أن المعالجة باستعمال كبريتات الألمنيوم أكثر فعالية لكونها تستخدم كمية قليلة وأكبر فعالية في تخفيض تركيز الفلوريد

2.3.V. تأثير الـ pH :

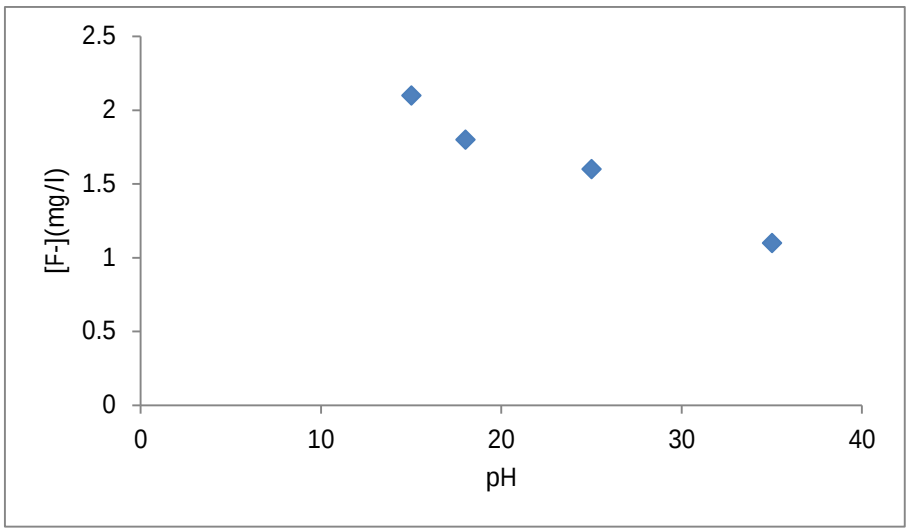
قمنا بتثبيت الكتلة المضافة و قيمة درجة الحرارة العادية للمخبر .

1) المعالجة بـ $AL_2(SO_4)_3.18H_2O$:

m =0.0030 g T= 25.20°C

جدول (5.V): تأثير pH باستعمال كبريتات الألمنيوم .

العينة pH	4	5	6	7.01	8
$[F^-]$ (مغ/ل)	1.9	1.47	1.20	1.22	1.47



الشكل (4.V) :تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم pHفي المعالجة بالألمنيوم .

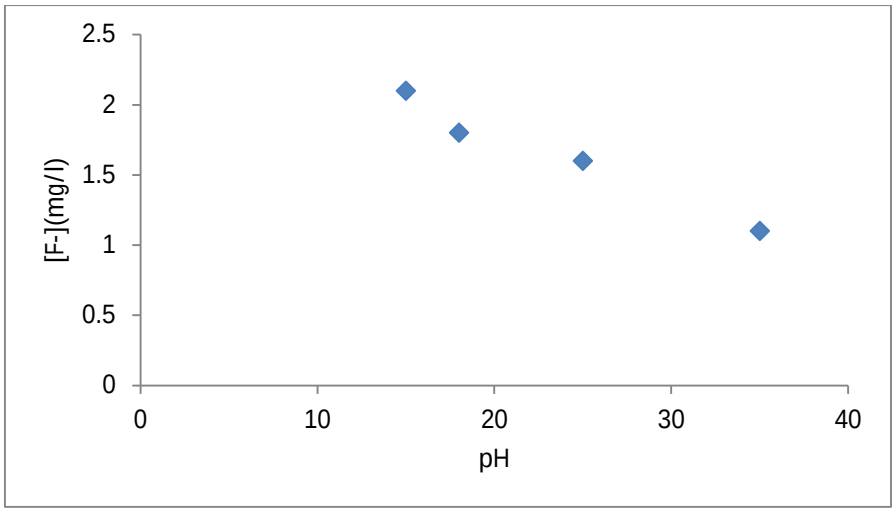
نلاحظ أن قيم F^- المتبقية تقل بزيادة الـ pH تدريجيا حيث يصل تركيز الفلوريد إلي قيمة مثلى يقدر بـ 1.47 مغ/ل، هذه القيمة تكون عند pH =8 . ويرجع هذا التناقص إلي طبيعة الوسط الذي توجد به العينة (حمضي اوأساسي) حيث يتشكل راسب $Al(OH)_3$ عند pH حمضي . أما عند pH أساسي يتم تحرير F^- الممتزة على الراسب فيزداد بذلك تركيزه في الماء .

