



جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا و علوم المادة  
قسم: علوم المادة  
مذكرة لنيل شهادة الماجستير  
شعبة: الكيمياء  
إختصاص: كيمياء تحليلية و مراقبة المحيط  
من إعداد الطالب: عطيه جمال  
العنوان:

نزع الفلوريد من مياه منطقة الوادي  
دراسة مقارنة و عوامل مؤثرة

*Défluoruration des eaux de la région d'El-Oued.  
Etude comparative et paramètres influent*

المناقشة في : 2010/ 12/ 09

اللجنة المناقشة السادة :

- |             |                                   |                               |
|-------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| رئيس اللجنة | أستاذ التعليم العالي بجامعة ورقلة | ❖ الأستاذ الدكتور سعدي مختار  |
| ممتحنا      | أستاذ التعليم العالي بجامعة ورقلة | ❖ الأستاذ الدكتور صخري لخضر   |
| ممتحنا      | أستاذ محاضر ( أ ) بجامعة ورقلة    | ❖ الدكتور سقني لعجال          |
| مؤطرا       | أستاذ محاضر ( أ ) بجامعة ورقلة    | ❖ الدكتور ببه أحمد عبد الحفيظ |

# الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ومرضوله والمؤمنون)

❖ إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة ، سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم .

❖ إلى كل من تعلمت على يده حرفا فكان نورا يبدد الظلام فأضاء سبيلي .

❖ إلى الوالدين العزيزين اللذين تغدهما الله برحمته .

❖ إلى كل أفراد أسرتي اللذين تسامحوا معي عن طيلة غيابي المعنوي خلال

الشهور الطويلة .

❖ إلى فلذات أكبادي منال ومريم وجهاد .

❖ إلى كل أساتذة جامعة قاصدي مرباح بورقلة وأخص بالذكر أساتذة الكيمياء .

❖ إلى كل زملاء الدراسة و التدريس .

# تشكرات

إن الشكر الأول والأخير لله سبحانه وتعالى الذي أنعم علي بإتمام هذا العمل .  
وأقدم بجزيل الشكر و الإمتنان للأستاذ الفاضل أحمد عبد الحفيظ ببه الذي لم يقصر في نصحي وإرشادي ومساعدتي على إتمام هذا العمل .  
وأتوجه بالشكر إلى رئيس مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية الأستاذ الدكتور سعيدي مختار و قبوله رئاسة لجنة المناقشة وإلى رئيس مخبر الكيمياء العامة الدكتور سقني لعجال والأستاذ الدكتور صخري لخضر على مساعدتنا و قبولهما الدعوة إلى اللجنة العلمية و كذلك الأستاذ الزميل شيحي إسماعيل والأستاذة رحيم أم الخير على مساعدتنا خلال فترة العمل.  
أتوجه بجزيل الشكر إلى كل عمال مخابر الكيمياء في الجامعة وإلى كل زملائي والأساتذة الذين يسروا لي الطريق إلى العلم والمعرفة منذ أن رفعت القلم لإتمام هذا العمل .  
كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر الكبير إلى الأخوة مفتش التربية الأستاذ حمادي بلقاسم و كمرشو عباس و سراوي مبروك وزبيدي عمار وربيعي عبد الكريم وإلى كل زملائي في السنة النظرية .  
وأخيرا أتقدم بجزيل الشكر إلى كل من ساعدني في إنجاز هذا العمل من قريب أو بعيد ولو بدعوة بظهر الغيب .

## ملخص :

منطقة الوادي معروفة بالأمراض المرتبطة بزيادة تركيز الفلوريد في مياه الاستهلاك البشري . لغرض تخفيضه قمنا باختيار العينة ذات المحتوى الأكبر من بين عدة منابع ،قصد دراسة مقارنة بين طريقة الترسيب بأملاح الكالسيوم [CaSO<sub>4</sub>،CaCl<sub>2</sub> ،Ca(OH)<sub>2</sub>] والتخثير بأملاح [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O]، وفي المرحلة الثانية دراسة العوامل المؤثرة (كتلة ، pH ، ودرجة حرارة T) لاختيار الشروط المثلى للحصول على مردود تخفيض أفضل.

**الكلمات المفتاحية:** الفلور ، الفلوروز ، تخفيض الفلوريد ، الماء ، الوادي ، الترسيب ، التخثر

## RESUME :

La Région d'El-Oued est connue par des pathologies liées à l'excès des concentrations en fluorures de l'eau potable. Afin d'éliminer cet excès on a choisi, parmi plusieurs sources , l'échantillon avec la plus grande concentration et afin de réaliser une étude comparative entre la méthode de précipitation par des sels de calcium [Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> ,CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O] et la méthode de coagulation-floculation par les sels [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.18H<sub>2</sub>O ,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ,FeSO<sub>4</sub>]. puis choisir la meilleure méthode la plus convenable aux caractéristiques des eaux de la région d'étude. En second étape , l'étude des paramètres influents (masse, pH ,et température) pour choisir les condition optimales afin d'obtenir le meilleur rendement d'élimination .

**MOTS-CLÉS :** fluor ,fluorose ,défluoruration,eau,El-oued,précipitation ,coagulation.

## ABSTRACT:

El-Oued is known for some diseases caused by fluoride concentration in drinkable water for reducing it , we have chosen a simple with the biggest content among many sources , in order to study a comparison between calcium salts precipitation [Ca(OH)<sub>2</sub> ,CaCl<sub>2</sub> ,CaSO<sub>4</sub>] and the coagulation with the following salts [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.18H<sub>2</sub>O , Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O,FeSO<sub>4</sub>], then the best way has been chosen, which fits the characteristics of water for the studied zone .And in the second step, studying the affecting elements (the mass , pH, temperature) to chose the best conditions in order to get better reduction yield.

**KEYWORDS:** fluorine, fluorosis, defluoridation, Water, ElOued, precipitation, coagulation

## قائمة الأشكال والصور

الرقم	العنوان	الصفحة
01	صورة تسمم فلوري معتدل للأسنان ( شرائح بيضاء)	09
02	التسمم الفلوري الحاد للأسنان	09
03	التسمم الفلوري لعظام خروف إيسلندي	10
04	جهاز التقطير	16
05	مخطط إستعمال طريقة التدفق المستمر	22
06	تمثيل تخطيطي لعملية الميز الغشائي الكهربائي	36
07	تمثيل تخطيطي للميز الغشائي لـDonnan	36
08	صورة جهاز الـpH متر المستعمل	ملحق
09	صورة قطب الـ pH متر المستعمل	ملحق
10	صورة جهاز الامتصاص الذري للهب	ملحق
11	صورة مطياف الأشعة فوق بنفسجية (UV)	ملحق
12	صورة رج المزيج	ملحق
13	الترشيح العادي للمزيج	ملحق
14	الميزان الالكتروني الحساس المستعمل في التجربة	ملحق
15	المنحنى الشاهد لقياس كمية الفلوريد	54
16	المنحنى الشاهد للصوديوم	56
17	منحنى البوتاسيوم الشاهد	56
18	منحنى مقارنة نتائج تأثير $[Ca^{2+}]$ على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	61
19	مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	63
20	مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	64
21	مقارنة نتائج تأثير تركيز الألمنيوم على تخفيض الفلوريد	68
22	مقارنة نتائج تأثير تركيز الحديد (III) على تخفيض الفلوريد	68
23	مقارنة نتائج تأثير تركيز الحديد (II) على تخفيض الفلوريد	68
24	مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	72
25	مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	74

## قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
01	نتائج سبع دراسات فلوريد المدخول الغذائي للأطفال في الولايات المتحدة أو كندا	07
02	بعض الأملاح الفلورية المستعملة في عملية فلورة المياه الصالحة للشرب	08
03	علاقة التسمم الفلوري بمقدار تركيز الفلور في الماء الشروب	09
04	مقادير OMS لفلوريد مياه الشرب بدلالة المتوسط درجة الحرارة السنوي	12
05	إنشاء المنحنى المعياري للفلوريد لطريقة زركونيوم و إيروكروم - سيانين R بدون تقطير	14
06	إنشاء المنحنى المعياري للفلوريد بطريقة الأليزارين و نترات اللانثان	19
07	إنشاء المنحنى المعياري للفلوريد بالطريقة الكمونية	23
08	الانتقائيات النسبية للأنيونات على الراتنجات الأنيونية القوية .	29
09	القدرة على التخلص من الفلوريد لمختلف المواد الكيميائية المازة	31
10	الخصائص الرئيسية لمختلف الطرق للتخلص من الفلوريد	39
11	تحضير المنحنى المعياري للفلوريد بالطريقة الكمونية	45
12	تحضير المنحنى الشاهد للفلوريد المستعمل	54
13	تراكيز الفلوريد في المناطق المدروسة	55
14	قيم الكثافة الضوئية بدلالة تركيز الصوديوم	55
15	قيم الكثافة الضوئية بدلالة تركيز البوتاسيوم	56
16	خصائص ماء منبع الشهداء البارد	58
17	تأثير تركيز أيونات $Ca^{2+}$ باستعمال الجير	59
18	تأثير تركيز أيونات $Ca^{2+}$ باستعمال كلور الكالسيوم	60
19	تأثير تركيز أيونات $Ca^{2+}$ باستعمال كبريتات الكالسيوم المميهة	60
20	مقارنة نتائج تأثير $[Ca^{2+}]$ على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	61
21	تأثير الـ pH باستعمال الجير	61
22	تأثير الـ pH باستعمال كلور الكالسيوم	62
23	تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الكالسيوم	63
24	مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	63
25	تأثير درجة الحرارة $T(^{\circ}C)$ باستعمال الجير	63
26	تأثير درجة الحرارة $T(^{\circ}C)$ باستعمال كلور الكالسيوم	64
27	تأثير درجة الحرارة $T(^{\circ}C)$ باستعمال كبريتات الكالسيوم	64
28	مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	64
29	قيم تركيز الفلوريد المتبقي بعد إضافة كتل من أملاح الكالسيوم و تأثير الـ pH و T.	65
30	تأثير تركيز أيونات $Al^{3+}$ باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة	66
31	تأثير تركيز أيونات $Fe^{3+}$ باستعمال كبريتات الحديد (III)	66
32	تأثير تركيز $Fe^{2+}$ باستعمال كبريتات الحديد (II)	67
33	مقارنة نتائج تأثير تركيز الألمنيوم على تخفيض الفلوريد	68

68	مقارنة نتائج تأثير تركيز الحديد الثلاثي على تخفيض الفلوريد	34
68	مقارنة نتائج تأثير تركيز الحديد الثنائي على تخفيض الفلوريد	35
69	تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة	36
70	تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الحديد (III)	37
71	تأثير الـ pH على المعالجة بكبريتات الحديد (II)	38
72	مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	39
72	تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة	40
73	تأثير الحرارة على المعالجة باستعمال كبريتات الحديد (III)	41
73	تأثير الحرارة على المعالجة باستعمال كبريتات الحديد (II)	42
74	مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح	43
74	قيم تركيز الفلوريد المتبقي بعد إضافة كتل من أملاح التخثير بتأثير كل من الـ pH و T	44

01	مقدمة عامة
<b>الجزء النظري</b>	
<b>الفصل الأول :عموميات حول الفلور</b>	
02	1.I تعريف الفلور
02	2.I نبذة تاريخية
03	3.I خصائص الفلور
04	4.I مصادر الفلور
04	1.4.I المصادر الطبيعية
04	1.1.4.I المعادن
05	2.1.4.I الصخور والتربة
05	3.1.4.I المياه الطبيعية
06	4.1.4.I المصادر الطبيعية لفلوريد الهواء
06	2.4.I المصادر الصناعية
07	3.4.I مصادر أخرى
07	1. 3.4.I أملاح المطبخ المفلورة
07	2. 3.4.I الفلوريد التكميلي للطفل
08	5.I آثار الفلور على الصحة
08	1.5.I تأثيره على الأسنان
10	2.5.I تأثيره على العظام
10	3.5.I تأثيرات أخرى
11	6.I المواصفات العالمية للفلوريد
<b>الفصل الثاني :طرق معايرة الفلوريد</b>	
13	1. II مقدمة
13	2. II طريقة زركونيوم و إيروكروم - سيانينR
13	1- تقنية دون تقطير
15	2- تقنية بالتقطير
17	3. II طريقة الأليزارين و نترات اللانثان
20	4.II طريقة التدفق المستمر
22	5.II الطريقة الكمونية
25	6.II طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية(UV)
26	7.II طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية
<b>الفصل الثالث :طرق تخفيض الفلوريد</b>	
28	1.III مقدمة
28	2.III تقنيات تخفيض الفلوريد
28	1. 2.III العمليات الفيزيو – كيميائية
28	1.1.2.III التبادل الأيوني



28	1.1.1.2.III التبادل الأيوني على الراتنجات الإصطناعية
29	2.1.1.2.III التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم
30	2.1.2.III الادمصاص
31	1.2.1.2.III الألومين المنشط
31	2.2.1.2.III الكربون المنشط
31	3.2.1.2.III كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية
31	3.1.2.III الترسيب
32	1.3.1.2.III الترسيب بالجير
32	2.3.1.2.III التخثر الدمجي
34	4.1.2.III التخثر الكهربائي
35	2.2.III العمليات الفيزيائية (تقنيات الأغشية)
35	1.2.2.III الميز الغشائي الكهربائي
36	2.2.2.III الميز الغشائي لـ Donnan
37	3.2.2.III التناضح العكسي
38	4.2.2.III نانو فلتر
39	3.III نصائح و ملاحظات حول الاستخدام
<b>الجزء العملي</b>	
<b>الفصل الرابع: أجهزة وطرق</b>	
40	1. IV مقدمة
40	2. IV وصف منطقة الدراسة
40	1.2.IV الموقع الجغرافي
40	2.2.IV البيانات الهيدرولوجية
41	3.2.IV الدراسة المناخية
42	3.IV المواد المستعملة والطرق العملية
42	1.3. IV تحديد خواص مياه ولاية الوادي
42	1.3.IV 1.1 تعيين تركيز الفلوريد
42	1.3.IV 1.1 شروط أخذ العينات
43	1.3.IV 2.1 المعايرة
46	2.1.3.IV تعيين الأيونات الغالبة
46	1.2.1.3.IV تعيين TA و TAC
46	2.2.1.3.IV تعيين تركيز ابوني الكالسيوم والمغنزيوم
47	3.2.1.3.IV تعيين تركيز أيونات البوتاسيوم
47	4.2.1.3.IV تعيين تركيز أيونات الصوديوم
47	5.2.1.3.IV تركيز أيونات النترات و الكبريتات
48	6.2.1.3.IV تعيين تركيز أيونات الكلوريد
48	2.3.IV المعالجة
48	1.2.3.IV المعالجة بالترسيب
48	1.1.2.3.IV المبدأ

49	IV.3.2.1. الكواشف والوسائل المستعملة
49	IV.3.2.3.1. دراسة العوامل المؤثرة
49	1. الطريقة
50	2. تأثير تركيز الكالسيوم
50	3. تأثير الـpH
50	4. تأثير الحرارة
51	IV.3.2.2. المعالجة بطريقة التخثر - الدمجي
51	IV.1.2.2.3.1. المبدأ
51	IV.2.2.2.3. الكواشف والوسائل المستعملة
52	IV.3.2.2.3. دراسة العوامل المؤثرة
52	1. الطريقة
52	2. تأثير التركيز
52	3. تأثير الـpH
53	4. تأثير درجة الحرارة
<b>الفصل الخامس :نتائج ومناقشة</b>	
54	V.1. مقدمة
54	V.2. نتائج تحليل بعض مياه منابع منطقة الدراسة
54	V.1.2. منحنى الفلوريد الشاهد
55	V.2.2. تركيز الفلوريد لبعض مياه منابع منطقة الدراسة
55	V.3.2. الأيونات الغالبة
58	V.3. نتائج المعالجة
58	V.1.3. نتائج المعالجة بالترسيب
58	V.1.3.1. تأثير تركيز الكالسيوم
58	V.1.3.1.1. المعالجة بالجير
60	V.1.3.1.2. المعالجة بكلور الكالسيوم
60	V.1.3.1.3. المعالجة بكبريتات الكالسيوم
61	V.1.3.1.4. مقارنة نتائج تأثير $[Ca^{2+}]$ على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح
61	V.1.3.2. تأثير الـpH
61	V.1.2.1.3. المعالجة بالجير
62	V.2.2.1.3. المعالجة بكلور الكالسيوم
63	V.3.2.1.3. المعالجة بكبريتات الكالسيوم
63	V.4.2.1.3. مقارنة نتائج تأثير الـpH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح
63	V.3.1.3. تأثير درجة الحرارة
63	V.1.3.1.3. المعالجة بالجير
64	V.2.3.1.3. المعالجة بكلور الكالسيوم
64	V.3.3.1.3. المعالجة بكبريتات الكالسيوم
64	V.4.3.1.3. مقارنة نتائج تأثير الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف أملاح الكالسيوم
65	V.4.1.3. مناقشة عامة

66	2.3.V نتائج المعالجة بالتخثر - الدمجي
66	1.2.3.V تأثير التركيز
66	1.1.2.3.V المعالجة بكبريتات الألمنيوم المميهة
66	2.1.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد(III)
67	3.1.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد(II)
68	4.1.2.3.V مقارنة نتائج تأثير تركيز الكاتيونات على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح
69	2.2.3.V تأثير الـ pH
69	1.2.2.3.V المعالجة بكبريتات الألمنيوم المميهة
70	2.2.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد(III)
71	3.2.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد ( II )
72	4.2.2.3.V مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح
72	3.2.3.V تأثير الحرارة
72	1.3.2.3.V المعالجة بكبريتات الألمنيوم المميهة
73	2.3.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد (III)
73	3.3.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد (II)
74	4.3.2.3.V مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح
74	4.2.3.V مناقشة عامة
76	الخاتمة
77	المراجع
81	الملحق

مقدمة عامة

مقدمة عامة :

تركيز الفلوريد في المياه الجوفية يعتمد على الخصائص الجيولوجية ، والكيميائية لصخور ومناخ المنطقة . بينت الدراسات التي أجريت من قبل: (Achour و Yousef 2001) [1]، (Safer 2006) [2]، (Messaitfa 2008) [3]، (Saoud 2009) [4]، (Lachouri 2009) [5]، (Zobeidi 2010) [6] ، أن محتوى الفلوريد في المياه الجوفية للطبقات الرئيسية بشمال الصحراء الجزائرية كثيرا ما يتجاوز معايير منظمة الصحة العالمية والتي أشارت إلى أن استهلاك المياه مرتفعة الفلوريد ولفترات طويلة تسبب مضاعفات صحية ابتداء من تغير لون الأسنان إلى التسمم الفلوري للعظام ، فعند تركيز بين (0.5- 1.5 مغ/ل) تعطي حماية جيدة ضد تسوس الأسنان، وإذا تجاوز 1.5 مغ/ل يحدث خلل في مينا الأسنان أما عند تركيز بين 4 و 8 مغ/ل فيؤدي إلى خطر التسمم بالفلور للهيكال العظمي [7] . مياه منطقة الوادي تتميز بتراكيز مرتفعة من الفلوريد ، مرتبطة بقساوة عالية وتمعدن إجمالي مفرط ، إضافة إلى كون هذه المياه المصدر الوحيد لمياه الشرب ، والمناخ الحار والجاف أجبر السكان على استهلاك الكثير من المياه ، مما يؤدي إلى رفع معدل الاستهلاك اليومي للفلوريد، زيادة على تناول الكثير من التمور و الشاي ، أدى إلى إنتشار داء الفلوروز والتمثل في اصفرار مينا الأسنان(خط العرجون) حسب تصنيف البرنامج الوطني للصحة المدرسية [8] ، [9] .

لمنع حدوث هذه الآفات أو التقليل من حدتها تستعمل عدة تقنيات للتخفيض من بينها تقنيات ( الغشاء ، الترسيب و الإمتزاز ) ، حيث ركزنا عملنا على دراسة مقارنة بين طريقتي الترسيب و التخثر – الدمجي وتحديد الشروط المثلى للعوامل المؤثرة في نزع الفلوريد من مياه الشرب بمنطقة الوادي، حيث تمت دراستنا في هذا العمل على النحو التالي :

الفصل الأول : عموميات على عنصر الفلور

الفصل الثاني : طرق تحديد كمية الفلوريد في الماء

الفصل الثالث : طرق تخفيض الفلوريد في الماء

الفصل الرابع : طرق وأجهزة مستعملة في معايرة ومعالجة الماء.

الفصل الخامس : تطبيق طريقتي الترسيب والتخثر في معالجة المياه .

وفي الأخير نتائج و توصيات.

الجزء النظري

**الفصل الأول**  
**عموميات حول الفلور**

## 1.I-تعريف الفلور :

الفلور هو عنصر كيميائي لامعدني من عائلة الهالوجينات يقع في خانة تقاطع العمود 17 والسطر 2 من الجدول الدوري للعناصر رمزه الكيميائي F و عدد الذري  $Z=9$  كتلته الذرية 19.00 ورقم أكسده (-1) ، وتوزيعه الإلكتروني لتحت الطبقات ( $[He]2s^2,2p^5$ ) . الفلور شديد الفعالية حيث لا يوجد في الطبيعة على الحالة الحرة، و أحيانا على الحالة الغازية.

يتواجد الفلور بوفرة في الطبيعة حيث يحتل الرتبة 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 المستغلة. من أهم المصادر الأساسية للفلوريد الداخلة في فيزيولوجيا الإنسان : 1-الماء 2- الأنواع النباتية 3-الأسمك وثمار البحر 4- الغبار 5- بعض المنتجات الصناعية .

في المجال الصناعي تحضر العديد من مركبات الفلور عضوية ومعدنية على السواء ، حيث يستخدم الفلور بجرعات مكثفة ، لصنع السموم ومبيدات الحشرات .

يدخل الفلور في مكونات جسم الإنسان كاليود والفوسفات ... الخ ، و الحشرات من جميع الأنواع ([10],[11],[12]).

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

## 1. I- نبذة تاريخية:

الفلور في شكل الفلورسبار (فلوريد الكالسيوم) تم وصفه عام 1529 بواسطة جورج أجريكولا (GeorgiusAgricola) لاستخدامه كمصهور، وهي المادة التي تستخدم لدفع عملية إنصهار المعادن والأملاح. وفي عام 1670 وجد شواندهارد (Schwanhard) أن الزجاج يحدث به حفر عند تعرضه للفلورسبار ( $CaF_2$ ) المعالج بالحمض. وقد قام كثيرون بتجارب على حمض الهيدروفلوريك، الذي يتم الحصول عليه بسهولة. و تم إكتشاف أن حمض الهيدروفلوريك به عنصر لم يكتشف بعد . وهذا العنصر لم يتم عزله لعدة سنين و ذلك نظرا لنشاطه الفائق، وعند فصله من مركباته بصعوبة بالغة فإنه يهاجم المادة الباقية من المركب في الحال. و في عام 1886 تم عزل الفلور من قبل هنري مويسان (Henri Moissan) وقد كلفت هذه المحاولات صحة العديد من الباحثين .

أول إنتاج كبير للفلور كان عند إنتاج القنبلة الذرية مشروع مانهاتن في الحرب العالمية الثانية حيث تم استخدام المركب هيكسا فلوريد اليورانيوم ( $UF_6$ ) لعزل  $^{235}U$ ، و  $^{238}U$  نظائر اليورانيوم . وفي هذه الأيام يتم استخدام ( $UF_6$ ) الغازي في عمليتي الإنتشار الغازي، و طرد الغاز مركزيا لإنتاج اليورانيوم الغني للتطبيقات التي تستخدم القوة النووية [13].



## 3.I- خصائص الفلور [14]:

الفلور هو أكثر العناصر فاعلية وأكثرها كهروسالبية ( قوة جذب الإلكترونات )، وأنه قادر على أن يهاجم جميع العناصر الأخرى ، باستثناء الأوكسجين والأزوت ، لذلك لا يتواجد في الطبيعة في الحالة العنصرية الحرة، و يمكنه أن يشكل روابط تساهمية وروابط مشتركة مع العناصر الأخرى ونظرا للقوة الكهروسالبية المرتفعة جدا، مما يؤدي إلى إستقطاب عالي في الروابط المتكونة ، حجمه الذري الصغير ، نصف قطره (1.36 أنغستروم) يجعله عالي الكهروسالبية حيث يتيح له الدخول في الإرتباط مع الهيدروجين ،ويمنح أملاحه خصائص مختلفة جدا عن باقي الهالوجينات مثل الكلور الذي نصف قطره (1.81 أنغستروم) التي عادة ما تكون لها درجتي غليان وإنصهار أصغر. الفلور يشكل روابط قوية جدا مع الكربون بحيث يقاوم الهجمات البيولوجية والكيميائية ،وهي سمة يتم إستغلالها في الصناعات الطبية والبيئية ، مركباته معروفة بتكافؤ وحيد (-1)، يميزها عن باقي الهالوجينات الأخرى ، والتي قد تكون متغيرة التكافؤ، ذرة الفلور يمكن أن تستبدل ذرات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد في الجزيئات، على سبيل المثال، يمكن أن يستبدل أغلب ذرات الهيدروجين في المركبات الهيدروكربونية وهو أحد الأسباب الرئيسية التي جعلت الكيميائيين قادرين على جمع هذا العدد الكبير من المركبات العضوية المفلورة ،حيث يغير من خصائص الجزيئات ، وذلك لأن الفلورة يمكن استخدامها في تصنيع جزيئات لها خصائص مرغوب فيها. وبالمثل ، تستبدل أيونات الهيدروكسيد بالفلور في أملاح الكالسيوم والفوسفات التي تدخل في تكوين العظام .

يوجد الفلور في الطبيعة على هيئة النظير الوحيد  $^{19}\text{F}$ . لكن حضر نظير آخر مشع  $^{18}\text{F}$  بالتفاعلات النووية، له نصف عمر أقصر من  $^{19}\text{F}$  بمقدار 1.87 ساعة، النظائر المشعة لها دور هام في البحث البيولوجي لأنها تستخدم لتعقب المسارات الكيميائية البيولوجية وحركة الأيونات (التصوير الإشعاعي الذاتي) ، ولكن نصف عمر  $^{18}\text{F}$  قصير جدا يقيد استخدامه ، ولا سيما بالنسبة للعمل مع النباتات ، حيث العمليات الحيوية أبطأ ، ومع ذلك يتيح تحديد الكمية في التمثيل الغذائي للجزيء في جسم الإنسان .

غاز HF عديم اللون والرائحة وسائله مدخن وشديد الإثارة و التآكل . الرائحة الحدية لاكتشافه حوالي 30-130 ميكرو غرام /م<sup>3</sup>. فلوريد الهيدروجين ينتج في الصناعة بالطريقة نفسها التي كانت تعتمد في التحضير منذ أربعة قرون ، من خلال معاملة  $\text{CaF}_2$  مع حمض الكبريت المركز. الناتج HF المتشكل طيار، يكتف وينقى عن طريق التقطير. الإنسان يتحمل قدرا معقولا من فلوريد الهيدروجين الغازي. ولكن الأكثرسمية هي النباتات المعرضة للفلوريد الجوي ، ويمكن أيضا أن تخلف آثارا عميقة على الإنسان إذا كانت كمية التلوث مفرطة على النباتات .

## 4.I مصادر الفلور:

## 1.4.I المصادر الطبيعية للفلور:

## 1.1.4.I المعادن :

الفلور موزع على نطاق واسع في جميع أجزاء القشرة الأرضية علي هيئة أيون فلوريد . الفلور ذكر بأنه يحتل الرتبة الثالثة عشر [15] أو السابعة عشر [16]؛ [17]؛ [18] 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 [19] ووفقا لـ [16]، 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 استغلالها تجاريا معدن الفلوروسبار (فلوريت) ( $CaF_2$ )، ومعدن الفلوراباتيت ( $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ ) ومعدن الكريوليت ( $Na_3AlF_6$ ).

الفلوريت يستخدم للدلالة على الطبيعة المعدنية لفلوريد الكالسيوم، بينما فلوروسبار في أغلب الأحيان يعبر عن المعدن الطبيعي والصناعي لفلوريد الكالسيوم . الإحتياطي العالمي منه محدد بحوالي 500 مليون طن والإنتاج السنوي من المناجم ما يزيد على 4.5 مليون طن ، و أهم الدول المنتجة: الصين والمكسيك وجنوب إفريقيا [21]. إلى حد بعيد الإستعمال الرئيسي لفلوروسبار كمصدر لحامض الهيدروفلوريك، وهو مادة كيميائية تستخدم لعدة عمليات لإنتاج آلاف من مركبات الفلور العضوي واللاعضوي، بما في ذلك المبيدات الحشرية، والمواد الصيدلانية، أجهزة التكييف والنسيج . في الولايات المتحدة، على سبيل المثال، نحو 80% يستخدم لإنتاج الحامض والبقيّة مستعملة كمادة نوعية لصهر المعادن في مختلف الصناعات . تعدين المعادن والنفايات الصلبة تترك في أماكن مثل Pennines في إنجلترا، النفاية المستخلصة ما زالت لها مقادير عالية جداً من الفلوريد . وينعكس ذلك في الحقيقة على النباتات التي تنمو على هذه المواد العالية التركيز من الفلوريد [21]؛ [22] والباقي يستخدم في مجالات صناعية مختلفة .

