



جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية العلوم والتكنولوجيا و علوم المادة  
قسم: علوم المادة



## مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير

تخصص : كيمياء تحليلية و مراقبة المحيط

شعبة : كيمياء تحليلية و مراقبة المحيط

من إعداد الطالب : سراوي مبروك

## العنوان

تخفيض الفلوريد في مياه منطقة تقرت

دراسة مقارنة و العوامل المؤثرة

Défluoruration des eaux de la région de Touggourt

Etude comparative et paramètres influents

اللجنة المناقشة مكونة من السادة :

- |             |   |                             |
|-------------|---|-----------------------------|
| رئيس اللجنة | أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة | الأستاذ سعيدي مختار         |
| ممتحنا      | أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة | الأستاذ صخري لخضر           |
| ممتحنا      | أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة | الأستاذ دندوقي حسين         |
| مؤطرا       | أستاذ محاضر(ا) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة   | الأستاذ بيه أحمد عبد الحفيظ |

### ملخص:

المياه المخصصة للاستهلاك في منطقة تقرت تحوي كمية زائدة من الفلوريد مما قد يسبب مرضا يعرف باسم الفليوروز، من أجل تخفيض هذه الكميات قمنا في عملنا هذا كخطوة أولى بتحديد تركيز الفلوريد في منابع هذه المنطقة ، و كخطوة ثانية اخترنا منبع بني أسود لتطبيق مدى نجاعة كل من الطريقة الترسيبية باستعمال أملاح الكلسيوم ( $\text{CaCl}_2, \text{CaSO}_4, \text{Ca(OH)}_2$ ) و طريقة التخثير الدمجي باستعمال الأملاح ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4$ ) كمخثر، و دراسة تأثير كل من الكتلة المضافة و الأس الهيدروجيني و درجة الحرارة، لاختيار الشروط المثلى لتخفيض الفلوريد.

**الكلمات الدالة:** الفلوريد، تخفيض الفلوريد، الفليوروز، ماء، الترسيب، التخثير و الدمج، تقرت

### Résumé :

L'eau potable, dans la région de Touggourt contient un excès de fluor ce qui peut être la cause d'une maladie qui s'appelle la fluorose, afin de diminuer la quantité en fluorures, nous avons dans un premier temps déterminer la concentration de ces derniers dans différentes sources de la région de Touggourt, dans une seconde étape, nous avons choisi celle de Beniessoad pour tester l'efficacité de la méthode de précipitation en utilisant des sels de calcium ( $\text{CaCl}_2, \text{CaSO}_4, \text{Ca(OH)}_2$ ) et celle de la coagulation- floculation avec des sels ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4$ ) comme coagulants, nous avons étudié l'influence de la masse ,du pH et de la température afin de choisir les condition optimales pour les opérations de défluoruration.

**Mots clés:** fluor, défluoruration, fluorose, eau, précipitation, la coagulation - floculation, Touggourt.

### Summary :

Water for consumption in the region of Touggourt contains an excessive amount of fluoride which may cause an illness known as Fluorosis. In order to defluoridation, we started as a first step to determine the fluoride concentration in the source waters of the region, and as a second step we choose the source water of beniyessoued for the application of the efficiency of sedimentation method using calcium salts ( $\text{Ca(OH)}_2, \text{CaSO}_4, \text{CaCl}_2$ ) and coagulation-floculation method using ( $\text{FeSO}_4, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) salts in order to study the impact of added mass and pH and temperature, to select the optimal conditions to reduce the fluoride.

**Key words:** fluoride, defluoridation, fluorosis, water, sedimentation, coagulation- floculation , Touggourt.

الفهرس

I	ملخص	.....
II	قائمة الأشكال	.....
III	قائمة الصور	.....
IV	قائمة الجداول	.....
1	مقدمة	.....
<b>الفصل الأول: عموميات</b>		
3	(I) نبذة تاريخية على الفلوريد	.....
4	(II) تعريف	.....
5	(II) خصائصه	.....
5	(1-I) الخصائص الفيزيائية	.....
5	(1-1-I) الخصائص الفيزيائية للفلوريد	.....
6	(2-1-I) الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلوريد	.....
6	(2-I) الخصائص الكيميائية	.....
7	(1-2-III) مركبات الفلوريد	.....
8	(IV) مصادره	.....
8	(1-IV) في الطبيعية	.....
8	(1-1-IV) في خامات المعادن	.....
10	(2-1-IV) في المياه الطبيعية	.....
13	(3-1-IV) في التربة و الصخور	.....
14	(4-1-IV) في الهواء	.....
15	(2-IV) المصادر الصناعية	.....
15	(1-2-IV) تعدين الألمنيوم	.....
15	(2-2-IV) صناعة الحديد و الصلب	.....
15	(3-2-IV) احتراق الفحم	.....
17	(4-2-IV) الأسمدة الفوسفاتية و مركبات الفوسفور	.....
18	(5-2-IV) حمض فلور الهيدروجين و استخداماته الصناعية	.....
18	(V) تأثيراته	.....
18	(1-V) على الإنسان	.....

19	.....تأثيره على الأسنان (1-1-V)
20	.....تأثيره على المخ والذكاء (2-1-V)
22	.....تأثيره على العظام (3-1-V)
23	.....تأثيره على نظام الغدد الصماء (4-1-V)
24	.....التعرض للاستنشاق (5-1-V)
24	.....الفلوريد و السرطان (6-1-V)
24	.....الفلوريد و تأثير على جهاز المناعة (7-1-V)
25	.....الفلوريد و أثاره على الأغشية المخاطية المعوية (8-1-V)
25	.....(2-V) خلاصة

## الفصل الثاني : تحديد كمية الفلوريد وطرق تخفيضه

### الباب الأول: تحديد كمية الفلوريد

27	.....(I) مقدمة
27	.....(II) طريقة زركونيوم و إروكروم- سيانين R
27	.....(1-II) تقنية دون تقطير
27	.....(1-1-II) المبدأ
27	.....(2-1-II) الكواشف
28	.....(3-1-II) إنشاء منحنى المعايرة
28	.....(4-1-II) طريقة العمل
28	.....(5-1-II) التعبير عن النتائج
29	.....(6-1-II) ملاحظات
29	.....(2-II)- طريقة بالتقطير
29	.....(1-2-II) المبدأ
29	.....(2-2-II) الكواشف
29	.....(3-2-II) معدات خاصة
30	.....(4-2-II) طريقة العمل
31	.....(5-2-II) التعبير عن النتائج
31	.....(6-2-II) ملاحظات
32	.....(III) طريقة الأليزارين و نترات الأنتان
32	.....(1-III) المبدأ