وقد اخترنا pH =8 حيث تركيز 1.47 مغ/ل وهو OMS التي قيمها محصورة بين (0.7 – 1.5) مغ/ل والتي سنستعملها في تأثير عامل الحرارة .

2) المعالجة بـ $Fe_2(SO_4)_3. H_2O$:

جدول (6.V): تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي .

pH العينة	4.02	5	6	7	8
$[F^-]$ (مغ/ل)	1.8	1.35	1.4	1.48	1.7



الشكل (5.V) :تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم pH عند معالجة بالحديد الثلاثي.

نلاحظ أن قيم F^- المتبقية تقل بزيادة الـ pH تدريجيا حيث يصل تركيز الفلوريد إلي قيمة مثلى تقدر بـ 1.48مغ/ل، هذه القيمة تكون عند pH =7 .. ويرجع هذا التناقص إلي طبيعة الوسط الذي توجد به العينة (حمضي أو أساسي) حيث يتشكل راسب$Fe(OH)_3$ الذي يحدث عليه إمتزاز ايونات F^-، أما عند الزيادة في قيمة pH يتم تحرير F^- الممتز على الراسب فيزداد بذلك تركيزه في الماء.

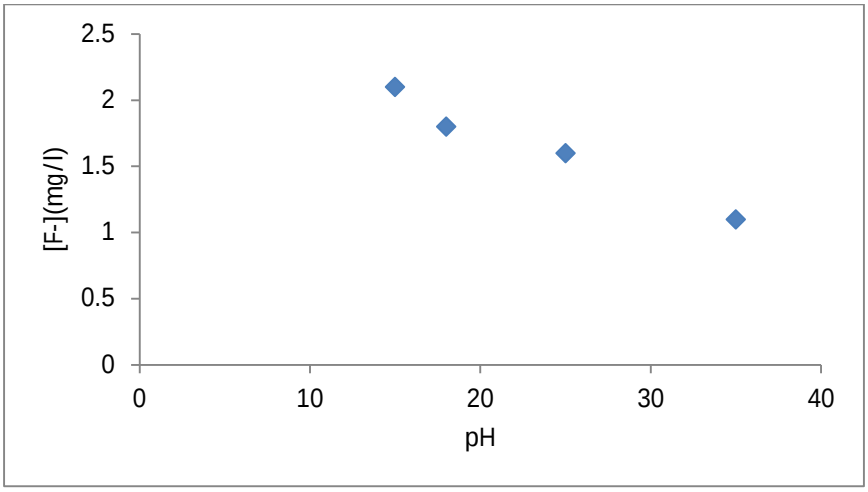
وقد اخترنا pH =7 حيث يكون عندها تركيز الفلوريد1.48مغ/ل والذي يوافق منظمة الصحة العالمية(OMS) التي سنستعملها في تأثير عامل الحرارة .

3) المعالجة بـ $FeSO_4.7H_2O$:

الكتلة المضافة 0.7694 غ ، T= 27.10°C

جدول (7.V): تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الحديد الثنائي.

العينة pH	4	5	6	7.1	8
[F^-] (مغ/ل)	2.33	2.00	1.80	1.44	1.32



الشكل (6.V) :تغيرات تركيز [F^-] بدلالة قيم pH عند معالجة بالحديد الثنائي.

