



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
كلية العلوم التطبيقية

قسم الري
مركز البحث العلمي قاصدي مرباح ورقلة

مذكرة لنيل شهادة الماستر في الري
تخصص: معالجة و تطهير و تسيير المياه
بعنوان:

تخفيض تركيز أيون الفلورور في المياه المحضرة من فلوريد
الصوديوم باستعمال الجير و هيدروكسيد المغنيزيوم.

إعداد الطلبة:

كـ- بارد بلقاسم

كـ- معمرى عبد الاله

أعضاء اللجنة:

<u>رئيسا</u>	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أ.م. أ	<u>كاتب سمير</u>
<u>ممتحنة</u>	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أ.م. ب	<u>غرايرى فتيحة</u>
<u>مشرفا</u>	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أ.م. ب	باوية قيس

السنة الجامعية 2018-2019

تشكرات

من باب رد الفضل لأهله وعملا بقوله صلي الله عليه وسلم "من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

الشكر لله عز وجل الذي وفقنا للوصول إلى هذا المستوى وإكمال هذا العمل المتواضع الذي

نرجو أن يكون مرجعا مفيدا لكل من أطلع عليه

ونتقدم بالشكر إلى من أكننا له فائق التقدير والاحترام وسلمناه راية الإشراف على إتمام هذا

البحث، والذي لم يبخل بعطائه ونصحه وتوجيهه أستاذنا الفاضل باوية قيس

كما نتوجه بالشكر إلى أعضاء اللجنة المناقشة: كاتب سمير و غرايري فتيحة.

و لا ننسى عمال مخبر معالجة المياه و مركز البحث العلمي في جامعة قاصدي مرباح ورقلة

وفي الأخير نشكر كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إتمام هذا العمل المتواضع

وباليت الشكر يوفي هؤلاء حقهم.

الْقَفْزِ رَسِي

الفهرس

الفهرس

التشكرات

قائمة الجداول

قائمة الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول الفليور

.01.....	1. تعريف الفلور
.01.....	2. مجالات الاستعمال
.02.....	3. خصائص الفليور
.02.....	1.3. الخصائص الفيزيائية
.03.....	2.3. الخصائص الكيميائية
.04.....	4. مصادر الفليور
.04.....	1.4. المصادر الطبيعية
.05.....	2.4. المصادر الصناعية
.05.....	5. أهم مصادر الفلوريد في جسم الانسان
.06.....	6. آثار الفليور على الانسان
.06.....	1.6. علاقته بالجسم ككل
.07.....	2.6. على الأسنان
.08.....	3.6. على الهيكل العظمي
.09.....	7. آثار جانبية
.09.....	1.7. فلور التسسم
.09.....	2.7. استنشاق غاز الفلور

الفصل الثاني: طرق تخفيض الفلور

..11.....	مقدمة الفصل
..11.....	1. الطرق الكلاسيكية (الفيزيوكيميائية)
..11.....	1.1.1. المعالجة بالتخثير - الدمج
..11.....	1.1.1.1. مبدأ التخثير (Coagulation)
..12.....	1.1.1.2. مبدأ التجميع (Flouclation)
..12.....	2.1. المعالجة الكيميائية بالترسيب
..13.....	1.2.1. الترسيب باستعمال أملاح الكالسيوم
..13.....	3.1. المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني
..14.....	1.3.1. التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم
..15.....	2.3.1. التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية
..15.....	4.1. مبدأ تقنية نالغوندا (Nalgonda)
..16.....	5.1. المعالجة بالامتزاز
..17.....	2. الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية):
..17.....	1.2. تقنية الأغشية (Membranes):
..17.....	1.1.2. التناضح العكسي
..18.....	2.1.2. الترشيح المتناهي (Nano filtration)
..19.....	2.2. الميز الكهربائي (Electrodialyse)
..19.....	3. طرق معايرة الفلوريد
..19.....	1.3. تقنية زركونيوم و إروكروم - سيانين R M
..19.....	1.1.3. تقنية دون تقطير
..22.....	2.1.3. تقنية التقطير
..24.....	4. المعايير
..24.....	1.4. معايير نظام الاتحاد الأوروبي
..25.....	2.4. المعايير الفرنسية
..25.....	3.4. معايير الولايات المتحدة الامريكية
..26.....	4.4. معايير منظمة الصحة العالمية

الفصل الثالث: طرق أدوات

..28.....	مقدمة الفصل
..28.....	1. أجهزة القياس
..28	1.1. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre)
..29.....	2.1. الميزان الالكتروني
..30.....	3.1. المخلاط المغناطيسي
..31.....	4.1. جهاز قياس الدليل الهيدروجيني PH Mètre
..31.....	5.1. جهاز قياس الناقلية الكهربائية. MétreCondétivité
..31.....	2. أدوات و كواشف
..32.....	3. تحضير العينات
..32.....	4. تقسيم العينات
..34.....	5. ترشيح العينات

الفصل الرابع: نتائج وتحاليل

..35.....	1. معالجة المياه (تخفيض تركيز الفلبيورور)
..35.....	1.1. المعالجة بإستعمال الجير $(Ca(OH)_2)$ لوحده
..38	2.1. المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم $(MgSO_4)$ بـ 50 مع/ل
..40	3.1. المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 100 مع/ل
..42	4.1. المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 150 مع/ل
..45	5.1. المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 200 مع/ل

الخاتمة

قائمة المراجع

قائمة الجداول

الرقم	عنوان الجدول	الصفحة
01	أهم الخصائص الفيزيائية للفليورور	03
02	الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفليورور	03
03	نسب الفلور لأهم المنتجات الغذائية	06
04	آثار الفلوريد اعتمادا على التركيز في الماء	10
05	نسب الفليورور لمختلف الأعمار حسب معايير الولايات المتحدة الأمريكية	10
06	الانتقالية النسبية للأيونات على الراتنجات الأيونية القوية	14
07	قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلورايد	16
08	يضم تحضير المحاليل المعيارية للفليور باستعمال الزركونيوم و الإيروكروم-سيانين R	21
09	تركيز أيون الفليور في مياه الشرب بدلالة المتوسط السنوي لدرجات الحرارة القصوى اليومية للهواء معايير USA	26
10	الأدوات والكواشف المستعملة	32
11	تقسيم العينات في المجموعة الأولى في حالة إضافة الجير فقط	33
12	تقسيم العينات في المجموعة الثانية في حالة إضافة الجير وكبريتات المغنيزيوم (MgSO ₄).	33
13	نتائج المعالجة باستعمال الجير لوحده.	35
14	نتائج المعالجة باستعمال الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 50 مع/ل	38
15	نتائج المعالجة باستعمال الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 100 مع/ل	40

42	نتائج المعالجة بإستعمال الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ150مع/ل	16
45	نتائج المعالجة بإستعمال الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 200 مع/ل	17

الصفحة	عنوان الأشكال	الرقم
8	آلية تسمم العظام بالفليورور	01
18	مبدأ التناضح العكسي	02
23	يوضح جهاز التقطير	03
28	جهاز مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية (Spectrophotomètre)	04
30	ميزان الكتروني	05
30	مخلاط مغناطيسي	06
31	جهاز قياس الدليل الهيدروجيني PH Mètre	07
31	جهاز قياس الناقلية الكهربائية MétresCondétivité	08
32	مركب (NaF)	09
34	مسحوق الجير	10
34	كبريتات المغنيزيوم (MgSO ₄)	11
34	يوضح تحضير العينات	12
36	تغيرات تراكيز ايون الفليورور بدلالة الجير	13
37	تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير لوحده	14
37	تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة تركيز الجير لوحده	15
39	تطور تراكيز أيون الفليور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 50 مع/ل	16
39	تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 50 مع/ل	17
40	تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 50 مع/ل.	18
41	تطور تراكيز أيون الفليور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل.	19
41	تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل	20
42	تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل	21

43	تطور تراكيز أيون الفلور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 150مع/ل	22
44	تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 150مع/ل	23
44	تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 150 مع/ل	24
46	تطور تراكيز أيون الفلور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 200مع/ل	25
46	تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 200مع/ل	26
47	تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 200 مع/ل	27

المقدمة

المقدمة

تعتبر المياه الجوفية المصدر الأساسي لتلبية احتياجات سكان الجنوب الجزائري بالمياه الصالحة للشرب. يعد وجود عنصر الفلورور في هذه المياه من الضروريات لنمو وتماسك نسيج العظام والأسنان، والحماية من التسوس بينما الزيادة أو النقصان في تركيز ايون الفلورور قد يسبب تأثيرات صحية على الأسنانوالعظام.

الفلوريدات المستهلكة تمتص ثم تتوزع بسرعة في الجسم ، و إذا تجاوزت كمية الفلوريد المستوى المسموح به 1.5مع/ل ، يكون معرض لخطر التسمم بفلور الأسنان (fluorosis) ، و في أخف أشكاله التسمم المعتدل حيث تظهر شرائح بيضاء على السن، أما الشكل الحاد له فنظهر فيه بقع قاتمة و خطوط على الأسنان، أما على مستوى العظام تظهر حالة زيادة كثافة العظام وظهور حالات تشوه فيها. و نشير إلى أن القيمة المسموح بها عالميا تتغير من 0,7 حتى 1.5 mg/l للدرجات حرارة ما بين (12 و 25) م⁰.

يعتبر تسوس الأسنان و العظام ثالث أكثر الأمراض انتشارا في العالم ، وبشكل مشكلة على الصحة العمومية في الكثير من الدول النامية ، حيث تعد القارة الافريقية من بين أكثر الدول تضررا ، أين تم تشخيص العديد من التجمعات السكنية تعاني من تسوس متأصل في العظام بسبب زيادة تركيز ايون الفلورور .

أثبت الباحثون مؤخرا أن تراكم تركيز عنصر الفلورور لا يسبب آثار على العظام والأسنان فقط، بل يؤدي إلى تغير تركيبية (ADN)، والشلل ومضاعفات عصبية، وتكون الحصيات في المسالك البولية ، ونقص نسبة الكلس في الجسم . عدة دراسات في اليابان والولايات المتحدة ، أثبتت أن أنواع كثيرة من السرطان مرتبطة بزيادة تركيز عنصر الفلورور في الجسم .

تهدف هذه الدراسة الى المساهمة في تطبيق بعض الطرق لتخفيض تركيز الفلوريد للمياه الموجهة للاستهلاك البشري . و نقسم هذا العمل الى أربع فصول كالتالي :

الفصل الأول : عموميات حول عنصر الفلورور .الفصل الثاني : طرق تخفيض الفلور .

الفصل الثالث : أدوات وطرق. الفصل الرابع : نتائج وتحليل .

الفصل الأول:

عموميات حول الفيورور

1. تعريف الفلور :

الفلور بالإنجليزية Fluorine: وهو اسم مشتق من اللاتينية "fluere" والتي تعني السريان. الفلور عنصر كيميائي ذو خواص لا معدنية، من عائلة الهالوجينات يقع في العمود 17 في الدور الثاني من الجدول الدوري وهي تشمل إضافة إلى الفلور كلاً من الكلور والبروم واليود والأسناتين. يرمز له بالرمز F وعدده الذري 9، ويكون في الحالة الغازية في درجة حرارة الغرفة. له تأثير سام على الكائنات الحية. لونه أصفر مخضر شاحب، غاز أحادي التكافؤ وهو أكثر الهالوجينات الغازية نشاطاً. والفلور النقي خطير جداً ويسبب حروقا كيميائية شديدة عند ملامسته للجلد.

2. مجالات الاستعمال :

تم وصف الفلور سنة 1529 في شكل الفلورسبار (فلوريد الكالسيوم) بواسطة جورج أجريكولا لاستخدامه منصهر، وهي المادة التي تستخدم لدفع عملية انصهار المعادن والأملاح. وفي عام 1670 وجد شواندهارد أن هيدروفلوريت حفر للزجاج عند تعرضه للفلورسبار الذي عولج بالحمض. وقد قام كثيرون بتجارب على حمض الهيدروفلوريك، الذي يتم الحصول عليه بسهولة بمعاملة فلوريد الكالسيوم (فلورسبار) بحمض كبريتيك مركز، ومنهم كارل شيلي، همفريدافي، جوزيف لويس غاي-لوساك، أنطوان لافوازييه، لويس ثينارد، وتم أخيراً اكتشاف أن حمض الهيدروفلوريك به عنصر لم يكتشف بعد. وهذا العنصر لم يتم عزله لعدة سنين بعد ذلك نظراً لنشاطه الفائق وعند فصله من مركباته بصعوبة بالغة فإنه يهاجم المادة الباقية من المركب في الحال ، وأخيراً في عام 1886 تم عزل الفلور عن طريق هنري موبسان بعد 74 عام تقريباً من المحاولات. وقد كلفت هذه المحاولات عديد من الباحثين صحتهم، أو حتى حياتهم، وقد حصل موبسان على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1916. أول إنتاج كبير للفلور كان عند إنتاج القنبلة الذرية مشروع مانهاتن في الحرب العالمية الثانية حيث تم استخدام المركب هيكسا فلوريد اليورانيوم (UF₆) لعزل U-235 ، و U-238 نظائر اليورانيوم. وفي هذه الأيام يتم استخدام (UF₆) الغازي في عمليتي الانتشار الغازي، وطرد الغاز مركزياً لإنتاج اليورانيوم الغني للتطبيقات التي تستخدم القوة النووية.

يستخدم الفلور في إنتاج اللدائن ذات الاحتكاك القليل مثل التيفلون، وفي الهالونالكانات مثل الفريون. ومن استخداماته الأخرى:

* حمض الهيدروفلوريك (HF) يستخدم للحفر على الزجاج في المصاييح والمنتجات الأخرى.

* الفلور أحادي الذرة يستخدم في رماد البلازما في تصنيع أشباه الموصلات.

* ومع مركباته يستخدم الفلور في إنتاج اليورانيوم (من الهيكسافلورايد)، وفي أكثر من الكيمويات الفلورية، منها اللدائن التي تتحمل درجة الحرارة العالية.

* يستخدم هيدروكلوروفلورو كربون بكثرة في مكيفات الهواء وفي التبريد ، وقد تم حظر استخدام كلوروفلورو كربون نظرا لوجود شك في أنه سبب في ثقب الأوزون.

* سادس فلوريد الكبريت حامل للغاية (وعلى غير عادة مركبات الفلور) غير سام. وهذه المجموعة من المركبات فعالة ومهمة في الصوب الزجاجية.

* بوتاسيوم هيكسافلوروألمينات، والذي يسمى أيضا كبروليت يستخدم التحليل الكهربائي للألمنيوم.

* فلوريد الصوديوم يستخدم كمبيد للحشرات، وخاصة الصراصير.

* بعضا لفلوريدات تضاف لمعجون الأسنان، كما أنها تضاف للمياه العمومية لمنع تسوس الأسنان.

* كما أن الفلور كان يستخدم قديما للمساعدة في إذابة مصهور المعادن، ومن ثم فلور-18 النظير النشط إشعاعيا الذي ينبعث منه البوزيترونات، غالبا ما يستخدم في التصوير بانبعثات البوزيترون نظرا لأن له فترة عمر نصف تبلغ 110 دقيقة.