## الفهرس

32	.....معدات خاصة (2-III)
32	.....الكواشف (3-III)
33	.....إنشاء منحنى المعايرة (4-III)
34	.....طريقة العمل (5-III)
34	.....التعبير عن النتائج (6-III)
35	.....ملاحظات (7-III)
35	.....طريقة بالتدفق المستمر (IV)
35	.....المبدأ (1-IV)
35	.....المعدات الخاصة (2-IV)
35	.....الكواشف (3-IV)
36	.....إنشاء منحنى المعايرة (4-IV)
36	.....طريقة العمل (5-IV)
37	.....ملاحظات (6-IV)
37	.....(V) الطريقة الكمونية (طريقة قياس فرق الجهد)
37	.....المبدأ (1-V)
37	.....الأجهزة (2-V)
37	.....الكواشف (3-V)
38	.....إنشاء المنحنى المعياري (4-V)
38	.....طريقة العمل (5-V)
39	.....التعبير عن النتائج (6-V)
39	.....الملاحظات (7-V)
40	.....طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية (VI)
40	.....المبدأ (1-VI)
40	.....الأجهزة (2-VI)
40	.....الكواشف (3-VI)
41	.....إنشاء منحنيات المعايرة (4-VI)
41	.....طريقة العمل (5-VI)

41	.....التعبير عن النتائج. (6-VI)
41	.....ملاحظات. (7-VI)
42	.....طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV). (VII)
42	.....المبدأ. (1-VII)
42	.....الأجهزة. (2-VII)
42	.....الكواشف. (3-VII)
42	.....إنشاء المنحنى الشاهد. (4-VII)
43	.....طريقة العمل. (5-VII)
43	.....ملاحظات. (6-VII)
	<b>الباب الثاني: طرق تخفيض الفلوريد</b>
44	.....مقدمة. (I)
44	..... طرق و تقنيات تخفيض الفلوريد. (II)
44	..... الطرق الكلاسيكية (الفيزيو-كيميائية). (1-II)
44	..... المعالجة الكيميائية بالترسيب. (1-1-II)
44	..... الترسيب باستعمال أملاح الكلسيوم. (1-1-1-II)
44	..... المبدأ. (1-1-1-1-II)
44	..... الترسيب باستعمال الجير $Ca(OH)_2$ . (1-1-1-1-II)
45	..... الترسيب استعمال $CaCl_2$ و $CaSO_4$ . (1-1-1-1-II)
46	..... التخثير – الدمج (التلييد). (2-1-1-II)
46	..... مبدأ التخثير (الترويب) (Coagulation). (1-2-1-1-II)
47	..... مبدأ التلييد (الدمج) (Floculation). (2-2-1-1-II)
48	..... مبدأ تقنية Nalgonda. (3-2-1-1-II)
48	..... محاسن هذه الطريقة. (1-3-2-1-1-II)
49	..... مساوى هذه الطريقة. (2-3-2-1-1-II)
49	..... المعالجة بالامتزاز. (2-1-II)
50	..... الامتزاز على الكربون المنشط. (1-2-1-II)
50	..... الامتزاز على الألومين المنشط. (2-2-1-II)
51	..... الامتزاز على الشب (L'alun). (3-2-1-II)
51	..... المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني. (3-1-II)

## الفهرس

53	.....التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم (1-3-1-II)
53	.....التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية (2-3-1-II)
54	.....المعالجة باستعمال طريقة التخثير الكهربائي (4-1-II)
54	.....الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية) (2-II)
54	.....تقنية الأغشية (1-2-II)
55	.....التناضح العكسي (Reverse Osmosis R.O) (1-1-2-II)
58	.....الديليزة (الفصل أو الفرز)الكهربائية Electro-Dialysis (2-1-2-II)
60	.....الديليزة الكهربائية المعكوسة Electro-Dialysis Reverse (1-2-1-2-II)
61	.....الديليزة الكهربائية لـ Donnan (2-2-1-2-II)
62	.....الترشيح المتناهي Nano Filtration (3-1-2-II)
<b>الفصل الثالث: الجزء التجريبي</b>	
<b>الباب الأول: طرق و أدوات</b>	
64	.....مقدمة (I)
64	.....بيانات عن المنطقة (II)
64	.....الموقع الجغرافي (1-2-II)
65	.....التعداد السكاني (2-2-II)
65	.....البيانات المناخية (3-2-II)
66	.....أخذ العينات (III)
67	.....تحديد كمية الفلوريد (III)
67	.....إنشاء المنحنى الشاهد (1-III)
67	.....الأجهزة و الأدوات (1-1-III)
67	.....طريقة عمل جهاز ال PH متر (2-1-III)
68	.....تحضير المحاليل (3-1-III)
68	.....إنشاء المنحنى الشاهد (4-1-III)
69	.....تحديد كمية الفلوريد في العينات المأخوذة (2-III)
70	.....تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعيينة المقصودة بالدراسة (IV)
70	.....تحديد تركيز أيون الصوديوم (1-IV)
71	.....تحديد تركيز أيون البوتاسيوم (2-IV)
71	.....تحديد تركيز أيون الكالسيوم (3-IV)