نلاحظ من خلال النتائج المدونة بالجدول**(7.V)** والشكل المرافق أن تركيز الفلوريد المتبقي يتناقص بزيادة pH لان زيادة pH ترفع من قيمة OH^- فتؤدي إلي زيادة تشكيل $Fe(OH)_3$ الذي بدوره تحدث عليه عملية إمتزاز لأيونات الفلوريد حسب المعادلة التالية :

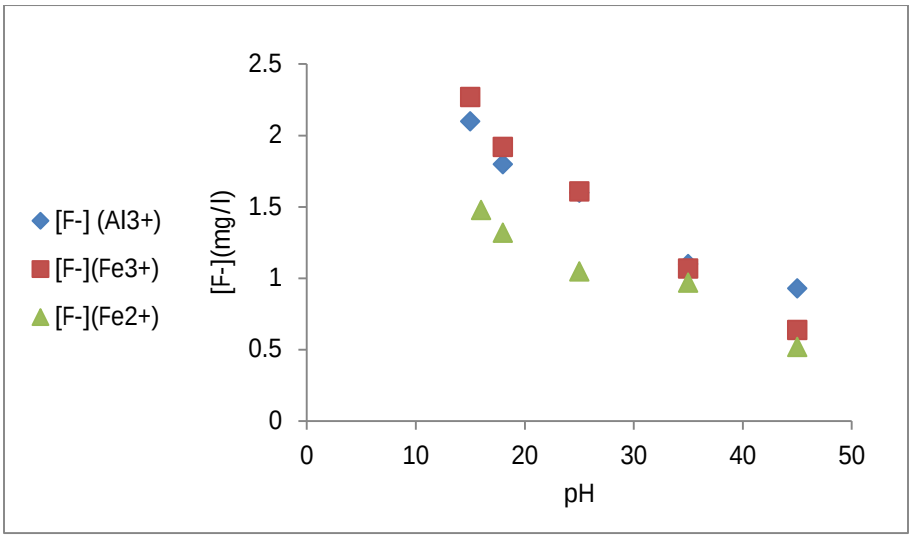
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad (7.\mathbf{V})$$

وعليه فإن قيمة الـ pH المثلي والتي يتوافق تركيز الفلوريد في الماء هي pH= 7.1 وتركيز الفلوريد الموافق لها هي 1.44 مغ/ل .

4) مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح :

جدول (8.V) : قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة الـ pH لمختلف الأملاح.

pH	$[F^-](Al^{3+})$	$[F^-](Fe^{3+})$	$[F^-](Fe^{2+})$
4	1.9	-	2.33
4.02	-	1.8	-
5	1.47	1.35	2.00
6	1.20	1.4	1.80
7	-	1.48	-
7.1	1.22	-	1.44
8	1.47	1.7	1.32



الشكل (7.V) : تأثير الــ pH .

من خلال الشكل (**7.V**) و الجدول (**8.V**) نلاحظ أن تأثير الــ pH متقارب في حدود (7-8) ولكن كبريتات الألمنيوم و الحديد الثلاثي لهم نجاعة اكبر مقارنة بالحديد الثنائي .

V. 3.3.تأثير درجة الحرارة T:

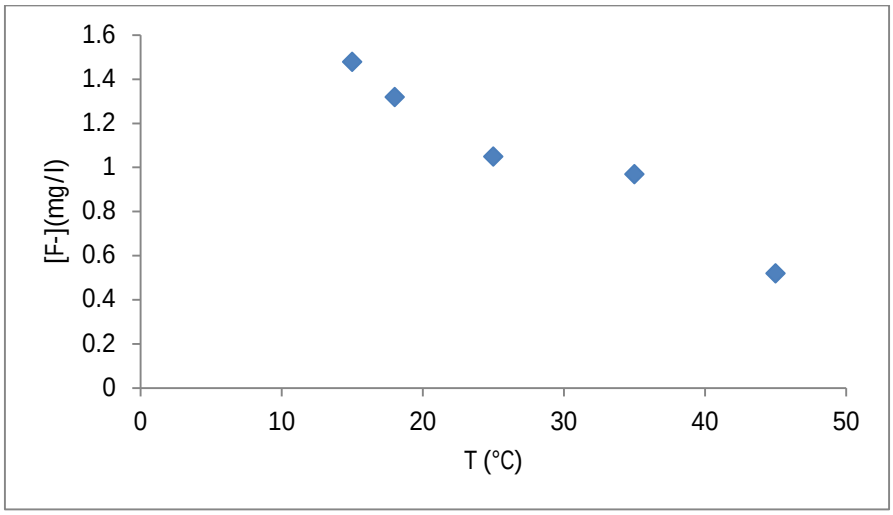
قمنا بتثبيت الكتلة المضافة وقيمة الـ pH المثليين .