معدن الأباتيت يظهر في أشكال متنوعة ولكن الأكثر أهمية اقتصادية الرواسب الواردة في صخور الفوسفات التي تعدن لإنتاج الأسمدة الفوسفاتية والفوسفور . الإستعمال العالمي الحالي للسماد الفوسفاتي يصل فوق 30 مليون طن في السنة، ومحتوى الفلوريد يتراوح ما بين 1.5 إلى أكثر من 3% [23]. الفوسفات التي كانت متجهة لإستخدامها في علف الحيوانات خفضت كمية الفلور فيها لمنع التسمم الفلوري، بينما معالجة فوسفات الصخري الخام تؤدي إلى إطلاق HF و  $SiF_4$  إلى الماء والهواء. ونتيجة لذلك، مصانع الفوسفات والأسمدة يحتمل أن تكون المصادر الأساسية للتلوث الفلوري، المصدر [24] لخص المعلومات الأساسية عن الكريوليت، وهو نادر في الطبيعة، حيث يوجد في غرينلاند وبكميات أقل بكثير في قمم جبال الأورال، كولورادو. إذ تعتبر غرينلاند المستودع التجاري المهم وقد تم استنفاده . المصدر المعدني في غرينلندا يتألف من إحتياطي ضخم من الكريوليت النقي مع بعض الشوائب. الكريوليت له عدة

استعمالات منذ أكثر من 100 سنة، كان يستخدم لإنتاج بلورات الصودا بين 1859م و 1870م، وذلك بخلط الكريوليت بالكسل مع حرارة عالية وكان يستخدم في صناعة مختلف أنواع الزجاج(الحجري، المصهور و البراق) ، كما كان يستخدم في صناعة المينا . على الرغم من كثرة المصادر الطبيعية للكريوليت في غرينلاند قد استنفذت الكميات الهائلة المستخدمة في صهر الألمنيوم وفي جميع أنحاء العالم الآن تنتج بشكل صناعي .

#### 2.1.4.I الصخور والتربة :

يتواجد الفلوريد الطبيعي في الصخور والتربة ، يقدر محتوى الفلوريد في الصخور من 100 إلى 1000مغ فلوريد /كغ. [25]متوسط تركيز الفلوريد يختلف من منطقة إلى أخرى . تتفاوت التقارير حول محتوى الفلوريد في التربة من أقل من 20 إلى عدة آلاف مغ فلوريد /كغ [26]. إن التراكيز المرتفعة توجد في الغالب في المناطق الفوسفاتية أو الفلوريتية الترسيبي.

#### 3.1.4.I المياه الطبيعية :

تركيز الفلوريد في المياه الجوفية يعتمد على الجيولوجيا ، والكيمياء ، والخصائص الفيزيائية ومناخ المنطقة . عموما ، في الربيع تميل المياه الجوفية الجيدة إلى إحتواء كمية أعلى من الفلوريد من المياه السطحية ( البحيرات والأنهار) ،المطبوعات 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 [27] ،ولكن المياه المتواجدة بمناطق تحوي فلوريت أو رواسب الفوسفات ، تؤدي إلى تراكيز أعلى من ذلك بكثير، وقد يكون هناك اختلاف كبير لمسافات قصيرة بالنسبة للجيولوجيا التحتية [28] ، على سبيل المثال، وجد أن التركيز انتقل 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، بل إنتقلت في مسافات قصيرة في النرويج من 5 إلى 8.3 مغ فلوريد /ل. أعلى تركيز الفلوريد يظهر عادة في المناطق القاحلة ،حيث يعمل التبخر على زيادة تركيز الفلوريد [29]. منطقة قاحلة تقع شمال غرب الصين تغطي مساحة تقدر بحوالي 300الف كم<sup>2</sup>، بعض من صخورها تحتوي على معادن بها من 2 – 5 ٪ فلوريد و مياهها الجوفية من 0.5 إلى 5مغ/ل. الوادي المتصدع في شرق أفريقيا لديه أعلى تركيز حيث يصل من 300مغ/ل إلى 700مغ /ل .

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 و أستراليا ، بنغلاديش ، الصين ، مصر ، أثيوبيا ، الهند ، إيران ، العراق ، اليابان ، الأردن ، كينيا ، ليبيا ، المغرب و المكسيك، نيوزيلندا وباكستان وفلسطين والسنغال وسريلانكا ،سوريا، تنزانيا ، تايلاند،تركيا ، وأوغندا ، والإمارات العربية المتحدة. إن محتوى الفلوريد في الماء العذب متزايد بعدة نشاطات بشرية، مثل الفلورة وصرف مياه المجاري والنفايات الصناعية السائلة .

في مصبات الأنهار فإن تركيز الفلوريد يختلف إختلافا كبيرا بسبب إختلاط مياه الأنهار والبحار. [30] قدموا تقريرا

عن تراكيز في مختلف المواقع في مصب Pamlico حيث تتراوح من 0.09 إلى 2.45 مغ/ل، ولكن أعلى المستويات ترتبط بالمصدر الصناعي المحلي . نفس الباحثون وجدوا أن زيادة تركيز الفلوريد مع زيادة الملوحة ، أمر لا يثير الدهشة ، لأن تركيز الفلوريد في مياه البحر أعلى مما هو عليه في معظم المياه السطحية العذبة ، حيث بلغ متوسط نحو 1.3 مغ/ل [31]، [32] . ورغم أن معظم التقارير ذكرت لمياه البحر تراكيز ما بين 1.2 و 1.4 مغ/ل [32]، هناك أيضا العديد من التراكيز العالية والمنخفضة الشاذة في مطبوعات فلايشر [15]. نفس المصدر يتكلم عن تراكيز عالية من مياه البحر التي جمعت في المياه العميقة قبالة الساحل الفرنسي ، و القيم الدنيا غير العادية من البحر الأبيض المتوسط ، والبحر الأحمر ، وبحر البلطيق. وقد أشير إلى أن ارتفاع القيم قد تكون ذات صلة قريبة بالنفايات الصناعية السائلة في البحر ، على الرغم من أنه من الممكن أيضا أن القيم الشاذة هي نتيجة النقائص التحليلية . على أساس تقديري ماء البحر له معدل 1.3 مغ/ل [32]، حيث قدر حجم ماء المحيط الكلي  $10^{21}$  لتر ، يحوي كمية من الفلوريد  $10^{12}$  طن. يدخل الفلوريد باستمرار في مياه الأنهار والمحيطات ، وهناك مساهمة من البراكين تحت سطح البحر والفتحات. ومصادر أخرى كترسب الجسيمات والغازات والمواد من الغلاف الجوي ، لكنها صغيرة مقارنة بالسابق . التصريفات الصناعية المحلية المباشرة إلى البحر تقدم زيادات في الفلوريد لكن في أكثر الحالات تَخلط بسرعة وتخفف . تركيزه في البحر ثابت، المساهمات تتوازن بالعمليات مثل الاندماج إلى كربونات الكالسيوم والفوسفات الموجودة في أنسجة بعض الكائنات الحية البحرية [32] ، ترسيب المواد غير المنحلة وتشكيل الفلوروباتيت في الرواسب. بالإضافة إلى ذلك، حوالي 20 طن من الفلوريد يصدر من سطح المحيط إلى الجو كبخاخات (Cadle، 1980 إستشهد به [33]) متوسط الوقت المناسب لإقامة الفلوريد المحيطية يقدر ( 2- 10) سنوات [32]. أنواع عديدة من الفلوريد في ماء البحر تختلف عنها في المياه العذبة بسبب هيمنة المغنزيوم في مياه البحر. حوالي 50 ٪ من  $F^-$  و 47 ٪ من  $MgF^+$  .

#### 4.1.4.I المصادر الطبيعية لفلوريد الهواء ( البراكين، المحيطات وحرانق الغابات):

البراكين ، هي مصدر الفلوريد الجوي [33] ؛ [34]. الخشب المحترق في نيران الغابة يقدم مساهمة أيضا والبعض ينشأ من سطح المحيطات ([33] عن Cadle، 1980)، لكن البراكين الشائرة المعروفة حوالي 600 بركان، والتي تزود الهواء بأغلب الفلوريد عندما تصعد الحمم البركانية الذائبة للسطح ، و قدرت الانبعاثات الإجمالية السنوية من HF من 7000 حتى 8600 كيلو طن [34].

#### 2.4.I المصادر الصناعية:

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

### 3.4.I. مصادر أخرى :

المواد الغذائية (وخصوصا الشاي والأسماك) ، ومنتجات تنظيف الأسنان هي أيضا من مصادر الفلور. الشاي هو أكثر الأغذية الغنية بالفلوريد مع أسماك البحر، في حين أن اللحوم والألبان والبيض والخضروات تشتمل على كمية أقل.

### 3.4.I. 1 أملاح المطبخ المغلورة :

الكمية الفعلية للملح التي تستهلكها الأسر تقدر ب 2 إلى 3 g لكل يوم عند كل شخص ، وعلى هذا الأساس ، تتحدد مساهمة الفلوريد من خلال الملح. معدل المزج بالفلور للملح يقدر ب 250 مغ/كغ فلوريد في شكل فلوريد البوتاسيوم (حوالي 35 ٪ في فرنسا) ، ومنه نستنتج الحد الأقصى للحصة يوميا هي 0.75 مغ فلوريد لكل فرد.

### 3.4.I. 2 الفلوريد التكميلي للطفل :

بما أن دخول الفلوريد إلى جسم الإنسان يتم بصورة رئيسية عبر مياه الشرب، استناداً على ذلك اتفق على إضافة الفلوريد إلى إمدادات المياه بغية الوصول للفوائد الصحية المذكورة لاحقا. حيث يوجد الفلوريد في الماء على هيئة كربوليت ( $Na_3AlF_6$ ) وفلوريد الكالسيوم ( $CaF_2$ ) وفليوراباتيت [ $3Ca(PO_4)_2CaF_2$ ]. ويصل عدد الذين يتناولون مياه شرب معالجة ومدعمة بالفلوريد في عصرنا الحاضر إلى حوالي 250 مليون فرد . فعلى سبيل المثال في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها نجد أكثر من نصف السكان يشربون مياه معالجة كيميائياً ومدعمة بالفلوريد كما هو مبين بالجدول 1 التالي : الجدول 1: نتائج سبع دراسات فلوريد المدخول الغذائي للأطفال في

الولايات المتحدة أو كندا التي كانت نشرت 1943 حتى 1988.

	مغ F / كغ من وزن الجسم / يوم		مغ F / يوميا
المرجع	معالج بالفلور	معالج بالفلور	العمر
[35]	0.10-0.03	0.83-0.42	1-3 سنوات
[35]	0.09-0.02	1.11-0.65	4-6 سنوات
[35]	0.07-0.02	1.38-0.70	7-9 سنوات
[36]	0.13	0.63	2شهر
[36]	0.10	0.68	4اشهر
[36]	0.09	0.76	6اشهر
[37]	0.07	0.54	6اشهر
[38]	0.05	0.61	عامين(2)
[39]	0.06	0.42	3-6 أشهر
[39]	0.05	0.56	9-12 أشهر
[40]	0.05	0.42	6 أشهر
[40]	0.05	0.62	عامين(2)
[41]	0.05	0.4	6 أشهر

بينما في جمهورية أيرلندا تزود كل إمدادات المياه التي ينخفض مستوى الفلوريد الطبيعي فيها عن 1.0 مغ/ل. ويجب في المعالجة الكيميائية لمياه الشرب أن يضاف الفلوريد بعد عدد من عمليات المعالجة لإزالة العسر. إذ أنه من السهولة بمكان فقدان الفلوريد أثناء أي من هذه الخطوات خلال المعالجة. يضاف الفلوريد للمياه منفرداً ولا يجب إضافته مع الكلور أيًا كانت الأسباب خلال عملية المعالجة. أما عملية الفلترية فليس لها أدنى تأثير في نقص تركيز الفلوريد بالمياه أثناء المعالجة، ويرجع ذلك إلى ذوبان الفلوريد التام في المياه قبل أن يصل إلى وحدة الفلترية خلال عملية المعالجة، كذلك عملية الكلورة ليس لها أي تأثير على الفلوريد، ولذا إضافة الفلوريد قبل أو بعد عملية الكلورة لا يسبب أي نقص في تركيز الفلوريد أثناء عمليات المعالجة. الفاعلية الكيميائية للفلور الحر حدثت من استخدامه في عمليات معالجة مياه الشرب مباشرةً في صورته النقية، لذا يتم استخدامه على هيئة إحدى صور مركباته، ومن مركباته المتعارف عليها في عملية الفلورة في معالجة المياه توضح خواصها في الجدول 2:

فلورسبار	حمض سداسي فلوروسليسيك	سداسي فلوروسليكات الصوديوم	فلوريد الصوديوم	
CaF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	NaF	الصيغة
-	76	61	45	F <sup>-</sup> %
78.1	144	188	42	الوزن الجزيئي
-	30-22	99-98	98-90	النقاوة التجارية % P
بلوري أبيض	سائل أكال يوضع في براميل مبطنه بالمطاط	أزرق أو أبيض مسحوق أو بلوري ناعم	أزرق أو أبيض مسحوق أو بلوري	الشكل التجاري

تمتاز جميع مركبات الفلور المذكورة أعلاه بانحلالها التام في المياه متفككة إلى ايونات الفلوريد السالبة بالمياه، وهذا يظهر في طبيعة التفاعل الكيميائي الذي يتم ما بين الفلوريد ومينا الأسنان وهو عبارة عن تفاعل كيميائي أيوني بحت، لذا تكون لمركبات الفلوريد القدرة على التأين التام في الماء بصورة مرضية وإعطاء ايونات الفلوريد الذائبة. كما توجد مواد أخرى يتم استخدامها في عملية الفلورة مثل Flural (AIFSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) و ammonium fluosilicate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>] حيث يتم الوصول إلى تركيز مناسب من الفلوريد في الماء اعتماداً على نوع مركب الفلوريد المضاف، حيث يمتاز كل مركب من مركباته بخواص معينة [42]، كما يدرج الفلوريد في معجون الأسنان أو بشكل أدوية مفلورة حيث تعطى في شكل أقراص أو محلول شروب وغيرها.

### 5.1. آثار الفلور على الصحة :

#### 1.5.1. تأثيره على الأسنان :

في التركيزات المنخفضة الفلوريد يقلل من حدوث تسوس الأسنان، وأثر ذلك يرجع إلى ثلاث آليات : تثبيط 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 يقوي العظام و يساعد علي منع كسرها عند كبار

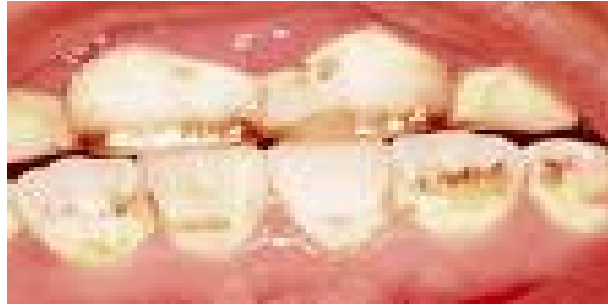
السن. و قد أظهرت الدراسات ارتفاع معدلات كل من نخر الأسنان و الكسور عند إنخفاض مستوى الفلوريد الطبيعي [43]، أما التسمم الفلوري للأسنان فهو داء يصيب أسنان الأطفال الذين يتلقون زيادة من الفلوريد أثناء نمو الأسنان. الفترة الحرجة للتعرض ما بين 1 و 4 سنوات بينما الذين أعمارهم تفوق سن 8 ليسوا في خطر [44]، ففي شكله المعتدل يظهر على هيئة خطوط أو بقع بيضاء خفيفة غير ملحوظة في اغلب الأحيان .

**الصورة 1 : التسمم الفلوري المعتدل للأسنان ( شرائح بيضاء)**



أما الشكل الحاد يتميز ببقع سوداء داكنة فضلا عن تكسير و تأليب الأسنان [45]

**الصورة 2: التسمم الفلوري الحاد للأسنان**



خطورة التسمم بالفلور للأسنان يعتمد على مقدار التعرض للفلوريد من عمر الطفل ، ومدى إستجابته الشخصية والتغذية وغيرها من العوامل الأخرى [44]. على الرغم من قلورة المياه يمكن أن يسبب التسمم بالفلور للأسنان، معظمها خفيفة ولا تدعو للقلق على جمال الوجه [46]. الحالات الشديدة يمكن أن تكون ناجمة عن التعرض للمياه الطبيعية المعالجة بالفلور إلى مستويات أعلى بكثير من المستويات الموصى بها ، أو عن طريق التعرض للفلوريد من مصادر أخرى مثل الشاي أو التلوث البيئي أو التمور أو الأسماك.... الخ [47].

**والجدول 3 يبين علاقة التسمم الفلوري بمقدار تركيز الفلوريد في الماء الشروب [48]**

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

### 2.5.I. تأثيره على العظام:

هو داء يصيب بصفة خاصة العظام بسبب الاستهلاك المفرط للفلوريد. في الحالات المتقدمة ، يسبب الألم والأضرار بالعظام والمفاصل. ويتميز بمرحلتين :

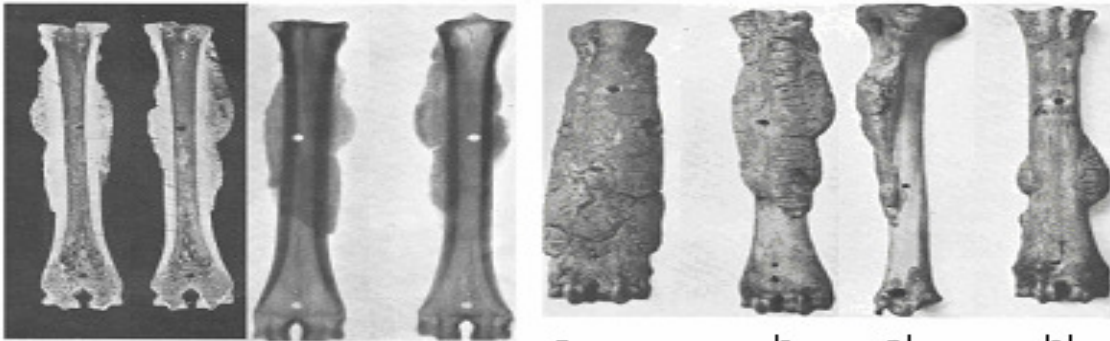
**المرحلة 1:** ألم متقطع ؛ تصلب المفاصل ؛ تتخن عظام الحوض و العمود الفقري. **الصورة 3**

**المرحلة 2:** آلام المفاصل المزمنة و أعراض تصلب المفاصل مع تكلس طفيف للأربطة [49]

و هي حالة صحية مرتبطة بالتراكم المطول للفلوريد مما يؤدي إلى هشاشة العظام بعد إنخفاض قوة الشد. لأنها تؤثر على المفاصل وكذلك العظام . فإنه ليس من السهل التعرف عليها في مرحلة متقدمة. ففي مراحلها الأولى ، قد تشبه أعراضه في ذلك التهاب المفاصل ، وفي أشد مراحلها ينتج العجز الذي يشل الصحة العامة ، والأثر الاجتماعي والاقتصادي ، مما يؤثر على ملايين من الناس في مختلف مناطق إفريقيا والصين والهند [50].

الفلوريد معروف بارتباطه بالكالسيوم في الجسم ، مما يؤدي إلى إنخفاض أيون الكالسيوم وهذا بدوره ، يسبب فرط نشاط الغدة الدرقية. ومن الواضح أن الصورة السريرية للتسمم بالفلور تتمثل في تليين العظام وهشاشتها وكذلك يفرط نشاط الغدة الدرقية [51]. عادة ما تكون الأعراض الأولية هي الصداع والضعف. وقد يتبع ذلك العديد من الآلام المشتركة ، ومعظمها في القدمين والركبتين والظهر و تصلب العمود الفقري مع تحديه لعدد قليل من المرضى [52].

### الصورة 3: التسمم الفلوري لعظام خروف إيسلندي [53]



الصورة لعظام خروف ايسلندي

مات بسبب التسمم الفلوري

a' عظم القصبة  
b' - أول مفصل في مشط الساق  
a مشط اليد  
b أول مفصل في مشط القدم

### 3.5.I تأثيرات أخرى :

تبين أن العقم لدى النساء ناتج من زيادة فلورة المياه. انخفاض معدلات الخصوبة الكلية في النساء بين سن 10 و 49 ، ناتجة عن زيادة مستويات الفلوريد. كما أعيد النظر في كل الدراسات على الحيوانات حيث توصلوا إلى أنه يؤثر سلبا على الخصوبة في معظم الأنواع الحيوانية [54].

زيادة تناول الفلوريد يؤثر على وظيفة الغدة الدرقية مسببا زيادة محتملة في أعراض الأفراد ، كما تزداد المخاطر المرتبطة بأعراض مرض الغدة الدرقية والمتمثلة في : أمراض القلب، زيادة تركيز الكوليسترول في الدم ،زيادة



حالات الاكتئاب، الخلل الوظيفي الإدراكي، إنخفاض معدل الذكاء في نسل النساء الحوامل . الكلى تلعب دورا حيويا في الوقاية من تراكم مفرط الفلوريد في الجسم. حيث تفرز كلى الأشخاص الأصحاء ما يقرب من 50 ٪ من المدخول اليومي للفلوريد. ومع ذلك الأفراد مرضي الكلى، تضعف قدرة الإفراز بشكل ملحوظ ، مما يؤدي إلى تراكم الفلوريد داخل الجسم. فيؤدي زيادة القابلية للتسمم الفلوري. وبالإضافة إلى ذلك، تم التوصل بشكل نهائي إلى أن التسمم الفلوري الكلوي يصيب كل من الحيوانات والبشر. ينتج من التعرض للجرعات العالية في وقت قصير. أو جرعات منخفضة ولوقت طويل من الزمن ، حيث صدر مؤخرا دراسة أجريت على حيوانات ، من قبل علماء في وكالة حماية البيئة الأمريكية [55] ، أن مجرد التعرض للفلوريد تسبب 1 ملي غرام/ل في الفئران تسمم الكليتين إذا شرب الماء لفترة طويلة من الزمن ، في حين أن دراسة جديدة من الصين وجدت أن الزيادة في نسبة أمراض الكلى بين البشر تستهلك ما يزيد على 2 جزء في المليون [56].

للفلوريد قدرة تدميرية للمخ ويمثل واحدة من مجالات البحث اليوم ، و للبحث عن علاقة الفلوريد بالمخ قد أثبتت ي 18 دراسة من الصين ، الهند ، إيران ، المكسيك ، وتم العثور على المستويات المرتفعة من التعرض للفلوريد يترافق مع عجز معدل الذكاء لدى الأطفال، وتتفاقم مع التعرض المنخفض لليود ، وقد تم توثيق ذلك بعد السيطرة على تعرض الطفل للرصاص ، و لنقص اليود ، والتعليم ودخل والدية ، وغير ذلك من العوامل المعروفة التي قد تؤثر على نتائجه ([57] ؛ [58] ؛ [59]). وعلاوة على دراسات معدل الذكاء قد تمت دراستين ([60]؛ [61] ) فقد توصلت إلى أن تراكم الفلوريد في دماغ الجنين ،يسبب تلف الخلايا وأجهزة الإرسال العصبية والدراسة [62] وجدت علاقة بين التعرض للفلوريد خلال وضع الجنين و العجز السلوكي بين الأطفال حديثي الولادة . والعديد من الدراسات التي أجريت مؤخرا وجدت أن التعرض للفلوريد حتى عند الكبار قد يؤدي إلى اضطرابات الجهاز العصبي المركزي ، وخاصة بين العمال الصناعيين . وكذلك الدراسات التي أجريت على الحيوانات أدلة موثقة مباشرة للآثار السمية للفلوريد على نسيج الدماغ ، وحتى في مستويات تقل عن 1 جزء من المليون الفلوريد في الماء [55]. وتشمل هذه الآثار في: انخفاض في مستقبلات acetylcholine nicotinic ؛ إنخفاض في المحتوى الدهني ؛ ضعف الدفاع المضاد للأكسدة ؛ الأضرار بقرن آمون الدماغ(HippoCampus) ؛ وبخلايا purkinje(خلايا عصبية تحمل كل معلومة نتجت بالمخيخ ولها القدرة على نفاء النشاطات الحركية) ؛زيادة إمتصاص الألمنيوم ؛ تشكيل لوحات البيتا-نشواني Beta-amyloid [شذوذ الدماغ الكلاسيكي في مرض الزهايمر (النسيان)] وتفاقم الآفات الناجمة عن نقص اليود و تراكم الفلوريد في الغدة الصنوبرية [63].

## 6.I. المواصفات العالمية للفلوريد:

تعتمد الدول والمنظمات في تحديدها لكمية الفلوريد المسموح تناولها في الماء الشروب والتي تدخل في النشاط الأيضي للجسم البشري.

- صيرورة النظام الغذائي
- الظروف المناخية ، خاصة تأثير درجة الحرارة ، وأيضا الرطوبة .

- حجم الماء المستهلك.

### 1.6.I. المنظمة العالمية للصحة (OMS) :

حددت المقادير تبعا للمتوسط الحراري السنوي للمنطقة .

**الجدول (04) :** مقادير OMS لفلوريد مياه الشرب بدلالة المتوسط درجة الحرارة السنوي [64]

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

### 2.6.I. مواصفات اجتماع الاتحاد الأوروبي (CEE) :

وضع الاتحاد الأوروبي اهتمام كبير للفلور خاصة في الماء و حدده بـ 1.5مغ/لتر في مياه الشرب.

### 2.6.I. المواصفات الفرنسية :

أصدرت منظمة الصحة الفرنسية قرارها في 1989 بينت فيه مقدار الفلوريد في ماء الشرب تبعا لمتوسط درجة حرارة الجو :أقل من 1.5 مغ / لتر عند متوسط حراري ما بين 8 و 12 °م ، و 0.7 مغ/لتر عند متوسط حراري ما بين 25 و 30 °م . القيمة المحددة لأيون الفلور تحسب عن طريق نصوص مرجعية لعدة باحثين .

### 2.6.I. المواصفات الجزائرية :

في الجزائر التركيز الأقصى المسموح به من الفلوريد في مياه الشرب يقدر بـ 2مغ/ل عند 20 °م و القيمة القياسية 0.3مغ/ل [66]

**الفصل الثاني**  
**طرق معايرة الفلوريد**

## 1.II. مقدمة: [12]

الطرق الطيفية قابلة للتطبيق على مستويات من رتبة حوالي 100 ميكروغرام/ل فمن الممكن أن تؤدي بشكل مباشر إلى فحص العينة ، ولكن العديد من العناصر مثل الكلوريدات ، والحديد ، والفوسفات ، والكبريتات ، وغير ذلك. فمن المرجح أن تؤدي إلى تداخل ، فمن الأفضل القيام مسبقا بالتقطير ، كما في حالة المياه الملونة أو المضطربة. فإن الطريقة الكمونية (potentiométrie) جد سهلة الاستخدام وتسمح بقياسات مباشرة. ويمكن أن يتم ذلك على نطاق واسع ، في المجال من 0.1 إلى 1000مغ/ل. لتجنب التلوثات المترتبة عن المنتجات المفلورة ، نستخدم زجاجات مصنوعة من مادة البولي إيثيلين.

## 2.II. طريقة زركونيوم و إروكروم - سيانين R :

### 1.2.II. تقنية دون تقطير:

#### 1.1.2.II. المبدأ:

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

#### 2.1.2.II. الكواشف:

- ماء نقي جدا، يحفظ في قارورة من البولي إيثيلين.
- حمض الهيدروكلوريك (d=1.19).
- محلول مائي من إروكروم- سيانين R تركيزه 1 غ/ل في ماء جد نقي. هذا المحلول يحفظ في قارورة من الزجاج بنية (قائمة) ويجب تجديدها شهريا.
- محلول زركونيوم :

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

• ماء جد نقي ..... 50 مل

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

• ماء جد نقي ..... حتى 1000 مل

نوب أوكسي كلوريد الزركونيوم في 50 مل ماء جد نقي، وأضف إليه حمض كلور الماء ثم أضبط الحجم بالماء حتى 1 لتر.

- المحلول المرجعي (الشاهد):

• محلول الإروكروم-سيانين R

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

• ماء جد نقي حتى ..... 100 مل

- المحلول المعياري الأم للفلوريد 100مغ/ل :

• فلوريد الصوديوم ..... 221مغ

• ماء جد نقي حتى ..... 1000 مغ

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد ثلاثي فلور الإثيلين و يتجدد كل شهرين.

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

### 3.1.2.II. إنشاء منحني المعايرة:

في سلسلة من الحوجلات المعايرية ذات 20مل، اسكب على الترتيب كما هو مبين بالجدول 5:

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

رج و أتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة. أجري القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر. إنشاء منحنى المعايرة، والذي يجب إعادة بنائه كل يوم.