## الفهرس

71	4-IV) تحديد تركيز أيون المغنزيوم.....
72	5-IV) تحديد تركيز أنيون الكلوريد.....
72	6-IV) تحديد TA و TAC.....
72	1-6-IV) تحديد TA.....
73	2-6-IV) تحديد TAC.....
73	7-IV) تحديد تركيز أنيون الكبريتات.....
73	8-IV) تحديد تركيز أنيون النترات.....
74	V) المعالجة بالطريقة الترسيبية.....
74	1-V) الأجهزة و الأدوات و المواد المستعملة.....
74	1-1-V) الأجهزة.....
74	2-1-V) الأدوات.....
74	3-1-V) المواد.....
75	2-V) تأثير الكتلة المضافة.....
75	1-2-V) استعمال ملح $CaCl_2$ .....
75	2-2-V) استعمال ملح $CaSO_4$ .....
75	3-2-V) استعمال ملح $Ca(OH)_2$ .....
76	3-V) تأثير الأس الهيدروجيني.....
76	1-3-V) باستعمال ملح $CaCl_2$ .....
76	2-3-V) باستعمال ملح $CaSO_4$ .....
76	3-3-V) باستعمال ملح $Ca(OH)_2$ .....
77	4-V) تأثير درجة الحرارة.....
77	1-4-V) باستعمال ملح $CaCl_2$ .....
77	2-4-V) باستعمال ملح $CaSO_4$ .....
78	3-4-V) باستعمال ملح $Ca(OH)_2$ .....
78	VI) المعالجة بالطريقة التخثير - الدمجي.....
78	1-VI) الأجهزة و الأدوات و المواد المستعملة.....
78	1-1-VI) الأجهزة.....
78	2-1-VI) الأدوات.....
78	3-1-VI) المواد.....



## الفهرس

79	2-VI) تأثير الكتلة المضافة.....
79	1-2-VI) باستعمال كبريتات الألمنيوم.....
79	2-2-VI) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثية.....
79	3-2-VI) باستعمال كبريتات الحديد الثنائية.....
80	3-VI) تأثير الأس الهيدروجيني.....
80	1-3-VI) باستعمال كبريتات الألمنيوم.....
80	2-3-VI) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي.....
80	3-3-VI) باستعمال كبريتات الحديد الثنائي.....
81	4-VI) تأثير درجة الحرارة.....
81	1-4-VI) باستعمال كبريتات الألمنيوم.....
81	1-2-VI) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي.....
81	1-2-VI) باستعمال كبريتات الحديد الثنائي.....
<b>الباب الثاني: نتائج و مناقشة</b>	
82	I) إنشاء المنحنى الشاهد.....
83	II) تحديد كمية الفلوريد في العينات المأخوذة.....
84	III) تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينات المقصودة بالدراسة.....
84	1-III) تحديد تركيز كاتيون الصوديوم.....
85	2-III) تحديد تركيز كاتيون البوتاسيوم.....
86	3-III) تحديد تركيز كاتيون الكالسيوم.....
86	4-III) تحديد تركيز كاتيون المغنيزيوم.....
87	5-III) تحديد تركيز أنيون الكلوريد.....
87	6-III) تحديد TA و TAC.....
88	7-III) تحديد تركيز أنيون الكبريتات.....
88	8-III) تحديد تركيز أنيون النترات.....
88	9-III) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لعينة الماء المقصودة بالدراسة.....
89	IV) المعالجة بالطريقة الترسيبية باستعمال أملاح الكالسيوم.....
89	1- IV) تأثير الكتلة المضافة.....
89	1-1-IV) استعمال ملح $CaCl_2$ .....
90	2-1-IV) استعمال ملح $CaSO_4$ .....

## الفهرس

- 91 .....Ca(OH)<sub>2</sub> ملح استعمال (3-1-IV)
- 92 ..... مقارنة نتائج تراكيز الكالسيوم المضافة لمختلف أملاح الكالسيوم المستعملة ... (4-1-IV)
- 93 ..... تأثير الأس الهيدروجيني. (2- IV)
- 93 .....CaCl<sub>2</sub> ملح استعمال (1-2-IV)
- 94 .....CaSO<sub>4</sub> ملح استعمال (2-2-IV)
- 94 .....Ca (OH)<sub>2</sub> ملح استعمال (3-2-IV)
- 94 ..... مقارنة نتائج تأثير تغير الأس الهيدروجيني على مختلف أملاح الكالسيوم المستعملة. (4-2-IV)
- 95 ..... المستعملة.
- 96 ..... تأثير درجة الحرارة. (3- IV)
- 96 .....CaCl<sub>2</sub> ملح استعمال (1-3-IV)
- 96 .....CaSO<sub>4</sub> ملح استعمال (2-3-IV)
- 97 .....Ca (OH)<sub>2</sub> ملح استعمال (3-3-IV)
- 97 ..... مقارنة نتائج تأثير تغير درجة الحرارة على مختلف أملاح الكالسيوم المستعملة. (4-3-IV)
- 98 ..... المستعملة.
- 99 ..... مناقشة عامة. (4-IV)
- 100 ..... (V) المعالجة بطريقة التخثير-الدمجي.
- 100 ..... تأثير الكتلة المضافة. (1-V)
- 100 ..... باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة. (1-1-V)
- 101 ..... باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي. (2-1-V)
- 102 ..... باستعمال كبريتات الحديد الثنائي. (3-1-V)
- 103 ..... مقارنة نتائج التراكيز لمختلف كاتيونات الأملاح المستعملة في التخثير..... (4-1-V)
- 104 ..... تأثير الأس الهيدروجيني. (2-V)
- 104 ..... باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة. (1-2-V)
- 105 ..... باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي. (2-2-V)
- 106 ..... باستعمال كبريتات الحديد الثنائي. (3-2-V)
- 106 ..... مقارنة نتائج تأثير تغير الأس الهيدروجيني لمختلف الأملاح المستعملة في التخثير. (4-2-V)
- 108 ..... التخثير.
- 109 ..... تأثير درجة الحرارة. (3-V)
- 109 ..... باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة. (1-3-V)

## الفهرس

---

110	.....(2-3-V) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي
110	.....(3-3-V) باستعمال كبريتات الحديد الثنائية
	.....(4-3-IV) مقارنة نتائج تأثير تغير درجة الحرارة لمختلف الأملاح المستعملة في
111	.....التخثير
112	.....(5-3-IV) مناقشة عامة
113	.....(VI) ملخص علي النتائج العملية
114	.....(VII) خلاصة
115	..... خلاصة عامة
116	.....المراجع
123	..... ملحق

---

## الإهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى كل طالب علم يكد و يجتهد في طريق العلم  
المضني ويرجو من وراء علمه رضا الله وفائدة البشرية.

- وإلى كل أستاذ لم يدخر جهدا لمساعدتي بالنصح والإرشاد و الأخذ بيدي
- وإلى من أوصى الله بهما إحسانا والديّ العزيزين أطال الله في عمرهما ومن  
كان لهما الفضل بعد الله في تربيتي ورعايتي تفقدتهما الله برحمته و أدخلهم  
فسيح جنانه.