1) المعالجة بـ $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$:

الكمية المضافة 0.0030غ ، pH= 8

جدول (9.V):تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال كبريتات الألمنيوم .

درجة حرارة العينة (م°)	15	18	25	35	45
$[F^-]$ (مغ/ل)	2.1	1.80	1.52	1.10	0.93



الشكل (8.V) :تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم Tعند معالجة بالألمنيوم.

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن قيمة الفلوريد تقل بزيادة درجة الحرارة وذلك لان درجة الحرارة تقلل من عامل اللزوجة وفق العلاقة(Guzman-andrade) :

$$\eta = e^{B/T}.A \qquad (8.V)$$

حيث A و B ثابتان يتعلقان بنوعية السائل ، ونقصان η يؤدي إلي زيادة السرعة التي تتحرك بها الجسيمات الغروانية في المجال الكهربائي بواسطة العلاقة التالية :

$$V = Z.D.E/4.\pi.\eta \quad \text{و} \qquad (9.V)$$

$$V_{mob} = V/E \qquad (10.V)$$

حيث :

- V : سرعة الجسيمات المشاهدة .
- Z : جهد زيتا .
- D : ثابت العزل للوسط .
- E : شدة المجال الكهربائي .
- V_{mob} : تمثل سرعة الجسيمات .
- η : عامل اللزوجة .

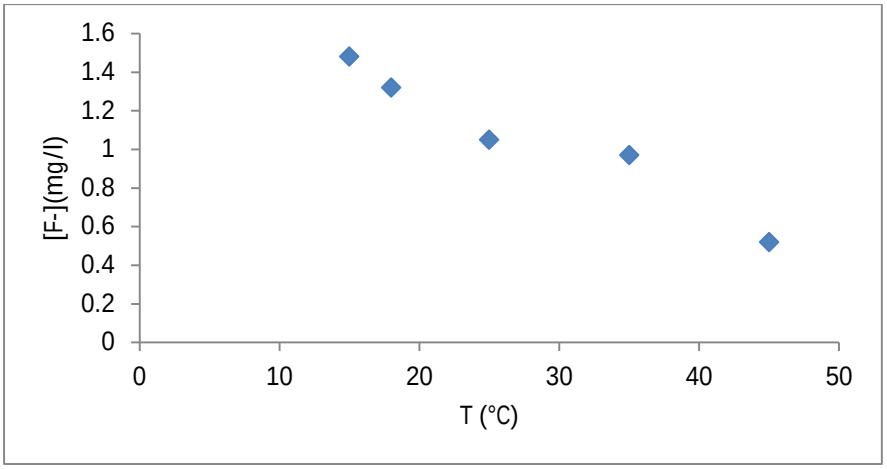
والتي تعمل على الزيادة في حركة الجزيئات حسب[41,40]. مما يزيد من احتمال تقاربهما وهذا يرفع من امتزاز أيونات الفلوريد على سطح الهيدروكسيد وهذا بمثابة عملية التحريك .

2) المعالجة بـ $Fe_2(SO_4)_3. H_2O$:

الكمية المضافة 0.0299 غ ، pH= 7.1

جدول (10.V):تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال الحديد الثلاثي.