### 4.1.2.II. طريقة العمل:

ضع في حوجلة معيارية ذات سعة 10مل مقدار 5مل من ماء التحليل. حضر الشاهد بـ 5مل ماء جد نقي. أضف لكل حوجلة:

- محلول الزركونيوم ..... 1مل

- محلول الإروكروم-سيانين R ..... 1مل

- ماء جد نقي حتى. .... 10مل

رج المزيج و أتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة ثم أجري القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر، وخذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد. الرجوع لمنحنى المعايرة.

**5.1.2.II. التعبير عن النتائج :**

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

**6.1.2.II. ملاحظات:**

- هذه الطريقة تستخدم في غياب الأيونات التالية:  $Ca^{2+}$  ,  $Al^{3+}$  ,  $PO_4^{3-}$  ,  $SO_4^{2-}$  ,  $Fe^{3+}$ . الكلور الحر يختزل بالزرنبيخات .
- إذا كانت القلوية مرتفعة جدا، نعدل قبل إجراء المعايرة. الأواني تغسل بمنظفات حديثة لأنه عدم الشطف بما فيه الكفاية تؤدي إلى الخطأ.

**2.2.II. تقنية بالتقطير:**

هذه الطريقة يجب أن تطبق بوجود الأيونات المذكورة أعلاه .

**1.2.2.II. المبدأ:**

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

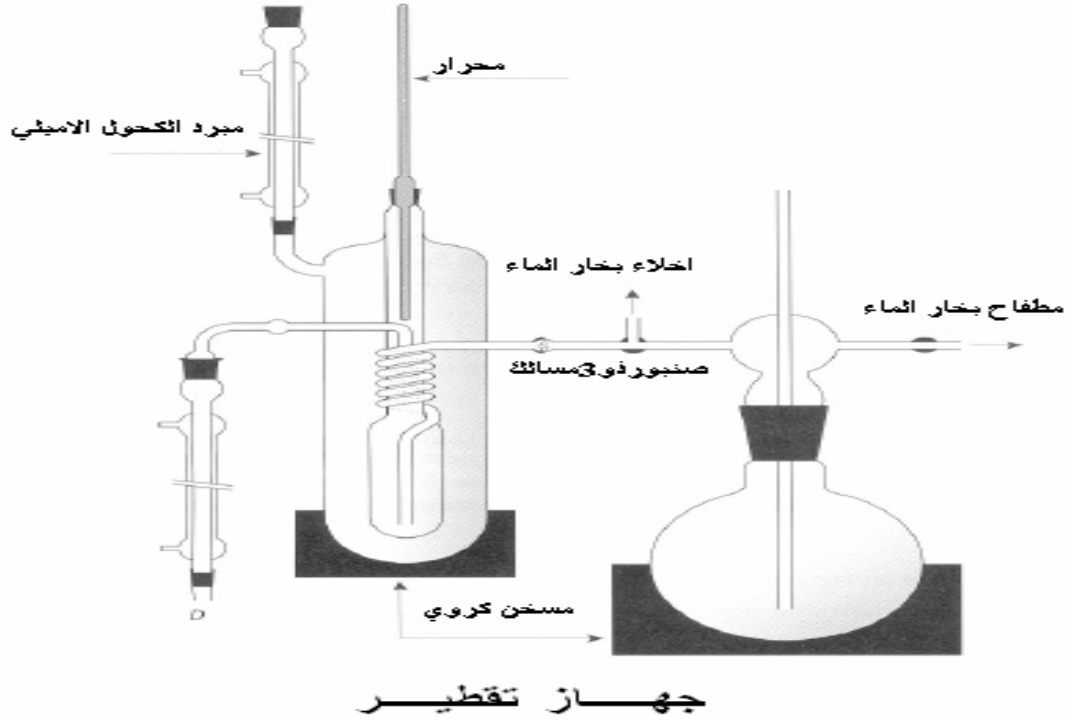
**2.2.2.II. الكواشف:**

الكواشف نفسها على النحو المذكور أعلاه.

- حمض البركلوريك (فوق الكلوريك) ( $d=1.61$ )
- محلول هيدروكسيد الصوديوم 1نظامي في ماء جد نقي.
- محلول فينول فتالين تركيزه 1غ/ل في الإيثانول 95 %
- الكحول الإيزوأميللي.
- الصوف الزجاجي يغسل على الساخن بـحمض كلور الماء، وحمض الكبريتيك، وحمض النتريك (الأزوت)، ثم يشطف بالماء و يجفف لمدة 2 ساعة عند  $150^{\circ}C$  .

## 3.2.2.II. معدات خاصة:

جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة لاحظ الشكل 4.



## 4.2.2.II. طريقة العمل:

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

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

في معظم الحالات، حجم عينة الإختبار أكبر من 15 مل. جرب عند التراكيز السابقة. لجعل عينة الإختبار قلوية نضيف كل من الفينول- فتالين و هيدروكسيد الصوديوم. نبخر ببطء على لوح تسخين بوجود كبسولة من البلاتين أو النيكل. خفض الحجم إلى 15 مل تقريبا. أتركه يبرد. أسكب هذا المحلول المركز أو عينة الإختبار في ورق جهاز التقطير. نحمض قليلا بحمض فوق الكلوريك حتى انحراف الكاشف. ضف 1 غ من صوف الزجاج و 25 مل من حمض فوق الكلوريك. سخن الإطار ثم املأ إلى نصف الارتفاع بالكحول الإيزوأميلي. عندما تصل درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127<sup>0</sup> م، عدل إدخال البخار بكيفية تحصل بها على تدفق 4 مل/دقيقة. أجمع القطير في حوكلات معيارية ذات سعة 50 أو 100 مل و ضعه في حمام تجمي بالكيفية التالية:

من أجل قيم أكبر من 100 ميكروغرام/ل، أجمع القطير بحجولة 100 مل حتى الحصول على قطير خال من الفلوريد.

- من أجل محتويات فلوريد ما بين 20 و 100 ميكروغرام / لتر ، أجمع 50 مل الأولى فقط.
- بعد الحصول على القطير والحاوي على كتلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 6 ميكروغرام. أسكبه في حوجلة عياريه ذات سعة 10 مل و عاير مقدار الفلوريد فيه بالطريقة (دون التقطير).

### II.5.2.2. التعبير عن النتائج:

إضافة كميات مختلفة من الفلوريد الموجودة في كل جزء من القطير. معبرا عن النتائج بالمغ من  $F^-$  لكل لتر، دون أن ننسى أن نأخذ حساب حجم عينة الاختبار.

### II.6.2.2. ملاحظات:

- حد الكشف هو 20 ميكروغرام/ل .
- من أجل المعايرة الدقيقة المذكورة سابقا، الخطأ الأقصى الملاحظ في حدود  $\pm 3\%$  من أجل قيمة فلوريد قريبة من 5 مغ/ل و  $\pm 5\%$  من أجل قيمة فلوريد قريبة من 0.1 مغ/ل.
- من المستحب التأكيد على غياب الأيونات المزعجة في القطير الناتج ، والتي أزيلت مبدئيا:  
 $Al^{3+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, PO_4^{3-}$
- إذا كان القطير الناتج ذو طبيعة حمضية قوية، عدل الأس الهيدروجيني في حدود 7 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1N .
- إذا كانت المياه تحتوي على مواد عضوية، قبل الشروع في التقطير اجعل الوسط قلوي بوجود الفينول فتالين في عينة الاختبار وإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي. بخر حتى الجفاف في كبسولة من البلاتين، ضف 3غ من كربونات الصوديوم اللامائية ، سخن حتى الانصهار ، مدة ثلاث دقائق، أتركه يبرد، ذوبه في 20 مل ماء جد نقي، أتركه يغلي مدة ساعة ، رشح بمرشح سريع و أغسله بمحلول كربونات الصوديوم تركيزه 100 مغ/ل. اجمع حجم الرشاحة و ماء الغسل حتى 15 مل بتبخير أو تتم بمحلول كربونات الصوديوم و طبق (الحساب) القياس كما هو مبين أعلاه.
- أيونات  $Zr^{4+}$  الناتجة جزئيا، قد تعرقل المعايرة.
- إذا تجاوزت أيونات  $Cl^-$  مقدار 500 مغ/ل، أضف في الدورق 0.5 غ من كبريتات الفضة.
- في درجة حرارة جد عالية، في ترشيح جد سريع، وإفراط التسخين هي مخاطر الأخطاء .
- توجد في تجارة الأجهزة، أجهزة بغلاف مضاعف يسمح بتحقيق تقطير في درجة حرارة ثابتة.



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

#### 1.3.II. المبدأ:

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

#### 2.3.II. معدات خاصة:

جهاز التقطير (حسب الرسم أعلاه).

#### 3.3.II. الكواشف:

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

• نترات اللانثان ..... 3.616 غ

• ماء نقي ..... 500 مل

محلول موقى له pH=4:

• أسيتات الصوديوم ثلاثية التمييه (3H<sub>2</sub>O) ..... 60 غ

• ماء جد نقي ..... 500 مل

• حمض الخل ..... 115 مل

• ماء جد ..... يضاف حتى 1000 مل

- تحضير الكاشف :

• أسيتون ..... 660 مل

• ماء جد نقي ..... 100 مل

• محلول موقى له pH=4 ..... 136 مل

• محلول الأليزارين 0.0167 مولاري ..... 20 مل

• محلول نترات اللانثان 0.0167 مولاري ..... 20 مل

• ماء نقي ..... نكمل حتى 1000مل

هذا الكاشف يتجدد كل 5 أيام.

- محلول معياري أم للفلوريد بتركيز 100مغ/ل:

• فلوريد الصوديوم ..... 221مغ

• ماء نقي..... نكمل حتى 1000مل

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

- محلول الابن المعياري بتركيز 5مغ/ل، يحضر أثناء العمل يمدد 50مل من محلول الأم إلى 1000مل بالماء النقي.

### II.3.4. إنشاء منحنى المعايرة:

في سلسلة من الحوجلات المعايرية ذات سعة 50مل، أضف بالتتابع كما هو مبين بالجدول 6:

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

أتركه يهدأ لمدة 20 دقيقة، أجزء القراءة لمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف عند طول موجة 620 نانومتر. أنشئ منحنى المعايرة.

### II.3.5. طريقة العمل:

شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم من عينة الإختبار تتعلق بالكمية المفترضة من أنيونات الفلوريد في الماء:

- 1000مل إذا كانت الكمية محصورة بين 20 و 100 ميكروغرام/ل

- 500مل إذا كانت الكمية محصورة بين 100 و 400 ميكروغرام/ل

- 100مل إذا كانت الكمية محصورة بين 400 و 3000 ميكروغرام/ل

- 15مل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 ميكروغرام/ل

في الحالة الأكثر تكرار، حيث حجم عينة الاختبار أكبر من 15مل، لذلك من الضروري تنفيذ أحد التراكيز السابقة.

جعل عينة الاختبار قلوية بالفينول- الفتا لين، نضيف هيدروكسيد الصوديوم، تبخير ببطء في كبسولة من البلاتين أو

النيلك، بكيفية تخفض الحجم حتى 15مل، أتركه يبرد.

أسكب عينة الاختبار أو المحلول المركز في دورق جهاز التقطير، حمض قليلا بحمض فوق الكلوريك قطرة قطرة حتى انحراف الكاشف، ضف في حدود 1 غ من الصوف الزجاجي و 25 مل من حمض فوق الكلوريك. سخن النطاق أملاه حتى نصف علوه (ارتفاعه) بالكحول إيزو أميلي. عندما تصل درجة الحرارة إلى 127<sup>0</sup> م في أعلى الدورق، نظم دخول البخار بتدفق في حدود 4 مل/دقيقة، جمع نتائج التقطير في حوكلات عياريه ذات سعة 50 أو 100 مل، ثم ضعها في حمام ثلجي:

- إذا كانت كمية الفلوريد محصورة بين 20 و 100 ميكروغرام/ل، جمع 50 مل الأولي في حوجلة عياريه سعتها 50 مل.

- إذا كانت كمية الفلور أكبر من 100 ميكروغرام/ل، جمع نتائج التقطير بأجزاء من 100 مل، حتى الحصول على ناتج التقطير خالي من الفلوريد، ضع في حوجلة عياريه ذات حجم 50 مل القطيرو خذ من كل جزء، كتل متماثلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 25 مل. نفذ بعد ذلك نفس الأسلوب الذي من أجله أنشئ منحني المعايرة. أجري القراءة للشدة النسبية لأجزاء الطيف على طول موجة 620 نانومتر. خذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد بالرجوع إلى منحني المعايرة.

### 6.3.II. التعبير عن النتائج:

إضافة مختلف الكميات من الفلور المتواجدة في كل جزء من ناتج التقطير، عبر عن النتائج بالـمغ/ل من الفلوريد دون أن ننسى الأخذ بالحساب حجم عينة الاختبار.

### 7.3.II. ملاحظات:

- الطريقة قابلة لتطبيق لقيم أكبر من 50 ميكروغرام/ل.
- الخطأ الأعظمي الملاحظ في حدود  $\pm 15\%$  من أجل كتلة من الفلور قريبة من 1 ميكروغرام إلى  $\pm 5\%$  إذا كانت كتلة الفلور قريبة من 5 ميكروغرام/ل.
- إذا كانت كمية  $Cl^-$  تتجاوز 500 مغ/ل أضف في الدورق 0.50 غ كبريتات الفضة.
- تحقق من غياب أيونات الكلوريد، الكبريتات،  $Fe^{3+}$ ،  $Al^{3+}$ ، وهي التي نزعنا مبدئيا بالتقطير والتي سوف تعرقل المعايرة.

### 4.II. طريقة التدفق المستمر:

#### 1.4.II. المبدأ:

أيونات الفلوريد تفصل بالتقطير عند 127<sup>0</sup> م في وجود حمض قوي، تشكل رابط مخلبي سيريوم-ألزارين معقد، في وسط موقى له  $PH=4.3$  بلون أزرق، حساس للمعايرة بمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

### 2.4.II. المعدات الخاصة:

حمام ماري (حمام مائي) مضبوط عند 127<sup>0</sup> م مزود بفاصل الطور.

### 3.4.II. الكواشف:

- محلول موقى PH=4 :
- أسيتات (خلات) الصوديوم ..... 180 غ
- حمض الأستيك(الخل) ..... 345 مل
- ماء مبدل ..... حتى 1000 مل
- لك (Iaqué) (ورنيش) أليزارين-سيريوم:
- محلول مائي من نترات السيريوم تركيزه 0.036% ..... 450 مل
- محلول موقى لمعد الأليزارين بتركيز 0.032% ..... 450 مل
- محلول موقى له PH=4 ..... 25 مل
- أثناء العمل، نحضر لك (ورنيش) بتخفيف ثلاث حجوم من المحلول أعلاه بحجم من الماء المتبادل، ثم نترك الكاشف مستقر لمدة 6 ساعات.
- محلول حمض الكبريت 3 نظامي
- محلول الأسيتون 10%
- حضر المحلول مع السهر على استبعاد الفقاعات الصغيرة أو مرره على مرشح 0.4 نانومتر.
- محلول عياري من الفلور 0.1 غ / ل:
- فلوريد الصوديوم ..... 0.221 غ
- ماء مبدل ..... حتى 1000 مل

### 4.4.II. إنشاء منحنى المعايرة:

حضر انطلاقاً من المحلول المعياري مجموعة من التخفيفات محصورة بين 0.1 و 2 مغ/ل من الفلوريد. عالج هذه المحاليل وفقاً لطريقة المكتوبة في طريقة العمل، بناءً منحنى المعايرة.

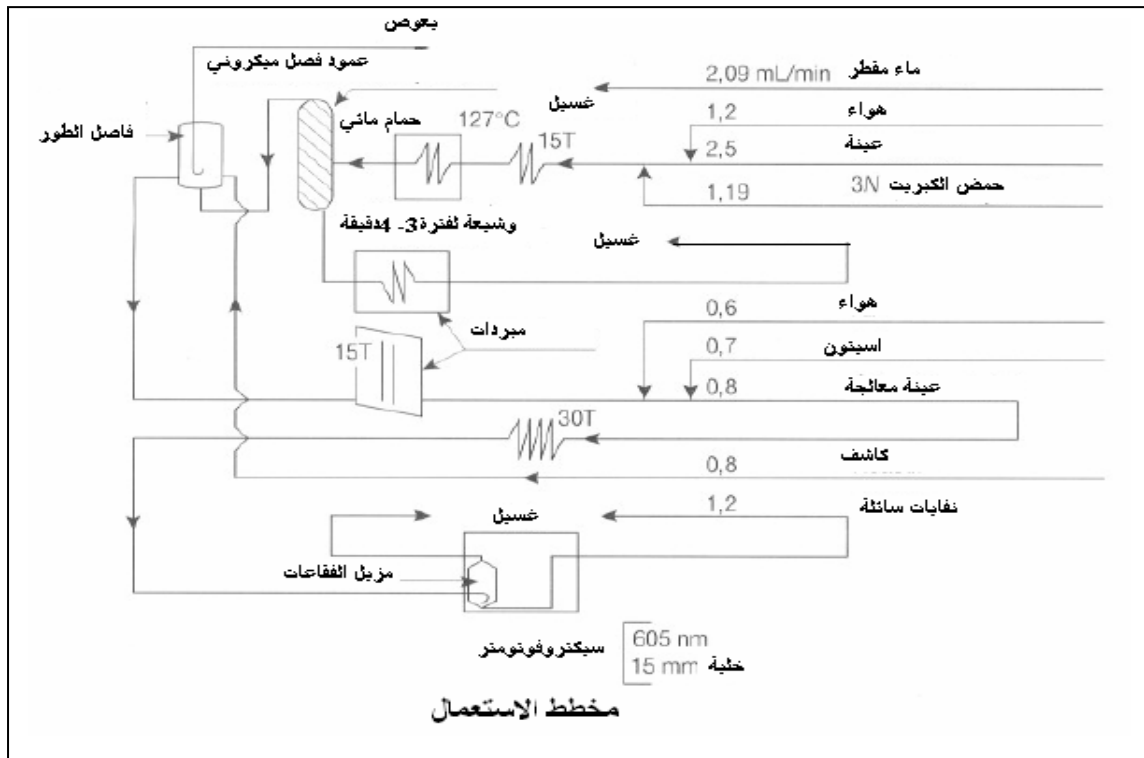
### 5.4.II. طريقة العمل:

أرجع إلى مخطط الاستعمال (الشكل 5)، معدل التحديدات 15 عينة في الساعة، بمعدل شطف 180 ثانية لأخذ عينة بعد 60 ثانية، بفعل وظيفة المعدات مع الكواشف و الماء منزوع الايونات لإرساء خط أساسي مستقر، وتجرى القراءة عند 605 نانومتر.

### 6.4.II. ملاحظات:

- محلول الأسيتون يلعب دور مكافحة الرغوة.
- تحضير اللك (الورنيش أو البرنيق) يتطلب عناية فائقة، حفظه عشوائي، يشكل راسب بعد 6 ساعات.
- الكلوريدات تتدخل من أجل تركيز 500 مغ/ل .

الشكل 5 :



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

### 5.II.1. المبدأ:

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

### 5.II.2. أجهزة خاصة :

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

### 5.II.3. الكواشف :

- حمض كلور الماء 10%.
- محلول هيدروكسيد الصوديوم في حدود 1N.
- محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.
- محلول كحولي لأزرق البروموتيمول:
- أزرق البروموتيمول ..... 0.1 غ.
- إيثانول ..... حتى 100 مل

- محلول ملح ثنائي الصوديوم لحمض سيكلوهكسيلين ثنائي امينو رباعي أستيك (CyDTA):
  - حمض سيكلوهكسيلين ثنائي نتريلورباعي أستيك ..... 36 غ.
  - محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي ..... 200 مل
- محلول موقى :
  - حمض الخل 99% ..... 57 مل
  - كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) ..... 58 غ.
  - محلول CyDTA ..... 20 مل
- محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم  
 ضع في 500 مل من الماء المبدل، 57 مل حمض الخل ثم ضف 58 غ من كلوريد الصوديوم، بعد الإنحلال، أضف 20 مل من محلول CyDTA. أضبط الـ pH بين 5 - 5.5 باستعمال محلول مركز لهيدروكسيد الصوديوم، أكمل الحجم حتى 1 لتر بالماء المتبادل.  
 أحفظ المحلول في قارورة من متعدد الإثيلين.
- المحلول الأم المعياري لأنيون الفلوريد 1 غ/ل:
  - فلوريد الصوديوم اللامائي ..... 0.221 غ.
  - ماء مبدل ..... حتى 100 مل.
 يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلورو إثيلين ويتجدد كل شهرين.
- محلول الابن المعياري للفلوريد بتركيز 100 مغ/ل
  - خفف إلى 10/1 المحلول المعياري الأم.

### 3.5.II. إنشاء المنحني المعياري:

في سلسلة من الحوجلات المعيارية ذات سعة 100 مل، حضر التخفيفات المبينة بالجدول 7 التالي:

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

ضع في سلسلة بيشرات ذات سعة 150 مل، تحوي كل منها قضيب مغناطيسي ، 50 مل من التخفيفات السابقة، ثم نضيف 50 مل محلول موقى، نرج بوضع البيشر فوق الخلاط المغناطيسي لمدة 3 دقائق ، نبدأ أولاً بالمحلول الأكثر تخفيف وذلك لتجنب التأثير على ذاكرة الجهاز، إقرأ الجهد بالملي فولط ، أشطف و امسح الخلية بين كل

قياس، أرسم منحني المعايرة، الأفضلية أن تجرى القياسات عند درجة حرارة 25 م° ، ميل المنحني الشاهد يتغير بدرجة الحرارة بحوالي 1 فولت لكل 5 م° .

#### 4.5.II. طريقة العمل:

إلى حجم 50 مل من الماء، أضف قطرة من محلول أزرق البروموتيمول، عدل بحمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم حتى إنقلاب لون الكاشف، أضف 50 مل من المحلول الموقى، أغمس القطبين، حرك بسرعة متوسطة بالخلط الكهرومغناطيسي ثم قم بالقياس بعد 3 دقائق، أو بعد الاستقرار، ثم ارجع إلى المنحني المعياري (الشاهد).

#### 5.5.II. التعبير عن النتائج:

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

#### 6.5.II. الملاحظات:

- الحد الأدنى لاكتشاف الفلوريد 20 ميكروغرام/ل.
- دقة الطريقة من الرتبة  $\pm 5\%$  .
- أيونات اللانثانيوم و الهيدروكسيد تتداخل مع  $F^-$  . ومنه من الضروري العمل عند PH اقل من 8.5، عمليا تجرى عند PH بين 4 و 8 . استعمال المحلول الموقى يسمح بالقضاء ، مبدئيا ، نشاط الفاعلية الأيونية مرتبطة بتغيرات مكونات الماء ( $H^+$ ،  $OH^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $K^+$ ، ... الخ)، حيث تتشكل معقدات مستقرة بين أيونات الفلوريد و أيونات  $Fe^{3+}$ ،  $Al^{3+}$ ،  $Si^{4+}$  . ولتجنبها نستخدم المحلول الموقى بـ CyDTA: حتى 5 مغ/ل من اجل  $Al^{3+}$  و 10 مغ/ل من اجل  $Fe^{3+}$  . المحلول الموقى يخلق قوة أيونية ثابتة لأنها تخفي التأثير الأيوني للأيونات الأخرى على  $F^-$  ، التي يمكن أن تتداخل ( $H^+$ ،  $OH^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $K^+$ ، ... الخ)، حيث تصحح التأثير على القالب، يسمح بالتغلب على التداخل الأيوني، وتصبح الفاعلية الأيونية الوحيدة المتغيرة هي فاعلية  $F^-$  المقاسة. كما أن الـ PH يلعب أيضا دور موقى .

- التقطير في وسط حمضي ضروري في وجود تراكيز عالية من  $Al^{3+}$  .
- أيون فلوروسيليكات ( $SiF_6^{2-}$ ) يتحلل لايون  $F^-$  عند  $pH < 8.4$  ، ينبغي رفع قلوية العينة بالأمونياك ثم تعدل الـ pH إلى حوالي 5.5 بخلات الامونيوم قبل إجراء المعايرة . عموما في المياه الطبيعية التراكيز المصادفة لأيونات:  $Ca^{2+}$ ،  $Br^-$ ،  $Cl^-$ ،  $I^-$ ،  $NO_3^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $K^+$ ،  $Na^+$  لا تتدخل.
- يمكن أن يستبدل CyDTA بسترات الصوديوم (0.3 غ) لتجنب تعقيد أيونات الفلوريد بأيونات أخرى مثل الألمونيوم والحديد والسيليكا.

في حالة استخدام هذه الطريقة للنفايات الصناعية ، ينصح بتطبيق التخفيفات مسبقا . لهذه النفايات نفسها التدابير لا تسمح بتحديد الفلوريد الموجود على هيئة فلوروسيليكات ، في هذه الحالة، جعل وسط العينة قلوي مسبقا بالأمونياك، ثم تعديل الـ pH بمحلول موقى ( $CH_3COOH / CH_3COONa$ ) له pH يساوي 5.7 .

**6.II. طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV):****1.6.II. المبدأ:**

يعتمد في تحديد كمية الفلوريد للعينات بمقدار الامتصاص الذي يحدده الجهاز بالاستناد 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.

**2.6.II. الأجهزة:**

جهاز قياس الطيف من النوع نوع spectrophotomètre instrument Manual DR 2400

**3.6.II. الكواشف:**

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

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

يمكن الاعتماد على المنحنى الشاهد المخزن في الجهاز و الذي أنشئ باستعمال أربعة محاليل معيارية من NaF بتركيز مختلفة هذه المحاليل تكون مرفقة مع الجهاز، عند إجراء العملية يتطلب منا أولاً البدء بالمحلول الأقل تركيزاً ، نقوم بتدوين تركيز الفلوريد المقابل له و قيمة الامتصاص الموافقة و المدونة على العبوة التي تحمل هاتاه 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 الكاشف 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 الامتصاص الموافق في الجهاز.
- نجري نفس المراحل السابقة على بقية المحاليل، و نكون عندها قد أنشأنا منحنى شاهد.

**5.6.II. طريقة العمل:**

- كخطوة أولى بعد فتح الجهاز:
- نضغط على Hach programs.
- اختيار البرنامج الخاص بالفلوريد بكتابة الرقم 190 باستعمال اللوحة الرقمية التي تظهر على الجهاز.
- الضغط على التعليمات Start.



- نقوم بتعديل صفر الجهاز و ذلك بمليء الماء مقطر حتى التدريجة 10 مل في الأنبوبة ثم نضيف لها 2 مل من الكاشف SPADNS نرج و نغلق الأنبوبة ثم نضعها في الجهاز.
- نشغل التوقيت بالضغط على رمز الساعة في الجهاز و ننتظر مدة دقيقة، ثم نضغط رمز الصفر في الجهاز كي نقوم بضبط صفر الجهاز.
- نملئ الأنبوبة حتى التدريجة 10 مل من العينة المقصودة بالدراسة و نضيف لها 2 مل من الكاشف SPADNS، نرج ثم ندخلها في الجهاز و نشغل التوقيت ، بعد دقيقة يقوم الجهاز تلقائيا بإعطاء نتيجة تظهر على الشاشة و تتمثل في كمية الفلوريد في العينة بـمغ/ل.

## 6.6.II. ملاحظات:

- نستعمل ماصة بحجم 10 مل لأخذ العينة و 2 مل لأخذ الكاشف عوض استعمال تدريجة الأنبوبة (الخلية) كي نحصل على حجوم أكثر دقة.
- الخلية تغسل جيدا بالماء المقطر ثم تجفف قبل الاستعمال.
- إذا كانت كمية الفلوريد في العينة معتبرة نجري عملية التمديد كي يتمكن الجهاز من إجراء القياس، ثم نطبق قانون التمديد لحساب كمية الفلوريد في العينة الأصلية.
- دقة هذا الجهاز  $2 \pm 0.02$  مغ/ل من  $F^-$  (المصدر دليل الجهاز) .

## 7.II. طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية :

- الأيونات الرئيسية التي يمكن تحديدها في وقت واحد من هذه الطريقة هي الفلوريدات ، الكلوريدات ، البروميديات ، النتريتات والنترات والكبريتات والأورثوفوسفات.
- تؤخذ العينات في قوارير من الزجاج أو مادة البولي ايثيلين. إذا كان يجب أن تقاس الفلوريد ، يجب عليك استخدام قارورات من البولي ايثيلين. ويفضل إجراء التحليل في غضون 24 ساعة بعد الأخذ والتغيرات السريعة في تراكيز الأنيون قد تحصل ، لا سيما النتريتات.
- تخزن وتنقل العينات في درجة حرارة حوالي  $4^{\circ}C$  م.