- وإلى رفيقة دربي زوجتي .وأبنائي أسامة ونسرين وفارس مصدر سعادتي.
- وإلى زملائي في طريق العلم الشاق .
- وإلى أساتذة جامعة قاصدي مرباح ورقلة وأخص بالذكر أساتذة الكيمياء.

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

( رَبِّي أَوْزَعَنِي أَنْ  
أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي  
أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى  
وَالِدِي وَأَنْ أَعْمَلَ  
صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَصْلِحْ  
لِي فِي ذُرِّيَّتِي إِنِّي  
تَبَتُّ إِلَيْكَ وَ إِنِّي مِنَ  
الْمُسْلِمِينَ )

صدق الله العظيم

# تشكرات

إن الشكر الأول والأخير لله سبحانه وتعالى الذي أعانني وأنعم عليّ بإتمام هذا العمل.

وأقدم بجزيل الشكر وكبير الامتنان للأستاذ الفاضل ببة أحمد عبد الحفيظ الذي لم يدخر جهدا في نصحي و إرشادي ومساعدتي في إتمام هذا العمل.

كما أتفضل بالشكر إلى الأستاذ المحترم سعيدي مختار على مساعدته ومساندته لي من ناحية وقبوله رئاسة لجنة المناقشة من ناحية أخرى.

وأوجه شكري الخالص والجزيل إلى الأستاذ الدكتور صخري لخضر والدكتور غراف نور الدين والدكتور مصيطة عمار والأستاذ العائز التهامي و كل الأساتذة على المجهودات الكبيرة والنصائح القيمة التي قدموها لي خلال فترة دراستي النظرية .

كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر الكبير إلى الأخوة عطية جمال و زيدي عمار وكمرشو عباس والأخ ربيعي عبد الكريم على مساعدتهم لي خلال إنجاز هذا العمل.

وأوجه شكري إلى إخوتي الأفاضل محمد و علي و سالم و التجاني على مآزرتهم. و أتوجه بالشكر إلى كل زملائي بدفعة 2008/2007 ماجستير تخصص كيمياء

تحليلية و مراقبة البيئة و على رأسهم حمادي بلقاسم. وفقهم الله وسدد خطاهم.

ولا أنسى الأخوة بلفار و بوقوادة مصطفى و جمال على كل المساعدات التي قدموها لي و أتمنى من الله عز و جل أن تكتب في ميزان حسناتهم.

و أخيرا أتقدم بجزيل الشكر إلى كل من ساعدني في إنجاز هذا العمل من قريب أو من بعيد ولو بدعوة بظهر الغيب.

إن غايتنا و هدفنا في هذا البحث هو تخفيض كمية الفلوريد من مياه منطقة تقرت، واستطعنا تحديد - من بين المنابع المتواجدة - منبع بني أسود (تبسبست) الذي يحوى أكبر كمية من الفلوريد و الذي أخذناه كمرجع للدراسة.

❖ من خلال النتائج التي تحصلنا عليها تبين أنه من الممكن تخفيض و بكمية معتبرة كميات الفلوريد باستعمال كل من طريقة الترسيب و طريقة التخثير-الدمجي، و بدراسة تأثير العوامل المؤثرة في كل طريقة و المتمثلة في الكتلة المضافة للأملاح المستعملة و الأس الهيدروجيني المطبق و درجة الحرارة، أصبح من الممكن اختيار أحسن الظروف لإجراء عملية التخفيض بالطريقتين السابقتين

❖ على ضوء هذه الدراسة نقترح تطبيق طريقة الترسيب باستعمال ملح هيدروكسيد الكالسيوم مع مراعاة الشروط المثلى للعوامل المؤثرة.

❖ نعتقد بأنه يمكن تحسين خصائص المياه المستغلة للاستهلاك بتطبيق طريقة الترسيب مما يؤدي إلى نتائج أفضل.

❖ و في الأخير و من أجل وضع حد للتسمم بالفلوريد في الجنوب الشرقي للجزائر نتمنى أن يتواصل العمل آخذين بعين الاعتبار المصادر الأخرى للفلوريد كالتمر و الشاي من أجل تحديد معيار خاص لكمية الفلوريد التي يجب تواجدها في الماء لهذه المناطق.

قائمة الأشكال:

- الشكل-01: مسارات تنقل الفلوريد في البيئة ..... 09
- الشكل-02: خريطة تبين البلدان التي تعاني من تسمم بالفلور ..... 10
- الشكل-03: خريطة توزيع محتويات الفلوريد في المياه الجوفية Miopliocène الصحراء الشمالية ... 11
- الشكل-04: جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة ..... 30
- الشكل-05: مخطط استخدام طريقة التدفق المستمر ..... 36
- الشكل-06: مخطط تشكيل الطبقة المضاعفة ..... 46
- الشكل-07: يوضح المراحل الأساسية للتناضح العكسي ..... 56
- الشكل-08: التمثيل تخطيطي لعملية الديليزة الكهربائية ..... 59
- الشكل-09: يوضح تحرك الأيونات في عملية الديليزة الكهربائية ..... 60
- الشكل-10: تمثيل تخطيطي الديليزة الكهربائية لـ Donnan ..... 61
- الشكل-11: الفرق في النفاذية لمختلف الترشيحات ..... 62
- الشكل-12: يمثل المنحنى الشاهد ..... 82
- الشكل-13: يمثل المنحنى الشاهد  $DO = f([Na^+])$  ..... 84
- الشكل-14: يمثل المنحنى الشاهد  $DO = f([K^+])$  ..... 85
- الشكل-15: منحنى تأثير الكتلة المضافة لأملاح الكالسيوم على تخفيض الفلوريد ..... 92
- الشكل-16: منحنى تأثير الأس الهيدروجيني باستعمال أملاح الكالسيوم على تخفيض الفلوريد ..... 95
- الشكل-17: منحنى تأثير درجة الحرارة باستعمال أملاح الكالسيوم على تخفيض الفلوريد ..... 98
- الشكل-18: منحنى تأثير كتلة  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  على تخفيض الفلوريد ..... 103
- الشكل-19: منحنى تأثير كتلة  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$  على تخفيض الفلوريد ..... 103
- الشكل-20: منحنى تأثير كتلة  $Fe SO_4$  على تخفيض الفلوريد ..... 104
- الشكل-21: منحنى تأثير الأس الهيدروجيني باستعمال المخثرات على تخفيض الفلوريد ..... 108
- الشكل-22: منحنى تأثير درجة الحرارة باستعمال المخثرات على تخفيض الفلوريد ..... 111