3. خصائص الفلور:

1.3. الخصائص الفيزيائية :

يوجد الفلور في الطبيعة بنسبة 0,02 % ، وبنظير واحد فقط (^{19}F)، أما نظائره الاصطناعية فهي قليلة الثبات وذات الأعداد الكتلية من 16 إلى 21. سام عن طريق الاستنشاق والابتلاع وبشكل في الشروط العادية غاز أصفر قابل للاشتعال والتهيج مع رائحة مميزة. أهم خصائصه الفيزيائية مبينة في الجدول 1:

الجدول 1. أهم الخصائص الفيزيائية للفلورور

الخاصية	القيمة
العدد الذري	9
درجة الانصهار (م°)	-223
درجة الغليان (م°)	-187
نصف قطر الشاردة (°A)	1,36
كمون التشرد (eV)	17,42
كمون الإرجاع (V)	2,87

الفلورسبار (CaF_2)، الأكثر انتشارا ومن أهم الفلزات التي تحتوي على نسبة عالية (49 %) من ايون الفلورور، بينما مركب الكربوليت (Na_2AlF_6) هو الأكثر استعمالا، ومركب فلورباتيت ($\text{CaF}(\text{PO}_4)_3$) هو المصدر الرئيسي للفوسفات المستخدم كسماد. أهم الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلورور مبينة في الجدول 2.

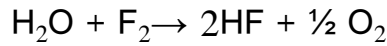
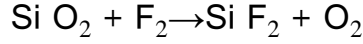
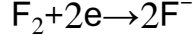
الجدول 2. الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلورور

المركب	درجة الانصهار (م°)	درجة التبخر (م°)	الكثافة (غ/مل)	الذوبانية غ/100 غ من ماء (18 م°)
NaF	995	1704	2,79	4,22
KF	856	1502	2,48	92,3
MgF ₂	1263	2227	-	$1,3 \times 10^{-5}$
CaF ₂	1418	2500	3,18	$1,8 \times 10^{-3}$
LiF	848,11	1693	2,64	0,13

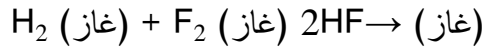
2.3. الخصائص الكيميائية :

إن الفعالية الكيميائية للفلور تعود إلى أن جزيئاته ذات طاقة تفكك منخفضة وألفته الالكترونية كبيرة، إلى جانب هذا تتميز الرابطة الكيميائية في معظم مركباته بالثبات، وبسبب الفعالية الكيميائية الكبيرة هذه لا يمكن استعمال الفلور في الحالة الحرة من المحاليل أو أكسدة مركباته

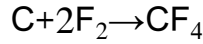
بالمؤكسدات المألوفة وإنما ينحصر تحضيره من الأوساط الامائية وبالتحليل الكهربائي، ولهذا يستعمل عادة المزيج (KF-HF) اللامائي وتحليله كهربائيا ينتج الفلور. يعتبر الفلور جسما مؤكسدا قويا، (أقوى المؤكسدات) ففي جو الفلور تحترق المركبات الثابتة مثل الزجاج (بشكل قطن) والماء كالآتي:



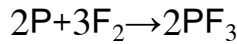
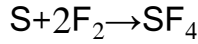
ويتفاعل الهيدروجين مع الفلور في الشروط العادية في الظلام مع انفجار :



والوحيد بين الهالوجينات الذي يتفاعل مع الكربون



و كذلك يتفاعل الفلور مع الكبريت و الفوسفور.



ولكنه لا يتفاعل مباشرة مع الهليوم والنيون ، والأرغون بدأت استعمالات الفلور الواسعة منذ فترة قريبة لفصل نظائر اليورانيوم أما في الوقت الحاضر فيستعمل في اصطناع البوليميرات ، ويستعمل الفلور السائل وبعض مركباته وقودا للمركبات الفضائية .

4. مصادر الفلور

1.4. المصادر الطبيعية

يوجد الفلورور في القشرة الأرضية بنسبة 0,02 %، وأهم فلزات هفلوريد الكالسيوم (CaF₂) والكربوليت (Na₂AlF₂)، والفلورأباتيت (CaF(PO₄)₃). من أهم مصادره الطبيعية في المياه الجوفية، طبيعة الصخور، و تتراوح نسبتها بين 100 و 1000 مغ/ل في

كيلوغرام من الصخور، كما تعتبر كل من البراكين، والنظم الحرارية المائية والأشجار المحترقة في الغابات من أهم مصادر الفلوريدات في الجو. يتضح من الناحية الجيولوجية تمركز معظم المياه الغنية بالفلورور في المناطق البركانية والأحواض الرسوبية. حددت منظمة الأمم المتحدة للطفولة 27 دولة تحتوي مياهها على تركيز أيونات الفلورور أكثر من 1,5 مغ/ل، وهي السنغال، إثيوبيا، أوغندا، كينيا، المغرب، ليبيا، الجزائر، تنزانيا، الأرجنتين، استراليا، بنغلاديش، الصين، مصر، الهند، إيران، العراق، اليابان، الأردن، المكسيك، نيوزيلندا، باكستان، فلسطين، سوريا، تايلاند، تركيا، الإمارات العربية المتحدة.

نشير إلى وجود ما يقارب 600 بركان نائر ترمي حممها على السطح ،مخلفة في الهواء أغلب الغازات، وحسب المنظمة العالمية للصحة، ما يقارب 8600 كيلو طن من فلور الهيدروجين HF تطرحه البراكين في الجو بشكل رئيسي بالإضافة إلى بعض المركبات الأخرى (NH_4F , SiF_4 , K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , KF , NaF , MgF_2 , CaF_2). كما أن هيدروديناميكية المياه الجوفية تلعب دورا هاما في توزيع الفلورور، فقلة الأمطار في المناطق الجافة، ينتج عنها وقت أطول في نقل وحركية المياه الجوفية وزيادة ملحوظة في نسبة المواد الذائبة عند التدفق البطيء نسبيا للمياه الجوفية، وتتميز عادة المناطق الجافة بتراكيز عالية نتيجة عملية التبخر، بالإضافة إلى تأثير المناخ في نسب الفلورور، فالمياه الجوفية تميل لاحتواء نسب أعلى من المياه السطحية.

2.4. المصادر الصناعية :

العديد من أنواع النشاطات الصناعية تؤدي الى انبعاثات الفلوريد الغازي والجزئي الى الجو، حيث العمليات الأساسية المرتبطة بهذه الانبعاثات هي: التجفيف والطحن والتكليس للمعادن التي تحتوي على الفلوريد، والتفاعل مع الأحماض ، الانصهار والارجاع الكهرو كيميائي للمعادن المحتوية على مذيبات فلوريدية أو الكتروليتية، ذوبان المواد الخام في صناعة الزجاج والتنظيف باستعمال المواد الكيميائية التي تحتوي على الفلوريد ، والطلاء الكهربائي والحفر في مختلف العمليات .

5. أهم مصادر الفلوريد في جسم الانسان :

عنصر الفلور هو أحد أملاح المعادن، ويكون في جسمنا بإسمالفلورايد ،يدخل الفلور في تكوين مينا الاسنان و العظام (يدخل في تكوين عظام السلسلة الشوكية)ومصدره الرئيس هو ماء الشرب، ويتحد الفلور معالعناصر الاخرى التي توجد بكميات قليلة فيؤدي إلى ابطال مفعول إنزيمات البكتيرياالتي تهاجم الاسنان، لذلك فإن نقص هذا العنصر يؤدي إلى تسوس الاسنان وهشاشة العظام.المواد الغذائية وخصوصا الشاي ، ومنتجات تنظيف الأسنان هي أيضا من مصادر الفلور ،والشاي هو أكثر الأغذية الغنية بالفلوريد مع أسماك البحر ، في حين أن اللحوم ،الألبان والخضروات تحتوي كميات أقل . نذكر على سبيل المثال لا الحصر منتجات غذائية تحوي عنصر الفلور :

سمك القد، البطاطا، القمح، بيض البط، السبانخ، الخس، صفار البيض، البقدونس، اللوز،الجبن، الفجل، التفاح، البصل، الفاصوليا،البازيلا، الجزر،الذرة، الحليب، الكرز، البندروة، الموز،قشور الفواكه.

نوضح في الجدول3. نسب الفلور لأهم المنتجات الغذائية .

الجدول 3 . نسب الفلور لأهم المنتجات الغذائية

كمية الفلور في الاطعمة و المشروبات (مل غرام لكل 100غرام)	
ملح البحر الخام	3.5 – 5.5
الاسماك و المأكولات البحرية	0.5 – 1
الماء المعالج بالفلور	0.1
الشاي	0.05 – 0.2

6. أثار الفلور على الانسان

1.6. علاقتها بالجسم ككل

يعتبر الفلورور عنصراً ضرورياً لبناء الجسم ويجب إستهلاك ما بين 1,5 الى 4 ملغ يوميا يدخل الفلور في تركيب مينا الأسنان والبناء العظمي كما يسهل عملية امتصاص الجسم للعناصر الأخرى مثل الكالسيوم والماغنيزيوم وأيضاً يساعد على إبطاء هشاشة العظام. والنقص في عنصر الفلور يؤدي إلى حالات التواء العمود الفقري وتأخر النّام العظام المكسورة بالإضافة إلى تسوس الأسنان، ونذكر أن الزيادة في نسبة الفلور تؤدي إلى إصابة الأسنان ببقع غامقة اللون.

لا يؤثر الفلورايد على الأسنان فحسب، وإنما أيضاً يؤثر على العديد من الأنسجة والأعضاء الجسدية. فبناء على ما ذكرته مراجع علمية، تبين أنه يسبب مشاكل صحية متعددة، منها تعطيل عمل الغدد الصماء، التأثير على العظام، الدماغ والغدة الدرقية ومستويات السكر بالدم وغير ذلك، كما وقامت ما يزيد عن 30 دراسة على البشر وما يزيد عن 100 دراسة على الحيوانات بالربط بين الفلورايد وتلف الدماغ، ومن ذلك نقص مستويات الذكاء لدى الأطفال. علاوة على ذلك، فقد وجدت دراسات أن التعرض لتسمم الفلورايد قد يسبب مشاكل صحية عديدة، منها زيادة امتصاص الرصاص وانخفاض نشاط الغدة الدرقية والتهاب المفاصل وسرطان العظام وزيادة معدلات الإصابة بالسرطان بشكل عام والإصابة باضطراب خلل الانتباه وفرط الحركة وتعطل جهاز المناعة وتثبيط تشكله، وذلك فضلاً عن العقم لدى الرجال. وهذا كله، بالطبع، عند ابتلاع الفلورايد وليس عند استخدامه موضعياً في معجون الأسنان.

وجد أن نسبة ذكاء الأطفال الرضع الذين لا توجد مادة الفلورايد في المياه المستخدمة لتحضير طعامهم أعلى مما كانت عليه لدى أولئك الذين كان يحضر طعامهم بماء يحتوي على الفلورايد. كما وأن الفلورايد المضاف للماء الذي يصنع منه غذاء الرضع لا يضيف أي فائدة، وإنما له العديد من الأضرار. فمن الجدير بالذكر أن الرضع يحصلون في هذه الحالة على زيادة تصل إلى 100 مرة من مقدار الفلورايد المسموح به لهذه الفئة العمرية.

2.6. على الأسنان

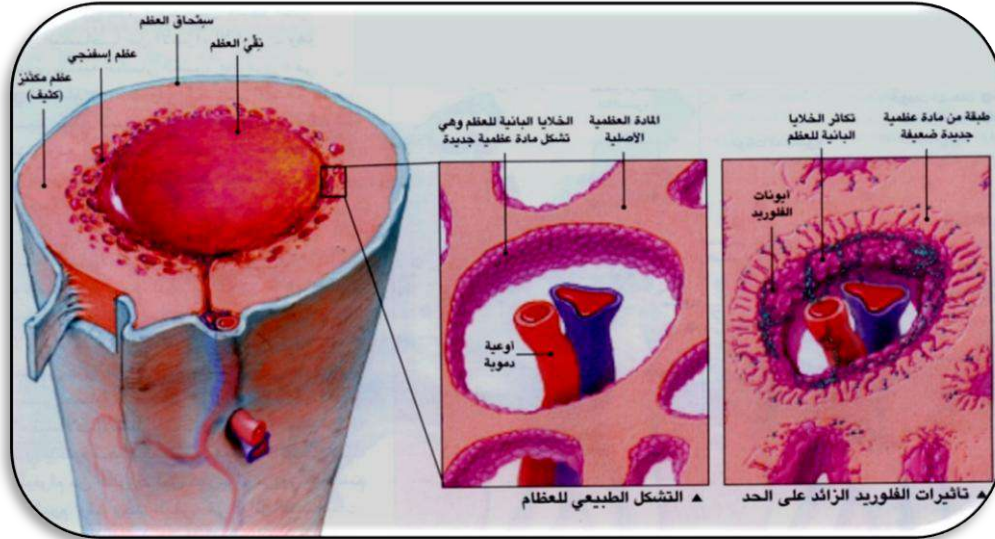
يدخل الفلور في تركيب مينا الأسنان ، الاستعمال الموضعي للفلورور على الأسنان ، يحفز الفلورور الموجود في سطح الأسنان على ترسيب الكالسيوم والفوسفات ، وبذلك يساعد على إعادة معدنة الميناء المتضرر وعلى محاربة نخر الأسنان.

أما استهلاك كميات معتبرة من الفلورور في المياه (أكبر من 1,5 مغ/لتر)، بإمكانه أن يسبب اضطراب في نمو الأسنان الدائمة للأطفال، وعندما تبزغ الأسنان، فإنها تصاب بتسمم الفلوروز (Fluorose). أخف أشكاله ظهور شرائح على السن، أما الحالات الأكثر شدة، يصبح سطح السن مليئا بالحفر وتظهر بقع قائمة وخطوط على الأسنان

3.6. على الهيكل العظمي:

التعرض لفترات طويلة لتركيزات الفلوريد أكبر من عشرة أضعاف المستوى المقبول (1.5 ملغ/لتر)، يمثل مخاطر كبيرة للتسمم على الهيكل العظميها :
● التاكلس المفرط (Ostéopéotrose): التاكلس المفرط، يرافقه في الحالات الشديدة تآكل العظام، وكذا يفقد العظم مرونته ويصبح قاسي وسريع الانكسار.