درجة حرارة العينة (م°)	15	18	25	35	45
$[F^-]$ (مغ/ل)	2.27	1.92	1.61	1.07	0.64



الشكل (9.V) : تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم Tعند معالجة بالحديد الثلاثي.

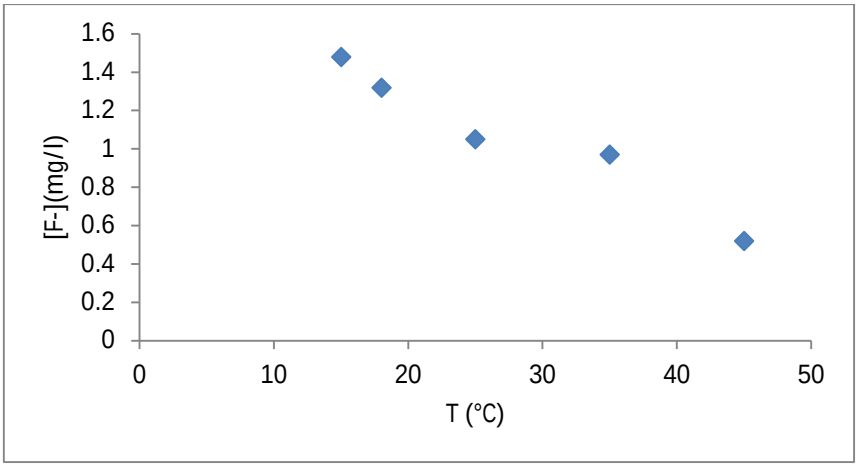
من خلال نتائج الجدول نلاحظ أن كمية الفلوريد المتبقية في الماء المعالج تتناقص بزيادة درجة الحرارة ويرجع ذلك لنفس السبب المذكور في المعالجة السابقة وتم اختيار درجة الحرارة المثلي 25م° والتي تخفض كمية الفلوريد إلي 1.61 مغ/ل . والقريبة من المجال الموصى به من قبل O.M.S

3) المعالجة بـ $FeSO_4.7H_2O$:

الكمية المضافة 0.7694 غ ، pH=7.1

جدول (11.V) :تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال الحديد الثنائي .

درجة حرارة العينة (°م)	16	18	25	35	45
$[F^-]$ (مغ/ل)	1.48	1.32	1.05	0.97	0.52



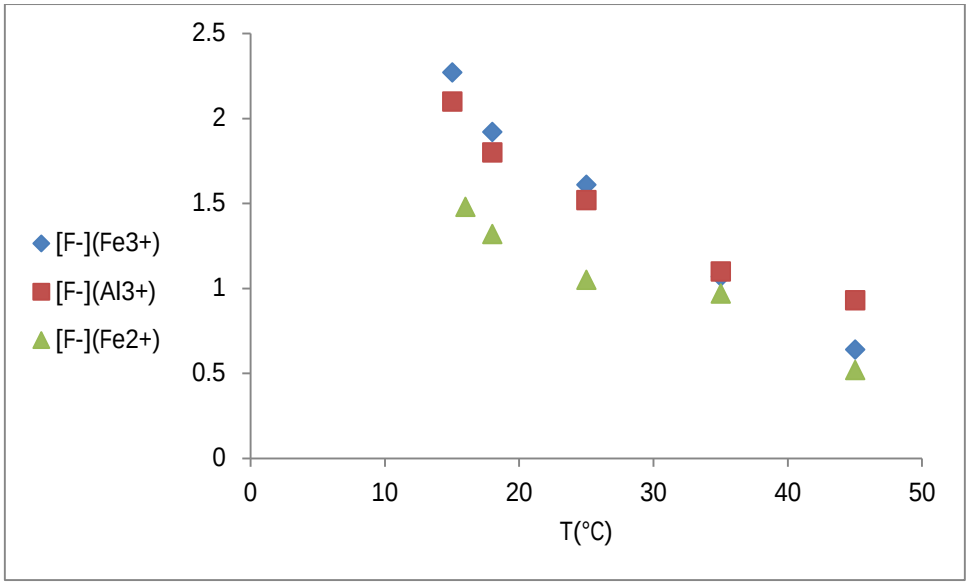
الشكل (10.V) :تغيرات تركيز $[F^-]$ بدلالة قيم Tعند معالجة بالحديد الثنائي..