قائمة الجداول:

- الجدول-01: يشمل مجموعة من الخصائص الفيزيائية للفلوريد.....5
- الجدول-02: الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلور.....6
- الجدول-03: يوضح مدى تأثير الأس الهيدروجيني على الأصناف الكيميائية للفلوريد في المياه.....12
- الجدول-04: يبين مجموعة من الأمثلة لبعض البلدان لكميات الفلوريد (ملغ/كلغ) من الفحم المرتبط بالحجر.....15
- الجدول-05: يحدد بعض المقادير لمختلف الأعمار حسب USA.....19
- الجدول-06: الحد الأقصى المسموح به للفلوريد بملغ/ل في ماء الشرب طبقا لمواصفات هيئة الصحة العالمية وغيرها من الهيئات القومية و العالمية الأخرى.....26
- الجدول-07: الحدود المقترحة لتركيز الفلوريدات في الماء بتغير درجة الحرارة.....26
- الجدول-08: يضم تحضير المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الزركونيوم و الإروكروم – سيانين R.....28
- الجدول-09: يضم تحضير المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الأليزارين و نترات الأنتان.....33
- الجدول-10: يضم تحضير المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الطريقة الكمونية.....38
- الجدول-11: قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلوريد.....49
- الجدول-12: الانتقائيات النسبية الأنيونات على الراتنجات الأيونية القوية.....52
- الجدول-13: يوضح الفرق بين مواد الأغشية.....57
- الجدول-14: مميزات و خصائص التناضح العكسي.....58
- الجدول-15: يبين بعض الخصائص الرئيسية لمختلف الطرق للتخلص من الفلوريد.....63
- الجدول-16: يضم الموقع الجغرافي لبلديات دائرة تقرت.....64
- الجدول-17: يضم التعداد السكاني لبلديات دائرة تقرت (2008).....65
- الجدول-18: يضم البيانات المناخية لمنطقة تقرت (2009).....65
- الجدول-19: يحدد أماكن أخذ العينات و نوعية المنابع.....66
- الجدول-20: يوضح عملية التمديد للمحلول الأصلي.....68
- الجدول-21: يبين قيم الجهد للمحاليل الممددة عند درجة حرارة 18.6°م.....82
- الجدول-22: يبين قيم الجهد المقروءة للعينات الممددة عند 20.5°م.....83
- الجدول-23: يبين كمية الفلوريد في عينات المأخوذة (الأصلية).....83
- الجدول-24: يبين تراكيز المحاليل العيارية لمحلول أيونات الصوديوم و كذلك قيم الكثافة الضوئية المقابلة لها.....84
- الجدول-25: يبين تراكيز المحاليل العيارية لمحلول أيونات البوتاسيوم و كذلك قيم الكثافة الضوئية المقابلة لها.....85
- الجدول-26: يبين الحجم المستهلكة من EDTA عند المعايرة و كذلك تركيز أيون الكالسيوم.....86
- الجدول-27: يبين الحجم المستهلكة من EDTA عند المعايرة و كذلك تركيز أيون المغنزيوم.....86
- الجدول-28: يبين الحجم المستهلكة من نترات الفضة عند المعايرة و كذلك تركيز أنيون الكلوريد.....87

## قائمة الجداول

- الجدول-29: يبين الحجم المستهلكة من HCl عند المعايرة و كذلك قيمة TAC.....87
- الجدول-30: نتائج المتحصل عليها لمعظم التراكيز للأيونات الغالبة في عينة الماء المدروس.....88
- الجدول-31: يبين تأثير كتلة كلوريد الكالسيوم المضافة على كمية الفلوريد.....89
- الجدول-32: يبين تأثير كتلة كبريتات الكالسيوم المضافة على كمية الفلوريد.....90
- الجدول-33: يبين تأثير كتلة  $Ca(OH)_2$  المضافة على كمية الفلوريد.....91
- الجدول-34: يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (30)(31)(32) لتراكيز أيون الكالسيوم و الفلوريد.....92
- الجدول-35: يحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبق و كذلك قيم تركيز أيون الفلوريد عند استعمال  $CaCl_2$ .....93
- الجدول-36: يحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبق و كذلك قيم تركيز أيون الفلوريد عند استعمال  $CaSO_4$ .....94
- الجدول-37: يحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبق و كذلك قيم تركيز أيون الفلوريد عند استعمال  $Ca(OH)_2$ .....94
- الجدول-38: يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (35)(36)(37) للأس الهيدروجيني و الفلوريد.....95
- الجدول-39: يحوي درجات الحرارة المطبق و كذلك قيم تركيز أيون الفلوريد  $CaCl_2$ .....96
- الجدول-40: يحوي درجات الحرارة المطبق و كذلك قيم تركيز أيون الفلوريد  $CaSO_4$ .....96
- الجدول-41: يحوي درجات الحرارة المطبق و كذلك قيم تركيز أيون الفلوريد  $Ca(OH)_2$ .....97
- الجدول-42: يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (39)(40)(41) لدرجات الحرارة و الفلوريد.....98
- الجدول-43: يحوي قيم تركيز الفلوريد والشروط المثلي لكتل أملاح الكالسيوم المضافة والأس الهيدروجيني و درجة الحرارة.....99
- الجدول-44: يبين تأثير كتلة كبريتات الألمنيوم المضافة على كمية الفلوريد.....100
- الجدول-45: يبين تأثير كتلة كبريتات الحديد الثلاثي المضافة على كمية الفلوريد.....101
- الجدول-46: يبين تأثير كتلة كبريتات الحديد الثلاثي المضافة على كمية الفلوريد.....102
- الجدول-47: يبين تأثير قيمة الأس الهيدروجيني المطبق على كمية الفلوريد باستعمال كبريتات الألمنيوم.....104
- الجدول-48: يبين تأثير قيمة الأس الهيدروجيني المطبق على كمية الفلوريد باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي.....105
- الجدول-49: يبين تأثير قيمة الأس الهيدروجيني المطبق على كمية الفلوريد باستعمال كبريتات الحديد الثنائي.....106
- الجدول-50: يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (47)(48)(49) للأس الهيدروجيني و الفلوريد.....108
- الجدول-51: يبين تأثير درجة الحرارة المطبقة على كمية الفلوريد باستعمال كبريتات الألمنيوم.....109
- الجدول-52: يبين تأثير درجة الحرارة المطبقة على كمية الفلوريد باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي.....110
- الجدول-53: يبين تأثير درجة الحرارة المطبقة على كمية الفلوريد باستعمال كبريتات الحديد الثنائي.....110
- الجدول-54: يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (51)(52)(53) لدرجة الحرارة و الفلوريد.....111
- الجدول-55: يحوي قيم تركيز الفلوريد والشروط المثلي لكتل المخثرات المضافة والأس الهيدروجيني و درجة الحرارة.....112
- الجدول-56: يضم كل النتائج المتحصل عليها باستعمال طريقتي الترسيب و التخثير.....113