## المبدأ:

هذا الطريقة تسمح بفصل بين الأيونات المكونة لخليط بالإعتماد على الاختلافات بين ثوابت التوازن لهذه الأجسام في قدرة توزعها بين الطور المتحرك (المحلول) والطور الثابت الذي يعمل على عرقلة الأيونات .

ملاحظات حول الطريقة:

- حدود القياس الكمي هي 0.5 مغ/ل من اجل الفلوريد و الكلوريد و 2مغ/ل من أجل البروميد.
- لأي مادة زمن إستبقاء متعلق بالأيون المكون لها قد تتداخل معها ، والتداخلات الأكثر شيوعا هي :
- من أجل الفلوريد : حامض الفورميك ، حامض الخل والكربونات .

- من أجل الكلوريد : حامض الفورميك ، الخل واللبن والكربونات .
  - من أجل البروميد : النترات.
  - من أجل النترات : الأحماض العضوية ثنائية الحموضة مثل : المالونيك ، المالتيك والماليك .
- وجود المواد الصلبة العالقة أو بعض المركبات العضوية يمكن أن يغير من قدرة فصل العمود . ترشيح العينة بغشاء 4 ميكرومتر ضروري قبل إستعمالها في العمود.
- هذه الطريقة لا تعطي نتائج مرضية وغير مسموح بها في مياه التوزيع التي تحتوي مقادير صغيرة من الفلوريد و البروميد و اليوديد.

**الفصل الثالث**  
**تقنيات تخفيض الفلوريد**

### 1.III. مقدمة :

إن استهلاك المياه مرتفعة الفلوريد و لفترات طويلة تسبب مضاعفات صحية إبتداءا من تغير لون الأسنان إلى التسمم الفلوري للعظام. إذا كان تركيز الفلوريد بين (0.5 - 1.5 مغ/ل ) تعطي حماية جيدة ضد تسوس الأسنان. الفائض من أيونات الفلوريد يعتبر مشكلة صحية عامة [66].

نلاحظ وجود خلل في الأسنان عند تركيز أكبر من 1.5 مغ/ل أما عند تركيز بين 4 و 8 مغ/ل فيؤدي إلى خطر التسمم بالفلور للهيكل العظمي (العظام وآلام المفاصل مصحوبة بالعجز والتشوهات) [67]،[68].

لمنع حدوث هذه الآفات أو التقليل من حدتها نقوم بمعالجة المياه وإزالة الفلوريد منها. في حين أن الجميع يعترف بالحاجة الماسة لمعالجة المياه المفلورة وهي من قضايا الصحة العامة، ولتحقيق ذلك يتطلب توفر الشروط الاقتصادية المحلية، وكمية الفلوريد الموجودة في المياه المستهلكة تسبب خطرا على التجمعات السكانية .

وهناك العديد من عمليات المعالجة لتخفيض كميات الفلوريد في الماء ، من بينها :

- طرق الترسيب
- طرق الإمتزاز
- طرق الغشاء

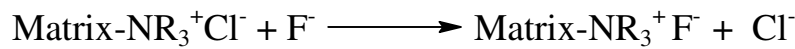
### 2.III. تقنيات تخفيض الفلوريد:

#### 1.2.III. العمليات الفيزيو – كيميائية :

##### 1.1.2.III. التبادل الأيوني :

##### 1.1.1.2.III. التبادل الأيوني على الراتنجات الإصطناعية :

التبادل الأيوني هي عملية تستخدم الراتنجات الأيونية التي لها صلة بأيون الفلوريد ، هذه الراتنجات تتضمن مجموعات وظيفية أمونيومية وعملية النزح تقع بعد التفاعل التالي :



أيونات الفلوريد تستبدل أيونات الكلوريد المتوضعة على الراتنج. هذه العملية تستمر حتى تحتجز كل المواقع على الراتنج . الراتنج يتم غسله بالماء المشبع بملح الطعام . الأيونات الجديدة للكلوريد تعوض أيونات الفلوريد مؤدية إلى تغذية الراتنج ، والبدء في عملية أخرى . القوة الدافعة لإستبدال أيونات كلوريد في الراتنج التي لها كهروسالبية أقل أكبر من أيونات الفلوريد. هذه التقنية تمكننا من إزالة أيونات الفلوريد إلى 90-95 % مع المحافظة على طعم ولون الماء[66].

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 لكل الأيونات الأخرى غير المرغوب فيها مؤديا إلى تضخم التثبيبات ، فضلا عن المبالغة في كواشف التجديد.

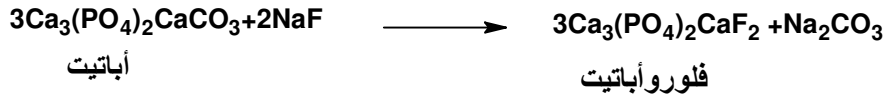
الجدول 7 يبين انتقائية مختلف الأيونات بالنسبة إلى انتقائية أيون الهيدروكسيد ، لنوعين من الراتنجات الأيونية .  
الجدول 8. الإنتقائيات النسبية للأنيونات على الراتنجات الأيونية القوية .

الأيونات	النوع 1: (-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	النوع 2: (-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH <sup>+</sup> )
OH <sup>-</sup>	1	1
I <sup>-</sup>	175	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65	6
Cl <sup>-</sup>	22	2.3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6	1.2
F <sup>-</sup>	1	0.3

**ملاحظة :** المشاكل المستقبلية، و التخلص من كواشف و تكاليف التجديد تقلل من استخدام عملية الراتنجات [69]، [70] .

### III.2.1.1.2. التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم [71] :

التبادل الأيوني على مادة فوسفات ثلاثية الكالسيوم يتم بين أيون الفلوريد في الماء وأيون الكربونات في الأباتيت، ويتشكل مركب فلور الأباتيت غير المنحل والقابل للترسيب :



هذا المبدأ نفسه يحدث في حالة هيدروكسي الأباتيت Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> حيث يتم تبادل أيونات الهيدروكسيد بالفلوريد و التي يمكن الحصول عليها من عظام الماشية أو بطريقة صناعية ، العظام المتفحمة للحيوانات أستعملت في تايلندا لإزالة الفلوريد من مياه الإستهلاك على مستوى الأسرة.

الجهاز يتكون من أنبوب من بولي كلور الفينيل (بطول 75 سم و قطر 9 سم مزود بصنبور في الجزء السفلي وثقب في الجزء العلوي من أجل إعادة تدوير الماء. من الأعلى إلى الأسفل هناك طبقة من الكربون المنشط حوالي 300 غ للقضاء على الروائح ، و طبقة من 1000 غ من العظام المحروقة في الفرن على حرارة 600<sup>0</sup> م ولمدة 20 دقيقة و طبقة من 200 غ من الحصى لتجنب الطفو وبتدفق 4 ل / ساعة ، ينخفض مقدار الفلوريد عند معالجة حجم مقداره 480 لتر من مياه الشرب من 5 مغ / ل إلى 1 مغ / ل. صلاحية هذا الجهاز 3 أشهر.

في المجال الصناعي ، العظام المتفحمة يتم استبدالها بفوسفات صناعي وهو مزيج من حمض الفوسفوريك ، والجير و يكون في شكل مسحوق أو حبيبات، مع العلم أن الحبيبات تعمل بشكل أفضل من المسحوق. محتوى الفلوريد الابتدائي لا يؤثر على قدرة التثبيت ، الذي ينخفض عند إزدياد قساوة الماء. الرقم الهيدروجيني الأمثل بين 6.5 و 8 .

وهذه المواد يمكن تجديدها بالصودا الكاوية 1 % ، يليها الغسيل بحامض الهيدروكلوريك 0.7 % . تتحرر كمية معتبرة من الفوسفات في المياه المعالجة. الوحدة الصناعية التي تستخدم هذه التقنية ، مقرها في بريتون (داكوتا ، الولايات المتحدة) حيث تغيرت مواد التصفية وتم استبدالها بعد 4 سنوات من العمل (رماد العظام أستبدل بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم الاصطناعي) بسبب الخسائر المفرطة للمواد تصل إلى 52 % سنويا.

### III.2.1.2.2. الادمصاص :

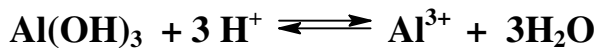
عمليات الإمتزاز تنفذ أساسا ظاهرة فيزيو- إمتزازية سريعة جدا التي يمكن إتباعها ، وذلك بسبب نشرها في المسام ، وهي ظاهرة تثبيت كيميائية بطيئة جدا. الفلوريدات لها خاصية الإمتزاز في مختلف المركبات غير العضوية مثل الأباتيت  $[3Ca_3(PO_4)_2, CaCO_3]$  ، حيث يعوض أيون الكربونات بأيونات الفلوريد لإعطاء ملح فلوروأباتيت قليل الانحلال ، وأيضا على الألومين ، والكربون المنشط ، والجير الغني بالمغنزيوم ، وكذلك مسحوق أو فحم العظام (الجدول 8) [69] ، [70].

ويمكن النظر في إستخدام المواد المازة المتاحة محليا : جوز الهند المتفحم، لب الفول السوداني ، وقشور البين والأرز وأكسيد المغنزيوم (MgO) ، والسيربنتين ، الفوسفات ثلاثي الكالسيوم ، أو الرماد الأسود الطيار "الرماد المتطاير" من محطات الطاقة. حتى لو كان قدرة التثبيت لأيون الفلوريد منخفضة ، توفر هذه المواد يجعلها تقلل من تكلفة العملية [69] ، [70] ، [72].

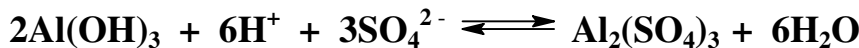
### III.2.1.2.1. الألومين المنشط :

الألومين المنشط يتكون من 92% من  $Al_2O_3$ . هذه المادة لها خصائص جد مفيدة في التجفيف ، حيث تتواجد على شكل حبيبات مسامية. كفاءة الإزالة تعتمد على الخصائص الكيميائية للماء: القساوة، وجود البورون والسيليكا يمكن أن تتداخل مع المعالجة وتحد من فعاليتها [73]. الكلوريد لا يؤثر على قدرة إزالة الفلوريد بطريقة الألومين المنشط ، ودرجة الحموضة تلعب دورا هاما ، وبالتالي فإن قيمة ال- pH للمحلول تكون محصورة ما بين 5.0 و 6.0 لأن  $pH < 7$  ، تصبح كل من السيليس والهيدروكسيد 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 [72]. تجديد الألومين المنشط بكبريتات الألمنيوم أو حامض الكبريتيك يعطي نتائج جيدة.

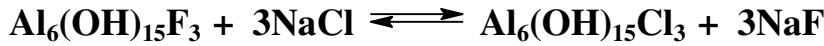
عند إضافة ملح ألومينيومي إلى محلول يحتوي على الفلوريد ، فإنه الألمنيوم يتحلل أولا وفق التفاعل التالي :



مع كبريتات الألمنيوم يكون كالتالي :



وهذا ما يجعل المحلول حمضي وتزداد قيمة الكبريتات، وهناك ترافق ترسيب (co-précipitation) الهيدروكسيد مع فلوريد الألمنيوم، لتشكيل أوكسي فلوريد الألمنيوم من النوع (AlOF) ويمكن أيضا أن يتشكل  $Al_6(OH)_{15}F_3$  . متعدد كبريتات الألمنيوم ، الناتج من التحلل المائي جزئيا ، وزيادة الملوحة والحموضة أقل أهمية :



مياه الشرب ، تتطلب هذه التقنية لإستخدام تراكيز عالية من الكواشف ، مما يزيد من تكلفة المعالجة [73].

### III.2.1.2.2. الكربون المنشط :

الكربون المنشط يخفض الشوائب المتواجدة في المياه. ولذلك من أجل مساحة كبيرة لكل وحدة حجم على شكل مسامات، لها خصائص إمتزاز جيدة ،الجزء الأكبر من المساحة الماصة المتواجدة في مسامات و المتولدة من تنشيط الكربون ،ويمكن القول أن هذا النوع من الشوائب الممتازة يتوقف على حجم المسامات، وهكذا فإن بعض الجزيئات لا يمكن إمتزازها بمسامات صغيرة للغاية بالنسبة إلى حجمها. يمكننا إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب والفحم وفحم الكوك ، والخث ، واللينين La lignine (مكون أساسي للخشب) وجوز الهند والمخلفات النفطية. الكربون المنشط و خاصة المحضر من الفحم و فحم الكوك واللينيت Le lignite (صخور رسوبية تتكون من بقايا النباتات الحفرية) يستخدم لمعالجة المياه في المقام الأول.

الفحم المنشط من الخامات الأولية المختلفة، التي لها القدرة على تخفيض الفلوريد في الماء الشروب و عملية الإمتزاز تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني وفعالة في درجة الحموضة أقل من 3.0 ، وعند pH محايدة يضعف مقدار تخفيض الفلوريد [74].

### III.2.1.2.3. كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية (KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>12(H<sub>2</sub>O)):

كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية تتفاعل مع القلوية لإنتاج راسب من هيدروكسيد الألمنيوم Al(OH)<sub>3</sub> ، 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 1مغ/ل ، وذلك بإضافة 315 مغ /ل من الملح [73].

المعالجة بالإمتزاز على راسب الألمنيوم ، والإمتزاز على الألومين المنشط أو على فحم العظام (المحتوي على الفوسفات) يندرج ضمن هذه التقنيات.

الجدول 9. القدرة على التخلص من الفلوريد لمختلف المواد الكيميائية المازة:

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

كما يتضح من الجدول 8 ، فإن أفضل مركب ماز هو الألومين المنشط لأنه يعطي أفضل النتائج [69]، [70].

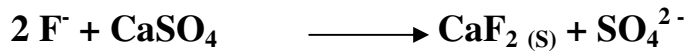
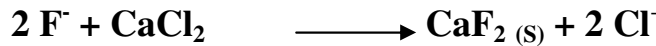
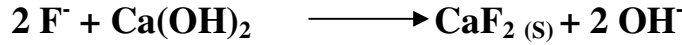
### III.3.1.2. الترسيب :

هذه الطريقة تعتمد على تشكيل مركبات غير منحلة إنطلاقا من ايونات الفلوريد الموجودة في الماء المعالج، في مرحلة السكب بعد التخثر من الضروري إزالة المركبات الفلورية المتشكلة فيزيائيا. الأملاح الأكثر إستخداما ، هي أملاح الألمنيوم والكالسيوم بسبب انخفاض 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 التكاليف لا تزال مرتفعة بسبب استهلاك كميات كبيرة من المواد الكيميائية [70] .

### III.3.1.2.1. الترسيب بالجير :

التقنية المعتادة للقضاء على الفلوريد هو ترسيب  $\text{CaF}_2$  فلوريد الكالسيوم الشحيح الذوبان. مصدر الكالسيوم عادة ما يستخدم الجير  $\text{Ca(OH)}_2$  ، ويمكن أيضا أن تكون خليطا الجير / كلوريد الكالسيوم أو استخدام كلوريد الكالسيوم أو كبريتات الكالسيوم



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

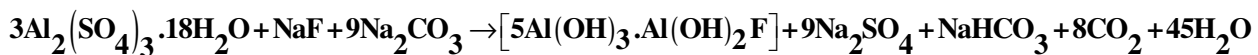
الكمية المتبقية من أيونات الفلوريد هي دالة لذوبانية ملح الفلوريد. المستوى النظري للتخفيض مساويا للحد الأقصى من ذوبان  $\text{CaF}_2$  ، وهي عبارة عن 4.09 مغ/ل عند 20 م<sup>0</sup> أي 8.18 مغ/ل من  $\text{F}^-$ . (حاصل الذوبان لـ  $\text{CaF}_2$ : عند 20 م<sup>0</sup> هو  $(K_s = 4.10^{-11})$ ).

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

### III.3.1.2.2. التخثر الدمجي (تقنية Nalgonda): [74]، [75]، [76]

#### III.3.1.2.3.1.2. المبدأ :

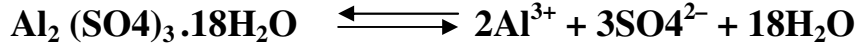
الجسيمات الغروية لديها معدل ترسيب منخفض للغاية (يكاد يكون معدوما في إطار معالجة المياه). التخثر - الدمج هي عملية تمر عبر مرحلتين للتغلب على هذا النقص في الترسيب، في البداية ، التخثر، عن طريق إضافة أملاح معدنية (عادة ما تكون من الحديد أو الألمنيوم) ، لإلغاء التنافر بين الجسيمات الغروية ، حيث تربط الايونات المعدنية ( $\text{Fe}^{3+}$  أو  $\text{Al}^{3+}$ ) بين الجسيمات الغروية المشحونة سالبا بأيونات  $\text{F}^-$  وتجعلها محايدة، إمكانية تلاحقها. وفي الخطوة الثانية ، الدمج بإضافة مادة مدمجة (عادة ما تكون بوليمر عضوي أو معدني) يسمح بتجميع الجسيمات الغروية، هذا التجمع من الشوائب يعطي كتلة كافية من الغرويات يمكن طرحها.



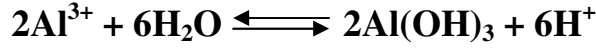


حيث تتم الآلية كالتالي :

إنحلال الشب ( بسرعة):



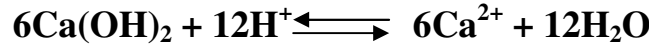
ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم: حيث تحرر حموضة  $\text{H}^+$  حرة



ترافق الترسيب :



تعديل درجة الحموضة : إنحلال كبريتات الألمنيوم يعطي حموضة للوسط ، فيلزم إضافة الجير أو كربونات الصوديوم أو بكربونات الصوديوم لضمان درجة حموضة محايدة في المياه المعالجة وترسيب كامل للألمنيوم



الجير الفائض يستخدم كعامل تثقيب ، أي للحصول على خثرة أكثر إكتمالا وبسهولة.

### III.2.3.1.2. السمات البارزة للطريقة :

- لاتتم المعالجة عند الحوامض والقويات الكاوية .
- موادها الكيميائية متوفرة بسهولة وخاصة المستخدمة في المعالجة التقليدية للمياه .
- متكيفة مع الإستعمال المحلي .
- مرنة حيث تصل إلى معالجة عدة آلاف متر مكعب / يوم.
- قابلة للتطبيق في الدفعة المحددة وكذلك في العملية المستمرة حسب الاحتياجات العامة.
- البساطة في التصميم والبناء والتشغيل والصيانة.
- المهارات المحلية تمكن من سهولة الاستخدام .
- ذات كفاءة عالية في إزالة الفلوريد من 1.5 إلى 20 مغ/ل حسب المستويات المرغوبة.
- الإزالة الآنية للون، الرائحة، العكرة، البكتيريا والملوثات العضوية.
- كفاءة إزالة الفلوريد ترتبط عادة بقلوية الوسط.
- الحماية (الرواسب الطينية) الناتجة قابلة للتحويل إلى الشب للاستخدام في مكان آخر.
- لها حد أدنى من المعدات الميكانيكية والكهربائية.
- لا تحتاج إلى طاقة ماعدا القوة العضلية لتشغيل الأجهزة المحلية.
- توفر الطريقة مياه ذات نوعية موحدة مقبولة .
- قد لوحظ تقدم العلاج بالجير لمياه تحتوي على أملاح المغنزيوم حيث يتم امتصاص كمية كافية من هيدروكسيد المغنزيوم على الخثرات ، وأنه يؤدي إلى إزالة الفلوريد.

### III.2.3.1.2.3. متى تتبنى تقنية نالجوندا :

تُتبنى عادة عندما تتوفر المنطقة على الخصائص التالية :

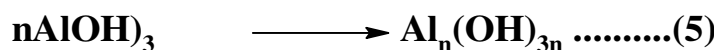
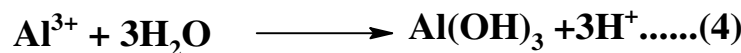
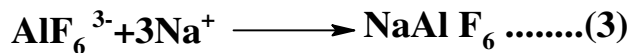
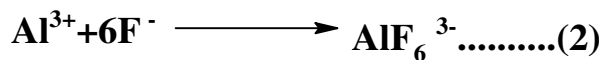
- غياب مصدر الفلوريد المنخفض البديل المقبول ضمن مسافة قابلة للنقل.
- مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 مغ/ل ؛ وتحلية المياه تصبح ضرورية عندما تتجاوز مجموع المواد الصلبة المنحلة 1500 مغ/ل .
- القساوة الكلية تحت 600 مغ/ل.
- القساوة أكبر 200 مغ/ل وأقل من 600 مغ/ل تتطلب ترسيب خفيف، وأكبر 600 مغ/ل يصبح سببا لرفض أو اعتماد التحلية بهذه الطريقة.
- قلوية المياه التي يتعين معالجتها يجب أن تكون كافية لضمان التحلل الكامل للشبب المضاف والتي تتراوح من 1 إلى 2 ملي مكافئ غرامي /ل أي عند pH من 6.5 إلى 8.5 في المياه المعالجة.
- محتوى المياه الخام من الفلوريد يتراوح من 1.5 إلى 200 مغ من  $F^-$  /ل

### III.2.3.1.2.4. سلبيات الطريقة:

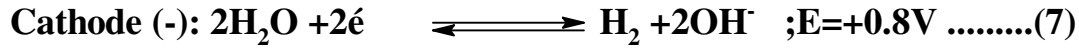
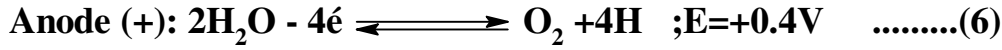
- يجب أن يكون الماء غنيا بالمغنزيوم و منخفض الفلوريد (من أجل أملاح الكالسيوم).
- إنتاج الطمي(الوحل) غير مهمل.
- صعوبة تنفيذ الطريقة .
- تقنية نالجوندا فعالة عند إحتواء الماء المعالج على تركيز أكبر من 20 مغ من  $F^-$  /ل ، ومواد ذائبة فوق 20 مغ /ل ، و قساوة تفوق 250 مغ من  $CaCO_3$  /ل.

### III.4.1.2. التخر الكهربي :

طريقة كهر وكيميائية جديدة تستخدم فيها أقطاب كهربائية من الألمنيوم ، وطبقت على مياه الجنوب الجزائري [77]. الآلية المقترحة هي إنحلال أنود الألمنيوم لإنتاج أيونات  $Al^{3+}$  ، وبوجود الـ pH تتحول إلى  $Al(OH)_3$  في المرحلة الأولى ، وفي النهاية تعطي متعدد الهيدروكسيد  $Al_n(OH)_{3n}$  وفقا للمعادلات (1، 4، 5). هذا المركب له صلة قوية في تثبيت أيونات الفلوريد. الافتراض الثاني أن أيونات  $Al^{3+}$  تحت التراكيز العالية من الفلوريد، تقترب من الأنود، يمكن أن تدفع لتشكيل  $Al(F)_6^{3-}$  مع أيونات الصوديوم  $Na^+$ ، مشكلة أملاح  $Na_3AlF_6$  قليلة الذوبان (المعادلات 2، 3) [77].



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



عند صعود الفقاعات إلى السطح، تنقسم هذه الفقاعات بدقة (اقل من 10 ميكرومتر)، مسببة ترويق المواد العالقة، والمواد الهيدروكربونية، والمواد الغروية، والحصول على رائق كلي بالمحلول. وعلاوة على ذلك، الأكسجين المتولد شديد التفاعل، و مؤكسد قوي، ويسمح لفصل الجزيئات العضوية بسهولة أكبر، وتعزيز المعالجة البيولوجية المحتملة لاحقا.

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

وخلص القول، معالجة السوائل عالية التركيز بـ  $\text{F}^-$  (أكبر من 100 مغ/ل) ممكنة بالمعالجات الكيميائية، بينما يوصى باستعمال التقنيات الأخرى في معالجة مياه الشرب، وخاصة تقنية الأغشية، والأكثر خصوصية تقنية النانوفلتر [69].

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

#### 1.2.2.III. الميز الغشائي الكهربائي :

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

من خلال الترتيب التناوبي 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 التركيز الأيونات في بعض الحجرات، ويزداد في الحجرات الأخرى (الشكل 7) [66].

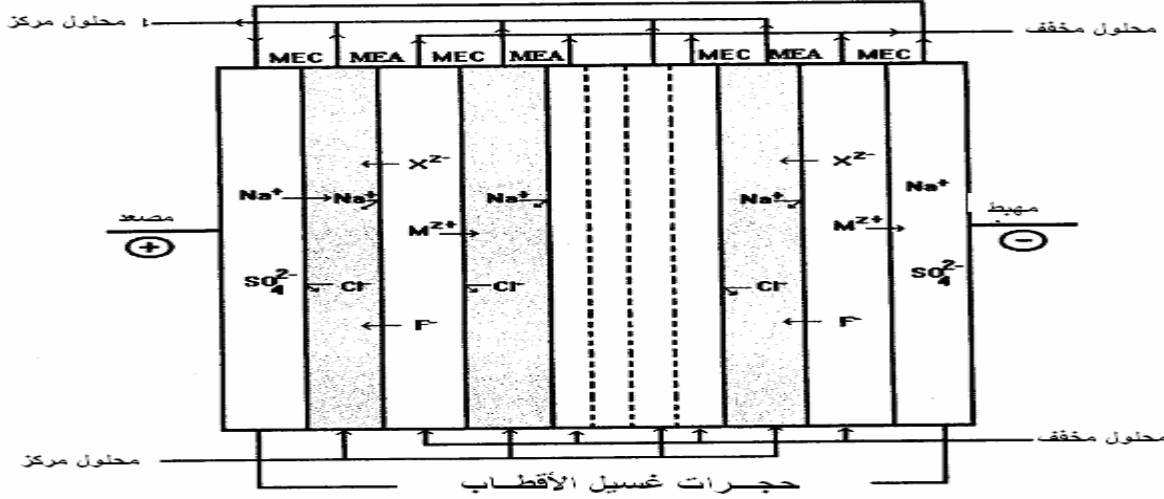
و يمكن إختيار الملوحة النهائية للمياه المعالجة المتعلق بالتيار المطبق وزمن المكوث في الجهاز وبالتالي ليست هناك حاجة لإعادة التمدن للمياه بعد المعالجة.

هذه التقنية استخدمت لأول مرة ( في الستينيات)، وهي مفيدة بوجه خاص لمعالجة المياه المالحة، وفي الواقع، فإن التكلفة الطاقوية للتقنية تتصل مباشرة بكمية الملح المزال.

المرافق عامة صغيرة أو متوسطة الحجم، وسهلة الاستخدام، 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 كلوريد في المحلول المعالج، الذي يستلزم مرحلة إعادة التمعدين إضافية . واليوم ، فإن استخدام الأغشية في تخفيض أيونات الكلوريد، أكثر من أيونات الفلوريد التي تحتبس [70] .

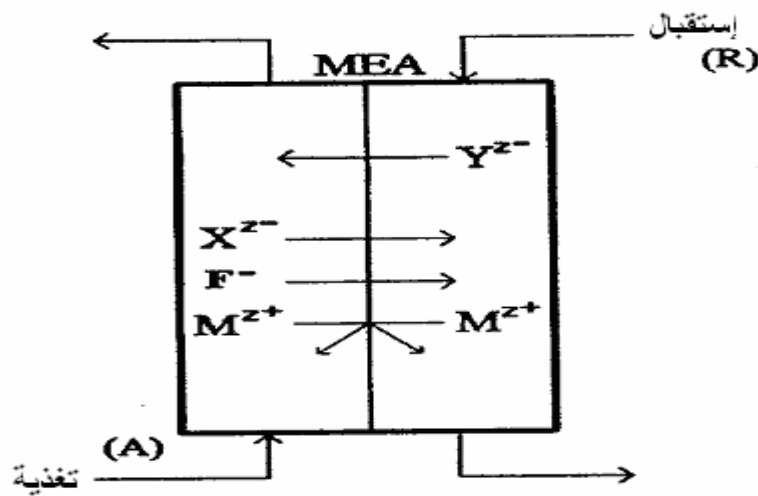
الشكل6:تمثيل تخطيطي لعملية الميز الغشائي الكهربائي



### 2.2.2.III الميز الغشائي لـ Donnan :

فيما يتعلق بالميز الغشائي لـ Donnan ، فقط الأيونات من نفس الشحنة تتبادل في الاتجاه المعاكس من خلال الغشاء إذا كان الغشاء مثالي تتولد لديه قوة دافعة لنقل الأيونات  $X^{Z-}$  و  $F^-$  . ولذلك من الضروري استخدام محلول ذا فاعلية كبيرة في المستقبل (R) ، وعادة ما تكون 100 مرة أكثر تركيزا من تركيز المحلول المغذي (A) [66] . أعمال Hichour وآخرون (1999) ، تهدف إلى مقارنة الأداء بعلميتين من الأغشية ، تبين أن محتوى الفلوريد للمياه الطبيعية قيمتها تتماشى مع المعايير، والتي يمكن الحصول عليها بغشاء الميز لـ Donnan والميز الغشائي الكهربائي.