من خلال نتائج الجدول نلاحظ أن كمية الفلوريد المتبقية في الماء المعالج تتناقص بزيادة درجة الحرارة ويرجع ذلك لنفس السبب المذكور في المعالجة السابقة وتم اختيار درجة الحرارة المثلي 16 م° والتي تخفض كمية الفلوريد إلي 1.48 مغ/لو التي تتوافق مع النتائج الموصى بها من قبل منظمة الصحة العالمية OMS.

4) مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح:

جدول (12.V) : قيم تركيز الفلوريد المتبقي بدلالة الـ pH لمختلف الأملاح.

T(°C)	$[F^-](Al^{3+})$	$[F-](Fe^{3+})$	$[F^-](Fe^{2+})$
15	2.1	2.27	-
16	-	-	1.48
18	1.80	1.92	1.32
25	1.52	1.61	1.05
35	1.10	1.07	0.97
45	0.93	0.64	0.52



الشكل (11.V) : تأثير درجة الحرارة .

من خلال نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد المدونة بالجدول (**12.V**) و الشكل الموافق (**11.V**) له نستنتج أن كبريتات الألمنيوم هي الأفضل في تخفيض نسبة الفلوريد من مياه الشرب .

4.V منــاقـشة عـامــة :

الجدول (13.V) :قيم تركيز الفلوريد بعد إضافة كتل من أملاح التخثير و تأثير كل من الـ pH ودرجة الحرارة.

نوع الملح المضاف	العوامل المؤثرة				[F-] (مغ/ل)	[F-] المتبقي (مغ/ل)
	تركيز الملح المضاف (غ/ل)	m المضافة (g)	الـ pH	T (°م)		
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	0.002	0.003	8.0	25	2.4	1.52-1.47
$Fe_2(SO_4)_3.H_2O$	0.08	0.029	7.0	25	2.4	1.61-1.48
$FeSO_4.7H_2O$	1.5	0.769	7.1	16	2.4	1.57-1.44

من خلال النتائج المبينة في الجدول (**13.V**) نستنتج أن كبريتات الألمنيوم هو الملح الأمثل من بين الأملاح الأخرى في معالجة مياه الشرب وذلك لتخفيض نسبة الفلوريد ويعود ذلك إلي :

- الكمية المضافة من كبريتات الألمنيوم صغيرة مقارنة بالأملاح الأخرى .
- قيمة الـ pH المطبقة تتماشي مع الموصى بها من طرف OMS (6.5 – 9).
- درجة الحرارة القريبة من الدرجة العادية .
- عند دراستنا للعوامل المؤثرة فإن القيم المفضلة لتخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة إلي 1.50 ملغ/ل عن استخدام كبريتات الألمنيوم هي :
  - ✓ الكتلة المضافة = 0.003 غ.
  - ✓ الــ pH = 8.00 .
  - ✓ درجة الحرارة = 25 م°.

من خلال هذه الدراسة حاولنا التعرف على أحد أهم مكونـات الميـاه الصـالحة للشـرب ، الـذي لـه تـأثير كبير على صحة الإنسان وبيئته وهو عنصر الفلوريد، هذا العنصر الكيميائي لا يتواجد في المياه فقط ، بل نجده في الشاي والتمر اللذان يستهلكان بكثرة من طرف سكان منطقة الوادي .