قائمة الصور:

- صورة-01: تمثل جهاز مويسان لتحضير الفلور.....04
- صورة-02: للعالم مويسان.....04
- صورة-03: موقع الفلور في الجدول الدوري.....04
- صورة-04: توضح بداية التأثير بالتسمم الفلوري(التسمم المعتدل).....19
- صورة-05: توضح البقع التي تنتج من التسمم بالفلور(التسمم الحاد).....19
- صورة-06: تمثل يد لشخص من السنغال تسمم بالفلوريد لاستهلاكه مياه الشرب.....23
- صورة-07: تمثل مطياف الأشعة فوق البنفسجية(UV).....115
- صورة-08: تمثل جهاز الـ PH متري .....115
- صورة-09: تمثل مخلوط كهرومغناطيسي .....116
- صورة-10: إلكتروود الـ PH متري .....116
- صورة-11: إلكتروود الفلوريد .....117
- صورة-12: جهاز الامتصاص الذري للهب.....117
- صورة-13: ميزان كهربائي حساس.....118
- صورة-14: عملية الخلط (التحريك).....118
- صورة-15: عملية الترشيح.....119

يتواجد الفلوريد في الماء بنسب متفاوتة حسب الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية المخزنة أو حسب طبيعة الصخور للأحواض الساكنة (Bassin versant) ويعد أحد العناصر الكيميائية الذي يرتبط بالصحة والبيئة، إن وجود نقص أو فائض من الفلوريد قد يسبب تأثيرات صحية على الإنسان بينما الجرعات المعتدلة منه مفيدة للصحة، و الفلوريدات المستهلكة و الموجودة في الماء والأطعمة ، والأسماك البحرية ، والتي تمتص تقريبا ثم تتوزع بسرعة في الجسم (لأسيما الهيكل العظمي والأسنان)، إذا كانت هذه الكميات صغيرة قد تؤدي إلى بعض الأعراض الصحية من بينها تسوس الأسنان وهشاشة العظام... الخ، أما إذا كانت أعلى من المقادير الموصى بها من طرف منظمة الصحة العالمية (2001) 1.5 ملغ/ل، يكون معرضا لخطر تطوير حالة تعرف باسم التسمم بفلور الأسنان (Fluorosis). و في أخف أشكاله التسمم المعتدل حيث تظهر شرائح بيضاء على السن ،أما الشكل الحاد له فتظهر فيه بقع قاتمة و خطوط (تعرف بخط العرجون) على الأسنان، أما على مستوى العظام تظهر حالة زيادة كثافة العظام و ظهور حالات تشوه فيها.

تعد مشكلة ارتفاع الفلوريد في المياه مشكلة عالمية، فقد حددت منظمة الأمم المتحدة للطفولة (اليونيسيف) 27 بلدا يوجد فيها ما يكفي من الفلوريد في إمدادات المياه المسببة للتسمم الفلوري لدى الإنسان والماشية و القائمة طويلة ، فالمناطق التي تحوي أكبر من 1.5 ملغ/ل من الفلوريد هي كندا و الولايات المتحدة الأمريكية وغانا وإنجلترا وكذلك الجزائر ، الأرجنتين ، أستراليا ، بنغلاديش ، الصين ، مصر ، إثيوبيا ، الهند ، إيران ، العراق ، اليابان ، الأردن ، كينيا ، ليبيا ، المغرب ، المكسيك ، نيوزيلندا وباكستان وفلسطين والسنغال و سريلانكا ، سوريا ، تنزانيا ، تايلاند ، تركيا ، وأوغندا ، و الإمارات العربية المتحدة [1].

في الجزائر تكمن الإشكالية في مناطق الجنوب الشرقي (تقوت، ورقلة، بسكرة، الوادي، غرداية) ، تركيز الفلوريد في المياه لهذه المناطق متفاوت و أغلبه يزيد على الحد الأقصى المسموح به (1.5 ملغ/ل) [2] بالإضافة إلى ذلك الفلوريد الناتج عن استهلاك الشاي و التمور، و منه فإن احتمال ظهور مرض الفلوروز يكون واردا، هذه النتيجة الأولية تتطلب منا حتما اقتراح طرق تلائم خصائص المياه لهذه المناطق من أجل تخفيض نسبة الفلوريد في المياه إلى الحدود المسموح بها.

إن دراسة هذه المياه من أجل تحديد كمية الفلوريد و البحث عن الطرق الأنجع لتخفيضه و كذلك البحث عن معيار خاص لهذه المناطق مخالفة للمعايير العالمية أو الوطنية والتي أجريت و بمختلف الطرق من طرف بعض الباحثين نذكر من بينهم (عاشور- يوسف [3]، سفير محمد [4]، مصيطة [5]، لعشوري [6]) وكذلك (يوسف، ليلي، عاشور، سامية) وآخرون.

تعد منطقة تقرت كما ذكر سابقا من بين المناطق التي تضم في مياهها كميات معتبرة من الفلوريد حسب المنبع ، من أجل ذلك و تعزيزا للمقادير المتحصل عليها سابقا في بحوث أخرى، قمنا في بحثنا هذا كأول مرحلة بتحديد كمية الفلوريد في معظم منابع مدينة تقرت (دائرة تقرت)، من أجل الحصول على المنبع الذي يحوي كمية أكثر من الفلوريد، و كخطوة ثانية أخذنا هذا المنبع قصد الدراسة من أجل تطبيق بعض الطرق للتأكد من نجاعتها في تخفيض مستوى الفلوريد .