● ترقق العظام هو مرض منتشر في الهيكل العظمي، يتميز بانخفاض كتلة العظام وتدهور البنية الدقيقة للعظم ، المسؤولة عن الزيادة في هشاشة العظام ، وهو من الأمراض الخطيرة التي قد يصاحبها زيادة في معدلات الاعتلال والوفيات، هذا يعني زوال الكلس في أنسجة العظم أي أن العظام تصبح سهلة الاختراق، سريعة الانكسار، و هشئة . ويلاحظ الضرر أكثر على العظام والمفاصل عندما يحتوي الماء على أكثر من 7 ملغ/ لتر. يوضح الشكل 1 مظهر من مظاهر الهشاشة



شكل 1 .آلية تسمم العظام بالفلورور

7. آثار جانبية

1.7 فلور التسمم:

الشروط الرئيسية للتسمم الفلوري معروفة حيث تم العثور على الفلورايد في شكل أملاح غير عضوية بوفرة في الصخور الفوسفاتية والبركانية وكذلك بعض المعادن مثل الكرايوليت ، هذه الأملاح يمكن أن تتحلل عن طريق مياه الجريان حيث تلوث مياه الشرب والنباتات والأغذية ، وهكذا يتسمم البشر عن طريق تناول النباتات الملوثة والمشروبات، ولكن في بعض الأحيان أيضا عن طريق الاتصال المباشر مع الغبار من رواسب الفوسفات. محتوى الفلوريد في المياه السطحية يختلف حسب الموقع والقرب من مصادر التلوث ، منظمة الصحة العالمية حددت قيمة 1.5 ملغ/لتر كتركيز طبيعي للفلوريد في مياه الشرب، كما توضح أن القيم الكبيرة تزيد من خطر التسمم بالفلور .

2.7 استنشاق غاز الفلور

إن الفليورور ومشتقاته هي جزء من بيئة الإنسان، وتنتزع على نطاق واسع في الطبيعة وبتراكيز مختلفة. تركيز الفليورور في الهواء عموماً يكون أقل من 1 ملغ/م³، لكن نتيجة التلوث الصناعي من احتراق الفحم، صناعة الألمنيوم، الحديد الصلب والنشاط البركاني يؤدي إلى تلوث الهواء بالفليور. كما تتلوث المياه السطحية بالنفايات السائلة من المصانع والأمطار الملوثة، إن من الآثار الأولية على الصحة عند الاستنشاق الحاد لغاز فليورور الهيدروجين، هو تهيج الأنف والعين، ومن أهم الآثار الصحية المزمنة للاستنشاق هو تتسمم الهيكل العظمي بالفليورور، يمكن أن يسبب تقرحات بالقصببات الهوائية فيحدث نزيف رئوي. يمثل الجدول 4 آثار الفلوريد حسب تركيزه في الماء . ويوضح الجدول 5 نسب الفليور للأعمار حسب معايير و. م. أ .

الجدول 4 . آثار الفلوريد اعتماداً على التركيز في الماء

الآثار	الجرعة (ملغ/لتر)
نقص الفليور للوقاية من تسوس الأسنان	أقل من 0.5
الجرعة المثلى لمنع التسوس	1.5 ÷ 0.5
خطر التسمم بالفلور: يقع على المينا	4 ÷ 1.5
خطر الفلور على العظام: آلام العظام والمفاصل مصحوبة بتشوه	أكبر من 4

الجدول 5.نسب الفلورور لمختلف الأعمار حسب معايير الولايات المتحدة الأمريكية

العمر	الكمية التي يحتاجها الجسم يوميا (مغ)
أقل من سنة	0,1 – 0,5
1 - 3 سنوات	0,5 – 1,5
4 - 6 سنوات	1 – 3
الأطفال الأكبر من 7 سنوات	1,5 – 2,5
البالغون	1,5 – 4

الفصل الثاني

طرق تخفيض الفلور

مقدمة :

يوجد الفلور بكميات مختلفة في أنواع من المأكولات والمشروبات حيث يعتبر من العناصر السامة اذا تجاوزت نسبته النسب المرخص بها عالميا ، كما أن له تأثيرات متعدد على صحة الإنسان بوصوله للجسم عن طريق بعض المأكولات أو استنشاق أبخرة أو شرب المياه التي تحوي كميات معتبر من الفلوريد. ولذا فإن عملية فصله أو تخفيضه تعتبر من المسائل الهامة في كل من الكيمياء التحليلية والمجالات التطبيقية والصناعية، اذن هناك عدة طرق لنزع الفلوريد، نذكر منها الترسيب، الاهتزاز والأغشية.

يرجع اختيار التقنية المناسبة في تخفيض الفلور لدراسة شاملة ومعمقة لخصائص المواد ، لأن نجاعتها مرتبطة بصفة مباشرة بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للمياه المدروسة، وكذلك الظروف البيئية المحلية مع مراعات الجانب الاقتصادي .

1. الطرق الكلاسيكية (الفيزيوكيميائية):

1.1.1. المعالجة بالتخثير - الدمج:

1.1.1.1 مبدأ التخثي (Coagulation):

يهدف لإزالة المواد الغروية، ويعني ثبات المحلول الغروي عن الشحنات الكهربائية للجزيئات الغروية، وهذه الشحنات ليست شحنات كهربائية عادية بسبب وجود طبقة مزدوجة من الشحنات السالبة والموجبة المحيطة بالجزيء الغروي.

إن الطبقة الأيونية الخارجية تسبب الحركة الجزيئية نحو القطب المعاكس لها بالإشارة وكلما زاد عدد الأيونات الخارجية زادت قوة الدفع الكهربائية الحركية وبالتالي يصبح المحلول الغرواني أكثر ثباتا وبمعنى آخر لإنقاص ثبات المحلول يجب تخفيض قوتها ويتم ذلك بإضافة العوامل المخثرة، وبشكل عام تحتوي المياه المعدة لهذه التقنية على مواد غروانية ذات شحنة سالبة وبالتالي تتم إضافة عوامل التخثير ومن بينها نجد:

*كبريتات الألمنيوم ($Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$) .

*كلوريد الحديد الثلاثي ($FeCl_3, 6H_2O$) .

*ألومنيات الصوديوم ($NaAlO_2$) .

*كبريتات الحديد الثنائي ($FeSO_4, 7H_2O$) .

* كبريتات الحديد ($Fe_2(SO_4)_3, 9H_2O$) .

ملاحظة : معظم المياه تتخثر بصورة مثلى عند pH بين 6 و 7.5 .

2.1.1. مبدأ التجميع (Flouclation):

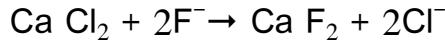
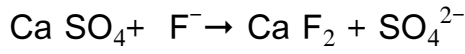
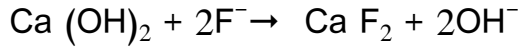
يهدف إلى تجميع الندف الناعمة المشكلة بالمرحلة السابقة لتشكّل ندفاً أكبر ليُسهل ترسيبها. يتم ذلك بالمزج السريع للمادة المخترّة في كل أطراف المياه ، يعتمد نجاح هذه العملية على نوع وتركيز المعلقات الغروانية المراد إزالتها ونوع المادة المروية والخلط الذي يحسن عملية تشكّل الندف ضمن شروط معينة تضمن عدم تفتيت الندف المتشكلة بسبب سرعة المزج الذي يتم بزمن قصير. بينت الدراسات العملية أن الترويب لا يتم بشكل جيد عند درجات حرارة منخفضة بسبب اللزوجة الكبيرة للماء ولذلك نضيف مواد ناعمة ذات وزن نوعي كبير كالغضار أو الحجر الكلسي أو بودرة الكربون المنشط. مما يؤدي لزيادة وزن الندف المشكلة وإذا كانت المواد الغروانية قليلة فستكون عملية التندف بطيئة ولذلك نضيف بعض المواد الناعمة لتحسينه .

2.1. المعالجة الكيميائية بالترسيب:

تعتمد هذه الطريقة على ترسيب أيونات الفلوريد المنحلة في الماء باستعمال أملاح الكالسيوم والألمنيوم لكون الملح المتشكّل عندها قليل الانحلال، في نهاية المطاف وبعد عملية الخلط يتم فصل الراسب المتشكّل بالطريقة الفيزيائية، كما يمكن أن تبقى بعض كميات من الكواشف المستعملة في عملية الترسيب مما يؤثر على نوعية الراسب.

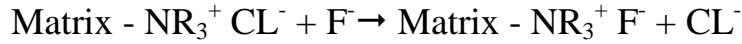
1.2.1. الترسيب باستعمال أملاح الكالسيوم:

تعمل هذه التقنية بتشكيل مركبات غير قابلة للذوبان انطلاقاً من أيونات الفلور في المياه المراد علاجها. ومن أجل إزالة فيزيائية لمركبات الفلور المتشكلة يجب ترسيبها بعد عملية التخثير. تستخدم عادة كل من أملاح الكالسيوم الآتية (CaCl_2 , CaSO_4 , Ca(OH)_2) لترسيب الفلوريد على شكل CaF_2 غير قابل للذوبان في الماء ويتم ذلك وفق المعادلات التالية:



3.1. المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني:

التبادل الأيوني عبارة عن مجمع يحتوي على مواد راتنجية مسامية خاصة تسمى (Resine) لها القدرة على تبادل بعض الأيونات بها مع أيونات المحلول المتواجدة فيه ولذا فهي تسمى بالمبادلات الأيونية. في إزالة أيون الفلوريد تستخدم الراتنجات التي لها صلة بهذا الأنيونكالرنتجات التي تحتوى مجموعة وظيفية أمونيومية، أيونات الفلوريد تستبدل أيونات الكلوريد كما يلي



تبقى عملية الاستبدال في استقرار حتى تحتجز كل المواقع على الراتنج أي تكتمل عملية استبدال كل أيونات الكلوريد بأيونات الفلوريد.

نبين انتقالية الأيونات بالنسبة إلى انتقالية أيون الهيدروكسيد لنوعين من الراتنجات الأيونية في

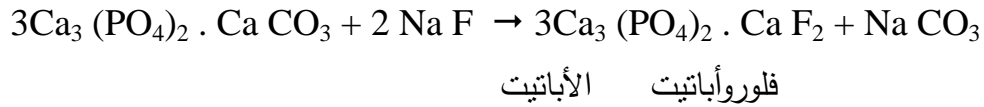
الجدول 6.

الجدول رقم (06): الانتقالية النسبية للأيونات على الراتنجات الأيونية القوية

الأيونات	النوع 1: $(-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+)$	النوع 2: $(-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+)$
OH^-	1	1
I^-	175	17
NO_3^-	65	6
Cl^-	22	2.3
HCO_3^-	6	1.2
	1	0.3

1.3.1. التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم:

نجد تراكيز من الفلور في الفوسفات الطبيعي مثل الاباتيتوالفسفوريت كما في حالة العظام. نعتقد أن في الاباتيت $\text{CaCO}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ أيون الكربونات عوض الفلوريد، الأمر الذي يؤدي إلى تشكيل فلور أباتيت غير قابل للذوبان CaF_2 . $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ كما بالتفاعل التالي:



عمليا نستعمل:

- * من رماد العظام، المتجدد من الصودا الكاوية وحامض الفوسفوريك.
- * من مسحوق العظام المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض كلوروهيدريك.
- * الأباتيت الاصطناعية، التي يمكن أن تنتج في الماء مع حمض لمزيج محدد بعناية لجبر حمض الفوسفوريك. ومع ذلك فمن الأفضل استخدام مزيج خاص من الفوسفات ثلاثي الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ وهيدروكسي أباتيت $\text{Ca}(\text{OH}) \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ الكالسيوم، تباع في شكل مسحوق، ولكن يمكن أيضا أن تشكل من تفاعل حمض الفوسفوريك وكلوريد الكالسيوم أو الجير.

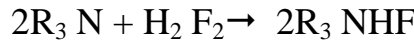
الاختبارات الني أجريت مع مساحيق عظام كلسية، بينت أنه يمكن للفوسفات ثلاثي الكالسيوم أن تقلل من تركيز الفلوريد من 5 إلى أقل من 1 مغ/ل .

2.3.1. التبادل الأيوني على الراتنجالات الاصطناعية:

تستعمل كل من الراتنجالات الأنيونية والكاتيونية في تخفيض الفلور في الماء ، جرب كل من "Benson" وآخرون (1940) على مرحلتين، ففي المرحلة الأولى الراتنجالكاتيني لإزالة أيونات الصوديوم



أما في المرحلة الثانية نستعمل الراتنجالات الأنيونية لإزالة H_2F_2



هذه العملية تسمح بخفض التركيز من 10 إلى أقل من 1 مغ/ل عندما تستخدم اثنين من أزواج التبادلات الأيونية .

4.1. مبدأ تقنية نالقوندا (Nalgonda):

تقنية نالقوندا هي أساسا تقنية التخثر والتلييد تم تطويرها لإزالة الفائض من أيونات الفلوريد، تعتمد هذه الطريقة أولا على إضافة الجير من أجل ترسب أيون الفلوريد على شكل CaF_2 وكبريتات الألمنيوم من أجل إحداث التخثير، هذا الأخير يعمل بعد حلماته وعند تشكيل راسب Al(OH)_3 ، على تشكيل رواسب مرفقة من $\text{Al(OH)}_2\text{F}$. 5Al(OH)_3 بالمقابل يعمل الجير على جعل درجة الحموضة محايدة في المياه المعالجة والنتيجة من انحلال كبريتات الألمنيوم وذلك قصد ترسيب كامل أيونات الألمنيوم من جهة ومن جهة أخرى يعمل الجير الفائض كعامل لتسهيل عملية التجميع. ولكي يتسنى لنا استخدام هذه الطريقة يجب مراعاة توفر بعض الخصائص في المياه المعالجة حيث محتوى المياه الخام من الفلوريد يتراوح ما بين 1.5 إلى 20 مغ/ل، القساوة أكبر من 250 مغ/ل من CaCO_3 .

5.1. المعالجة بالامتزاز:

الامتزاز ظاهرة يتم فيها تثبيت جزيئات غازية أو سائلة على مسامات من سطح مواد صلبة مثل (الألوميناالمنشط، الطين، الزيوليت، الفحم النباتي المنشط...الخ). الجزيئات الممتصة تشكل مكونا ممتازا، لها أصل في قوى الجذب بين الجزيئات. فيمكن القول أنها ظاهرة فيزيو_امتزازية سريعة جدا تتم على المسامات لكن عملية التثبيت الكيميائي فيها بطيئة جدا.

الفلوريدات لها الخاصية الامتزازية في مختلف المركبات غير العضوية مثل الألوسين، والكربون المنشط، وكذلك مسحوق الفحم أو فحم العظام، والجير الغني بالمغنزيوم، بالإضافة إلى الأباتيت $(3Ca_3(PO_4)_2, CaCO_3)$ الذي يتم فيه استبدال الكربونات بأيون الفلوريد ليعطي مركبا شحيح الذوبان من فلوروأباتيت لبعض المواد الكيميائية. والجدول 07 يبين القدرة على التخلص من الفلوريد لبعض المواد الكيميائية المازة.

الجدول رقم (07): قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلورايد

المواد	هيدروكسيد الألمنيوم	فحم منشط	أباتيت	فحم العظام	الألومين المنشط
السعة المجدية (غ/ل) من F- لكل 1 غ من المادة)	0.05	0.2	0.3	1	3.3

هناك عدة طرق للامتزاز من أجل الفلوريد نذكر ما يلي:

- * الامتزاز على الكربون المنشط .
- * الامتزاز على الألوميناالمنشط.
- * الامتزاز على فوسفات الالمنيوم.
- * الامتزاز على الجير الغني بالمغنزيوم. (وهذه الطريقة المتبعة في هذه الدراسة).

2. الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية):

1.2. تقنية الأغشية (Membranes):

تقنيات تحلية المياه الحديثة تعتمد على الأغشية في وجود قوة دافعة للماء أو الملح للانتقال عبر غشاء شبه نفوذ يسمح بمرور إحدى المكونات مع ترك العنصر الآخر (الماء أو الملح). تنقسم تقنيات التحلية بالأغشية إلى عدة طرق أهمها طريقتا التناضح العكسي و الترشيح المتناهي، حيث تظهر الطريقتين القدرة على فصل الملح عن الماء بكفاءة، وفي كلا الحالتين تم استخدام الأغشية بطريقة مغايرة.

1.1.2. التناضح العكسي:

عملية التناضح العكسي هي الانتقالية العكسية للماء العذب من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا ، إذا وضعنا محلول ملحي إلى جانب الغشاء شبه النفوذ والجانب الآخر ماء عذب، فمن المعروف طبيعيا أن ينتقل الماء العذب إلى المحلول الملحي، وذلك لإحداث التوازن في عملية التركيز، وهذا ما يعرف بعملية التناضح، ويستمر نفاذ الماء العذب في هذا الاتجاه و عليه يرتفع عمود المحلول المحلي للأعلى نتيجة زيادة الماء بالمحلول باستمرار أو نفاذ الماء العذب ، وبارتفاع عمود الماء يرتفع الضغط بجانب المحلول المحلي وتزداد بذلك مقاومة نفاذ ومرور الماء العذب حتى يصل ارتفاع الضغط إلى قيمة تمنع من نفاذ الماء العذب تماما، عند هذا الضغط (أكثر من 30 بار) يحدث التوازن ويسمى هذا الضغط بالضغط الأسموزي ، ومن ثمة يمكن القول أن عملية التناضح العكسي هي عملية فصل الماء العذب عن محلول ملحي من خلال غشاء نفوذ وذلك بضغط المحلول الملحي بضغط أعلى من الضغط الأسموزي، ولا يحتاج الأمر إلى تسخين أو تغيير في الشكل، بل وضع المحلول الملحي تحت ضغط أعلى من الضغط الأسموزي كي تتم عملية التناضح.

الشكل رقم (2): مبدأ التناضح العكسي



ال.2.1.2

ترشيح

المتناهي

(Nano filtration)

الترشيح المتناهي يعتبر مرحلة وسطى بين التناضح العكسي والترشيح الدقيق، ويعد من بين أحد التقنيات التي تستعمل فيها الأغشية، ولها عدة تطبيقات من بينها معالجة مياه الشرب ومياه الصرف الصحي، يستخدم الترشيح المتناهي لفصل الجزيئات ذات وزن جزئي صغير نوعا ما فهو أقل احتباس لأيونات أحادية التكافؤ مقارنة بالتناضح العكسي، فالترشيح المتناهي يستخدم تحت ضغط أقل ويستهلك طاقة أقل حوالي خمس (5/1) الطاقة المطبقة على التناضح العكسي، الترشيح الدقيق جدا يمكن أن يعتبر كالتناضح العكسي تحت ضغط منخفض ويتميز بما يلي:

* حجم الجزيئات المستهدفة (من 1 إلى 10 نانومتر).

* ضغط التشغيل: من 3 إلى 20/15 بار.

في ظل ظروف معينة الترشيح الدقيق جدا، ليس فقط لإزالة التلوث البكتيري الكلي، ولكن أيضا تفضيلا لإزالة أيونات الفلوريد، وإبقاء كميات كافية من الماء (تخفيفا جزئيا) لجعلها آمنة ومباشرة للشرب، وذلك بتكلفة أقل من التناضح العكسي .

2.2. الميز الكهربائي (Electrodialyse):

هي عملية فصل الأملاح عن الماء كهربائيا (لذا تحتاج العملية إلى مصدر كهرباء لتيار مستمر، وتعتمد تقنية الدارة الكهربائية على أن أغلب الأملاح الذائبة في الماء متأينة ايجابيا أو سلبيا، وهذه الأيونات تتجذب نحو القطب الكهربائي حسبما تحمله من شحنة، كما تعتمد على إمكانية إنشاء أغشية تسمح انتقاليا بمرور الأيونات حسب شحنتها الكهربائية (سلبا وإيجابيا). إن محتويات الأيونات الذائبة في المحلول الملحي تظل منتشرة في الماء لتتولي معادلة شحنتها في الخاصة وعند توصيل الأقطاب الكهربائية إلى مصدر تيار خارجي فإن الأيونات تتجه نحو الأقطاب ذات الشحنة المعاكسة لشحنتها والموجودة في المحلول وذلك من خلال التيار الكهربائي الساري في المحلول سعيا وراء التحديد ،ومن بين الخصائص التي تمتاز بها التقنية نجد ما يلي:

- * قدرة استخلاص عالية للأملاح (كثير من المياه المنتجة وقليل من مياه الرجيع)
- * المردودية العالية،تناسب كمية الطاقة مع كمية الأملاح المزالة.
- * القدرة على معالجة المياه التي تحتوي على عوالق أكثر مقارنة مع التناضح العكسي.
- * عدم التأثير بالمواد غير المؤينة مثل السيلكا.

كما أن هناك نوعين من الميز الكهربائي هما :

-الديليزة الكهربائية المعكوسة

-الديليزة الكهربائية لـ Donnan

3. طرق معايرة الفلوريد

1.3. تقنية زركونيوم و إروكروم - سيانين R M

1.1.3. تقنية دون تقطير

أ.المبدأ :

أيونات الفلوريد تشكل مع زركونيوم و بوجود الإروكروم- سيانين R، مركب حساس لمعايرة قياسالشدّة النسبية لأجزاء الطيف الغير المباشرة.

ب. الكواشف:

* ماء نقي جدا، يحفظ في قارورة من متعدد الإثيلين (بولي إثيلين).

* حمض كلور الماء (كثافة = 1.19).

* محلول مائي من إروكروم-سيانين R 1 غ/ل في ماء جد نقي. هذا المحلول يحفظ في

قارورة من الزجاج بنية (قاتمة) ويجب تجديدها كل شهر.

* محلول زركونيوم

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

-ماء جد نقي = 50ملل

-حمض كلور الماء (كثافة = 1.19) (HCL) = 700 ملل.

-ماء جد نقي = 1000 ملل.

نذيب أوكسي كلوريد الزركونيوم في 50 ملل ماء جد نقي. نضيف حمض كلور الماء ثم نضبط

الحجم حتى 1000 ملل.

• المحلول المرجعي (الشاهد):

-محلول الإروكروم-سيانين R = 10 ملل.

-حمض كلور الماء = 5 ملل.

-ماء جد نقي = 100 ملل.

-محلول الأب المعياري للفلوريد ذا 100 ملغ:

فلوريدي الصوديوم = 221 ملغ.

ماء جد نقي = حتى 1000 ملل.

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد ثلاثيفلوروالإثيلين ويتجدد كل شهرين. محلول الإبن المعيارى ذا 2 ملغ/ل يحضر فى فترة الاستخدام نمدة 20 ملل من محلول الأب فى 1000 ملل ماء جد نقى.

ج. إنشاء منحنى المعايرة :

فى سلسلة من الحوجلات المعايرة ذات 10ملل، ندخل بنتابع :

الجدول 08. يضم تحضير المحاليل المعيارية للفلور باستخدام الزركونيوم و الإروكروم-سيانين R

رقم الحوجة	T	I	II	III
محلول المعيارى للفلور ذا 2ملغ/ل (ملل)	0	1	2	3
محلول الزركونيوم (ملل)	1	1	1	1
محلول الإروكروم-سيانين R (ملل)	1	1	1	1
ماء جد نقى (ملل)	10	10	10	10
توافق ب ملغ/ل للفلور	0	0.2	0.4	0.6

نرج المحلول ثم نتركه يستقر لمدة من 10 إلى 15 دقيقة. أجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانو متر. ثم أنشئ منحنى المعايرة، والذي يجب إعادة بنائه كل يوم.

• طريقة العمل :

ضع فى حوجة عياريه ذات سعة 10ملل، 5ملل من ماء التحليل. حضر الشاهد مع 5ملل ماء جد نقى، أضف لكل حوجة :

محلول الزركونيوم = 1ملل

محلول الإروكروم-سيانين R = 1ملل.

ماء جد نقى = 10ملل.

رج واتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة. أجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول

540 نانومتر، وخذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد الرجوع لمنحنى المعايرة.

• التعبير عن النتائج :

لعينة من 5ملل، الرقم المقروء من المنحنى يضرب في 2 ليعطي قيمة الفليور، معبر عنه ملغ/ل من ماء.

2.1.3. تقنية التقطير

أ. المبدأ:

التقطير يتم في وجود حمض قوي، يغلي في درجة حرارة عالية، تسمح بفصل الفليور وتحويله إلى حمض فلوريد الهيدروجين أو فلورو-سيليسيك عناصر غير طيارة. التقطير يتم في درجة حرارة مراقبة (مضبوطة).

ب. الكواشف:

الكواشف نفسها على النحو المذكور أعلاه.

-حمض فوق الكلوريك (كثافة = 1.61)

-محلول هيدروكسيد الصوديوم نظامي في ماء جد نقي.

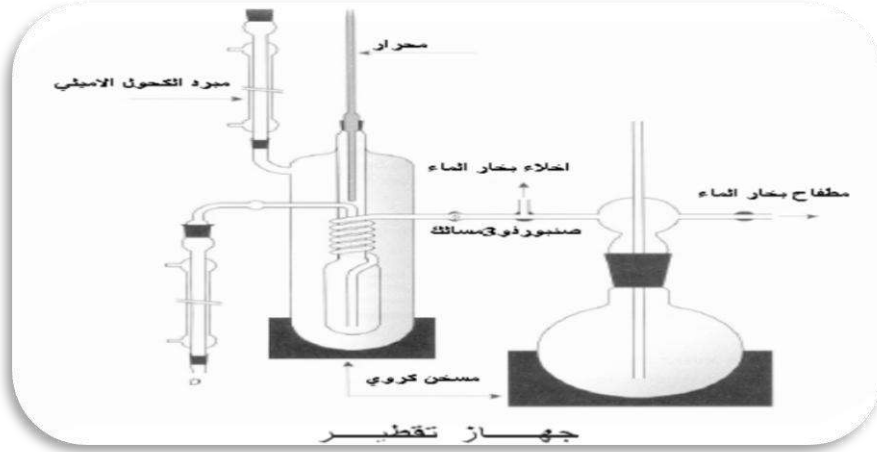
-محلول فينول فتالين ذا 1غ/ل في الإيثانول 95% .

-كحول إزوأميليك.

الصوف الزجاجي يغسل على الساخن بحمض كلور الماء، وحمض الكبريتيك وحمض النتريك (الأزوت) مشطوف بالماء ومجفف لمدة ساعتين عند 150م° .

ج. معدات خاصة :

جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة.



الشكل 03. يوضح جهاز التقطير

• طريقة العمل :

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

- 1000 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 إلى 100 ميكرو غرام/ل.
- 500 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 إلى 400 ميكرو غرام/ل.
- 100 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 إلى 3000 ميكرو غرام/ل.
- 15 ملل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 ميكرو غرام/ل.

في معظم الحالات حجم عينة الاختبار هي أكبر من 15ملل، ننفذ إذا التراكيز السابقة نجعل عينة الاختبار قلبية ونضيف كلا من الفينول-فتالين وهيدروكسيد الصوديوم. ثم نبخر ببطء على لوح تسخين في كبسولة من البلاتين أو النيكل، نخفف الحجم إلى 15ملل تقريبا، ونتركه يبرد.

نسكب هذا المحلول المركز أو عينة الاختبار في دورق جهاز التقطير بخفة (قليلاً) قطرة قطرة بحمض فوق-الكلوريك، حتى انحراف الكاشف رضيع 1 غ من صوف الزجاج و 25 ملل من حمض فوق الكلوريك، و نسخنا لإطار (السور) ملاً لنصف الارتفاع بالكحول إزوأميليك، عندما تكون درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127 درجة مئوية، عدل إدخال البخار بكيفية نحصل بها على تدفق 4 ملل/دقيقة.

يجمع ناتج التقطير في حوكلات معيارية ذات سعة 50 أو 100 ملل يوضع في حمام ثلجي (procédant) بالكيفية التالية:

من أجل قيم أكبر من 100 ميكرو غرام/ل، جمع جزء التقطير ب 100 ملل، وحتى الحصول على تقطير خال من الفليور. يجب الجمع جزءا جزء من نتائج التقطير بدلالة كتلة من الفليور محصورة بين 1 و 6 مكرو غرام أسكب في حوجلة عيارية ذات سعة 10 ملل وعاير الفليور بطريقة دون التقطير، مع إضافة كميات مختلفة من الفليور الموجودة في كل جزء من التقطير، عبر النتائج بملي غرام من الفليور لكل لتر، دون أن ننسى أن نأخذ حساب الحجم لعينة الاختبار البدائية.

الحالة 2:

في هذه الحالة نقوم بتحضير محاليل قياسية مختلفة التراكيز من NaF ثم نقوم بالخطوات التالية: نأخذ 10 ملل من المحلول ونبدأ بالأقل تركيزاً ونضيف له 2 ملل من الكاشف SPANDNS نغلق الأنبوبة ثم نرج بعد ذلك ندخلها في الجهاز. نشغل التوقيت ولمدة دقيقة، نقرأ قيمة الامتصاص ونخزن قيمة كل من التركيز والامتصاص الموافق في الجهاز. نجري نفس المراحل السابقة على بقية المحاليل، ونكون عندها قد أنشأنا منحنى شاهد.

4. المعايير:

1.4. معايير نظام الاتحاد الأوروبي:

المعايير الأوروبية المطابقة لمياه الشرب المتعلقة بالفلورايد 1,5 ملغ/ل. و تعتبر المجموعة الأوروبية الفلورايد عنصر يجب مراقبته .

2.4. المعايير الفرنسية:

المعايير الفرنسية، المحددة في المرسوم الصادر في 3 يناير 1989، توصي بأن محتوى الفلورايد في مياه الشرب يجب أن تكون أقل من 1,5 ملغ/ل بالنسبة لمتوسط درجة حرارة الهواء المحيط ما بين (8 و 12)°م، و 0,7 ملغ/ل لمتوسط درجة حرارة الهواء المحيط ما بين (25 و 30)°م. أما من أجل درجة حرارة متوسطة ما بين (12 و 25)°م، محتوى أيون الفلوريد يحسب بطريقة الاستقطاب. عدة باحثين أکبو على مشكلة الكمية المتلى للفلوريد خصوصا في المناطق المعتدلة بسبب الاستهلاك الكبير للمياه، فلوريد الأسنان يزداد عندما تكون درجة الحرارة متوسطة.

3.4. معايير الولايات المتحدة الأمريكية:

المعايير الأمريكية مختلفة قليلا عما يعتبر مسموح أو مرغوب فيه. لأنها تعتمد تراكيز مرتفعة نسبيا. يوضح الجدول 09. معايير و.م.أ لتركيز أيون الفلوريد في مياه الشرب بدلالة المتوسط السنوي لدرجات الحرارة .