بناءا على دراستنا هذه و بـالرجوع إلـى دراسـات سـابقة فـي نفس المجـال يلاحظ أن تركيـز الفلوريـد لأغلب مياه المنطقة يتجاوز معايير منظمة الصحة العالمية ، حيث بعد القيام بالتجارب اللازمـة ودراسـة النتائج توصلنا إلى أنه يمكن تخفيض تركيز الفلوريد إلي 1.5 مغ/ل وذلك بـأملاح التخثير ،و إختيـار القيم المثلي المؤثرة على تخفيضه حيث توصلنا إلى :

- ✓ ملح $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ هو الأمثل من بين الأملاح الأخرى .
- ✓ مـن خـلال العوامـل المؤثرة (كتلـة ، pH ، درجـة الحـرارة) أصـبح مـن الممكـن اختيـار أحسـن الظروف لإجراء عملية التخفيض عند إضافة كتلة مقدارها 0.003 غ وعند درجـة حـرارة 25 °م ودرجة حموضة pH= 8

و في الأخر نتمنى أن يتواصل هذا العمل علـى ميـاه منـاطق أخـرا مـن الجنـوب الشـرقي التـي تشـمل أغلبها على كميات معتبرة من الفلوريد ، وألا تقتصر على هذا العنصر فقط ، وكذلك دراسـة عوامـل أخـرا مؤثرة كسرعة رج العينة و المدة اللازمة لها و أن يجسد هذا العمل تطبيقا وعمليا على كميا ت كبيـرة مـن المياه المنطقة .

المـراجع

المراجع بالعربية :

[1]- د.نصر الحايك، *مدخل إلي كيمياء المياه (تلوث_ معالجة _ تحليل)، من منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا* ، الجمهورية العربية السورية 2017. ص 30 .

[4]- أ.د.عذاب الطاهر الكناني، *كيمياء المواد الخطرة مصر:* دار الفجر للنشر والتوزيع 2016 .

[8]- محمد نصوح، د.رياض حجازي ،*الكيمياء اللاعضوية* .سوريا :دار نشر دمشق،1988، 438 ص.

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

[10]- حسن بن عمارة، نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة وادي سوف بطريقة الترسيب ، مذكرة ماستر في كيمياء عضوية تحليلية .الوادي : جامعة الشهيد حمه لخضر ، 2016 .

[20]- عصام بن حسن حسين عويضة .*التغذية الفلاحية* ،الرياض مكتبة العبيكان 1435 هـ صفحة 109-110

[15]- أبو ليدة أحمد(وآخرون) ، *مرض الانسمام الفلوري والمياه الجوفية :دراسة استطلاعية في الجيولوجيا البيئية والصحية في مناطق الشمال الغربي من ليبيا*، مجلة علوم البحار والتقنيات البيئية . المجلد(1) ،العدد(2) ديسمبر2015 ص(A22 – A24).

[29]- بالعالم عبد اللطيف. *نزع أيونات الفلوريد من المياه الصالحة للشرب في منطقة ورقلة باستعمال الجير وكبريتات الألمنيوم* مذكرة ماستر. ورقلة : جامعة قاصدي مرباح ، 2016 .

[35]- جديدي سهيلة دبيلي خولة . *المساهمة في دراسة الخصائص المرفو_فيزيولوجية لخمس أصناف من التمور في منطقة وادي سوف* ، مذكرة ماستر في بيولوجياو تثمين النبات . الوادي: جامعة الشهيد حمه لخضر 2016. ص 39-40 .

[36]- حليس يوسف ، *الموسوعة النباتية لمنطقة سوف* ،2007 ، مطبعة الوليد ، ص : 15-42 .

المراجع بالفرنسية :

[2]- Fadlallah R, El-jardali F, Ghaddar F, Hamada L. K2P Rapid Response : Informing the Salt Fluoridation Law in Lebanon. Knowledge to Policy (K2P) Center. Beirut, Lebanon; January 2015

[3]- Circulaire interministerielle relative au Programme National de Sante Bucco-dentaire en milieu scolaire 07 Mai 2001.

[5]- Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications 2012* ,Wiley-VCH

[6]- Richard D Duncan .*Elements of faith : faith facts and learning lessons from the periodic table* ,GreenForest, Ark, Master Books , ©2008 p 22.