و على ضوء ذلك فإن بحثنا هذا يتجزأ إلى ثلاثة فصول وهي كالآتي:

الفصل الأول يشمل عموميات حول الفلوريد و يتضمن خواصه و تواجهه في الطبيعة و كذلك آثاره المختلفة على الصحة.

الفصل الثاني مجزأ إلى بابين: الباب الأول يضم الطرق المستعملة في تحديد كمية الفلوريد في الماء، أما الباب الثاني فيشمل الطرق المطبقة من أجل تخفيض كميته.

الفصل الثالث يشمل الجانب العملي الذي اقتصرنا فيه على طريقتين لمعرفة مدى نجاعتها لتخفيض كمية الفلوريد في الماء المدروس ، و تتمثل هاتان الطريقتان: في طريقة الترسيب باستعمال أملاح الكالسيوم (  $CaCl_2, CaSO_4, Ca(OH)_2$  ) و طريقة التخثير و الدمج حيث استعملنا كمخثر الأملاح التالية (  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O, Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O, FeSO_4$  ).



صورة (7): مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV)

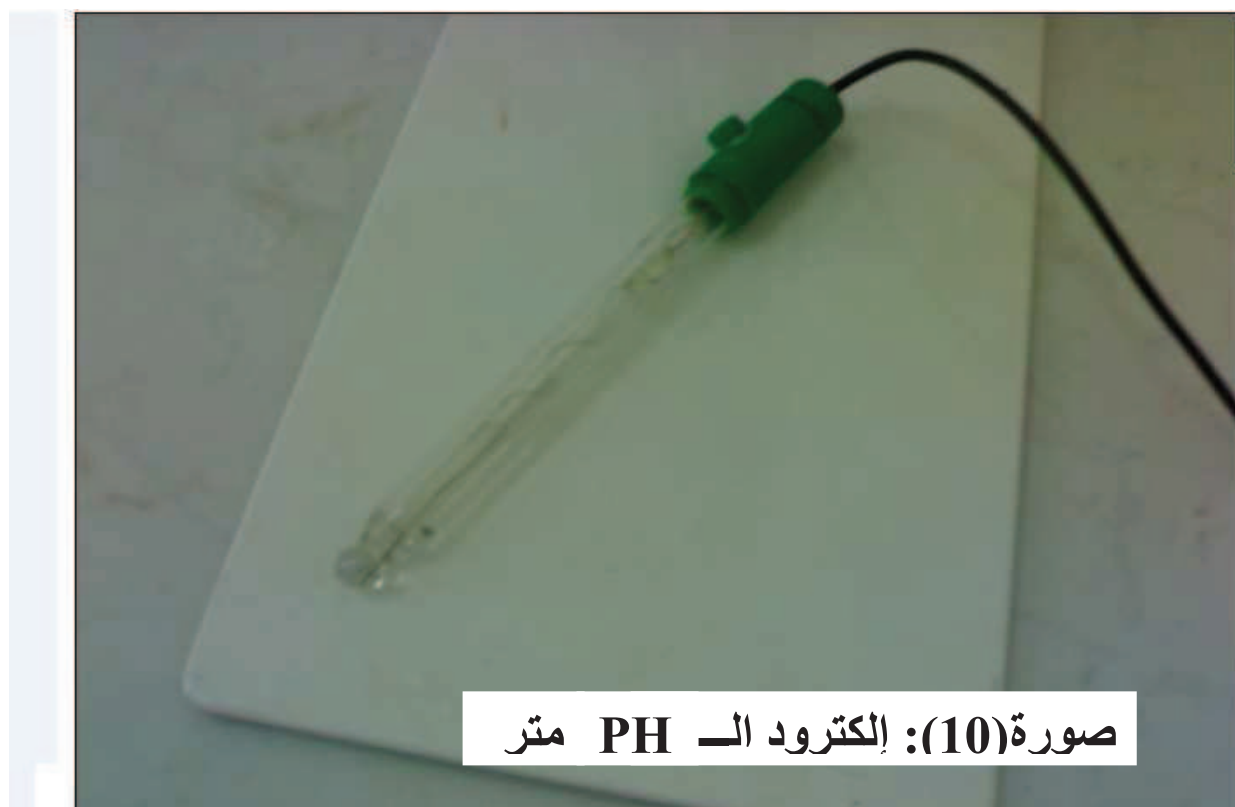


صورة (8): جهاز الPH متر





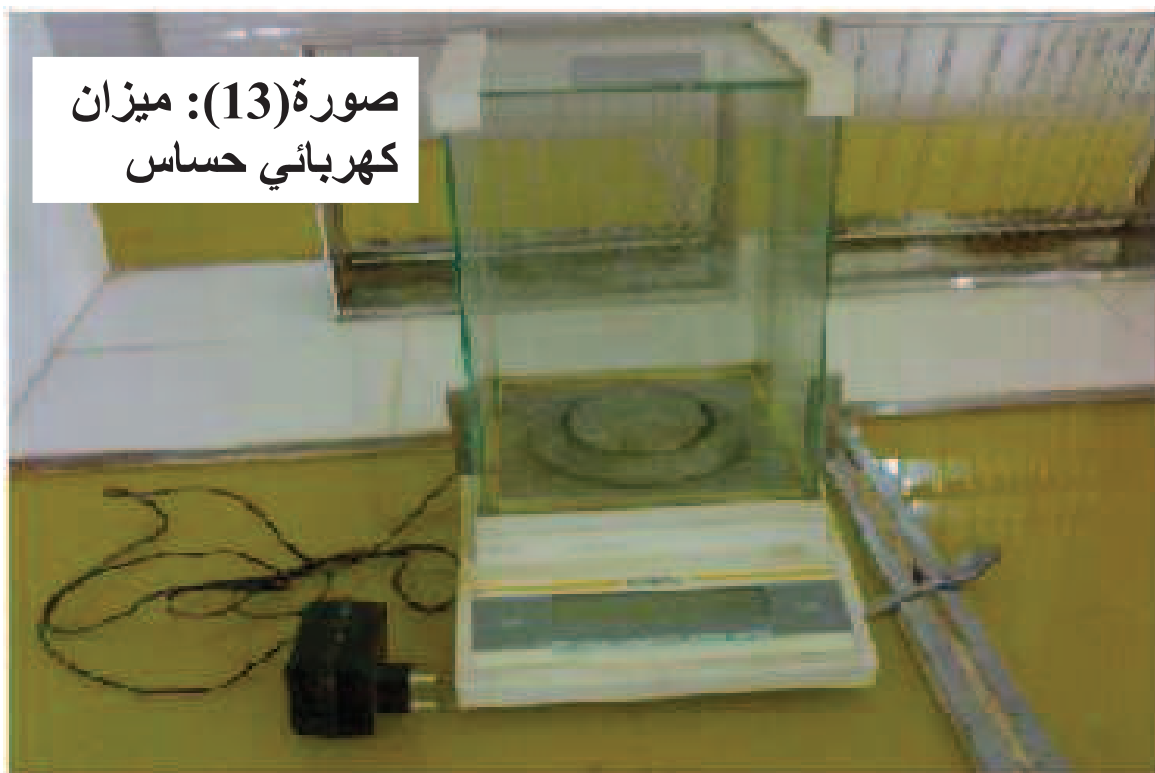
صورة (9): مخلاط كهرومغناطيسي



صورة (10): إلكترود الـ PH متر









## (I) نبذة تاريخية على الفلوريد:

إن قصة الفلوريد من الممكن أنها قد بدأت منذ فترة طويلة ومن المعتقد أن بعض كميات الفلور تكون قد أرسلت من قبل الأبخرة الناتجة عن ثوران البراكين سواء كانت هذه القصة حقيقية أم لا. ومن المؤكد أنّ الفلوريد هو المسؤول عن وفاة الأغنام بعد الانفجار البركاني وانبعث الفلوريد من البراكين لا يزال يؤثر على صحة البشر و الماشية في هذه الأيام [7][8].

أمّا دراسة الفلور و الفلوريدات وتأثيرها على البيئة بدأ بعد ذلك بكثير ،في القرن السادس عشر، مع استخدام الفلورسبار (فلوريت ،  $CaF_2$ ) كمادة لصهر المعادن، حيث قام الطبيب الألماني Georgius Agricola بوصف كيفية استخدام عمال المناجم الصخور المسماة الفلوري (الفلورسبار) للمساعدة على صهر المعدن الخام و هذا الأخير يدخل في عملية الصهر كمذيب لتقليل كمية الحرارة المطلوبة. وبعد أكثر من قرن في وقت لاحق سنة 1670، يقال أن العالم Schwanhard Heinrich من نورنبرغ، عضو في أسرة مكونة من نحاسي الزجاج ، وجد عدسات نظاراته أصيبت بحفر عندما عامل الفلورسبار مع حمض القوي. هذا ما جعله يضع أسلوبا جديدا لحفر الزجاج، وبقيت المادة المسببة لتآكله مجهولة والتي تبين فيما بعد أنها تحمل خصائص مشابهة لمادة الكلور، بعد ذلك بدأت محاولة عزل هاته المادة و قد استغرق ذلك عدة عقود.