الجدول رقم 09: تركيز أيون الفلور في مياه الشرب بدلالة المتوسط السنوي لدرجات الحرارة القصوى اليومية للهواء معايير USA.

حدود تغير درجات الحرارة المتوسطة العظمى اليومية م°	تركيز الفلور في مياه الشرب ملغ/ل			
	الصغرى	المتلى	العظمى	الحدية
12,1- 10,0	0,9	1,2	1,7	2,4
14,6 - 12,2	0,8	1,1	1,5	2,2
17,7 - 14,7	0,8	1,0	1,3	2,0
21,4 - 17,8	0,7	0,9	1,2	1,8
26,2 - 21,5	0,7	0,8	1,0	1,6
32,5 - 26,3	0,7	0,7	0,8	1,4

4.4. معايير منظمة الصحة العالمية:

الذي يأخذ بعين الاعتبار معيار كمية الفلورايد الكلية و الأيض للأفراد. يجب على كل بلد تحديد سياستها الوطنية الخاصة بالإمدادات. حيث الاحتياجات المحددة للبلاد تعتمد بشكل رئيسي على:

* التغذية و النظام الغذائي .

* الظروف المناخية، و خاصة تأثير درجة الحرارة و الرطوبة النسبية .

* حجم المياه المستهلكة .

هذه المعايير المحددة تطبق مع الأخذ بعين الاعتبار متوسط درجة حرارة الماء و الهواء، المعدل المسموح ضعيف جدا إذا كانت درجة الحرارة المتوسطة السنوية مرتفعة.

عرفت منظمة الصحة العالمية (OMS) أنه من أجل مناخ حار، التركيز الأمثل للفلورايد في مياه الشرب أقل من 1 ملغ/ل و في المناخ الأكثر برودة 1,2 ملغ/ل. والاختلاف في التركيز يرجع إلى الاستهلاك الكبير للمياه في المناخ الحار، بسبب التنفس و العرق. و إذ يجب ألا تتجاوز القيمة 1,5 ملغ/ل من الفلور في المياه المخصصة للاستهلاك البشري .

الفصل الثالث :

طرق و أدوات

مقدمة:

يتواجد ايون الفليورور في الماء، بنسب متفاوتة، حسب الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية وطبيعة الصخور والأحواض الساكنة (bassin versant). هناك عدة آليات وأجهزة لتحديد تركيزه في المياه الجوفية والسطحية، من أجل تحديد تركيزه في هذه المياه استعمالنا في هذه الدراسة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre).

1. أجهزة القياس

1.1. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre)

قياس تركيز الفليور في العينات يتم بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre)، والذي استعملناه في هذه التجربة DR 6000 الموجود بمخبر مركز البحث العلمي. جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الموضح في الشكل 04.



الشكل 04. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre).

أ. المبدأ

يعتمد في تحديد كمية الفلورايد للعينات بمقدار الامتصاص الذي يحدده الجهاز باستثناء اللون الأحمر الدموي الذي عند مزج العينة مع كاشف (SPADNS)يشكل معقدا مع أيونات الفلورايد ،هذا اللون يكون متفاوتا حسب كمية الفلورايد في العينة.

ب. طريقة عمل الجهاز

تتبع الخطوات التالية لتحديد تركيز الفلورايد :

- نضغط على التعليلة Hach programs

- اختيار البرنامج الخاص بالفلورايد بكتابة الرقم 190 باستعمال اللوحة الرقمية التي تظهر على الجهاز

- الضغط على التعليلة Start

- اختيار برنامج الخاص بالفلورايد باستعمال اللوحة الرقمية .

- نقوم بتعديل صفر الجهاز و ذلك بمأ الماء المقطر حتى التدريجة 10 ملل في الأنبوبة ثم نضيف عليها 2 ملل من الكاشف SPADNS ،نرج و نغلق الأنبوبة ثم نضعها في الجهاز.

- نضغط على مستخدم كلمة Mesurer ونقرأ النتيجة مباشرة من شاشة الجهاز .

- نمأ الأنبوبة حتى التدريجة 10 ملل من العينة المقصودة بالدراسة و نضيف عليها 2 ملل من الكاشف SPADNS ، نرج و بعد دقيقة يقوم الجهاز تلقائيا بإعطاء نتيجة تظهر على الشاشة وتتمثل في كمية الفلورايد في العينة بملغ/ل.

2.1. الميزان الالكتروني .

تحضير الكميات المطلوبة من الماغنيزيومو الجيرتتمت عبر استخدام ميزان الكتروني جد حساس خاص بوزن القيم الصغيرة كما موضح في الشكل 05.



الشكل 05. ميزان الكتروني.

3.1. المخلاط المغناطيسي.

بعد تحضير العينات بالكميات المطلوبة يتم مزج كل عينة بواسطة المخلاط المغناطيسي 10 دقائق بسرعة ، ثم الرج بسرعة أبطى ما بين 20 الى 30 دقيقة.



الشكل 06. مخلاط مغناطيسي.

1.4 . جهاز قياس الدليل الهيدروجيني PH Mètre

نقيس الدليل الهيدروجيني للعينات في نهاية التفاعل بواسطة جهاز PH Mètre. الموضح في الشكل 07.

5.1 جهاز قياس الناقلية الكهربائية. MètreCondécité

نقيس الناقلية الكهربائية للعينات بواسطة جهاز قياس الناقلية الكهربائية MètreCondécité، الموضح في الشكل 08.



الشكل 08. MètreCondécité



الشكل 07. PH Mètre

2. أدوات و كواشف

يستعمل عادة عدة أدوات للدراسات والتجارب المخبرية مختلفة مادة الصنع والوظيفة المخبرية ، ندرجها في الجدول 10، والذي يمثل أدوات مخبرية مع الأجهزة والمعدات وبعض الكواشف.

الجدول 10. الأدوات والكواشف المستعملة

الأجهزة و المعدات	الأدوات	محاليل و كواشف
- مخلاط مغناطيسي	- حوالة	- حمض كلور هيدريك
- ميزان الكتروني جد حساس	- ماصة مدرجة	- حمض HNO_3
- PH متر	- مخبار مدرج	- كاشف SPADNS
- جهاز مطيافية الأشعة	- بيشر	- كلوريدات الكالسيوم
- جهاز قياس الناقلية	- ورق ترشيح	- سولفات الألمنيوم
	- قمع	- ماء مقطر
	- ملعقة	

3. تحضير العينات

تم تحضير ستة وأربعون (46) عينة تحتوي كل عينة على 250 ملل ماء مقطر 5 ملغ/ل من NaF (الشكل 09)، و تقسيمها لخمس مجموعات كل مجموعة تتكون من 9 عينات . كما موضح في.



الشكل 09. مركب (NaF)

4. تقسيم العينات

تقسم العيناتالى مجموعات تتكون كل مجموعة من تسعة عينات كما موضح في الجدول 11،و12 .

الجدول 11. تقسيم العينات في المجموعة الأولى في حالة إضافة الجير فقط.

المجموعة	عدد العينات	كمية الجير المضافة في كل عينة
01	09	-العينة 20001:مغ/ل -العينة 40002:مغ/ل -العينة 60003:مغ/ل -العينة 80004:مغ/ل -العينة 100005:مغ/ل -العينة 120006:مغ/ل -العينة 140007:مغ/ل -العينة 160008:مغ/ل -العينة 09: 2000مغ/ل

الجدول 12. تقسيم العينات في المجموعة الثانية في حالة إضافة الجير وكبريتات المغنزيوم ($MgSO_4$).

المجموعة	عدد العينات	كمية الجير المضافة في كل عينة	كمية كبريتاتالمغنزيوم($MgSO_4$)المضافة في كل مجموعة
02	09	-العينة 20001:مغ/ل -العينة 40002:مغ/ل -العينة 60003:مغ/ل -العينة 80004:مغ/ل -العينة 100005:مغ/ل -العينة 120006:مغ/ل -العينة 140007:مغ/ل -العينة 160008:مغ/ل -العينة 09: 2000مغ/ل	50مغ/ل

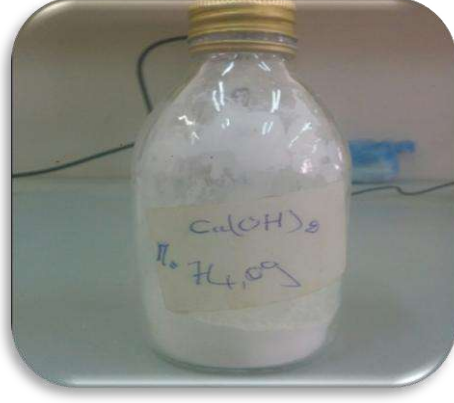
وتعاد نفس العملية مع المجموعات الثلاث المتبقية بنفس الطريقة فقط تتغير كمية كبريتات المغنزيوم($MgSO_4$)المضافة.

-المجموعة الثالثة:100مغ/ل

-المجموعة الرابعة 150:مغ/ل

-المجموعة الخامسة 200:مغ/ل

نوضح في الشكلين 10 و 11 كل من الجير (Ca(OH)_2) وكبريتات المغنيزيوم (MgSO_4).



الشكل 10. مسحوق الجير الشكل 11. كبريتات المغنيزيوم (MgSO_4)

5. ترشيح العينات.

عند الانتهاء من عملية المزج نقوم ترشيح العينات باستعمال أوراق الترشيح ، ثم توضع في قارورات بلاستيكية بعد غسلها جيدا بالماء المقطر (الشكل 12).



الشكل 12. يوضح تحضير العينات

الفصل الرابع:

نتائج و تحاليل

1.1 معالجة المياه (تخفيض تركيز الفلورور)

ان معالجة المياه بنزع أيون الفلورور منه (Défluoruration)، هو البديل الوحيد للتخفيف من آثار مرض الفلوروز (Fluorose)، لأنه لا يمكن إجبار الناس بعدم تناول الخضرا والفواكه، خاصة البطاطس والتمر. لذا قد تم تطوير عدة طرق على مستوى دول العالم، لمعالجة المياه الغنية بالفلورور، والتي تم اختبارها في هذه الدراسة، فان طريقة استعمال الجير، حسب عدة باحثين، بالإضافة إلى سهولة تطبيقها ميدانيا، هي الأحسن اقتصاديا وتطبيقيا لمعالجة المياه الخفيفة التركيز بالفلورور. وهي اضافة ايجابية في كونها تعالج في نفس الوقت العسرة الكربوناتية $(Ca(HCO_3)_2$ و $Mg(HCO_3)_2$) للمياه. من الأساليب الفيزيوكيميائية لنزع الفلورور، تم التطرق إلى :

1.1.1 المعالجة بإستعمال الجير $(Ca(OH)_2$) لوحده

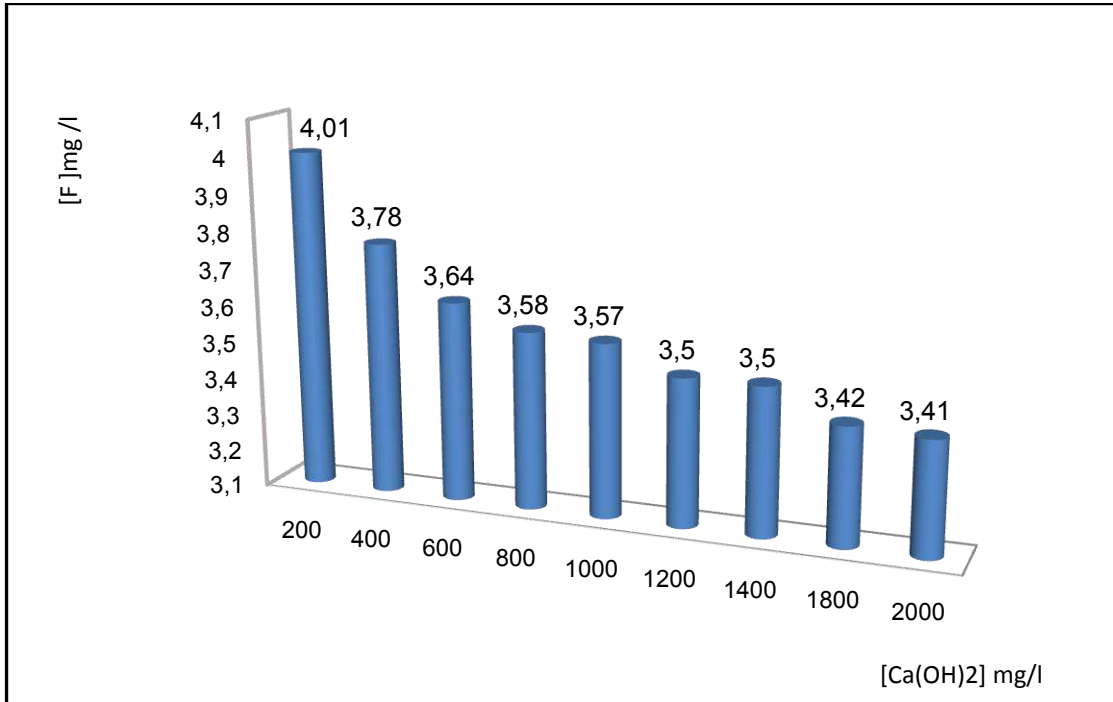
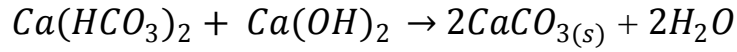
تعتمد هذه التقنية على ترسيب أيونات الفلورور، على شكل مركب (CaF_2) غير قابل للذوبان. تم تحضير تسعة (09) عينات من ماء مقطر معالج بمسحوق (NaF) بتركيز 5 مع/ل. العينات بحجم 250 ملل، يضاف إليها تراكيز متزايدة من الجير (200 ، 400 ، 600 ، 800 ، 1000 ، 1200 ، 1400 ، 1800 ، 2000 مع/ل). بعد المزج والتفاعل، يفصل الراسب عن طريق الترشيح، كما تم متابعة الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني أثناء التفاعل، كما موضح في الجدول 13 :

الجدول 13. نتائج المعالجة بإستعمال الجير لوحده.