الشكل7:تمثيل تخطيطي للميز الغشائي لـ Donnan



الإلكترودياليز مثل دياليز Donnan يحث على إزالة الكربونات والكبريتات من الماء وإنما أيضا يؤدي إلى زيادة تركيز كلوريد. هذه العملية المثلى التي تسمح بصيانة الملوحة. وفي المقابل بالنسبة لمعظم الكاتيونات (باستثناء الصوديوم) ، ويتم تخزين المحتويات الأصلية [66].

في دراسات Hocine Garmer عام 2002 ، العملية التي توافق الإمتزاز المواد الصلبة المازة التقليدية، تماما مثل الألمنيوم و أكاسيد الزركونيوم ، مع إجراء عملية DD المحددة لمعالجة المياه ذات تركيز الفلوريد (4 مغ/ل) الناتجة عن الفوسفات في منجم المغرب [78].

في هذه العملية ،مختلف الأنماط المتداولة للتغذية و محلول الإستقبال المستخدم. محلول التغذية يتدفق عبر ممر وحيد ، يسمح بمعالجة المياه الملوثة ، للحد من إستهلاك المحلول الإلكتروليتي ، نمط المعالجة يتم بكميات محفزة لمحلول الإستقبال، في هذه الحالة، إضافة مواد الإمتزاز مثل  $ZrO_2$  و  $Al_2O_3$  قادرة على تشكيل مركبات، ذات تنسيق أقوى مع أيونات الفلوريد، يجب القيام بها للحفاظ على تركيز الفلوريد الحرفي محلول الإستقبال لقيمة منخفضة [79].

### III.2.2.3. التناضح العكسي :

الأسموز (الحلول) ظاهرة طبيعية هامة، ومعروفة منذ القرن الثامن عشر للميلاد ، وشهد الضغط الأسموزي العكسي التطبيق ، في النصف الثاني من القرن العشرين ن [70] ، [80].

مبدأ التناضح هو كالتالي: إذا كان على أحد جانبي غشاء التناضح (شبه نفوذى) ، محلول مركز ومن الجهة الأخرى ماء نقي أو محلول ممدد، الضغط الحلوي للماء النقي يسح بمرور هذا الأخير وحده عبر الغشاء وتخفيف المحلول المركز في الجانب الآخر ، وموازنة الاختلاف في الكمون الكيميائي الناتج عن الاختلاف في التركيز الابتدائي بين الوسطين .

مبدأ التناضح العكسي هو تطبيق ضغط هيدروستاتي (أكبر من 30 بار) من الجانب الأكثر تركيزا، أعلى من الضغط الحلوي للماء. ونعكس هكذا ظاهرة الأسموز، عن طريق تمرير مياه نقية من الوسط الأكثر تركيز إلى الوسط الأقل تركيز [80].

الغشاء يدفع الأيونات معتمدا على الحجم والشحنة الكهربائية.

العوامل المؤثرة في اختيار الغشاء هي :

1- تكاليف الإسترجاع .

2- فعالية العملية تحكمها عوامل مختلفة مثل خصائص المياه الخام والضغط ودرجة الحرارة و الصيانة العادية [72].

على الرغم من معدلات الاستبقاء المرتفعة جدا ( أكبر من 95 %) ، وانخفاض الدقة ، و الإستهلاك الكبير للطاقة يجعل هذه التكنولوجيا ليست في متناول البلدان النامية ، وغالبا ما تكون أكثر تضررا بالفلور [68] ، [80].

### III.4.2.2. 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 [72]، ظهور الأغشية الانتقائية للأملاح المعدنية سمحت بتطوير معالجة المياه منخفضة التمعدن عند ضغوط منخفضة، وهكذا لها نفس مبدأ التناضح العكسي [78].

التكلفة الطاقوية للفصل (2-0.5 كيلواط ساعي/ م<sup>3</sup>)، حيث تشكل 5\1 الطاقة اللازمة للتناضح العكسي (1\8) من التقطير . وإن كان ذلك ضروريا ،خطوة إعادة التمعدن مبسطة ، والصيانة والإصلاح صغيرة نوعا ما [70].

NF يستخدم في فصل الجزيئات المنحلة التي لها وزن جزيئي صغير نوعا ما بواسطة محلول بالمقارنة بـ RO ، أقل إحتباس للأيونات أحادية التكافؤ. NF يمكن توفير مياه الشرب ، وخاصة بالنسبة لعذوبة المياه [67].

أعمال M Tahaikt وآخرون ، (2007) ، لمقارنة أداء نوعين من الأغشية التي لها مسامات مختلفة الأقطار (90-400Da) ، وثانيا ، لمراقبة تأثير بعض العوامل التجريبية على إزالة الفلوريد [81].

نوعية المياه التي تنتجها الأغشية NF400 مرضية لا سيما بالنسبة للمياه التي لها تركيز قليل من الفلوريد. أما بالنسبة للمياه المركزة بالفلوريد فيستخدم لها غشائي مرور مضاعف من النوع NF400 للحصول على قيمة مقبولة من الفلوريد، الفلوريد وغيرها من الأيونات الأخرى لا تمر تقريبا عبر الأغشية من النوع NF90 [81].

من بين العديد من المزايا للنانوفلتر الانتقائية للأملاح وأكثر فائدة لتخفيض الفلوريد [70].

أحد الاختلافات الرئيسية بين nanofiltration وelectrodialyse هو عبور المذيب للغشاء الأكبر أو الأقل إنتقائية في إحتباس المذاب في nanofiltration ، في الوقت الذي تمر المواد المذابة عبر الغشاء الأكثر أو الأقل انتقائية النقل [67] .

حديثا استخدمت أغشية NF لفصل الأيونات أحادية التكافؤ ، في تخفيض الفلوريد من المياه المالحة [67].

الجدول 10. الخصائص الرئيسية لمختلف الطرق للتخلص من الفلوريد [82].

التكلفة الرئيسية	حدود التطبيق		المردود المحقق	التقنية
	التعقيد التكنولوجي والتنظيمي	نوعية الماء (المعالج)		
الطاقة، إضـافات المواد الكيميائية ؛ بعد المعالجة؛ الصيانة، قطع الغيار	الغشاء ؛ بعد المعالجة؛ ضخ بضغط مرتفع ؛ طاقم عامل مؤهل ، القضاء على تركيز المادة	تلوث المصادر يؤدي إلى تلوث الغشاء بالتكاثر الميكروبيولوجي	< 80 %	التناضح العكسي
الطاقة المطبقة مقارنة بالتناضح (ضغط منخفض)	الغشاء الانتقائي للفلوريد ؛ مثل المعالجة بالتناضح	مثل التناضح CI تعرقل إزالة الفلوريد	60 % - 80 % وفقاً لمعايير العمل (الضغط عبر الأغشية تدفق مشبع... الخ)	النانوفلتره
	التركيز			
الطاقة ؛ الغشاء	نفاذية الأغشية للأيونات والكاتيونات ؛ زمن مراقبة عملية إزالة التركيز	CI تعيق مرور F <sup>-</sup> عبر الغشاء الأنيوني	متغير تبعاً لـ زمن الإجراء	المميز الغشائي الكهربائي
الطاقة ؛ قطب AI النقي	الطلبات الوحيدة سلم التوجيه	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	30 % - 100 %	التخثر الكهربائي
-	-	-	دائماً تحت 8 mg/L (5 ذوبانية CaF <sub>2</sub> )	ترسيب CaF <sub>2</sub>
-	-	-	0 % - 50 % حسب كمية Mg <sup>2+</sup> في الماء	نزع كربونات الكالسيوم
كمية كبيرة من المادة المتخثرة في المتر مكعب من الماء	مختلف المراحل لنقصان الترسيب بدلالة الـ pH	PH	20 % - 90 %	التخثر بأملاح الألمنيوم
معدات نظيفة	تجديد الألومين ؛ مراقبة الـ pH	الـ pH الأمثل بين 5-6 ؛ القلوية	80 % - 90 % عند pH أمثل	الألومين المنشط
-	-	pH	20 % - 90 %	الرماد الأسود
-	-	pH	0 % - 100 %	معادن أرضية
تكلس العظام	-	-	100 %	الفوسفات الطبيعي: فحم العظام

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

- المياه الموزعة للاستهلاك ، الناتجة من مزج المياه الجوفية الغنية بالفلوريد مع المياه الباطنية أو السطحية التي لها مقدار ضعيف من الفلوريد، تسمح بتخفيف تركيز الفلوريد إلى معيار الصلاحية للشرب .
- عند غليان الماء الذي يحتوي على كمية من الفلوريد أكبر من أو يساوي معايير الشرب ، يمكن أن يؤدي إلى زيادة الخطر بسبب ارتفاع التركيز الناتج عن تبخر الماء [80].

الجزء العملي



الفصل الرابع  
أجهزة وطرق

#### IV.1. مقدمة :

في هذا الجزء من العمل ، نقترح كخطوة أولى تقييم مستويات الفلوريد في أنحاء مختلفة من منطقة الوادي، قصد تحديد العينة التي تحتوي على تركيز أكبر من الفلوريد ، ثم نتعرض لتخفيض ايون الفلوريد بطريقتي ( الترسيب ، التخثر- الدمجي) ودراسة العوامل المؤثرة : (الكتلة ، الـ pH و درجة الحرارة) على مردود إزالة الفلوريد من الماء وذلك قصد الحصول على الشروط الأفضل للتخفيض.

#### IV.2. وصف منطقة الدراسة :

##### IV.2.1. الموقع الجغرافي:

تحتل ولاية الوادي مساحة تقدر بـ 44586 كم<sup>2</sup> بتعداد سكاني يقدر بـ 652210 نسمة (إحصائيات 2006)، أي بكثافة سكانية تقدر بحوالي 15 نسمة/كم<sup>2</sup>. تتوزع على 12 دائرة إدارية و 30 بلدية مقسمة إلى إقليمين طبيعيين:

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

- إقليم وادي سوف : يقع وسط العرق الشرقي الكبير و يضم 10 دوائر. [83]

يتوضع إقليم سوف بالصحراء الشمالية الشرقية بين خطي عرض (32<sup>0</sup> - 34<sup>0</sup>) شمال خط الاستواء ، و خطي طول (6<sup>0</sup> - 8<sup>0</sup>) شرقا يحده شمالا ولايات ( تبسه، خنشلة، بسكرة ) و من الجنوب ولاية ورقلة و من الغرب ولايات (بسكرة، جلفة، ورقلة) و من الشرق الحدود التونسية يمارس أغلب السكان في منطقة الوادي، الزراعة والتجارة ، أما المنتج الزراعي الأساسي لهذه المنطقة هو التمور بالإضافة إلى التبغ والبطاطا، وبعض الخضروات الموسمية. ونظرا لموقعها الجغرافي الهام ، إذ تمثل مركزا تجاريا نشطا .

##### IV.2.2. البيانات الهيدرولوجية:

عرفت الصحراء عبر تاريخها الجيولوجي فترات تعرية قارية سمحت بتراكمات رسوبية كبيرة خزنت هذه الأخيرة كميات هائلة من المياه خلال الفترات المناخية الرطبة فالتشكيلات المائية الجوفية للصحراء الشمالية الشرقية هي من أصل رسوبي [84] و تمثل خزانات مائية كبيرة يمكن استغلالها مما يعوض ندرة التساقطات بالمنطقة. و عموما الدراسة المائية الهيدرولوجية تتكون من ثلاثة طبقات مائية وهي:

##### IV.2.2.1. الطبقة السطحية: la nappe phréatique

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

**2.2.2.IV. الطبقة الوسطى COMPLEXE TERMINAL**

يمتد هذا المركب على مساحة 350 ألف كم<sup>2</sup>، و تتميز به خاصة المنطقة الصحراوية الغربية، و يشتمل هذا المركب على وحدتين ستراتيجرافيتين: moi- poliocène و eocène – cénonien. المجرى العام لهذا المركب يبدأ من الجنوب و ينتهي بمصب شط ملغيغ و مروان و خليج قايس بتونس، و قد ساهم الاستغلال المتزايد لهذه الطبقة المائية، في حدوث ظاهرة صعود المياه، حيث يستغل منها الآن 611 بئرا، منها 104 للشرب و 507 للسقي، بصبيب إجمالي يقدر بـ 16.335 لتر/ثانية، و يتراوح عمق كل بئر بين 100- 500 متر.

**3.2.2.IV. الطبقة العميقة continental intercalaire**

و تسمى أيضا المركب القاري و يمتد على مساحة 600 ألف كم<sup>2</sup>، تشمل هذه الطبقة من الناحية الجيولوجية مجال ستراتيجرافي يمتد من الأسفل من الترياس trias إلى الأعلى إلى الألبيان albien و من مكوناته الطين و الرمل المتماسك، و يقدر المخزون المائي لهذا المركب، حسب [85] بـ 2,7 مليار متر مكعب، تستغل هذه الطبقة حاليا من 19 بئرا منها 4 للسقي و 15 للشرب، يصب إجمالي يقدر بـ 2440 l/s و يتراوح عمق البئر بين 1700 و 2200 متر ساهمت استغلال مياه هذه الطبقة في تفاقم مشكل صعود المياه.

**3.2.IV. الدراسة المناخية:**

يعتبر المناخ من العوامل الطبيعية المؤثرة في المنطقة، فمن المعروف أن المناخ هو العامل الأساسي في نمو النبات و كذلك الحال بالنسبة لبناء التربة و تطورها و ما يتبع ذلك من تأثير مباشر على حياة الإنسان فندرة التساقط في مكان ما تجعله يبحث عن المياه في جوف الأرض أو في المناطق المجاورة له و من الصعب تحديد دور المناخ لمفرده في التأثير على المنطقة لكون المؤثرات المناخية لا يمكن فصلها عن بقية العوامل الطبيعية الأخرى. و بدراسة عناصر المناخ المميز للمنطقة فلقد تم الاعتماد على معطيات محطة الأرصاد الجوية بمنطقة قمار الواقعة على إرتفاع 62 متر على مستوى سطح البحر و على خط 6,78° طولاً و 3,50° عرضاً و تبعد حوالي 20 كم شمال مدينة سوف. متوسط النتائج المقاسة من : درجة حرارة ، رطوبة ، إشعاع شمسي ، و تبخر و سرعة الرياح خلال عشر سنوات من 1999 إلى 2008 م [86] و المبينة كما يلي :

**1.3.2.IV. الحرارة (Température):**

تتميز منطقة الوادي بمعدل شهري حراري يقدر بـ 22.59° م، أقل حرارة في شهري جانفي 10,76° م، و أكثر إرتفاعا تكون في شهري جويلية 34,43° م.

**2. 3.2.IV. التبخر (évaporation):**

التبخر يكون شديدا، خاصة عند هبوب الرياح الحارة، وهي من الدرجة 2284,4 مم /السنة، ولها قيمة عظمى تصل إلى 334,4 مم في شهر جويلية، وقيمة دنيا تصل إلى 76,7 مم.

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

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

**4.3.2.IV. الترسيب (précipitation) :**

الترسيبات نادرة جدا ومتذبذبة (سنويا و شهريا) يسجل توزيعها جفافا مطلقا يبدأ من شهر ماي إلى أوت ، وبقيمة عظمى في شهر جانفي تصل إلى 12.88م.م.

**5.3.2.IV. الرياح (Vents) :**

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

**6.3.2.IV. الإشعاع الشمسي (Insolation) :**

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

**3.IV. المواد المستعملة والطرق العملية :****1.3. IV . تحديد خواص مياه ولاية الوادي:****1.1. 3.IV. تعيين تركيز الفلوريد:****1.1. 1. 3.IV. شروط أخذ العينات :**

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

- 1- أخذت العينات في قارورات بلاستيكية (من البولي إيثيلين) حجمها 1.5 لتر، حيث غسلت بماء العينة عدة مرات، ثم ملئت دون ترك الهواء بها و أغلقت بإحكام.
  - 2- العينات اخذت مباشرة من المنبع وذلك للحفاظ على ثبات كمية الفلوريد لأن مياه الشبكة متغيرة في كمية المزج (بين الماء الساخن والبارد) في مختلف خزانات التوزيع.
  - 3- القارورات تحفظ في درجة حرارة الغرفة.
  - 4- الحفاظ على العينة لا يتجاوز 48 ساعة .
  - 5- لتجنب كل الأخطاء وسهولة إجراء التحليل قمنا بالإصاق 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 قارورات من البلاستيك).

إخترنا ثمانية منابع للعينات :

- منبع حي سيدي مستور(بارد).
- منبع حي 8 ماي (بارد).
- منبع حي طريق تقرت الساخن.
- منبع حي اول نوفمبر (بارد).
- منبع حي الشهداء الساخن.
- منبع حي الشهداء البارد.
- منبع حي 19مارس (بارد).
- منبع حي 400 سكن (بارد).

### 3.IV.1.1-المعايرة:

تم تحديد مقدار الفلوريد في الماء بالطريقة الكمونية(البوتنسيومترية).

#### 1.مبدأ الطريقة :

في هذه الطريقة ،علينا نقوم في البداية برسم المنحنى الشاهد. ومن المهم أن التركيب الأيوني للمحلول تكون متماثلة لتحقيق نفس القوة الأيونية. ويتحقق ذلك بإضافة محلول موقى بتركيز جد مهم لكي لا تتداخل مع قطب القياس. هذه المحاليل تسمى TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) . من اجل معايرة ايون الفلوريد نستعمل محلول يحتوي على 57مل حمض الأستيك و 58غ كلورا لصوديوم مع 0.30 غ من سترات الصوديوم في 1ل ماء مقطر ، هذا المحلول الموقى يحافظ على pH ما بين 5الى 6 أثناء إجراء المعايرة .

المنحنى البياني المرسوم  $E = f\{\log([F^-])\}$  يمثل مستقيم ،يسمح بتحديد تراكيز العينات .

#### 2.الأجهزة :

جهاز الـ pH متر المستعمل للقياس (pH 211,microprocessor pH-meter) أنظر الصورة 8( ملحق)  
قطب الفلور النوعي :Type N° Fluoride CDMB,ser.N°:ISE/BNC15381/1 أنظر الشكل 9(ملحق)  
لقياس قيمة الـ pH والكمون، طريقة عمل الجهاز تتم باتباع الخطوات التالية :

#### 3. طريقة عمل جهاز الـ 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 المقطرو ننشفه بورقة ترشيع .
  - 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 بورقة ترشيع (لا نضغط جوانب القطب اثناء المسح).
  - نغمس قطب الجهاز ثانية في المحلول ذو pH =7.01، ثم نثبت القراءة على قيمة pH المحلول الموقى.
- بعد هذه العملية يمكننا القيام بقياس الـ pH .
- لقياس الفلوريد نتبع الخطوات التالية :

- نغمس القطب المضاعف للفلوريد في ماء العينة (مع المحلول الموقى) ونأخذ قيمة الكمون بعد استقرارها.
- نغسل القطب المضاعف بالماء المقطر و ننشفه بورقة ترشيع،ولكن من دون لمس الجزء الأسطوانى لأن الغشاء يقع على طرف القطب .
- يوجد مع القطب المضاعف قطب الحرارة .
- خلاط مغناطيسي .
- 4. طريقة العمل :

#### 1.4.الكواشف :

- محلول حمض الأستيك .
- محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم
- محلول (CyDTA) والذي عوض بمحلول سترات الصوديوم حيث يحضر كالتالى:
- ملح سترات الصوديوم اللامائية ..... 0,30 غ
- ماء مقطر ..... 200 مل
- محلول موقى :
- حمض الخل بنقاوة ..... % 99
- كلوريد الصوديوم ..... 58 غ
- محلول سترات الصوديوم ..... 200 مل
- تحضيره المحلول الموقى:

اسكب في 500مل ماء مقطر 57 مل من حمض الخل ثم اضع 58 غ كلوريد الصوديوم . بعد الانحلال التام أضع 200مل من محلول سترات الصوديوم . عدل الـ pH الى ان يصل ما بين 5- 5.5 بمحلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الأستيك وأكمل الحجم الى 1 لتر بالماء المقطر.(يحفظ المحلول في قارورات مصنوعة من مادة متعدد الإيثيلين) .

- محلول أم قياسي من ايون  $F^-$  ( 1 غ/ل ):

فلوريد الصوديوم ..... 0.221 غ

ماء مقطر ..... 100 مل

( تحفظ في قارورة بولي ايثيلين ويجدد كل شهرين )

- المحلول الإين للفلوريد القياسي(100مغ/ل)

يخفف المحلول الأم القياسي بمقدار (10/1) .

#### 2.4. الوسائل المستعملة :

- الأدوات المستعملة من البولي إيثيلين :

1 ماصة مدرجة 1 مل .....1 حوالة 1000 مل

7 حوالات معيارية 100 مل .....2 قارورة غسيل

1 مخبار مدرج 100 مل ..... 1 مخبار مدرج 500 مل

2 كأس بيشر 100 مل

- ورق ترشيح و ميزان حساس

#### 3.4. تحضير منحني المعايرة:

في سلسلة من الحوالات العيارية سعتها 100 مل والمرقمة ، نقوم بالتخفيفات المدونة بالجدول التالي :

- الجدول 11:

عند درجة حرارة  $T = 18.6^{\circ} \text{C}$  ، يوم 20/01/2009

رقم الحوالة	1	2	3	4	5	6	7
حجم المحلول الابن(مل)	0	0,5	1	3	5	7	10
حجم الماء المقطر(مل)	100	99,5	99	97	95	93	90
$C_F$ قبل إضافة المحلول الموقى (مغ/ل)	0	0,5	1	3	5	7	10

نضع في سلسلة من البيشرات سعتها 150 مل مرقمة من 1 الى 7 تحوي قضيب مغناطيسي، 50 مل من التخفيفات السابقة، ثم نضيف 50 مل محلول موقى، نرج بوضع البيشر فوق الخلاط المغناطيسي لمدة 3 دقائق. نبدأ بالمحلول الأكثر تخفيف وذلك لتجنب التأثير على ذاكرة الجهاز، نضغط على زر الكمون للتحويل من قياس ال pH الى قياس E ، نغسل وننشف الخلية بعد كل قياس، نرسم المنحنى الباني. من الأفضل إجراء القياسات عند درجة حرارة ثابتة، لأن ميل المنحنى البياني يتغير تبعاً لدرجة الحرارة بحوالي ملي فولت لكل  $5^{\circ} \text{C}$ .

#### 4.4. رسم المنحنى :

نرسم المنحنى البياني  $E = f\{\log([F^-])\}$  حيث يتم إستغلاله في تحديد تراكيز الفلوريد في باقي الدراسة التجريبية بنفس الطريقة .

بعد تعيين كمية الفلوريد في العينات السابقة نخصص الدراسة الموالية على المنطقة التي تحوي أكبر كمية من الفلوريد .

### 2.1.3.IV. تعيين الأيونات الغالبة:

### 1.2.1.3.IV. تعيين TA و TAC:

#### ● المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تعديل حجم من الماء بحمض معدني ممدد بوجود كاشف ملون .

#### ● طريقة العمل :

#### ▪ تعيين TA

نضع 100 مل من الماء المراد تحليله في بيشر سعته 250 مل . ثم نضيف قطرة أو قطرتين من كاشف الفينول فتالين . نلاحظ تلون المحلول باللون الوردي . في حالة العكس (عموما في المياه الطبيعية  $pH > 8.3$  لا يظهر اللون الوردي عندها  $TA=0$ ).

نسح المحلول الحمضي قطرة قطرة حتى زوال اللون الوردي .  
أجرينا الدراسة على عينة ماء الشهداء الباردة فكانت  $V = 0$  مل

#### ▪ تعيين TAC

نأخذ 100 مل من نفس العينة السابقة ونضعها في بيشر سعته 250 مل . ثم نضيف قطرة أو قطرتين من كاشف الهلياننتين . نسح قطرة قطرة الحمض السابق حتى ظهور اللون الأصفر أو الأصفر البرتقالي عند  $pH$  يساوي 4.3 . كرر العملية 3 مرات ثم نعين  $V$  الحجم المتوسط للحمض.

### 2.2.1.3.IV. تعيين تركيز أيوني الكالسيوم والمغنيزيوم

#### 1. تعيين تركيز أيوني الكالسيوم والمغنيزيوم معا :

استعملنا طريقة المعايرة بالتعقيد وبوجود كاشف الإروكروم الأسود (N.E.T) .

#### ● المبدأ :

القلويات الترابية الموجودة في الماء تقود إلى تشكيل معقد مخلي مع ملح ثنائي الصوديومي لحمض إيثيلين ثنائي أمين رباعي اسيتيك عند  $pH=10$  ويستدل على نهاية المعايرة بكاشف ملون يشكل معقد اقل استقرار من المعقد المتشكل بين EDTA و أيوني الكالسيوم والمغنيزيوم معا ، هو الايروكروم الأسود ورمزه N.E.T

#### ● طريقة العمل :

ضع 50 مل من ماء العينة في ارلن معاير سعتها 250 مل . أضف 4 مل من محلول وافي و3 قطرات من محلول NET . يتلون المحلول باللون الأحمر العاتم أو بنفسجي ،  $pH$  قريب من 10 ثم نرج بخلاط مغناطيسي ، نسح EDTA (N 0.02) قطرة قطرة حتى ظهور اللون الأزرق المستقر عندها نسجل قيمة  $V$  .  
نكرر العملية 3 مرات .



**2. تعيين تركيز أيونات الكالسيوم فقط :**

استعملنا طريقة المعايرة بالتعقيد وبوجود كاشف الميروكسيد

**●المبدأ :**

يشكل الكالسيوم معقد مع الميروكسيد قليل الاستقرار منه مع EDTA وذلك في وسط قاعدي pH بين 12 - 13

**●طريقة العمل :**

نأخذ 50مل من عينة التحليل في ارلينة 250 مل ثم نضبط pH بين 12 و 13 بإضافة الصودا الكاوي . نضيف قطرات من كاشف الميروكسيد يصبح اللون وردي . بعد ذلك نسحح محلول EDTA (N 0.02) قطرة قطرة حتى يظهر اللون البنفسجي . نكرر العملية ثلاث مرات وندون حجم EDTA الوسطي .

**3. تعيين تركيز أيونات المغنيزيوم:**

تم تحديد تركيزشوارد المغنيزيوم من الفرق الحسابي بين TH ، وتركيز الكالسيوم فقط .

**3.2.1.3.IV. تعيين تركيز أيونات البوتاسيوم :**

اعتمدنا في هذه العملية على طريقة الامتصاص الذري للهب بجهاز من نوع ( Flame photometer jenway ) clinical PFP7 لاحظ الصورة 10(ملحق) ،حيث قمنا برسم منحنى شاهد مرجعي وذلك بأخذ تراكيز معلومة وقياس كثافتها الضوئية ثم ترجمت النتائج إلى منحنى شاهد . ثم نقوم بإسقاط القراءة للكثافة الضوئية لعينة التحليل في المنحنى الشاهد وندون النتيجة بالـ(مغ/ل).

**4.2.1.3.IV. تعيين تركيز أيونات الصوديوم :**

نفس الطريقة المتبعة في تعيين تركيز البوتاسيوم أتبعنا في تعيين تركيز الصوديوم ،حبث نقوم بإسقاط القراءة على المنحنى الشاهد ونعين التركيز بالـ (مغ/ل) بطول موجة .

**5.2.1.3.IV.تركيز أيونات النترات و الكبريتات :**

إعتمدنا في هذه الطريقة على مطيافية الأشعة فوق بنفسجية (UV) في الجهاز من نوع spectrophotomètre instrument Manual DR 2400 انظر الصورة 11(الملحق)

**●الكواشف:**

- gélule وهو مسحوق نوعي يخص المادة المراد قياسها ويوجد في شكل أكياس صغيرة
- ماء مقطر.

### • طريقة العمل:

نأخذ 10 مل من عينة التحليل ونضيف لها كيس واحد من الجليل النوعي وذلك حسب المادة التي تريد قياس تركيزها حيث يظهر اللون الوردي في السلفات واللون ابيض مائل إلى اللون الغروي بالنسبة للنترات ، نترك العينة دقائق معدودة .

قبل قياس تركيز العينة يجب قياس نفس الحجم من الماء المقطر كشاهد وذلك لتثبيت صفر الجهاز. وفي في الأخير ندخل عينة التحليل في الجهاز ونقيس التركيز القيمة المقروءة تعطى بالـ مغ/ل.

### IV.6.2.1.3. تعيين تركيز أيونات الكلوريد:

تم تحديد الكلوريد في الماء بطريقة موهر (Mohr)

#### • المبدأ :

الكلوريدات تعابير في وسط معتدل بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة وبحضور كرومات البوتاسيوم، في نهاية المعايرة يظهر اللون الأحمر الأجوري لكرومات الفضة.

#### • طريقة العمل :

نأخذ 100 مل من ماء التحليل في ارلينة حجمها 250 مل ، ثم نظيف 2 أو 3 من حمض النتريك وقليل من بكاربونات الصوديوم و 3 قطرات من كرومات البوتاسيوم 10% .