[7]- Maxime Pontié , Courfia K. Diawara , Abdelhadi Lhassani , Jean-Christophe. Schrotter, *Traitement des eaux destinées à la consommation humaine : éliminations domestique et industrielle du fluor en excès , Fluor et environnement*, la Société chimique de France, octobre-novembre 2006, N° 301-302

[11]- L.H Weinstein and A.W Davison . *Fluorides in the Environment, Effects on Plants and Animal*. CABI Publishing ,p 01-20

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

[14]- Abanto Alvarez J, Rezende KM, Marocho SM, Alves FB, Celiberti P, Ciamponi AL.*Dental fluorosis: Exposure, prevention and management. Med Oral Patol Oral Cir Buca*l. 2009 Feb1;4
(2):E103.
http://www.medicinaoral.com/medoralfree01/v14i2/medoralv14i2p103.pdf

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

[16]- Department of Health and Human Services(1991).. Review of fluoride: benefits and risks. Report of the Ad Hoc Subcommittee on Fluoride. Washington,DC.

[17]- Ayoob S, Gupta AK(2006). Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status & Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science & Technology36:433-487

[18]- Wang Y, et al. (1994) Endemic fluorosis of the skeleton: radiographic features in 127 patients.American Journal of Roentgenology162: 93-8

[19]- Roholm, K. Fluorine Intoxication , A Clinical-Hygienic Study, With a Rreview of the Literature and Some Experimental Investigations .1937 H.K. lewis, London

[21]- O.M.S.,1972 : fluor et santé , série de monographer, Genéve,59 .

[22]- Safer M.C,Le fluorure dans les eaux souterraines du sud est Algérien. Bilan chimique, Problèmes engendres et procédé de defluorisation. These de Magister, Université de Ouargla, 2006

[23]- Rodier.J , Coll. *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux residuaires, eau de*

mer.8e edition. Paris,(2005), pages 299 a 310 et pages 219 a 221.

[24]- Maxime P, Jean-Christophe S, Abdelhadi L, et Courfia K. D., Traitement des eaux destinCes a la consommation humaine, Elimination domestique et industrielle du fluor en excCs, Fluor et environnement, l'actualitC chimique - octobre-novembre 2006 N° 301-302

[25]- H. Lounici, L. Adour, H. Grib, D. Belhocine, N. Mameri. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger , 10 Avenue Pasteur , Belfort, Alger .Laboratoire des Biotechnologies Environnementales

[26]- Maxime Pontié , Courfia K. Diawara , Abdelhadi Lhassani , Jean-Christophe Schrotter, Traitement des eaux destinées à la consommation humaine : éliminations domestique et industrielle du fluor en excès , Fluor et environnement, la Société chimique de France, octobre-novembre 2006, N° 301-302

[27]- 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

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

[30]- Meenakshi , R.C. Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of Hazardous

Materials B137, (2006), p. 456-463

[31]- Maxime P, Michel R, Mariman N, Codou M. Synthése sur le probléme 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

[32]- Meenakshi , R.C. Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of Hazardous Materials B137, (2006), p. 456-463

[33]- Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,Eddition de l'ecole polytechnique de Montreal, (1997),p.182-238.

[34]- Division administrative en 1984

[37]- esson CN-78

[38]- L'étude Des ressources enedu du Sahara septentrional (E.R.E.S).

[39]- ACHOUR, YOUCEF, LElLA SAMIA "*Defluoruration des eaux souterraines du*

sud algerienne par la chaux et le sulfate d'aluminium" Universite Mohamed Khider - Biskra, Algerie, 2001.

[40]- Yaping Zhao, Xiuyan Li , Lu Liu , Fuhua Chen : *Fluoride removal by Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water*, 27 July 2007,pp 147.

[41]- M.G. Sujana , G. Soma, N. Vasumathi, S. Anand : *Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides aqueous solutions* , 15 June 2009,pp75

المـــلحق

مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV)

ميزان إلكتروني حساس

جهاز pH متر

خلاط مغناطيسي