كمية الجير المضافة مع/ل	تركيز الفلورور مع/ل	الناقلية الكهربائية ms/cm	الدليل الهيدروجيني
200	4	0.7	12.6
400	3.78	1.4	13
600	3.64	2.2	13.1
800	3.58	2.8	13.2

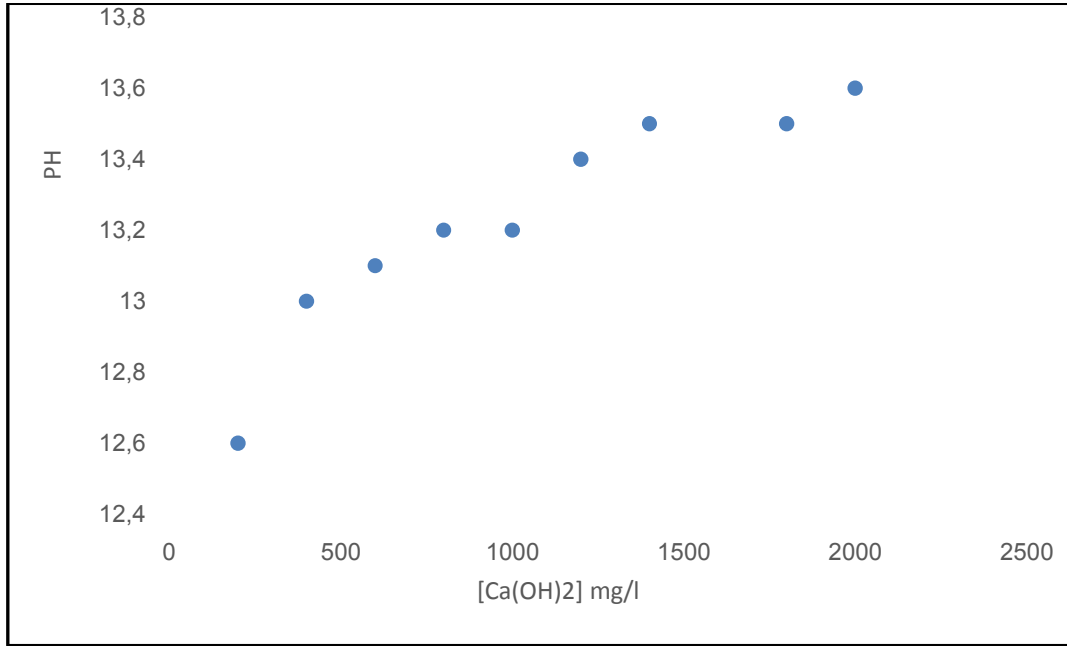
13.2	3.7	3.57	1000
13.4	4.2	3.5	1200
13.5	4.9	3.5	1400
13.5	5.5	3.42	1800
13.6	5.9	3.41	2000

من الشكل 13 نستنتج انخفاض تركيز ايون الفليورور بنسبة 32 %، من 5مغ/ل إلى 3.4مغ/ل بإضافة 2000 مع/ل من الجير، رغم هذه الكمية تعتبر المردودية متوسطة، يمكن إرجاعها إلى محدودية فعالية الجير كما سجل ذلك عدة باحثين (Wang et Reardon, 2001). كما نرجع الية انخفاض الفليورور إلى ترسب أملاح الكالسيوم ($CaCO_3$, CaF_2) والمغنيزيوم ($Mg(OH)_2$)، وفق التفاعلات التالية:

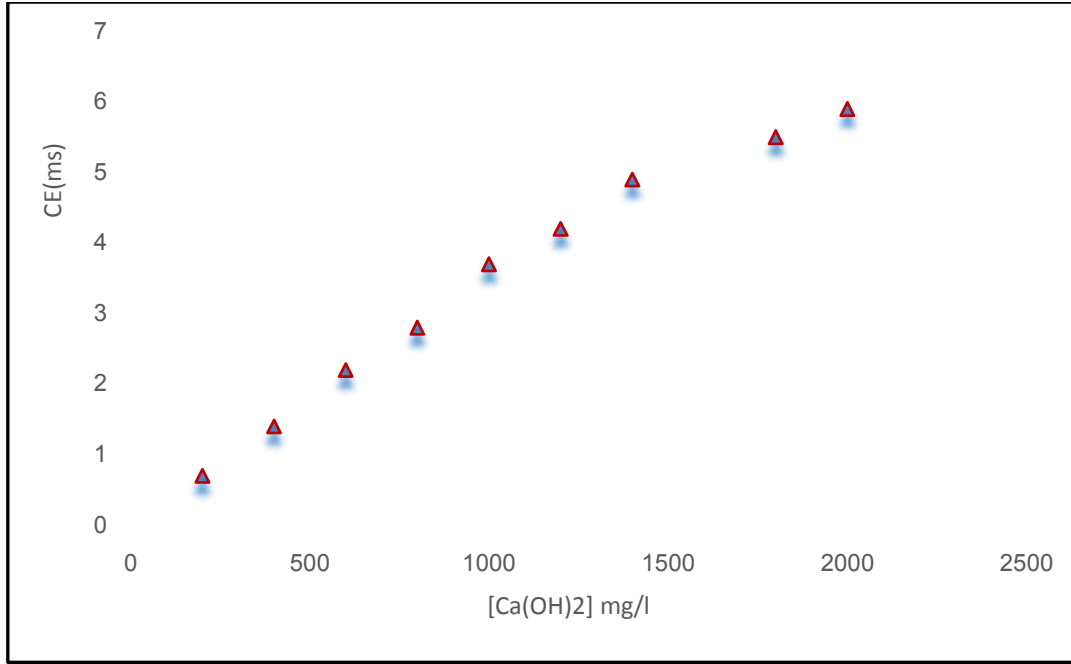


الشكل 13. تغيرات تراكيز ايون الفليورور بدلالة الجير .

متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 15) والدليل الهيدروجيني (شكل 14) في نهاية التفاعل بعد إضافة الجير لوحده، نسجل قيم الناقلية الكهربائية، من $0,7 \text{ mS/cm}$ إلى $5,9 \text{ mS/cm}$ ، نرجع هذه الزيادة في الناقلية الكهربائية الى كمية الجير المضافة. نفس الظاهرة تم تسجيلها في تغيرات الدليل الهيدروجيني (شكل 14)، حيث يرتفع، حسب تركيز الجير في كل عينة، يتروح بين $12,6$ و $13,6$.



الشكل 14 . تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير لوحده.



الشكل 15 . تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة تركيز الجير لوحده.

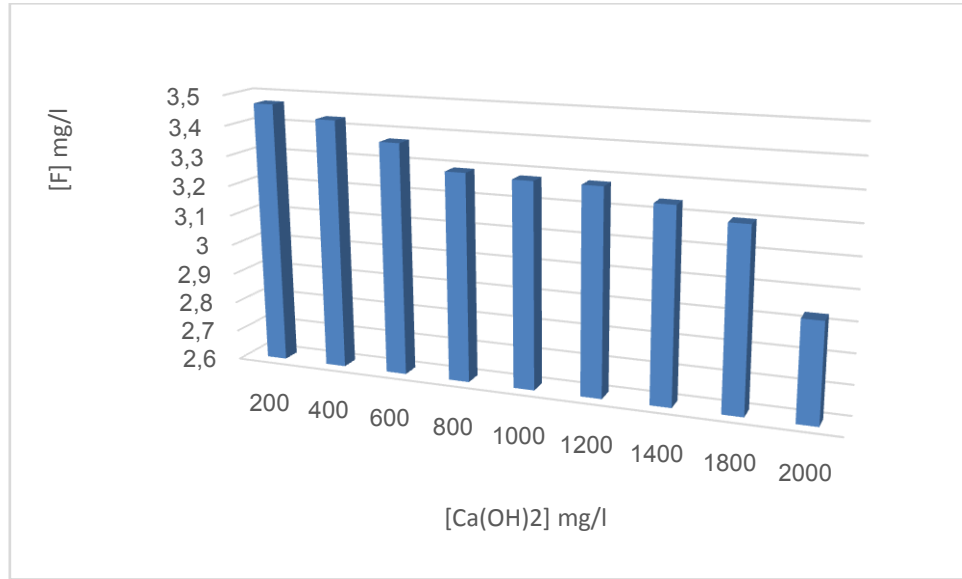
2.1 المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ($MgSO_4$) بـ 50 مع/ل

يتميز عنصر الفلورور بالامتزاز على كبريتات المغنيزيوم، والجير الغني بالمغنيزيوم. قمنا في هذه التجارب بتثبيت قيمة كبريتات المغنيزيوم لعينات الدراسة (50 مع/ل) وتغيير قيم تركيز الجير من 200 الى 2000 مع/ل كما مبين في الجدول رقم 14 .

الجدول 14. نتائج المعالجة باستعمال الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 50 مع/ل

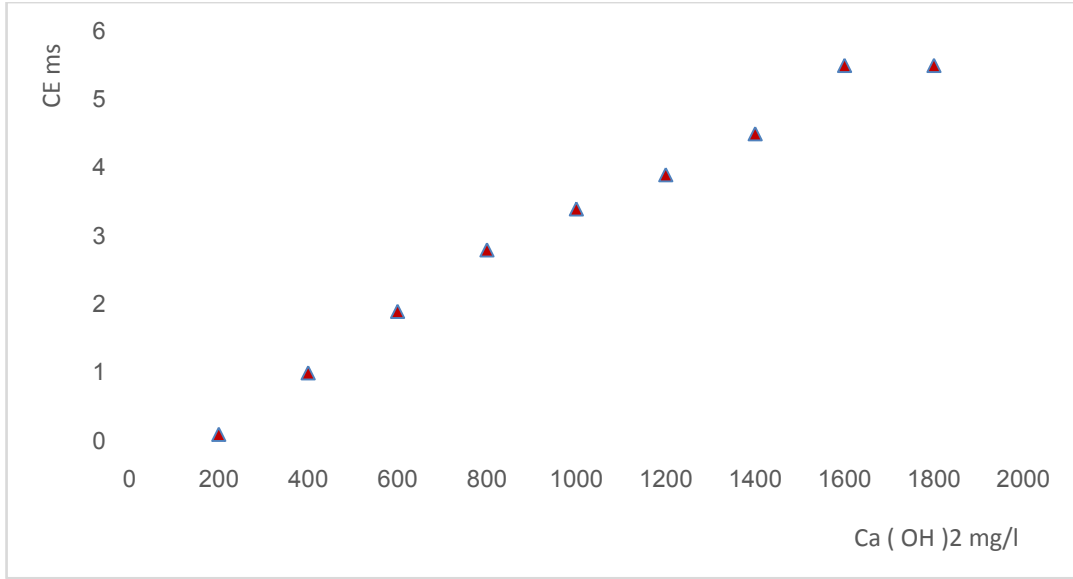
كمية الجير المضافة مع/ل	تركيز الفلور مع/ل	الناقلية الكهربائية ms/cm	الدليل الهيدروجيني
200	3.47	0.2	10.7
400	3.43	0.4	11.6
600	3.37	1.7	13
800	3.29	1.7	12.8
1000	3.28	2.3	13.2
1200	3.28	2.5	13.2
1400	3.24	3.2	13.3
1800	3.2	4.2	13.3
2000	2.93	5.6	13.7

من شكل (16) ، نسجل انخفاض في ايون الفليورور بنسبة 41.4%؛ حيث انخفض التركيز من 5 إلى 2,93مغ/ل. نرجع هذه الانخفاض إلى امتزاز كبريتات المغنزيوم لأيون الفليور وترسبه ، بالإضافة الى ترسب ايون الفليورور مع الكالسيوم الموجود في الماء على شكل فلور سبار (CaF_2)

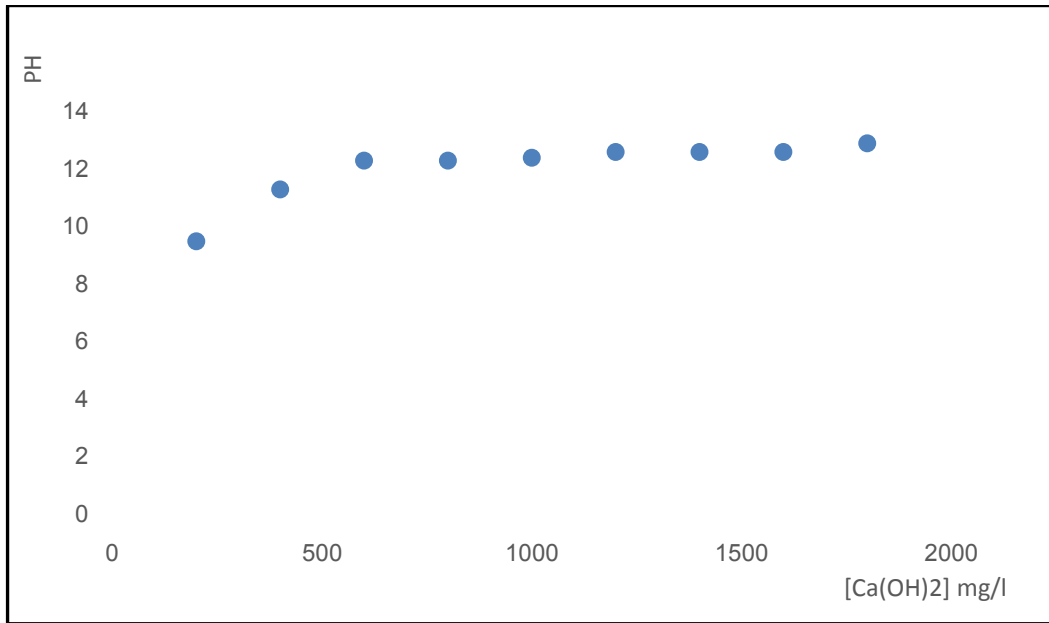


الشكل 16. تطورتراكيز أيون الفليورور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنزيوم ب 50 مع/ل.

كما في طريقة الجير، قمنا بمتابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 17) والدليل الهيدروجيني (شكل 18)، في نهاية التفاعل نسجل ارتفاع للناقلية الكهربائية في العينات ما بين 0,2 إلى 5,6 (mS/cm)، و نفسر هذه التطورات في الناقلية نتيجة إضافة الجير للعينات. كما تصل قيم الدليل الهيدروجيني إلى 13,6 عند إضافة 2000 مع/ل من الجير.



الشكل 17. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 50 مع/ل.



الشكل 18. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 50 مع/ل.

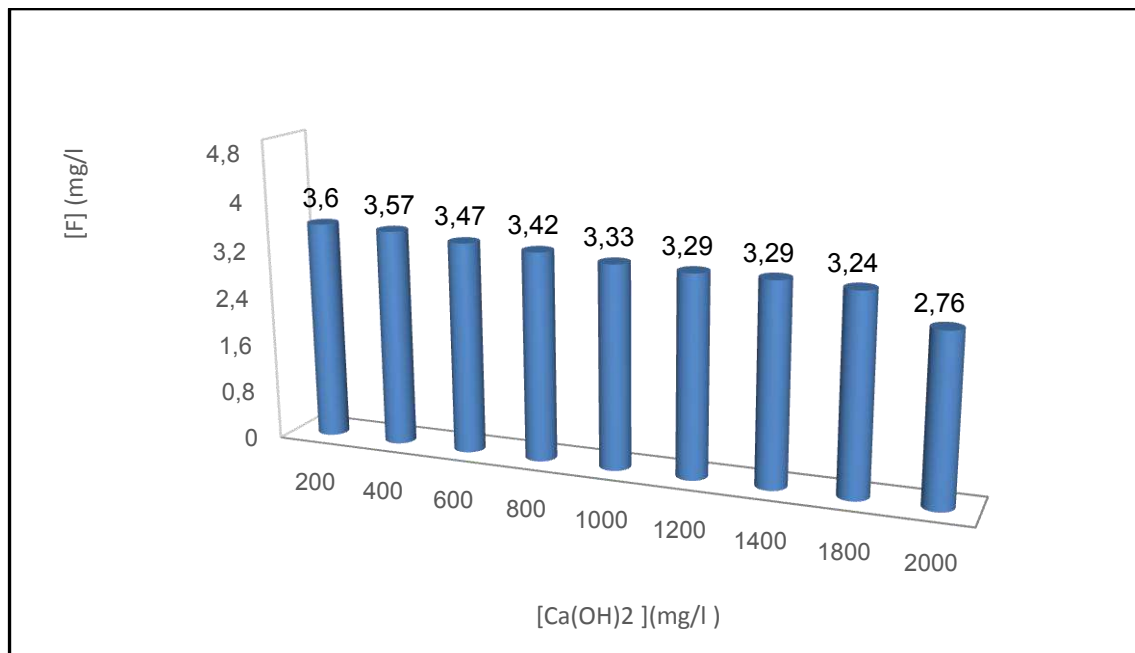
3.1 المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل

في هذه التجربة قمنا بتثبيت قيمة كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل مع تغيير قيم تركيز الجير من 200 الى 2000 مع/ل كما مبين في الجدول رقم 15 .