نسح محلول نترات الفضة 0.1 N قطرة قطرة حتى تغير اللون إلى الأحمر الأجوري، حيث يثبت اللون لمدة (1-

3) دقائق وليكن V حجم محلول نترات الفضة المستعمل (مل)

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

### IV.3.2. المعالجة :

تستخدم إزالة الفلوريد بعدة طرق منها: الكلاسيكية والفيزيوكيميائية ، ولكن نتطرق في هذا البحث الى التقنية الكلاسيكية (طريقة الترسيب ، طريقة التخثر-الدمجي) .

### IV.3.2.1. المعالجة بالترسيب:

نقوم بإزالة أيونات الفلوريد بالمعالجة الترسيبية بأملح الكالسيوم .

#### IV.3.2.1.1. المبدأ:

في هذه الطريقة تجري ترسيب أيونات الفلوريد  $F^-$  بأملح الكالسيوم ( $CaSO_4$ ،  $CaCl_2$ ،  $Ca(OH)_2$ ) لتخفيض كمية الفلوريد في مياه الشرب . عمليا ، أيونات الفلوريد ، ترسب على هيئة  $CaF_2$  (فلوريت) (ملح غير قابلة للذوبان) ، ويزال الراسب بالترشيح.

### 3.IV. 2. 2.1. الكواشف والوسائل المستعملة :

#### ● الكواشف :

- ملح الجير  $\text{Ca(OH)}_2$  97% .
- ملح كبريتات الكالسيوم المُميهة  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  98%
- ملح كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2$  98%
- محلول موفي TISAB
- محلول NaOH .
- محلول حمض الأستيك.

#### ● الوسائل المستعملة :

- جهاز pH-متر مزود بقطب فلور نوعي وقطبي (pH ، و محرار) أنظر الملحق
- ماصة معيارية 5مل من البلاستيك
- مخبار معياري 100مل من البلاستيك
- بيشرات 100مل و 250 مل.
- كؤوس (jetables) من البلاستيك .
- ملاعق من البلاستيك ،ميزان مخبري حساس.
- خلط مغناطيسي مسخن ،قضبان مغناطيسية .
- أوراق ترشيح ،قمع ترشيح عادي من البلاستيك ،محرار .

### 3.IV. 2. 3.1. دراسة العوامل المؤثرة :

نجري الدراسة على عينة حي ماء الشهداء البارد تركيز الفلوريد فيه : 2.61مغ/ل .

#### 1. الطريقة :

أجريت التجارب وفق المراحل التالية :

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

- 100مل ماء العينة مع قياس الـ pH والحرارة T.
- الكتل اللازمة مع الرج لمدة 3 دقائق بخلاط مغناطيسي كما بالصورة (12) ثم تركه لمدة 10دقائق ليتشكل الراسب ثم الترشيح العادي للمزيج كما بالصورة (13).

بواسطة جهاز pH-متر و بإستعمال محلول TISAB نضبط pH الرشاحات بين 5-5.5 بإستعمال القطب النوعي للفلوريد نقوم بقياس الجهد E في كل حالة. وبالإسقاط على المنحنى الشاهد للفلوريد ثم بالحساب نعين

كمية الفلوريد المتبقية، ثم نأخذ قيمة كتلة ملح الكالسيوم المضاف للعينية التي تحوى الكمية المثلى من تركيز الفلوريد بكمية مرجعية و التي سنستعملها عند تغير عاملي تأثير الـ pH والحرارة T .

### 2. تأثير تركيز الكالسيوم :

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

#### 1.2. المعالجة بالجير :

أجريت بنفس الطريقة السابقة عند (pH=7.30، T=21.7<sup>0</sup> م ) كما هو مبين بالجدول (16) .

#### 2.2. المعالجة بكلوريد الكالسيوم:

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند (pH=7.37، T=20.9<sup>0</sup> م ) كما هو مبين بالجدول (17) .

#### 3.2. المعالجة بكبريتات الكالسيوم (CaSO<sub>4</sub>):

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند (pH=7.65، T=20.6<sup>0</sup> م ) كما هو مبين بالجدول (18) .

### 3. تأثير الـ pH:

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت تركيز الكالسيوم المضاف ودرجة الحرارة T للمخبر مع تغيير قيم الـ pH بمحاليل موقية لها pH ثابت ومحصور ما بين (4- 8) قبل إضافة الملح .

#### 1.3. المعالجة بالجير :

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند ثبوت [Ca<sup>2+</sup>]=0.054 غ/ل، T=21.6<sup>0</sup> م مع تغيير قيم pH كما هو مبين بالجدول (20) .

#### 2.3. المعالجة بكلوريد الكالسيوم :

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند ثبوت [Ca<sup>2+</sup>]=3.60 غ/ل، T=22.4<sup>0</sup> م مع تغيير قيم الـ pH كما هو مبين بالجدول (21) .

#### 3.3. المعالجة بكبريتات الكالسيوم :

أجريت بنفس الخطوات السابقة عند ثبوت [Ca<sup>2+</sup>]=0.93 غ/ل، T=20.6<sup>0</sup> م مع تغيير قيم كما هو مبين بالجدول (22) .

### 4. تأثير الحرارة T:

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت تركيز الكالسيوم المضاف و قيمة الـ pH بمحلول موقية قبل إضافة الملح مع تغيير درجة الحرارة T من (0 الى 50<sup>0</sup> م) حفاظا على قطب الفلور النوعي والحساس.

#### 1.4. المعالجة بالجير :

نثبت  $[Ca^{2+}] = 0.054$  غ/ل، وقيمة الـ pH = 7.4 مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول (24).

#### 2.4. المعالجة بكلوريد الكالسيوم :

نثبت  $[Ca^{2+}] = 3.60$  غ/ل، وقيمة الـ pH = 8 مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول (25).

#### 3.4. المعالجة بكبريتات الكالسيوم :

نثبت  $[Ca^{2+}] = 0.93$  غ/ل، وقيمة الـ pH = 8، مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول (26).

#### IV.3.2.2. المعالجة بطريقة التخثر- الدمجي:

نقوم بإزالة ايونات الفلوريد بالمعالجة بالتخثر- الدمجي بملح  $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  و  $Fe_2(SO_4)_3$  و  $FeSO_4$ .

#### IV.1.2.2.3. المبدأ :

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 طرحها بالترشيح.

#### IV.2.2.2.3. الكواشف والوسائل المستعملة :

##### • الكواشف :

- ملح  $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  بنقاوة (98-100) %
- ملح  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$  (نقاوة 100%) .
- ملح  $Fe SO_4$  (نقاوة 84%)
- محلول موقى TISAB
- محلول NaOH .
- محلول حمض الأستيك
- ماء مقطر
- عينة الماء المدروسة .

##### • الوسائل المستعملة :

- ماصات معيارية 1، 5، 10 مل
- أنبوب اختبار 100 مل من البلاستيك.
- بيشرات 100 مل و 250 مل.
- كؤوس (jetables) من البلاستيك سعتها 150 مل.

- ملاعق ،ميزان مخبري حساس أنظر الصورة14(الملحق).
- خلط مغناطيسي مسخن ،قضبان مغناطيسية .
- أوراق ترشيح ،قمع ترشيح عادي من البلاستيك ،محرار .

### IV.3.2.2.3. الدراسة التجريبية للعوامل المؤثرة:

نجري الدراسة على عينة ماء الشهداء البارد تركيز الفلوريد فيه :2.61مغ/ل .

#### 1. الطريقة :

أجريت التجارب وفق نفس مراحل طريقة العمل المذكورة في المعالجة بالترسيب سابقا .

#### 2. تأثير التركيز :

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

#### 1.2. المعالجة بكبريتات الألمنيوم :

أجريت عند (T=21.2°م ، pH=7.30) كما هو مبين بالجدول (29) .

#### 2.2. المعالجة بكبريتات الحديد (III):

أجريت عند (pH=7.54 ، T=20.4°م) كما هو مبين بالجدول (30) .

#### 3.2. المعالجة بكبريتات الحديد (II):

أجريت عند (pH=7.5 ، T=17.5°م) كما هو مبين بالجدول (31) .

#### 3. تأثير الـ pH :

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت تركيز الكالسيوم المضاف ودرجة الحرارة T للمخبر مع تغيير قيم الـ pH

ما بين (4 – 8) بمحاليل موقية لها pH ثابت قبل إضافة الملح .

#### 1.3. المعالجة بكبريتات الألمنيوم :

عند ثبوت  $[Al^{3+}] = 0.0024$  غ/ل ، T=27.6°م مع تغيير قيم pH كما هو مبين بالجدول (35) .

#### 2.3. المعالجة بكبريتات الحديد (III):

عند ثبوت  $[Fe^{3+}] = 0.08$  غ/ل ، T=21.5°م مع تغيير قيم pH كما هو مبين بالجدول (36) .

#### 3.3. المعالجة بكبريتات الحديد (II):

عند ثبوت  $[Fe^{2+}] = 1.55$  غ/ل ، T=24.5°م مع تغيير قيم pH كما هو مبين بالجدول (37) .

**4. تأثير درجة الحرارة T:**

نفس الخطوات السابقة مع تثبيت تركيز الكاتيون المضاف وقيمة الـ pH بمحلول موقى قبل إضافة الملح مع تغيير درجة الحرارة T من (0 إلى 50 °م) حفاظا على قطب الفلور النوعي والحساس.

**1.4. المعالجة بكبريتات الألمنيوم :**

عند ثبوت  $[Al^{3+}] = 0.0024$  غ/ل،  $pH = 8.00$  مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول ( 39).

**2.4. المعالجة بكبريتات الحديد (III):**

عند ثبوت  $[Fe^{3+}] = 0.08$  غ/ل،  $pH = 7.60$  مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول ( 40).

**3.4. المعالجة بكبريتات الحديد (II):**

عند ثبوت  $[Fe^{2+}] = 1.55$  غ/ل،  $pH = 7.51$  مع تغيير قيم T كما هو مبين بالجدول ( 41).

الفصل الخامس  
نتائج ومناقشة



### 1.V مقدمة:

في هذا العمل حاولنا تحديد كمية الفلوريد في بعض مياه منابع المنطقة ، وذلك لتثبيت عينة الدراسة التي تحتوي على تركيز أكبر قصد معالجتها بطريقة الترسيب بأملاح الكالسيوم وبالتخثر الدمجي بكبريتات الألمنيوم المميهة والحديد الثلاثي والثنائي ، ثم دراسة الشروط لتحديد الأمثل منها لأفضل طريقة والتي تحقق مردود إزالة أحسن .

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

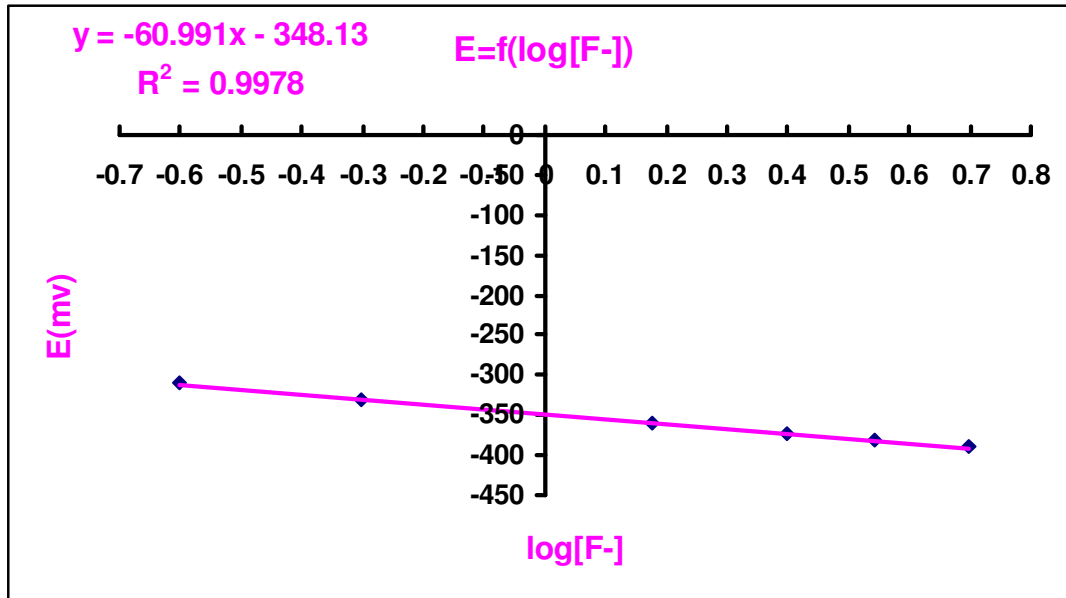
#### 1.2..V منحنى الفلوريد الشاهد:

لتحديد قيمة الفلوريد في الدراسات الموالية قمنا برسم منحنى شاهد وذلك بأخذ تراكيز معينة من الفلوريد وقياس كمونها الموافق، ثم دونت النتائج في **جدول(12)**: حيث  $T=18.6^{\circ}م$

$C_F$ (مغ/ل) مخفف	0	0.25	0.5	1.5	2.5	3.5	5
الكمون E(ملي فولط)	258.4-	309,8-	330,8-	360,9-	373-	380,1-	389,9-
$\log C_F$	$\infty$	-0.602	-0.301	0.176	0.398	0.544	0.699

وترجمت النتائج إلى منحنى شاهد في الشكل التالي :

**الشكل 15:** المنحنى الشاهد لقياس كمية الفلوريد



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

النتائج المتحصل عليها لقيم تركيز الفلوريد في المنابع المدروسة من ولاية الوادي مدونة بالجدول 13 حيث  $T=19.3^{\circ}\text{م}$

المنبع	مستوى الماء	E(ملي فولط)	LogC <sub>F</sub> مخفف	C <sub>F</sub> مخفف(مغ/ل)	C <sub>F</sub> بالعينة(مغ/ل)
حي 19 مارس	Mio-Pliocène	346.3-	0.030-	0.933	1.87
حي سيدي مستور	Mio-Pliocène	346.8-	0.022-	0.951	1.90
حي 400 سكن	Mio-Pliocène	347-	0.019-	0.958	1.92
طريق تقرت الساخن	Barrémien	308-	0.658-	0.220	0.44
حي 8 ماي	Mio-Pliocène	308-	0.037-	0.919	1.84
حي أول نوفمبر	Mio-Pliocène	347.3-	0.014-	0.969	1.94
حي الشهداء الساخن	Barrémien	309.3 -	0.637-	0.231	0.46
حي الشهداء البارد	Mio-Pliocène	355.2 -	0.116	1.301	2.61

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية الفلوريد في مياه طبقة Mio-pliocène أكبر منها في مياه طبقة Barrémien ، و المنبع الأكبر قيمة من الفلور : هو الشهداء البارد 2.61مغ/ل . ويرجع ذلك لاحتواء صخور تلك الطبقة على كمية أكبر من الفلوريد من طبقة Barrémien ، رغم الحرارة المرتفعة لمياه الطبقة الأخيرة والتي تعمل على إنحلال كمية أكبر.

## 3.2.V. الأيونات الغالبة :

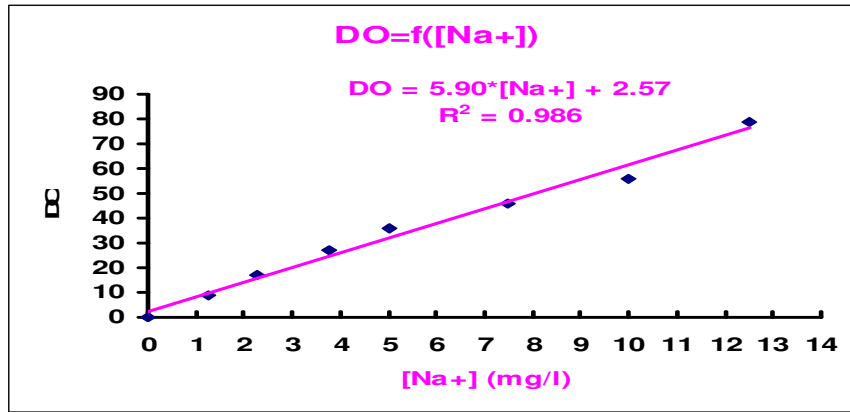
## • تركيز الصوديوم

أخذنا تراكيز معينة من الصوديوم وتم قياس كثافتها الضوئية عند طول موجة  $\lambda = 589$  نانومتر، ودونت النتائج بالجدول 14:

تركيز Na <sup>+</sup> (مغ/لتر)	0	1.25	2.25	3.75	5	7.5	10	12.5
DOالكثافة الضوئية	0	9	17	27	36	46	56	79

وترجمت إلى المنحنى الشاهد للصوديوم التالي :

الشكل 16 : المنحنى الشاهد للصوديوم



القراءة على الجهاز تشير إلى القيمة  $DO=35$

وبتطبيق معادلة المنحنى:  $DO=5.90[Na^+]+2.757.....(1)$

نجد تركيز الصوديوم قبل التخفيف 5.493 مغ/ل.

و بضرب القيمة في معامل التخفيف (10) نحصل على تركيز أيون الصوديوم و الذي يقدر بـ 54.93 مغ/ل.

• تركيز البوتاسيوم

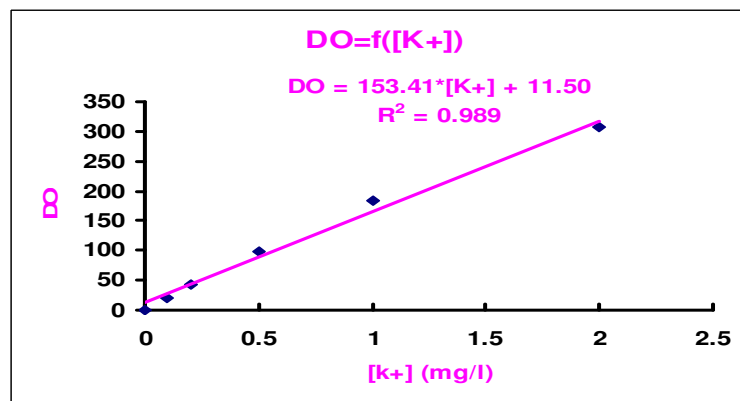
أخذنا تراكيز محددة من الصوديوم وتم قياس كثافتها الضوئية عند طول موجة  $\lambda = 766.5$  نانومتر، ودونت

النتائج بالجدول 15:

تركيز $K^+$ (مغ/ل)	0	0.1	0.2	0.5	1	2
DO الكثافة الضوئية	0	20	44	98	183	307

وترجمت إلى المنحنى الشاهد للصوديوم الممثل كالتالي :

الشكل 17: منحنى البوتاسيوم الشاهد



القراءة على الجهاز تشير إلى القيمة  $DO=30$

وبتطبيق معادلة المنحنى:  $DO=153.4[K^+].....(2)$

نجد تركيز البوتاسيوم قبل التخفيف 0.1205 مغ/ل.

و بضرب القيمة في معامل التخفيف (20) نحصل على تركيز أيون البوتاسيوم و الذي يقدر بـ 2.41 مغ/ل.

• **تحديد تركيز الكلوريد :**

إتبعنا طريقة موهر وكانت حجوم نترات الفضة بنظامية N0.1 المسححة:

$$V_1 = 11.1 \text{ مل} ، V_2 = 11.4 \text{ مل} ، V_3 = 11.5 \text{ مل}$$

وبحساب الحجم المتوسط كان :  $V = 11.3 \text{ مل}$ .

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$[Cl] = V * 10 * 3.5 \dots (3)$$

نجد تركيز الكلوريد يساوي : 402 مغ/ل

• **تحديد تركيز أيونات الكالسيوم :**

طبقتنا المعايرة الحجمية بإستعمال معقد EDTA بتركيز 0.01 مول/ل وبإستعمال الميروكسيد عند

$$pH = 12.5 \text{ لحجم } 50 \text{ مل ماء العينة}$$

فكانت الحجوم المسححة كالتالي :

$$V_1 = 61.3 \text{ مل} ، V_2 = 61.4 \text{ مل} ، V_3 = 61.7 \text{ مل}$$

وقمنا بحساب الحجم المتوسط فكان :

$$V = 61.5$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{1000 * (V_m * C)_{EDTA}}{V_{eau}} \dots (4)$$

وبالتعويض في العلاقة التالية :

Veau

وبالضرب في 40 وجدنا تركيز الكالسيوم يساوي : 492 مغ/ل

• **تحديد تركيز أيونات المغنيزيوم :**

بنفس الطريقة عايرنا TH بإستعمال الإيروكوم الاسود T عند  $pH = 10$  بمحلول EDTA

بنظامية 0.01 مول/ل فكانت الحجوم المسححة من الـ EDTA هي :

$$V_1 = 90 \text{ مل} ، V_2 = 90.5 \text{ مل} ، V_3 = 90.6 \text{ مل}$$

وقمنا بحساب الحجم المتوسط فكان :

$$V_m = 90.7 \text{ مل}$$

$$TH = \frac{1000 * (V_m * C)_{EDTA}}{V_{eau}} \dots (5)$$

لدينا :

Veau

و

$$TH = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] \dots (6)$$

وبتعويض (4) و (5) في (6) ثم الضرب في 24 نجد :  $[Mg^{2+}] = 140 \text{ مغ/ل}$

• **تقدير TA و TAC :**

عايرنا كل من TA ، TAC بحمض كلور الماء تركيز N 0.1 ، وكانت الحجوم المسححة كالتالي :

1. **بالنسبة لـ TA :**

الكاشف المستعمل (فينول فتالين) والحجم المسحح :  $V = 0 \text{ مل}$

وطبقنا العلاقة :

$$TA=V/5 \quad \dots(7)$$

فكان:  $TA = 0$  ملي مكافئ غرامي/لتر، أي أن الماء يحتوي على البكربونات فقط .

2. بالنسبة لـ TAC :

الكاشف المستعمل (الهليانئين) والحجوم المسححة :  $V_1 = 9.2$  مل ،  $V_2 = 9.2$  مل ،  $V_3 = 8.9$  مل  
وقمنا بحساب الحجم المتوسط فكان :  $V = 9.1$  مل.

$$TAC=(V-5) /5 \quad \dots(8)$$

وطبقنا العلاقة :

وبالحساب نجد :  $TAC = 105$  مغ/ل من البكربونات ( $HCO_3^-$ ) .

• تحديد تركيز الكبريتات : القيمة المسجلة على الجهاز عند طول موجة  $\lambda = 420$  نانومتر هي : 544 مغ/ل .

• تحديد تركيز النترات : القيمة المسجلة على الجهاز عند طول موجة  $\lambda = 415$  نانومتر هي : 5.9 مغ/ل .

ودونت النتائج بالجدول 16: خصائص ماء منبع الشهداء البارد .

الخاصية	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TA	TAC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
الكمية (مغ /ل)	492	140	54.93	2.41	5.9	0	105	402	544

من خلال النتائج المدونة بالجدول يتبين أن الماء المدروس عسر حيث يحتوي على كمية هائلة من المغنزيوم وأكثر من 200 مغ/ل من الكالسيوم تفوق المعايير العالمية .

أيضا هذا الماء يحتوي أيونات بكربونات الهيدروجين فقط ، أما الكلوريد و الكبريتات فهي كمية كبيرة جدا تفوق القيم العالمية .

قيمة الصوديوم مقبولة نوعا ما ، بينما كمية البوتاسيوم ضئيلة ، أما النترات فعادة ما تكون صغيرة جدا فهي تعتبر بعيدة نوعا ما على المعايير العالمية .

### 3.V . نتائج المعالجة:

عملية المعالجة أجريت على عينات من ماء حي الشهداء البارد بتركيز 2.61 مغ/ل.

#### 1.3.V . نتائج المعالجة بالترسيب :

#### 1.3.V . 1. تأثير تركيز الكالسيوم:

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

1.1.3.V.1. المعالجة بالجير:

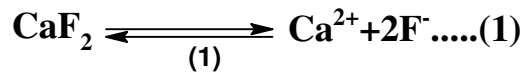
$$T = 21.7^\circ\text{C} \quad , \quad \text{pH} = 7.30$$

الجدول 17 : تأثير تركيز أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  بإستعمال الجير

0.5	0.1	0.08	0.07	0	[Ca(OH) <sub>2</sub> ] غ/ل
0.27	0.054	0.043	0.037	0	[Ca <sup>2+</sup> ] غ/ل
343.51-	359.32 -	362.73 -	364.13 -	355.2-	E(ملي فولط)
0.84	1.52	1.73	1.83	2.61	[F <sup>-</sup> ] مغ /ل

20.02	6.67	2.67	1.33	1	[Ca(OH) <sub>2</sub> ] غ/ل
10.82	3.60	1.44	0.72	0.54	[Ca <sup>2+</sup> ] غ/ل
304.86-	317.57-	325.93-	333.24-	336.23-	E(ملي فولط)
0.19	0.31	0.43	0.57	0.64	[F <sup>-</sup> ] مغ /ل

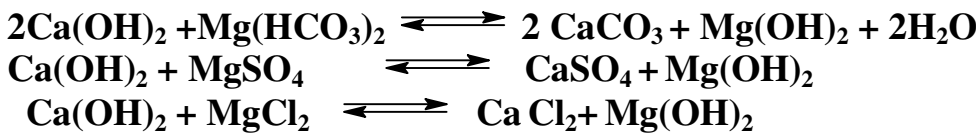
من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن [F<sup>-</sup>] المتبقي ينخفض بزيادة [Ca<sup>2+</sup>] المضاف . وهذا راجع لتأثير الأيون المشترك Ca<sup>2+</sup> على التوازن (1) ، حيث ينزاح نحو تشكيل الراسب CaF<sub>2</sub>(الإتجاه 1) والموافقة للعلاقة النظرية (9) ( حسب مبدأ لوشاتليه).



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \implies [\text{F}^-] = \left( \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \right)^{1/2} \dots (9)$$

ومن جهة أخرى الظاهرة المهيمنة هو إمتزاز أيونات F<sup>-</sup> على مواقع الراسب Mg(OH)<sub>2</sub> المتشكل في الماء المدروس المحتوي على أيونات المغنزيوم وذلك لأن جسيمات هيدروكسيد المغنزيوم تحمل شحنة كهربائية موجبة في مجال الـ pH المؤدي لتشكله ( pH < 9.5 ) الناتج عن إضافة الجير. هذه الملاحظة مستمدة من الفصل بالهجرة الكهربائية (Brodsky et Zdenek, 1971) [87].

أشار إلى تشكيل الراسب Mg(OH)<sub>2</sub> وفق التفاعلات التالية :



وقد تم إختيار كتلة الجير (0.1 غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية (1.52 مغ/ل) تتوافق مع (OMS) وذلك لاستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH و الحرارة T .

$$7.37 = \text{pH} \quad , \quad T = 20.9^\circ \text{م} \quad \text{1.3.V. 2.1. المعالجة بكلور الكالسيوم}$$

**الجدول 18 :** تأثير تركيز أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  بإستعمال كلور الكالسيوم

10	5	4	3	2	1	0	(غ/ل) $[\text{CaCl}_2]$
3.60	1.80	1.44	1.08	0.72	0.36	0	(غ/ل) $[\text{Ca}^{2+}]$
360,1-	366,2-	368,4-	370.00-	371,6-	373,5-	355.2 -	E (ملي فولط)
1,57	1,98	2,15	2.28	2,42	2,60	2.61	[F <sup>-</sup> ] مغ/ل

45	40	35	30	25	20	15
16.22	14.41	12.61	10.81	9.01	7.21	5.41
339.00-	343.70-	345,9-	-347,6-	348,8-	352,6-	356,1-
0.70	0.84	0,92	0,98	1,02	1,18	1,35

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن  $[\text{F}^-]$  المتبقي ينخفض بزيادة  $[\text{Ca}^{2+}]$  المضاف . وهذا راجع لتأثير الأيون المشترك  $\text{Ca}^{2+}$  التوازن ، حيث ينزاح نحو تشكيل الراسب  $\text{CaF}_2$  (الإتجاه 1) في التوازن (1) والموافقة للعلاقة النظرية (9) (حسب مبدأ لوشاتليه). وقد تم إختيار كتلة كلور الكالسيوم (10 غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية (1.57 مغ/ل) تتوافق مع (OMS) وذلك لإستعمالها في دراسة تأثير كل الـ pH و الحرارة T .