الجدول 15. نتائج المعالجة باستخدام الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل

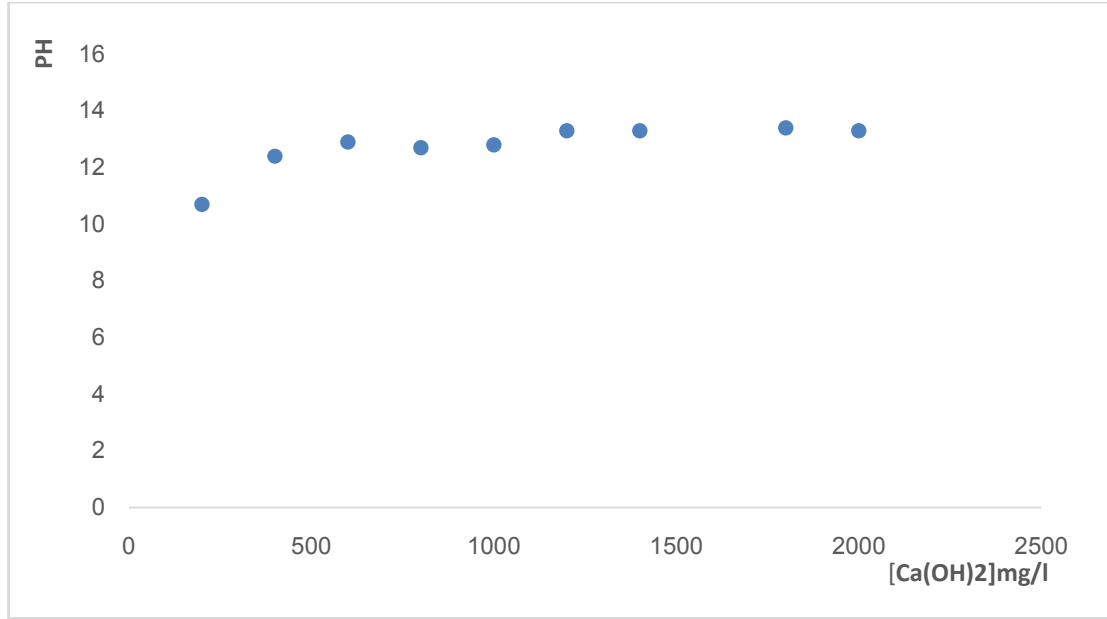
كمية الجير المضافة مع/ل	تركيز الفلور مع/ل	الناقلية الكهربائية ms/cm	الدليل الهيدروجيني
200	3.6	0.3	10.7
400	3.57	1.1	12.4
600	3.47	1.7	12.9
800	3.42	2.4	12.7
1000	3.33	2.8	12.8
1200	3.29	3.7	13.3
1400	3.29	4.4	13.3
1800	3.24	5.2	13.4
2000	2.76	5.8	13.3

من شكل 19، نسجل انخفاض في ايون الفلورور بنسبة 44.8%؛ حيث انخفض التركيز من 5 إلى 2,76 مع/ل.

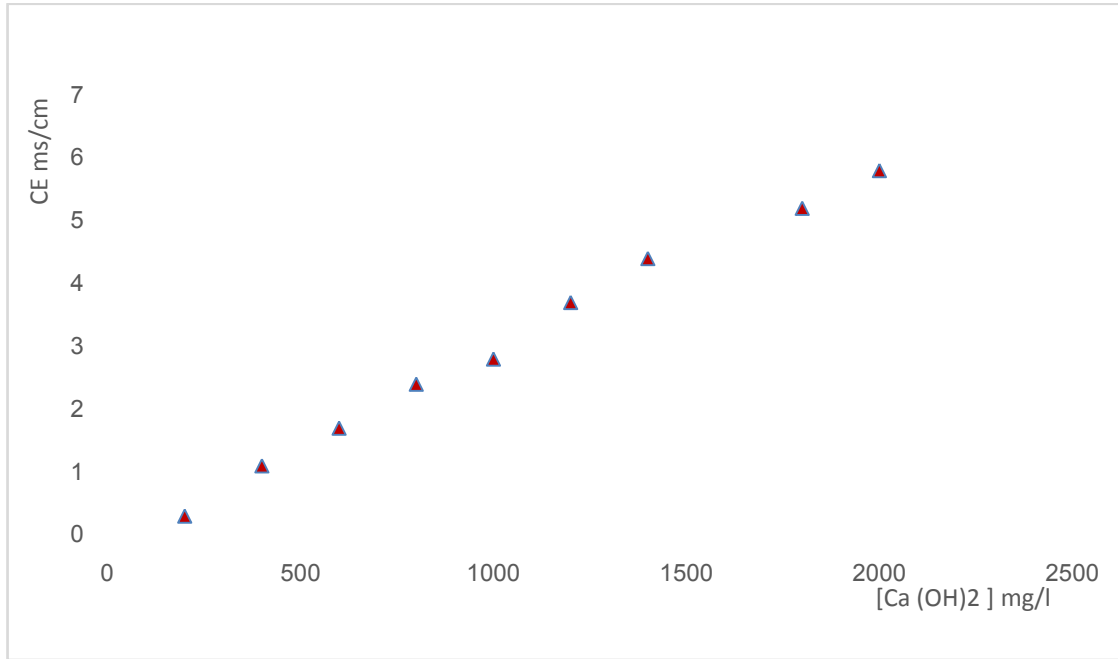


الشكل 19. تطور تركيز أيون الفلورور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم ب 100 مع/ل.

في نهاية التفاعل قمنا بمتابعة تغيرات الدليل الهيدروجيني (شكل 20) و الناقلية الكهربائية (شكل



الشكل 20. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 100 مع/ل



الشكل 21. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 100 مع/ل

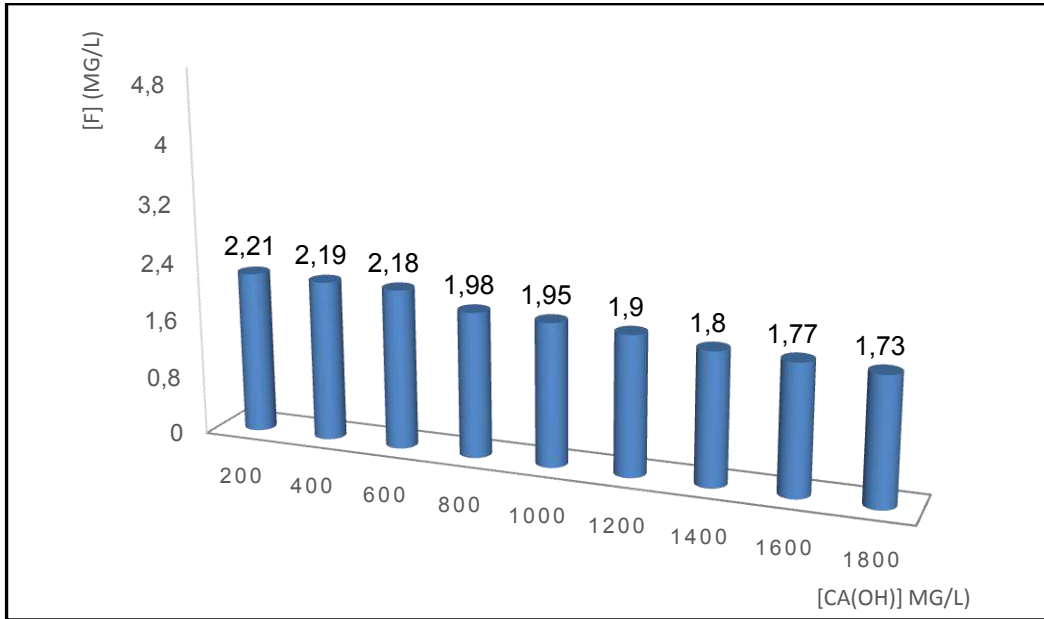
1.4 المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 150 مع/ل

بنفس منهاج الطريقة السابقة ، تثبيت قيمة كبريتات المغنيزيوم لعينات الدراسة بـ (150 مع/ل) ، ثم تغيير تركيز الجير من 200 الى 2000 مع/ل ، و في الاخير نقيس تركيز الفلورور كما مبين في الجدول رقم 16 .

الجدول 16. نتائج المعالجة باستخدام الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ150مع/ل

كمية الجير المضافة مع/ل	تركيز الفلور مع/ل	الناقلية الكهربائية ms/cm	الدليل الهيدروجيني
200	2.21	0.1	9.5
400	2.19	1	11.3
600	2.18	1.9	12.3
800	1.98	2.8	12.3
1000	1.95	3.4	12.4
1200	1.9	3.9	12.6
1400	1.8	4.5	12.6
1800	1.77	5.5	12.6
2000	1.73	5.5	12.9

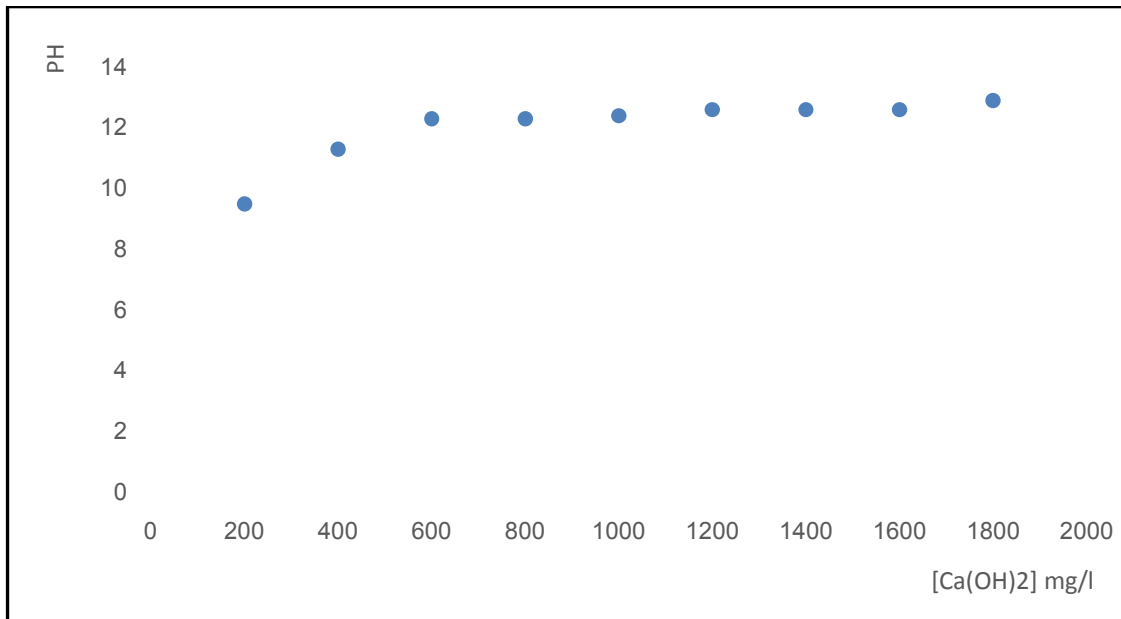
نلاحظ من شكل 22 ،انخفض تركيز الفلور من 5 إلى 1,73مغ/ل. بنسبة تصل إلى 65.4%؛ نتيجة إمتزازهيدرو كسيدالمغنزيوم لأيون الفلور وترسبه .



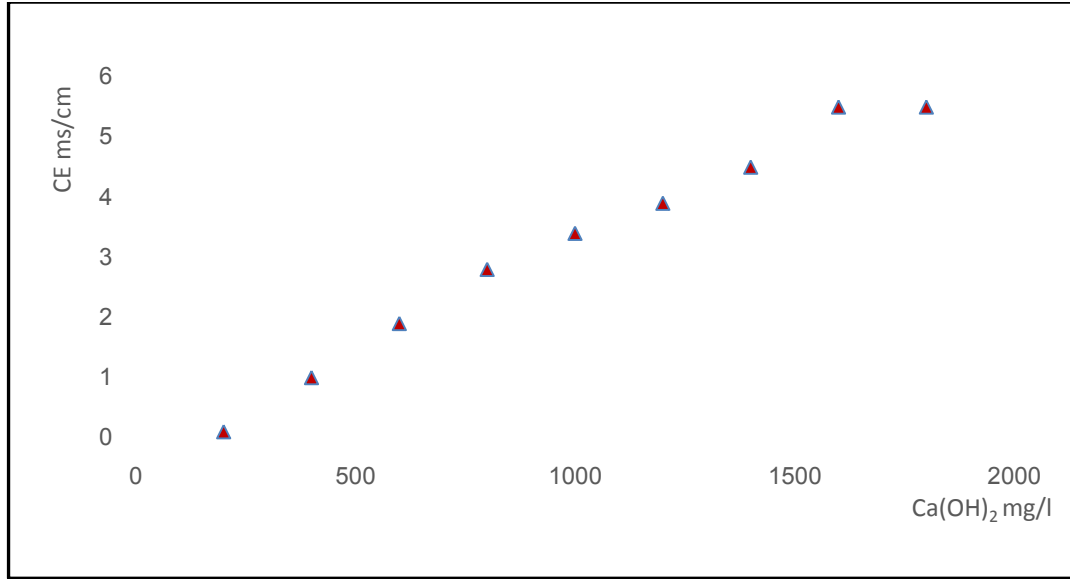
الشكل 22. تطور تراكيز أيون الفلور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ150مع/ل.

من متابعة تطور الدليل الهيدروجيني (شكل23) والناقلية الكهربائية المبينة في الشكل 24بدلالة تركيزالجير ، نستنتج أن قيم الناقلية الكهربائية تزداد في نهاية التفاعل في لتصل الى 5.5

(mS/cm) عند إضافة 2000 مع/ل من الجير . أما الدليل الهيدروجيني من البديهي يرتفع إلى المجال القاعدي عند إضافة الجير و يصل في نهاية التفاعل إلى 12.9 عند إضافة 2000 مع/ل من الجير



الشكل 23 تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنسيوم بـ 150 مع/ل



الشكل 24 تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 150 مع/ل

5.1 المعالجة بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 200 مع/ل

تم تحضير تسع (09) عينات من الماء المقطر بتركيز 5 مع/ل من تركيز الفلورور، يضاف إليها تراكيز متزايدة من الجير (Ca(OH)₂) مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 200 مع/ل. بعد المزج والتفاعل، تم معايرة أيونات الفلورور، نتائج المعالجة مبينة في الجدول 17 وشكل 25 .

الجدول 17. نتائج المعالجة بلستعمال الجير مع تثبيت كبريتات المغنيزيوم بـ 200 مع/ل

كمية الجير المضافة مع/ل	تركيز الفلورور مع/ل	الناقلية الكهربائية ms/cm	الدليل الهيدروجيني
200	2.76	0.1	9.4
400	2.45	0.2	11.2
600	2.36	1.3	12
800	2.34	2.1	11.9
1000	2.24	2.1	12.5
1200	2.08	2.3	12.7
1400	1.88	3.3	12.7
1800	1.69	4.8	12.8

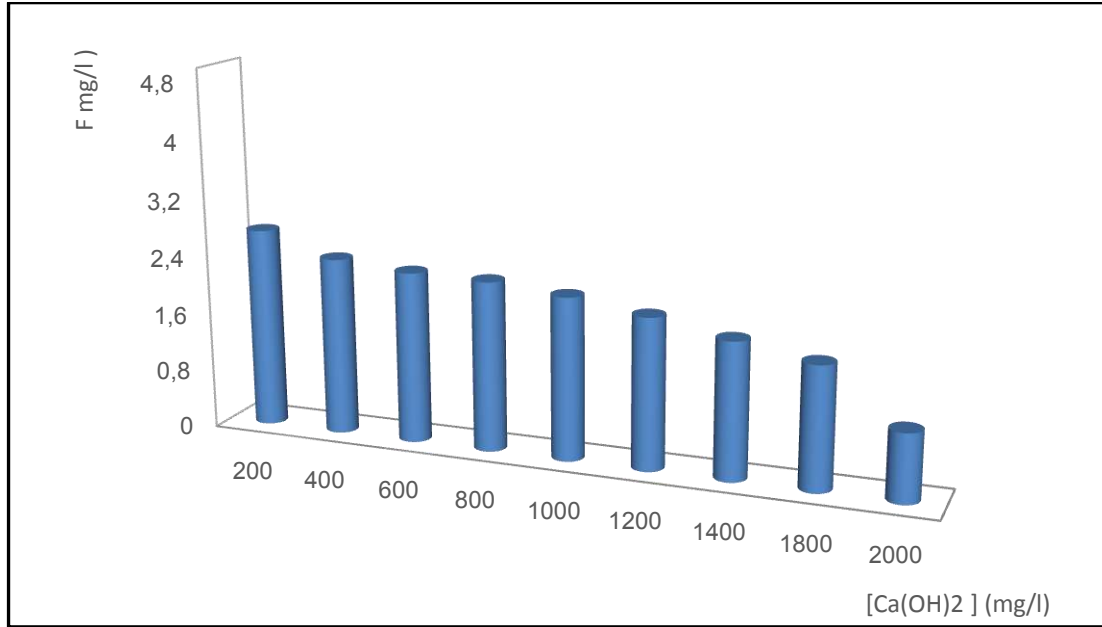
13.9

6.2

0.94

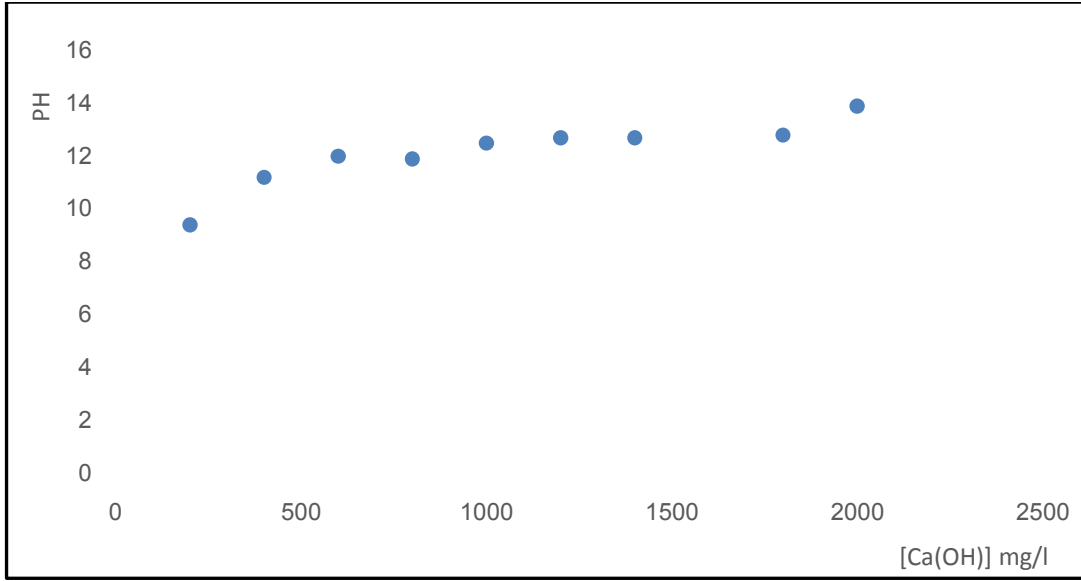
2000

من شكل 25 ،نسجل انخفاض في ايون الفليورور بنسبة 81.4% ؛ حيث انخفض التركيز من 5 إلى 0,94 مغ/ل باضافة 2000 مع/ل من الجير. نرجع هذه الانخفاض الملحوظ الى إمتزاز كبريتات المغنزيوم لأيون الفليوروترسبه ، بالإضافة الى ترسب ايون الفليور مع الكالسيوم الموجود في الماء علىشكل فلور سبار (CaF_2).

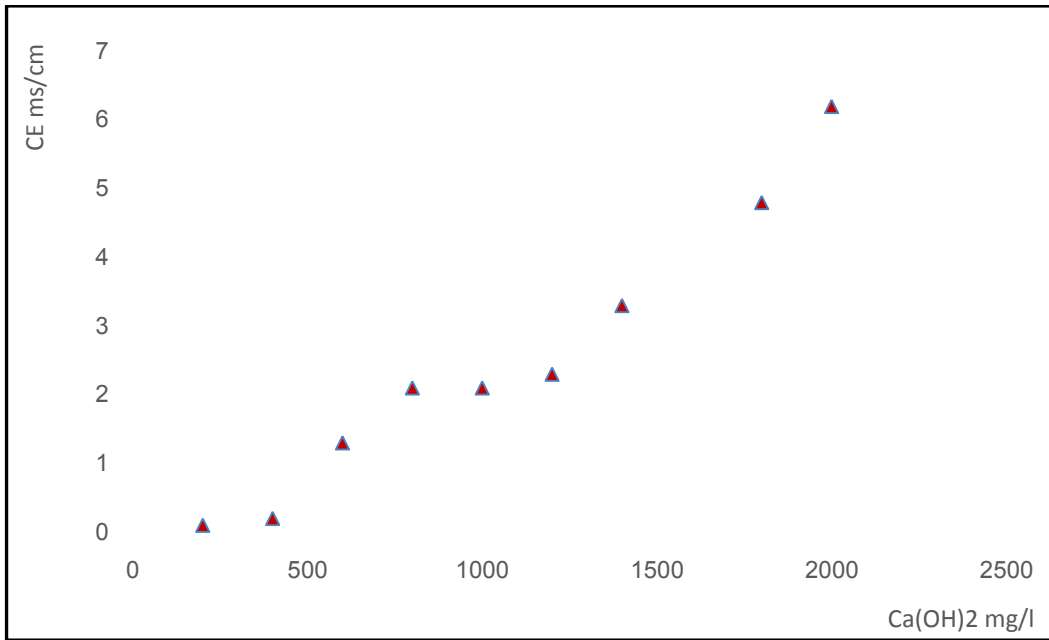


الشكل 25. تطور تراكيز أيون الفليور بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنزيوم ب 200مع/ل.

كما في طريقة الجير، متابعة تغيراتالدليل الهروجيني (شكل 26) و الناقلية الكهربائية (شكل 27) ،تراكيز الجير، تمكننا من تحديد زمن التفاعل المثالي. من الشكل 27 ، نسجل ارتفاع للناقلية الكهربائية في نهاية التفاعل 6,2mS/cm باضافة 2000 مع/ل من الجير ، و نفسر هذه القيمة ببقاء كمية من هذه الأخيرة منحلة في الماء. كما هو متوقع نلاحظ ارتفاع قيم الدليل الهروجيني بعد نهاية التفاعل و يصل إلى 13,9 نتيجة إضافة الجير.



الشكل 26 تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنزيوم بـ 200 مع/ل



الشكل 27. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الجير مع تثبيت كبريتات المغنزيوم بـ 200 مع/ل

الْحَيَاةُ تَمُوتُ

الخاتمة

يتواجد ايون الفلورور في الماء بنسب متفاوتة، حسب الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية وطبيعة صخور والأحواض الساكنة. فليوروز الأسنان والعظام هو الأكثر انتشارا في العالم، مصنف كثالث مشكل في العالم. يبقى كمشكل للصحة العمومية في الكثير من الدول في طور النمو، والقارة الإفريقية تعتبر من بين المناطق الأكثر عرضة. في الجنوب الجزائري، يصف الفلوروز بالمرض "الصامت" عند السكان، وقد تم التطرق إليه في عدة بحوث سابقة. تأتي هذه دراسة في تطبيق بعض الطرق في تخفيض تركيز ايون الفلورور في المياه المستهلكة (الجير لوحده، والجير مع كبريتات المغنيزيوم)، كمساهمة والبحث عن حل الأنسب.

بينت الدراسة أن المعالجة بالجير مع مع كبريتات المغنيزيوم هي الأكثر فاعلية، حيث انخفض ، من 5 إلى 0,94 مع/ل بعد إضافة 2000 %تركيز ايون الفلورور في مياه بأكثر من 80 مع/ل من الجير مع تثبيت قيمة كبريتات المغنيزيوم بـ 200 مع/ل. بينما ينخفض تركيز لهن الجير لوحده./، بعد إضافة 2000 مع% الفلورور بنسبة تصل إلى 32

المراجع

- [1] **Acharya S (2005)**, Dental caries, its surface susceptibility and dental fluorosis in South Int Dent J , 55 : 359 - 364.
- [2] **Aurélio ,Peres M, SimaraFernandes L, Glazer Peres K (2004)**, Inequality of water fluoridation in Southern Brazil-the inverse equity hypothesis revisited. Social Sci Med,58:1181 - 1189.
- [3] **Aroua A(1981)**, Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie, Semaine sur la déminéralisation de l'eau potable,14 -19novembre, Alger.
- [4] **Document de l'ANRH**. (Rapport technique: les forages)
- [5] **Andrews, S.M., Cooke, J.A. and Johnson, M.S(1989)**. Distribution of trace element pollutants in a contaminated ecosystem established on metalliferous fluor spar tailings. Fluoride. Environmental Pollution, 60 : 165 - 179.
- [6] **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
- [7] **ArbabChirani R, Foray H (2005)** fluorose dentaire : diagnostic étiologique. Arch Pédiatr 12: 284-287
- [8] **Bontoux.J,(1991)** ,Introduction à l'étude des eaux douces : eaux naturelles , eaux usées et de boissons, 2^{ème} édition, p 196.
- [9] **Bell, M., Largent, E., Ludwig, T., Muhler, J. and Stookey, G.(1970)** Fluorides and Human Health. Monograph Series N° 59, World Health Organization, Geneva.
- [10] **BadetC, Raghard B (2004)** Etude Clinique de la carie. EMC-Dent 1 :40-48
- [11] **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.
- [12] **ChavaissieuxP, Meunier PJ (1995)**, bénéfique et risque des apports fluorés. Arch Pédiatre , 2: 568 - 572.

[13]Cooke J , Johnson M , Davison A and Bradshaw A(1976).Fluoride in plants colonizing fluorspar mine waste in the Peak District and Weardale. Environmental Pollution, 11: 9 - 23.

المراجع العربية

- ناصر الحايك(1989) ، تلوث المياه و تنقيتها ، ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر ، ص 173.[14]
- [15]محمد علي فرج (1990)،الهندسة الصحية ، جامعة الاسكندرية، ص 640.
- [16]مصطفى محمد السيد ، محمد علي درويش ، عبد الوهاب عبد الرزاق السيد ، سمير السيد علي(1995)، النظم الهندسية لإعذاب المياه المالحة ، ص 694.
- [17]محمد نصح عليا ، رياض حجازي(1988) ، الكيمياء اللاعضوية ، ص 399 .
- [18] موفق شخاشير هيام ، بيرقدار يحي ، قدسي (1991)،الكيمياء العامة و اللاعضوية ، ص 465- 486.
- [19] الديوان الوطني للإحصاء (2010)
- [20] معن العظمة (2003) ، مبادئ تحلية المياه المالحة، ص 37- 166.

ملخص

إن إصابة الأسنان بالتسوس، جراء زيادة تركيز أيون الفلورور في الجنوب الجزائري، تعد بمثابة وباء صامت ينتشر بين السكان. تهدف هذه الدراسة إلى تحديد تركيز عنصر الفلورور في الماء، حيث يفوق تركيز أيون الفلورور القيمة المسموح بها من طرف المنظمة العالمية للصحة (1,5 مع/ل)، في كل آبار طبقة ميوبليوسان، بينما في طبقة السينونيان، أكثر من 40 % من الآبار يفوق تركيز الفلورور القيمة الموصى بها. أما آبار طبقة الأليان، تتميز بإنخفاض تركيز عنصر الفلورور عن القيمة الموصى بها من طرف المنظمة العالمية للصحة (1,5 مع/ل).. طبقت بعض الطرق الفيزيوكيميائية لتخفيض تركيز الفلورور في المياه الصالحة للشرب، حيث ينخفض تركيز ايون الفلورور بأكثر من 80 %، من 5 الى 0,94 مع/ل.

Abstract

South of the Algerian, dental fluorosis is a "silent" epidemic among the population. The stumbles of this study was to determine the teneur fluoride in water, the results indicate that 100 % of the water wells of self-Pliocene tablecloth had excessive levels of fluoride ($> 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), it is therefore regions where dental caries is the most common pathology, and more than 40% of the wells of the Senonian web. These are the

waters of the Albian tablecloth with values below the recommended standard ($> 1.5 \text{ mg L}^{-1}$). For defluoridation lime, the yield is 81,4 %, from a liter of water of 5 mg L^{-1} fluoride content has been reduced to 0.94 mg L^{-1} .

Résumé

Au sud de l'Algérie, la fluorose dentaire constitue une épidémie "silencieuse" parmi la population. Le but de cette étude était de déterminer la teneur en fluorure dans l'eau, les résultats indiquent que 100 % des puits d'eau de la nappe Mio-pliocène ont eu des niveaux excessifs en fluorure ($> 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), c'est par conséquent les régions où la carie dentaire est la pathologie la plus répandue, et plus de 40 % des puits de la nappe Sénonien. Ce sont les eaux de la nappe Albien qui présentent des teneurs inférieures à la norme recommandée ($> 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Pour la défluoruration à la chaux, le rendement est de 81,4 %, à partir d'un litre d'eau de 5 mg.L^{-1} de fluorure, la teneur a pu être ramenée à $0,94 \text{ mg.L}^{-1}$.