**1.3.V. 3.1. المعالجة بكبريتات الكالسيوم :**

$$7.65 = \text{pH} \quad , \quad T = 20.6^\circ \text{م}$$

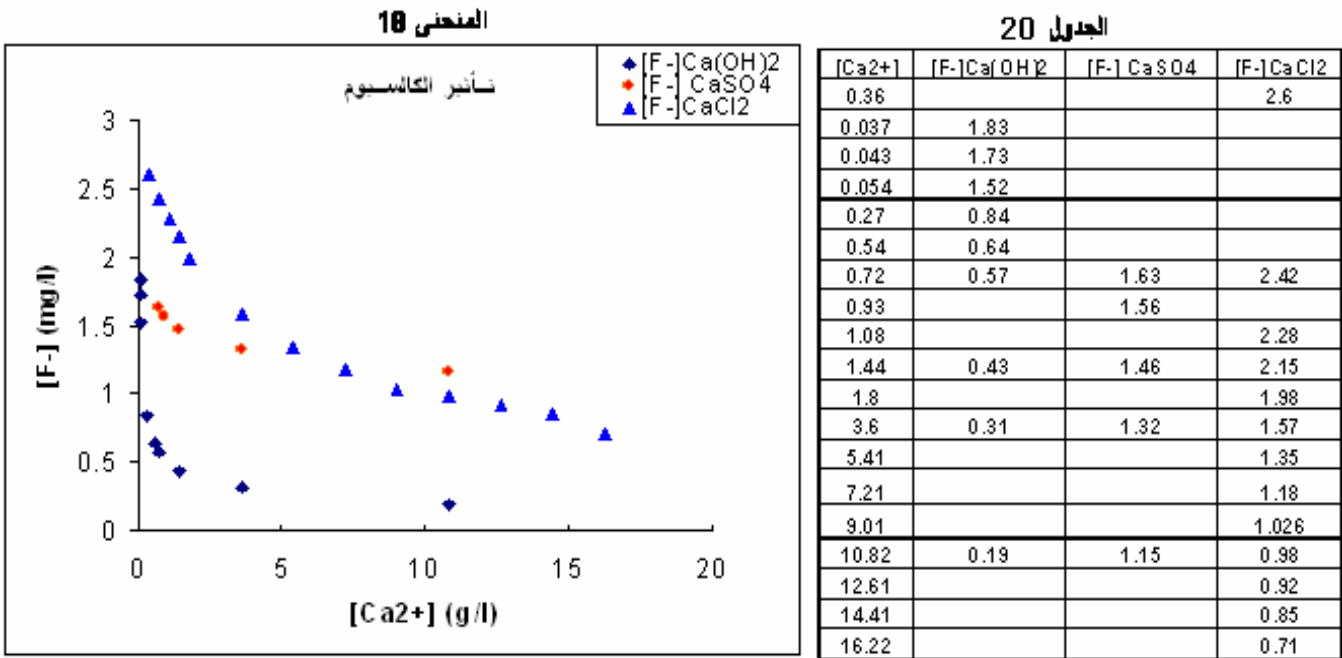
**الجدول 19 :** تأثير تركيز أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  بإستعمال كبريتات الكالسيوم المميهة

46.5	15.5	6.2	4.0	3.1	0	(غ/ل) $[\text{CaSO}_4]$
10.81	3.60	1.44	0.93	0.72	0	(غ/ل) $[\text{Ca}^{2+}]$
351.89-	355.54-	358.16-	359.92-	361-	355.2-	E (ملي فولط)
1.15	1.32	1.46	1.56	1.63	2.61	[F <sup>-</sup> ] مغ/ل

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن  $[\text{F}^-]$  المتبقي ينخفض بزيادة  $[\text{Ca}^{2+}]$  المضاف .

وهذا راجع لتأثير الأيون المشترك  $Ca^{2+}$  على التوازن ، حيث ينزاح نحو تشكيل الراسب  $CaF_2$  (الإتجاه 1) في التوازن (1) والموافقة للعلاقة النظرية (9) ( حسب مبدأ لوشاتليه). وقد تم إختيار كتلة كبريتات الكالسيوم (4غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية(1.56مغ/ل ) تتوافق مع (OMS) وذلك لاستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH و الحرارة .

### 1.3.V.4.1 مقارنة نتائج تأثير $[Ca^{2+}]$ على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح:



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

### 1.3.V.2 تأثير الـ pH:

نثبت تركيز الكالسيوم عند قيمة معينة ودرجة الحرارة العادية للمخبر ، مع تغيير الـ pH

### 1.2.1.3.V.1.2.1.3.V المعالجة بالجير:

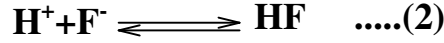
$$[Ca^{2+}]_{\text{المضاف}} = 0.054 \text{ غ/ل} , \quad T = 21.6^\circ \text{م}$$

الجدول 21 : تأثير الـ pH باستعمال الجير:

pH العينة	4.06	5	6	7	7.4	8
E (ملي فولط)	362.70 -	361.70-	360.68-	359.32-	359.04-	358.38-
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.73	1.67	1.61	1.53	1.51	1.47



من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية  $F^-$  تقل بزيادة الـ pH . ويرجع ذلك لتأثير الحموضة  $H^+$  على التوازن حسب العلاقة النظرية (13).  
HF حمض ضعيف بثابت تفكك  $K_a$  يتفكك كالتالي :



$$K_a = [H^+].[F^-]/[HF] \implies [HF] = [H^+].[F^-]/K_a \quad \dots(10)$$

ومن التوازن (1) نجد :

$$[Ca^{2+}] = [F^-]/2 \quad \dots(11)$$

$$2[Ca^{2+}] = [F^-] + [HF] \quad \dots(12)$$

ومن التوازن (2) نجد:

$$[F^-] = \sqrt[3]{2K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2} \quad \dots\dots(13) \quad \text{ومن العلاقات (9)، (10)، (11)، (12) نجد :}$$

ومن جهة أخرى زيادة الـ pH تؤدي إلى زيادة تشكيل الراسب  $Mg(OH)_2$  والذي يحدث عليه الإمتزاز حسب المرجع (Alexéev, 1970) [88]. وأن قيمة الـ pH المفضلة والمختارة للعمل بها في دراسة تأثير درجة الحرارة و توافق معيار (OMS) هي 7.40  
**2.2.1.3.V المعالجة بكلور الكالسيوم :**

$$[Ca^{2+}]_{\text{المضاف}} = 3.60 \text{ غ/ل} \quad ، \quad T = 28.4^\circ \text{م}$$

**الجدول 22 : تأثير الـ pH باستعمال كلور الكالسيوم :**

pH العينة	4	5	6	7	7.5	8
E(ملي فولط)	364.73-	363.38-	362.03-	360.68-	359.93-	359.19-
$[F^-]$ مغ/ل	1.87	1.78	1.69	1.61	1.56	1.52

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية  $F^-$  تقل بزيادة الـ pH . ويرجع ذلك لتأثير الحموضة  $H^+$  على التوازن حسب العلاقة النظرية (13). وأن قيمة الـ pH المفضل والمختار للعمل به في عامل تأثير الحرارة والتي توافق معيار (OMS) هي 8.

**3.2.1.3.V. المعالجة بكبريتات الكالسيوم :**

$$T=20.6^{\circ}م ، [Ca^{2+}]المضاف=0.93\text{غ/ل}$$

**الجدول 23 :** تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الكالسيوم :

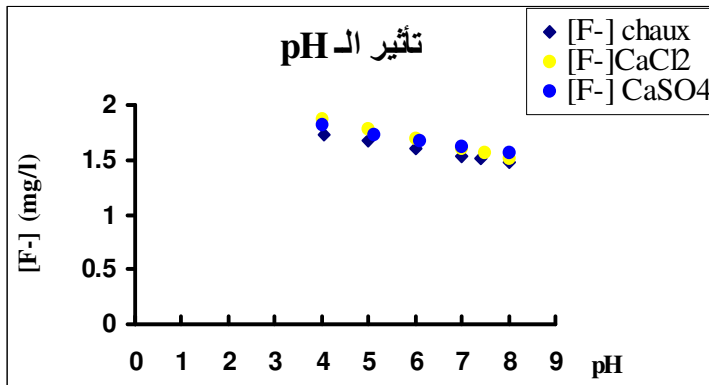
pH العينة	4	5.1	6.1	7	8
E (ملي فولط)	364.05-	362.70-	361.89-	360.95-	359.86-
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.82	1.73	1.68	1.62	1.56

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة الـ pH. ويرجع ذلك لتأثير الحموضة H<sup>+</sup> على التوازن حسب العلاقة النظرية(13). وأن القيمة الـ pH المفضل والمختار للعمل به في عامل تأثير الحرارة والتي توافق معيار (OMS) هي 8

**4.2.1.3.V. مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح:**

الشكل 19

الجدول 24



pH	[F <sup>-</sup> ] chaux	[F <sup>-</sup> ] CaCl2	[F <sup>-</sup> ] CaSO4
4		1.87	1.82
4.06	1.73		
5	1.67	1.78	
5.1			1.73
6	1.61	1.69	
6.1			1.68
7	1.53	1.61	1.62
7.4	1.51		
7.5		1.56	
8	1.47	1.52	1.56

من خلال النتائج نلاحظ أن الجير يعطي نتائج أحسن حيث نتحصل على المقدار المحدد من طرف OMS (1.51 مغ/ل من الفلوريد) عند pH=7.40 حيث يبقى العمل في مجال pH الماء المدروس .

**3.1.3.V. تأثير درجة الحرارة:**

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

**1.3.1.3.V. المعالجة بالجير: pH = 7.40 ، [Ca<sup>2+</sup>]المضاف=0.054\text{غ/ل}**

**الجدول 25 :** تأثير درجة الحرارة T(م°) باستعمال الجير:

T(م°) للعينة	20	22	30	40	45
E(ملي فولط)	360.00-	358.88-	354.46-	347.43-	344.46-
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.57	1.50	1.27	0.97	0.87

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة الحرارة T ، وهذا عكس ما كنا نتوقعه نظريا، ويتوافق ذلك مع ما توصل إليه ( Saoud D, 2009 ) [4] وأن القيمة المفضلة التي توافق معيار (OMS) هي 22 °م .

**2.3.1.3.V. المعالجة بكلور الكالسيوم: pH = 8 ، [Ca<sup>2+</sup>] المضاف = 3.60 غ/ل**

**الجدول 26 : تأثير درجة الحرارة T(°C) باستعمال كلور الكالسيوم:**

T(°م) للعينة	20	29	30	40	45
E(ملي فولط)	367.03-	358.92-	357.30-	350.14-	345.68-
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	2.04	1.50	1.41	1.08	0.91

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة الحرارة T ، وهذا عكس ما كنا نتوقعه نظريا، ويتوافق ما توصل إليه ( Saoud D, 2009 ) [4] وأن القيمة المفضلة التي توافق معيار (OMS) هي 29 °م

**3.3.1.3.V. المعالجة بكبريتات الكالسيوم:**

**8 = pH ، [Ca<sup>2+</sup>] المضاف = 0.93 غ/ل**

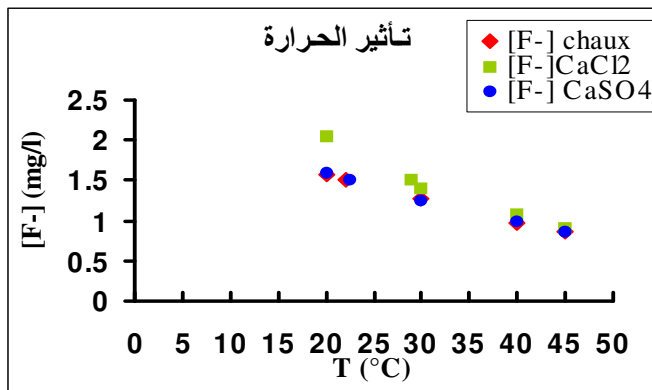
**الجدول 27 : تأثير درجة الحرارة T (°م) باستعمال كبريتات الكالسيوم:**

T(°م) للعينة	20	22.4	30	40	45
E(ملي فولط)	360.44-	358.83-	353.82-	347.74-	344.50-
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.59	1.50	1.24	0.99	0.87

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة الحرارة T ، وهذا عكس ما كنا نتوقعه نظريا، ويتوافق ما توصل إليه ( Saoud D, 2009 ) [4] وأن القيمة المفضلة التي توافق معيار (OMS) هي 22.4 °م

**4.3.1.3.V. مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف أملاح الكالسيوم:**

الشكل 20



الجدول 28

T(°C)	[F <sup>-</sup> ] chaux	[F <sup>-</sup> ] CaCl2	[F <sup>-</sup> ] CaSO4
20	1.57	2.04	1.59
22	1.5		
22.4			1.5
29		1.5	
30	1.27	1.41	1.24
40	0.97	1.08	0.99
45	0.87	0.91	0.87

نلاحظ من خلال النتائج أن درجة الحرارة تعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة في حالة الأملاح الثلاثة، وتعطي نتائج متقاربة في مجال درجة الحرارة (22 – 29<sup>0</sup>م) متوافقة مع مقدار معيار (OMS). إلا أنه كل من الجير وكبريتات الكالسيوم أكثر فاعلية في تخفيض الفلوريد من ملح كلوريد الكالسيوم. ويبقى الجير أفضل لأنه إقتصادي و لا يرفع من عسرة الماء المدروس.

#### 4.1.3.V. مناقشة عامة:

الجدول (29): قيم تركيز الفلوريد المتبقي بعد إضافة كتل من أملاح الكالسيوم و تأثير كل من الـ pH و درجة الحرارة.

[F-] المتبقي (مغ/ل)	[F-] <sub>0</sub> (مغ/ل)	العوامل المؤثرة				نوع الملح الكالسيومي المضاف
		T (م°)	الـ pH	[Ca <sup>2+</sup> ] المضاف (غ/ل)	تركيز الملح المضاف (غ/ل)	
1.50	2.61	22	7.4	0.054	0.1	Ca(OH) <sub>2</sub>
1.50	2.61	29	8	3.6	10	CaCl <sub>2</sub>
1.50	2.61	22.4	8	0.93	4	CaSO <sub>4</sub>

من خلال النتائج المبينة في الجدول (29) نستنتج أن الجير هو الملح الأمثل في معالجة الفلوريد لتخفيض نسبته في مياه الشرب، و يعود ذلك إلى:

- كمية الجير المضافة صغيرة مقارنة بالأملاح الأخرى، وهذا ما يسمح لنا من التقليل من تركيز الكالسيوم المضاف.
- قيمة الـ pH المطبقة تتماشى و القيم الموصى بها من طرف OMS (6.5 - 9).
- درجة الحرارة مقبولة.
- تعتبر الكمية المضافة مقبولة اقتصادياً.
- عند دراستنا للعوامل المؤثرة فإن القيم المفضلة لتخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.50 ملغ/ل من إستخدام الجير هي:

- الكتلة المضافة = 0.1 غ/ل

- الـ pH = 7.4

- درجة الحرارة = 22°م

### 2.3.V. نتائج المعالجة بالتخثر- الدمجي :

عملية المعالجة أجريت على عينات من ماء حي الشهداء البارد بتركيز 2.61مغ/ل . بإستعمال  $FeSO_4$  ،  $Fe_2(SO_4)_3.H_2O$  ،  $Al_2(SO_4)_2.18H_2O$

#### 1.2.3.V. تأثير التركيز :

قمنا بتثبيت الحموضة عند pH الماء ودرجة الحرارة عند درجة الحرارة العادية للمخبر، مع تغيير كتل الأملاح .

#### 1.1.2.3.V. المعالجة بكبريتات الألمنيوم المميهة :

**الجدول 30 :** تأثير تركيز أيونات  $Al^{3+}$  بإستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة : T=21.2°م ، pH=7.30

0.060	0.050	0.040	0.035	0.030	0.025	$[Al_2(SO_4)_3]$ (غ/ل)
0.0048	0.0040	0.0032	0.0028	0.0024	0.0020	$[Al^{3+}]$ المضاف (غ/ل)
346.96-	350.40-	354.63-	357.15-	360.07-	363.52-	E (ملي فولط)
0.96	1.09	1.28	1.41	1.57	1.79	$[F^-]$ مغ/ل

من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية F تقل بزيادة  $[Al^{3+}]$  المضاف، لأنه عند التحلل المائي لمخ الألمنيوم في الماء المعالج ينتج راسب أبيض جيلاتيني  $Al(OH)_3$  والذي يتشكل بوجود قساوة مؤقتة ( $HCO_3^-$ )



وعلاوة على ذلك فإنه كل أيون  $Al^{3+}$  يتفاعل مع  $3OH^-$  الناتجة من الماء نفسه (التحلل المائي).

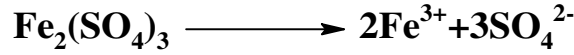
وتفسر ظاهرة انخفاض تركيز ايونات الفلوريد في الماء المعالج بحدوث الإمتزاز. وفقا لأعمال (Achour;2001) [89] على مياه الجنوب الجزائري ، هلام  $Al(OH)_3$  يملك سطح تثبيت أو إمتزاز لأيونات الفلوريد، حيث يمتز أيون الفلوريد من طرف الطبقة الأيونية (الطبقة المضاعفة) للراسب ومن ثم إزالتها أثناء الصب. وقد تم إختيار كتلة كبريتات الألمنيوم المميهة (0.030 غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية (1.57 مغ/ل) تتوافق مع (OMS) وذلك لاستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH و الحرارة T .

#### 2.1.2.3.V. المعالجة بكبريتات الحديد(III) : pH=7.54 ، T=20.4°م

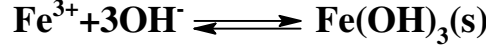
**الجدول 31 :** تأثير تركيز أيونات  $Fe^{3+}$  بإستعمال كبريتات الحديد (III):

1	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	$[Fe_2(SO_4)_3]$ (غ/ل)
0.27	0.13	0.11	0.08	0.05	0.03	0.01	$[Fe^{3+}]$ المضاف (غ/ل)
334.32-	352.97-	354.05-	358.65-	361.76-	367.57-	372.16-	E (ملي فولط)
0.59	1.20	1.25	1.49	1.67	2.08	2.48	$[F^-]$ مغ/ل

نلاحظ من خلال النتائج المدونة بالجدول أن كمية الفلوريد تتناقص بزيادة كتلة الحديد المضافة. ويفسر ذلك أنه عند إضافة ملح كبريتات الحديد (III) تتفكك إلى أيونات  $Fe^{3+}$  وفق التفاعل التالي :



أيونات  $Fe^{3+}$  تتفاعل مع  $3OH^-$  من الماء معطيا راسب  $Fe(OH)_3$  وفق التفاعل التالي :



ونظرا لقيمة pH الماء المدروس تساوي 7.54 فإن الراسب يبدأ بالتشكل عند  $[Fe^{3+}] < 3.54 \times 10^{-18}$  غ/ل لأن حاصل الذوبان ( $K_s = 2.64 \times 10^{-39}$ ) صغير جدا حيث يمكن الحصول على الراسب بأقل تركيز للحديد (III). وهذا ما يؤكد لنا حدوث ترسيب  $Fe(OH)_3$  عند الإضافة الأولى والذي تحدث عليه عملية إمتزاز  $F^-$ ، فينخفض بذلك تركيزه في الماء المعالج .

وقد تم إختيار كتلة كبريتات الحديد الثلاثي (0.30 غ/ل) التي أعطت كمية فلوريد متبقية (1.49 مغ/ل) تتوافق مع (OMS) وذلك لاستعمالها في دراسة تأثير كل من الـ pH و الحرارة T .

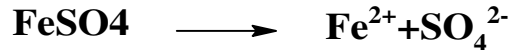
### 3.1.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد (II) :

$$pH = 7.5, T = 17.5^\circ C$$

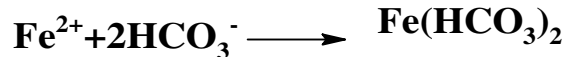
الجدول 32: تأثير تركيز  $Fe^{2+}$  باستعمال كبريتات الحديد (II):

20	10	5	1	0.2	$[Fe SO_4]$ (غ/ل)
6.19	3.10	1.55	0.31	0.06	$[Fe^{2+}]$ المضاف (غ/ل)
366.08 -	361.08 -	0.740 -	360.68 -	361.08 -	E (ملي فولط)
1.97	1.63	1.57	1.61	1.63	$[F^-]$ مغ/ل

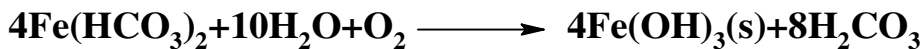
من خلال النتائج نلاحظ أن محتوى الفلوريد المتبقي يتناقص بزيادة الكتلة المضافة إلى المقدار 5 غ/ل فعندها كمية الفلوريد تساوي 1.57 مغ/ل ويرجع ذلك إلى أنه عند إضافة كبريتات الحديد (II) يتفكك في الماء كالتالي :



أيونات الحديد (II) تتفاعل مع  $HCO_3^-$  وفق التفاعل التالي ::

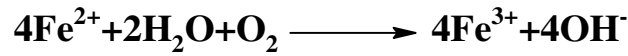


والذي ينحل في الماء متأكسدا بالـ  $(O_2)$  المنحل إلى  $Fe(OH)_3$  كالتالي :



$Fe(OH)_3$  يحدث عليه إمتزاز أيونات الفلوريد (المذكورة سابقا) .

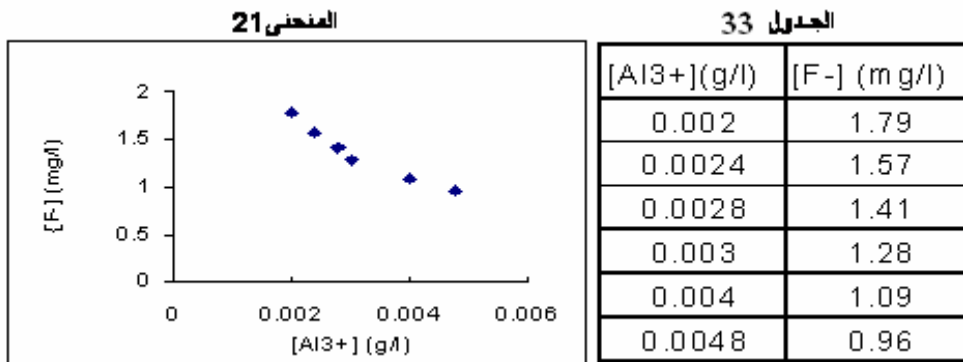
أما زيادة الفلوريد المتبقي بزيادة كمية الملح، لأن  $Fe^{2+}$  المضافة تتأكسد في الماء المحتوي على  $O_2$  المنحل إلى  $Fe^{3+}$  و  $OH^-$  كالتالي :



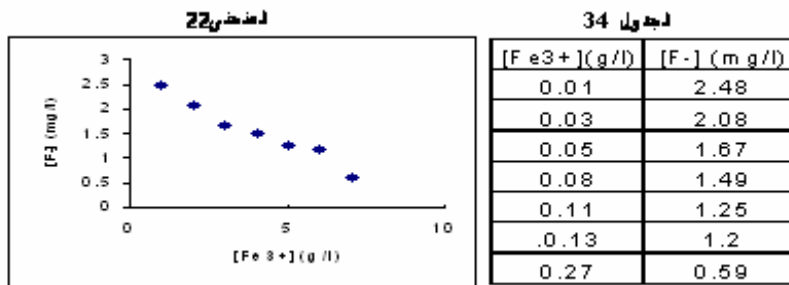
وهذا ما يرفع قلوية الوسط فيحدث تشكيل المعقد  $Fe(OH)_4^-$  فتزداد بذلك تركيز أيونات  $F^-$  في المحلول.

#### 4.1.2.3.V. مقارنة نتائج تأثير تركيز الكاتيونات على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح:

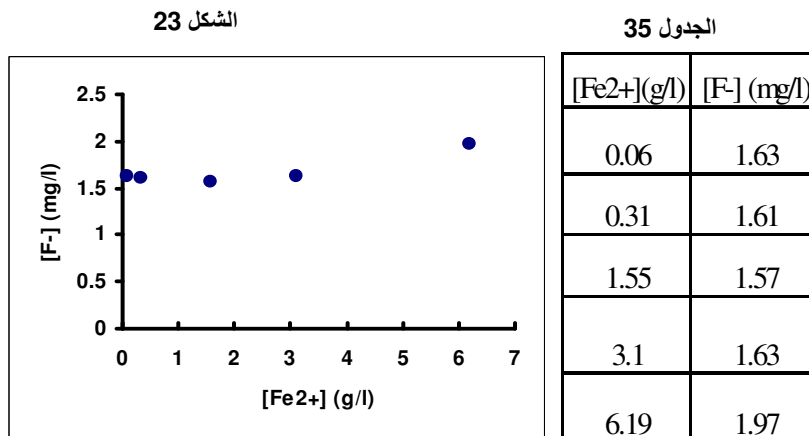
• بملح كبريتات الألمنيوم :



• بملح كبريتات الحديد الثلاثي :



• بملح كبريتات الحديد الثنائي :



من خلال النتائج المدونة بالجدول (33)، (34)، (35) والمنحنيات الثلاثة الموافقة لها ، نلاحظ أن المعالجة باستعمال كبريتات الألمنيوم أكثر فاعلية لكونها اقتصادية ( تخفض مقدار أكبر للفلوريد بكمية أقل ).

### 2.2.3.V. تأثير الـ pH :

قمنا بتثبيت  $[Al^{3+}]$  المضاف و درجة عند  $T$  ( م<sup>0</sup> ) العادية للمخبر

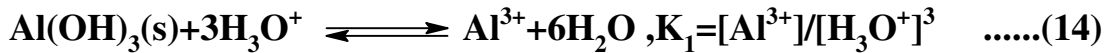
### 1.2.2.3.V. المعالجة بكبريتات الالمنيوم المميهة :

$[Al^{3+}]$  المضاف = 0.0024 غ/ل ،  $T = 27.6$  م<sup>0</sup>

الجدول 36: تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الالمنيوم المميهة :

8	7.02	6.00	5.07	4.02	pH العينة
358.92-	354.46-	353.65-	358.24-	363.65-	E(ملي فولط)
1.50	1.27	1.23	1.46	1.80	$[F^-]$ (مغ/ل)

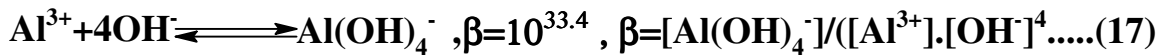
من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية  $F^-$  المتبقية تقل بزيادة الـ pH ، وهذا يعود لما يلي:  
في وسط حمضي :



في وسط أساسي



ولدينا :



- pH بداية ترسيب  $Al(OH)_3$  :

$$pH = pKe + 1/3(pC - pKs) \dots(19)$$

من العلاقة (16)، (18) نجد :

وبالحساب نجد:  $pH = 4.18$  علما أن:  $[Al^{3+}] = C = 0.024/27 = 8.9 \times 10^{-4}$

وهذا يتوافق مع الجزء الأول من المنحنى ( من 4 إلى 6.5 تقريبا).

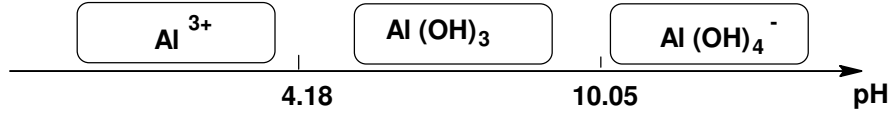
وحتى يبدأ تفكك الراسب يجب أن يحقق :

$$pH = pKe + pKs + p\beta - pC \dots(20)$$



وبالحساب نجد:  $\text{pH} = 10.05$  والذي يؤدي إلى تحرير  $\text{F}^-$  الممتزة على الراسب ، فيزداد بذلك تركيزها في الماء.

المخطط كالتالي :



ثم قمنا بإختيار الـ  $\text{pH} = 7.6$  والموافقة للمقدار المتحصل عليه من الفلوريد المتبقي 1.5مغ/ل حسب (OMS) وتنبيتها في دراسة تأثير عامل الحرارة.

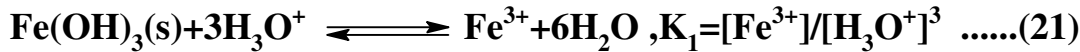
### 2.2.2.3.V. المعالجة بكبريتات الحديد(III) :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{المضاف}} = 0.08 \text{ غ/ل} , T = 21.5^\circ \text{ م}^0$$

الجدول 37: تأثير الـ pH باستعمال كبريتات الحديد (III) :

PH	4.30	5.00	6.00	7.40	7.6	8.10
E (ملي فواط)	361.22-	356.35-	354.19-	356.08-	358-	361.62 -
$[\text{F}^-]$ (مغ/ل)	1.64	1.36	1.26	1.35	1.46	1.66

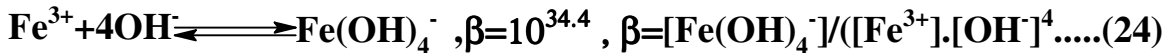
من خلال النتائج المدونة بالجدول نلاحظ أن كمية  $\text{F}^-$  المتبقية تقل بزيادة الـ pH ، وهذا يعود لما يلي: في وسط حمضي



في وسط أساسي



ولدينا :



- pH بداية ترسيب  $\text{Fe(OH)}_3$  :

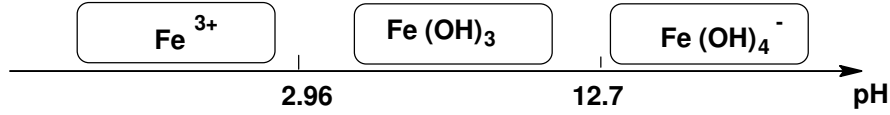
باستعمال العلاقة (19) وبالحساب نجد:  $\text{pH} = 2.96$  ، علما أن  $[\text{Fe}^{3+}] = C = 0.08/56 = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

وهذا يتوافق مع الجزء الأول من المنحنى ( من 4.30 إلى 6.5 تقريبا).

وحتى يبدأ تفكك الراسب يجب أن يحقق العلاقة (20).

وبالحساب نجد:  $\text{pH} = 12.7$  والذي يؤدي إلى تحرير  $\text{F}^-$  الممتزة على الراسب ، فيزداد بذلك تركيزها في الماء.

المخطط كالتالي :



ثم قمنا باختيار الـ  $\text{pH} = 7.6$  والموافقة للمقدار المتحصل عليه من الفلوريد المتبقي 1.46 مغ/ل حسب (OMS) وتثبيتها في دراسة تأثير عامل الحرارة .

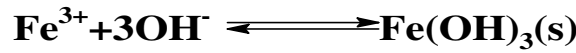
### 3.2.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد (II) :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{المضاف}} = 1.55 \text{ غ/ل} ، T = 24.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

الجدول 38: تأثير الـ  $\text{pH}$  على المعالجة بكبريتات الحديد (II) كما هو مبين بالجدول التالي :

8	7.5	7	6	5	4	pH العينة
357.97-	358.65-	361.62-	367.30-	369.05-	373.51-	E (ملي فواط)
1.45	1.49	1.66	2.06	2.20	2.61	$[\text{F}^-]$ (مغ/ل)

نلاحظ من خلال النتائج أن تركيز الفلوريد المتبقي يتناقص بزيادة الـ  $\text{pH}$  لأن زيادة  $\text{pH}$  ترفع من قيمة  $\text{OH}^-$  فتؤدي إلى زيادة تشكيل  $\text{Fe(OH)}_3$  حسب التوازن التالي :

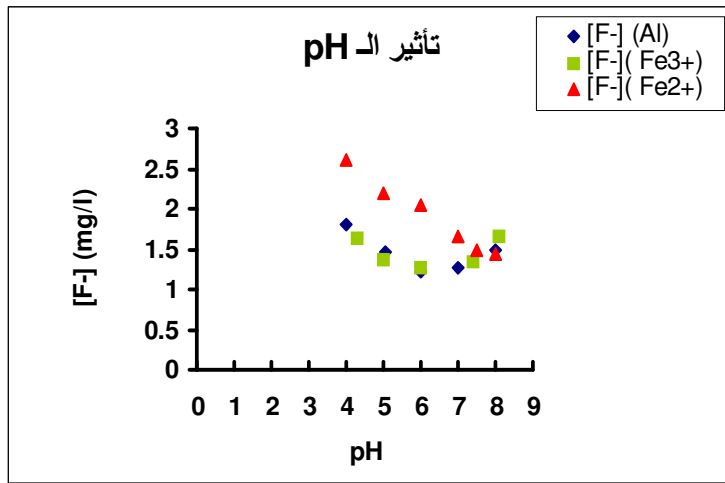


الذي تحدث عليه عملية إمتزاز أيونات الفلوريد وقد تم إختيار  $\text{pH} = 7.51$  وتثبيتها في دراسة تأثير عامل الحرارة.

4.2.2.3.V مقارنة نتائج تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح :

الشكل 24

الجدول 39



pH	[F-] (Al3+)	[F-] (Fe3+)	[F-] (Fe2+)
4			2.61
4.02	1.8		
4.3		1.64	
5		1.36	2.2
5.07	1.46		
6	1.23	1.26	2.06
7			1.66
7.02	1.27		
7.4		1.35	
7.5			1.49
8	1.5		1.45
8.1		1.66	

من خلال النتائج المدونة بالجدول (38) والمنحنى الموافق (24) نستنتج أن نجاعة تأثير الـ pH على تخفيض الفلوريد في الماء المعالج بمحلي كبريتات الألمنيوم وكبريتات الحديد (III) أفضل وأكثر تأثيراً بالحموضة من الطريقة الأخرى.

3.2.3.V تأثير الحرارة :

قمنا بتثبيت الـ pH ودرجة الحرارة T

1.3.2.3.V المعالجة بكبريتات الألمنيوم المميهة:

$$8 = \text{pH} \quad , \quad 0.0024 = [\text{Al}^{3+}] \text{ غ/ل}$$

الجدول 40: تأثير درجة الحرارة على المعالجة باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة:

T (م <sup>0</sup> ) العينة	20	26.5	30	40	45
E (ملي فولط)	361.76-	358.80-	357.23-	353.24-	350.68-
[F <sup>-</sup> ] مغ/ل	1.67	1.50	1.41	1.21	1.10

من خلال النتائج المدونة بالجدول (39) نلاحظ أن كمية F<sup>-</sup> تقل بزيادة درجة الحرارة T ، ويرجع ذلك لما يلي زيادة درجة الحرارة تعمل على تخفيض معامل اللزوجة η وفق علاقة (Guzman-andrade):

$$\eta = A \cdot e^{B/T} \quad \dots (25)$$

حيث A، B ثابتان يتعلقان بنوعية السائل، ونقصان η يؤدي إلى زيادة السرعة التي تتحرك بها الجسيمات

$$V = Z \cdot D \cdot E / 4\pi\eta \quad \dots (26) \quad \text{الغروانية في المجال الكهربائي بواسطة العلاقة التالية} :$$

و  $V_{mob} = \frac{V}{E}$  ، حيث :  $V$  = سرعة الجسيمات المشاهدة ،  $Z$  = جهد زيتا ،  $D$  = ثابت العزل للوسط ،

$E$  = شدة المجال الكهربائي

وتمثل سرعة الجسيمات ( $V_{mob}$ ) ،  $\eta$  = عامل اللزوجة .

والتي تعمل على الزيادة في حركة الجزيئات حسب المرجعين [90]، [91] ، مما يزيد من احتمال تقاربها و هذا يرفع من إمتزاز أيونات الفلوريد على سطح الهيدروكسيد وهذا بمثابة عملية التحريك .  
وتم إختيار درجة حرارة مثلى التي تخفض من كمية الفلوريد إلى 1.50مغ/ل والمتواجدة ضمن المجال الموصى من قبل O.M.S (0.5 – 1.5مغ/ل) ، بقيمة 26.5°م .

### 2.3.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد (III) :

$pH = 7.60$  ،  $[Fe^{3+}]$  المضاف = 0.08 غ/ل

الجدول 41: تأثير الحرارة على المعالجة بإستعمال كبريتات الحديد (III)

45	35.2	25.4	17	T (م <sup>0</sup> ) للعينة
339.7-	349.5-	361-	366.5-	E (ملي فولط)
0.73	1.05	1.62	2.00	[F <sup>-</sup> ](مغ/ل)

من خلال النتائج المدونة بالجدول (40) نلاحظ أن كمية الفلوريد المتبقية في الماء المعالج تتناقص بزيادة درجة الحرارة و يرجع ذلك لنفس السبب المذكور في المعالجة السابقة. وتم إختيار درجة حرارة مثلى التي تخفض من كمية الفلوريد إلى 1.62مغ/ل والقريبة من المجال الموصى به من قبل O.M.S (0.5 مغ/ل – 1.5مغ/ل) ، بقيمة 25.4°م .

### 3.3.2.3.V المعالجة بكبريتات الحديد (II) : $pH = 7.51$ ، $[Fe^{2+}]$ المضاف = 1.55 غ/ل

الجدول 42 : تأثير الحرارة على المعالجة بإستعمال كبريتات الحديد (II)

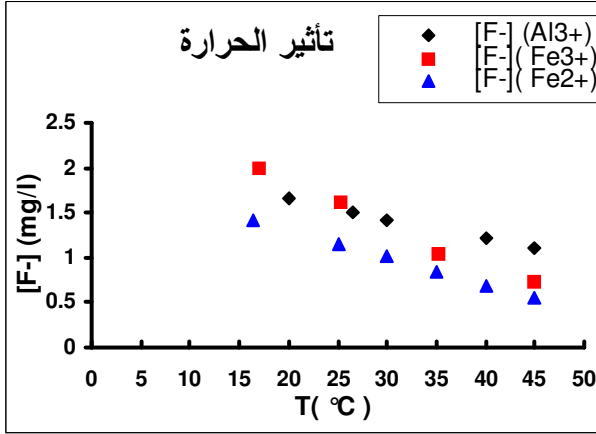
45	40	35	30	25	16.4	T (م <sup>0</sup> ) العينة
332.97-	338.38-	343.11-	348.65-	351.89-	357.30-	E (ملي فولط)
0.56	0.69	0.83	1.02	1.15	1.41	[F <sup>-</sup> ](مغ/ل)

من خلال النتائج المدونة بالجدول (41) نلاحظ أن كمية الفلوريد المتبقية في الماء المعالج تتناقص بزيادة درجة الحرارة و يرجع ذلك لنفس السبب المذكور في المعالجة السابقة. وتم إختيار درجة الحرارة المثلى 16.4م° التي

تخفض من كمية الفلوريد إلى 1.41 مغ/ل والمتواجدة ضمن المجال الموصى به من قبل O.M.S (0.5 مغ/ل – 1.5 مغ/ل).

### 4.3.2.3.V مقارنة نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح :

المنحنى 25



الجدول 43

T (°C)	[F-] (Al3+)	[F-] (Fe3+)	[F-] (Fe2+)
16.4			1.41
17		2	
20	1.67		
25			1.15
25.4		1.62	
26.5	1.5		
30	1.41		1.02
35			0.83
35.2		1.05	
40	1.21		0.69
45	1.1	0.73	0.56

من خلال نتائج تأثير درجة الحرارة على تخفيض الفلوريد بمختلف الأملاح المدونة بالجدول (43) والمنحنى الموافق (25) نستخلص أن الطريقة الأحسن في النزاع هي كبريتات الألمنيوم .

### 4.2.3.V مناقشة عامة:

الجدول (44): قيم تركيز الفلوريد المتبقي بعد إضافة كتل من أملاح التخثير و تأثير كل من الـ pH و درجة الحرارة.

[F <sup>-</sup> ] المتبقي (مغ/ل)	[F <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (مغ/ل)	العوامل المؤثرة				نوع الملح المضاف
		T (م°)	الـ pH	[M <sup>n+</sup> ] المضاف (غ/ل)	تركيز الملح المضاف (غ/ل)	
1.50	2.61	26.5	8.00	0.0024	0.03	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O
1.62	2.61	25.4	7.60	0.08	0.3	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
1.41	2.61	16.4	7.51	1.55	5	FeSO <sub>4</sub>

من خلال النتائج المبينة في الجدول (44) نستنتج أن كبريتات الألمنيوم هو الملح الأمثل في معالجة الفلوريد لتخفيض نسبته في مياه الشرب، و يعود ذلك إلى:

- كمية كبريتات الألمنيوم المضافة صغيرة مقارنة بالأملاح الأخرى .
- قيمة الـ pH المطبقة تتماشى و القيم الموصى بها من طرف OMS (6.5- 9) .
- درجة الحرارة مقبولة قريبة من الدرجة العادية .

- تعتبر الكمية المضافة مقبولة اقتصاديا.
- عند دراستنا للعوامل المؤثرة فإن القيم المفضلة لتخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.50 ملغ/ل عند استخدام كبريتات الألمنيوم هي:
  - الكتلة المضافة = 0.03 غ/ل
  - الـ pH = 8.00
  - درجة الحرارة = 26.5 م°

الخاتمة

الخلاصة :

- من خلال تحديدنا لكمية الفلوريد في بعض مياه منطقة الوادي تبين لنا أن أغلبها تحتوي على فائض يتجاوز معايير منظمة الصحة العالمية مع قساوة إجمالية مفرطة.
- وهذا مادعانا للبحث عن الطريقة الأفضل لتخفيف من كمية الفلوريد ضمن مقارنة بين طريقتي الترسيب والتخثر الدمجي تتوافق وخصائص مياه المنطقة .
- بين عملنا أن طريقة الترسيب اكبر مردودا لتخفيض كمية الفلوريد من مياه منطقة الدراسة لكونها تحتوي على أيونات مغنزيوم.
- النتائج التي توصلنا إليها تبين أنه من الممكن تخفيف وبكمية معتبرة محتوى الفلوريد بواسطة الجير أكبر من الأملاح الأخرى لكونها إقتصادية وتقلل من عسرة الماء المعالج .
- من خلال دراسة العوامل المؤثرة (كتلة، pH، حرارة) أصبح من الممكن اختيار أحسن الظروف لإجراء عملية التخفيض عند إضافة كتلة مقدارها 0.1 غ/ل وحموضة متعادلة تقارب 7 وهذا يتناسب مع حموضة مياه المنطقة وتجرى العملية في درجة حرارة 22 م ° والقريبة من الحرارة العادية .
- نعتقد بأنه يمكن بتحسين خصائص مياه المنطقة قد يؤدي إلى نتائج أفضل .
- وفي الأخير نتمنى أن يتواصل هذا العمل على مياه مناطق أخرى من الجنوب الشرقي التي يشتمل أغلبها على كميات معتبرة من الفلوريد .



المراجع

- [1]- **Achour S., Youssef L**, Excès des fluorures dans les eaux du Sahara Septentrional oriental et possibilités de traitement, Rev. L'eau, L'industrie, les Nuisances, Ed. Johanet, France, 2001, pp; 6, 47-54.
- [2]- **Safer M.C**, Le fluorure dans les eaux souterraines du sud est Algérien. Bilan chimique, Problèmes engendrés et procédé de défluorisation. Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2006 .
- [3]- **Messaitfa A**, Fluoride contents in groundwaters and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region. Environ Geol. 55., 2008: 377-383
- [4]- **Saoud D**, Etude de l'effet des dérives organiques sur la formation de lithiase urinaire dans la région du sud –est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009. page 27.
- [5]- **Lachouri A**, Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments. Evaluation du risque de la fluorose dans deux communautés du Sud-Est Algérien (Ouargla et El-Oued). Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2009.
- [6]- **Zobeidi A**, Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments consommés dans wilaya El-Oued. Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2010
- [7]- J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara, «fluoride in drinking water (WHO)» , IWA Publishing, London, 2006, p29
- [8]- Ministère de la santé et de la population et OMS , Programme National de Santé Bucco-dentaire en milieu scolaire, Mai 2001.
- [9]- Circulaire interministérielle relative au Programme National de Santé Bucco-dentaire en milieu scolaire 07 Mai 2001.
- [10]- Dr Jean – Marc Brunet N.D., Dossier fluor, Copyright, .Dépôt légal Bibliothèque Nationale 4<sup>e</sup> trimestre Ottawa 1972.
- [11]- Raymond Desjardins, Le traitement des eaux, Edition de l'Ecole polytechnique de Montréal, 1997, pages 231 à 239.
- [12]- Rodier J et Coll., L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8<sup>e</sup> édition; Paris, (2005), pages 299 à 310 et pages 219 à 221.
- [13]- Richard D Duncan "Elements of faith : faith facts and learning lessons from the periodic table", GreenForest, Ark". : Master Books , ©2008 p 22
- [14]- L.H. Weinstein and A. Davison, "Fluorides in the Environment, Effects on Plants and Animals" CABI Publishing, p 03-04
- [15]- Smith, F.A. and Hodge, H.C Airborne fluorides and man. Part I. *Critical Reviews in Environmental Control* (1979) 8., 293–371.
- [16]- Fleischer, M. *Recent Estimates of the Relative Abundance of the Elements in the Earth's Crust*. Circular No. 285, US Geological Survey, Washington, DC (1953).
- [17]- Bell, M., Largent, E., Ludwig, T., Muhler, J. and Stookey, G. *Fluorides and Human Health*. Monograph Series No. 59, World Health Organization, Geneva (1970)
- [18]- NAS *Biologic Effects of Air Pollutants: Fluorides*. National Academy of Sciences, Washington, DC (1971).
- [19]- Koritnig, S. Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1951) 1, 89–116.
- [20]- USGS Fluorspar statistics. United States Geological Survey: [www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/fluorspar/280302.pdf](http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/fluorspar/280302.pdf) and Open-File Report 01–006 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/og01–006.fluorspar.htm> (2002)
- [21]- Cooke, J., Johnson, M., Davison, A. and Bradshaw, A. Fluoride in plants colonizing fluorspar mine waste in the Peak District and Weardale. *Environmental Pollution* (1976) 11, 9–23
- [22]- Andrews, S.M., Cooke, J.A. and Johnson, M.S. Distribution of trace element pollutants in a contaminated ecosystem established on metalliferous fluorspar tailings. 3 Fluoride. *Environmental Pollution* (1989) 60, 165–179.
- [23]- McLaughlin, M.J., Tiller, K.G., Naidu, R. and Stevens, D.P. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilisers. *Australian Journal of Soil Research* (1996) 34, 1–54

- [24]-Roholm, K. *Fluorine Intoxication. A Clinical–Hygienic Study, With a Review of the Literature and Some Experimental Investigations*. H.K. Lewis, London(1937).
- [25]-Fleischer, M. and Robinson, W.D. Some problems of the geochemistry of fluorine. *Royal Society of Canada Special Paper*(1963) 58–75.
- [26]-Davison, A.W. Uptake, translocation and accumulation of soil and airborne fluorides by vegetation. In: Shupe, J.L., Peterson, H.B. and Leone, N.C. (eds) *Fluorides: Effects on Vegetation, Animals and Humans*. Paragon Press, Salt Lake City, Utah, (1983)pp. 62–82.
- [27]-WHO Environmental Health Criteria 227, World Health Organization, Geneva(2002a).
- [28]-Lalonde, J. Fluorine – an indicator of mineral deposits. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin* May(1976), 110–122.
- [29]-Wang, G.X. and Cheng, G.D. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *Journal of Arid Environments* 49(2001), 601–614..
- [30]-Chamblee, J., Arey, F.K. and Heckel, E. Free fluoride of the Pamlico river in North Carolina – a new method to localize the discharge of polluted water into an estuary. *Water Research* (1984)18, 1225–1233
- [31]-Environment Canada Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Inorganic Fluorides. Scientific Supporting Document. Environmental Quality Branch, National Guidelines and Standards Office, Environment Canada, Ottawa(2001).
- [32]-Carpenter, R. Factors controlling the marine geochemistry of fluoride. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1969)33, 1153–1167
- [33]-Symonds, R., Rose, W. and Reed, M. Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature*(1988) 334, 415–418..
- [34]-Halmer, M.M., Schminke, H.-U. and Graf, H.-F The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*(2002) 115, 511–528.
- [35]-McClure FJ.. Ingestion of fluoride and dental caries. Quantitative relations based on food and water requirements of children one to twelve years old. *Am J Dis Child* (1943) 66:362–369.
- [36]-Singer L, Ophaug R.. Total fluoride intake of infants. *Pediatrics*( 1979) 63:460–466.
- [37]-Ophaug RH, Singer L, Harland BF.. Estimated fluoride intake of 6-monthold infants in four dietary regions of the United States. *Am J Clin Nutr*( 1980a) 33:324–327.
- [38]-Ophaug RH, Singer L, Harland BF.. Estimated fluoride intake of average two-year-old children in four dietary regions of the United States. *J Dent Res* (1980b )59:777–781.
- [39]-Dabeka RW, McKenzie AD, Conacher HBS, Kirkpatrick DC.. Determination of fluoride in Canadian infant foods and calculation of fluoride intakes by infants. *Can J Pub Hlth*( 1982)73:188–191.
- [40]-Ophaug RH, Singer L, Harland BF.. Dietary fluoride intake of 6-month and 2-year-old children in four dietary regions of the United States. *Am J Clin Nutr* (1985)42:701–707.
- [41]-Featherstone JDB, Shields CP.. *A Study of Fluoride in New York State Residents*. Final report to New York State Department of Health(1988).
- [42]-Khaled Mohamed Ibrahim Fadhal), directeur des services environnementaux et de laboratoire et d'équipements des eaux
- [43]-Featherstone, J.D.B. The science and practice of caries prevention. *Journal of the American Dental Association*(2000) 131, 887–899.
- [44]-Alvarez JA, Rezende KMPC, Marocho SMS, Alves FBT, Celiberti P, Ciamponi AL (2009). "Dental fluorosis: exposure, prevention and management" (PDF). *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 14 (2): E103–7. PMID 19179949
- [45]-"Enamel fluorosis". American Academy of Pediatric Dentistry. Retrieved on 2009-02-04
- [46]-Yeung CA (2008). "A systematic review of the efficacy and safety of fluoridation". *Evid* (2007). *Based Dent* 9 (2): 39–43. doi:10.1038/sj.ebd.6400578. PMID 18584000. Lay summary – *NHMRC* The full report is at: "A systematic review of the efficacy and safety of fluoridation"(PDF).

- Australian National Health and Medical Research Council. 2007. f. Retrieved on 2008-12-09.
- [47]-Fawell J, Bailey K, Chilton J, Dahi E, Fewtrell L, Magara Y.  
"Environmental occurrence, geochemistry and exposure" (PDF). *Fluoride in Drinking-water*. Retrieved on 2009-01-24. ISBN 92-4-156319-2 World Health Organization(2006). pp. 5–27.
- [48]-D.D.A.S.S.d'Ile de France - Service Santé-Environnement septembre 2000
- [49]- Department of Health and Human Services.. Review of fluoride: benefits and risks. Report of the Ad Hoc Subcommittee on Fluoride. Washington,DC(1991).
- [50]-Ayoob S, Gupta AK. Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status & Stress Effects. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*(2006) 36:433-487
- [51]-Trace Elements in Human and Animal Nutrition - Fifth Edition, Edited by Walter Mertz,U. S. Dept of Agriculture, Agricultural Research Service, Beltsville Human Nutrition Research Center, Beltsville, Maryland, (1987).
- [52]-Wang Y, et al.. Endemic fluorosis of the skeleton: radiographic features in 127 patients.*American Journal of Roentgenology* (1994)162: 93-8.
- [53]-Roholm, K and Some Experimental Investigations. H.K. Lewis and Co
- [54]-Freni SC, *Journal of Toxicology and Environmental Health*(1994), 42:109-121.
- [55]-Varner JA, Jensen KF, Horvath W, Isaacson RL.. Chronic administration of aluminum-fluoride and sodium-fluoride to rats in drinking water: alterations in neuronal and cerebrovascular integrity. *Brain Research*(1998). 784(-2):284-298. February 16.
- [56]-Liu JL, Xia T, Yu YY, Sun XZ, Zhu Q, He W, Zhang M, Wang A.. [The dose-effect relationship of water fluoride levels and renal damage in children] [Article in Chinese]. *Wei Sheng Yan Jiu* May (2005). 34(3):287-8..
- [57]-Rocha-Amador D, et al.. Decreased intelligence in children and exposure to fluoride and arsenic in drinking water. *Cadernos de Saude Publica* 23 Suppl( 2007)4:S579-87
- [58]-Xiang Q, et al.. Effect of fluoride in drinking water on children's intelligence. *Fluoride*( 2003a) 36(2):84-94.
- [59]-Xiang Q, et al.. Blood lead of children in Wamiao-Xinhuai intelligence study. *Fluoride* (2003b) 36(3):198-199.
- [60]-Yu Yanni, Yang Wenxiu, Dong Zhong, et al., Changes in transmitter and receptor of cerebral nerves in fetuses from fluoride endemic regions. *Chinese Journal of Endemiology* (1996);15:257-9..
- [61]-Du Li, Wang Changwu, Cao Xumao, et al. Impact of chronic fluoride toxicity on the brain development of human fetuses. *Chinese Journal of Pathology* (1992);21:218-20..
- [62]-Li J, Yao L, Shao Q-L.. Effects of high-fluoride on neonatal neurobehavioural development . *Chinese Journal of Endemiology*(2004) 23:464-465.
- [63]-Kathleen M. Thiessen, Ph.D. SENES Oak Ridge, Inc.Center for Risk Analysis"Fluoride and the Endocrine System".2nd Citizens' Conference on FluorideSt. Lawrence University July 29, 2006 page14.
- [64]-O.M.S., : fluor et santé , série de monographes,Genève,59 (1972).
- [65] - **Norme Algérienne**, Norme de potabilité des eaux de consommation, premier édition, (1992).
- [66] - Hichour M., Persin F., Sandeaux J., Molénat et Gavach C. , Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse.*revue des sciences de l'eau* 12/4/1999, p.671-686.
- [67] -Maxime P., Hervé B., Courfia K., Hortense E-T., Studies of halide ions mass transfer in Nano-filtration application to selective defluorination of brackish water. *Desalination* 2003 p 157,127- 134.
- [68]- Laatar A. , Mrabet D. , Zakraoui L. , La fluorose en Afrique subsaharienne *Revue du rhumatisme* 2003, p 70,.178–182.
- [69]- Maxime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi L. et Courfia K. D., Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, Élimination domestique et industrielle du fluor en excès, Fluor et environnement, l'actualité chimique - octobre-novembre 2006 - N° 301-302.
- [70]- Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M. , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan

- des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6, 1996, p. 27-36.
- [71]- C. K. DIAWARA , H. ESSI-TOME , A. LHASSANI , M. PONTIE , H. BUISSON  
" filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en afrique: *Cas du fluor au SENEGAL*"  
MSAS'(2004)page 130,pdf
- [72]- Meenakshi , R.C. Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of Hazardous Materials B137, (2006), p. 456–463.
- [73]-Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,Eddition de l'école polytechnique de Montréal, (1997),p.182-238.
- [74] - G.Karthikeyan and A. Shunmuga sundarraj . DEFLUORIDATION PROCESSES  
Department of Chemistry, Gandhigram Rural Institute - Deemed University Gandhigram - 624 302, Tamil Nadu.p2
- [75]- H. Lounici , L. Adour, H.Grib, D.Belhocine, N. Mameri. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger , 10 Avenue Pasteur , Belfort, Alger .Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
- [76]- J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara( Fluoride in Drinking- water). p62 ,67.
- [77]-Mameri N., Yeddou A.R., Lounicim H., Belhocinem D., Grib H. et Bariou B., Defluoridation of Septentrional Sahara of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes Wat. Res. Vol. 32, NO. 5, 1998, p. 1604-1612.
- [78]-Garmes H., Persinb F., Sandeauxb J., Pourcellyb G., Mountadar M., Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, Desalination 2002, p 145 , 287-291.
- [79]- Garmes H., Persinb F., Sandeauxb J., Pourcellyb G., Mountadar M., Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, Desalination 2002, p145 ,. 287-291
- [80]- 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.
- [81]-Tahaikt M., El Habbani R., Ait Haddou A., Achary I., Amor Z., Takya M., Alami A.Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui, A., Fluoride removal from groundwater by nanofiltration.Desalination 2007, p46–53, 212.
- [82]- Sorlini S., Riganti V., Miclini S. "rimozione dei fluoruri: un'esperienza applicata alle acque difalda del Senegal". 27a Giornata di Studio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale "Potabilizzazione delle acque: aspetti normativi, tecnici e gestionali", 11 febbraio, Università di Brescia,2005
- [83]-Division administrative en 1984
- [84]-esson CN-78
- [85]- L'étude Des ressources en eau du sahara septentrional(E.R.E.S)
- [86]- l'Office National de la Météorologie (O.N.M), enregistrées par la station climatologique de l'aérodrome de Guemar-EL OUED.(1999-2008).
- [87]-Brodsky, A., Zdenek, V., Possibilités de décarbonatation des eaux à la chaux, La technique de l'eau et de l'assainissement(1971),p 3, 33-40.
- [88]-Alexéev, V., Analyse qualitative, Edition Mir, Moscou(1970).
- [89]-ACHOUR, YOUCEF, LEÏLA SAMIA "Defluoruration des eaux souterraines du sud algerienne par la chaux et le sulfate d'aluminium" Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, 2001
- [90]- 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.
- [91]- 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,pp753.

الملحق

## الملحق

الصورة 9: الالكترود الخاص بقياس الفلور



الصورة 8: جهاز الـ pH متر المتعمل



الصورة 11: مطياف الاشعة فوق البنفسجية (UV)



الصورة 10: جهاز الامتصاص الذري للهب



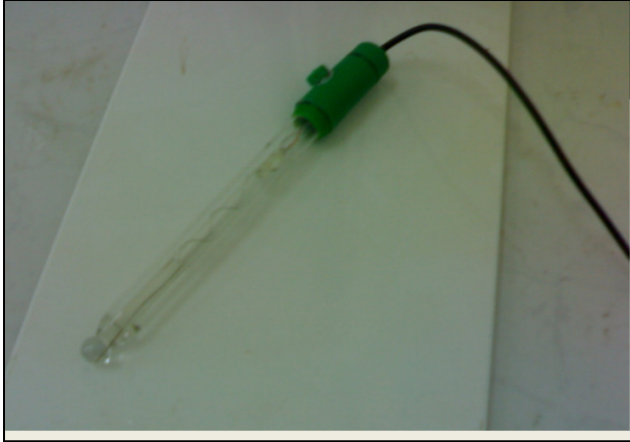
الصورة 13: الترشيح



الصورة 12: خلاط مغناطيسي



الصورة 15: الكترود pH - متر



الصورة 14: الميزان الالكتروني الحساس المستعمل في التجربة