ونظرا للأبخرة الناتجة عند إجراء تلك التجارب و التي أثرت على صحة الكيميائيين لاحظ هؤلاء أنه عند حل الفلورسبار في حامض الكبريتيك، كانت التأثيرات السريعة على الزجاج ،فقد حفرته حتى اخترقته. ويعزى ذلك إلى الأبخرة التي قامت بحل السيليكات ، حيث اقترح الصيدلي السويدي Scheele أن هذه الأبخرة تحتوي على حمض الفلورسبار التي وصفها بأنها حامض الفلوري. وعندما تم العثور على حامض مورياتييك الذي يتكون من الهيدروجين وغاز الكلور، فقد اقترح أن حامض الفلوري قد يكون مركبا من الهيدروجين وعنصر مجهول مع خصائص مشابهة لمادة الكلور. في نهاية المطاف ، في 1886 قام Moissan باستنباط أسلوب مبتكر بالكهرباء سمح له بعزل الفلور (لاحظ الصورة-1-). إلا أن صحته بدت عليها علامات التأثر ، فقال عندها : الفلوريد قصر حياتي عشر سنوات.

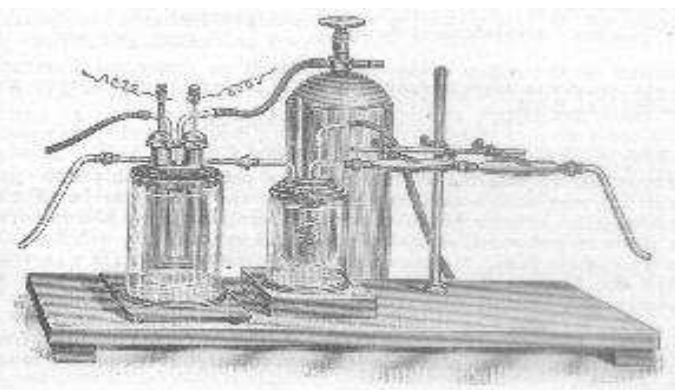
وتم اختراع أساليب بارعة لتحديد تركيزات الفلوريد في جميع المواد ولكنها كانت منخفضة للغاية. ومع ذلك ، تم العثور على الفلور في صخور الفوسفات في 1790، وابتداء من 1800 وجد في العظام والأسنان والبول. على الرغم من أوجه القصور وطرق التحليل ، فإنه أدرك أنّ التراكيز تكون عادة

أعلى في حفريات العظام. واقترح أنّ محتوى الفلوريد يمكن المستخدم من تحديد العمر الجيولوجي لحفريات العظام ، وهو الأسلوب الذي لا يزال قيد الاستخدام حتى اليوم [9]. وبحلول منتصف القرن التاسع عشر تم اكتشاف الفلوريدات في الدم ، والنباتات ، والقش ، والفحم ، والصخور والبحر.

و في الجوانب الطبية- قبل 1870 - اعتقاد راسخ بأن الفلوريد لديه دور في حماية الأسنان من التسوس، وفي عام 1907 ، أوصى الكيميائي الألماني Deninger بأقراص فلوريد الكالسيوم للوقاية من تسوس الأسنان ، ولكن فلورة المياه لم تظهر حتى عام 1945 في الولايات المتحدة. [10].



الصورة-2- العالم مويسان

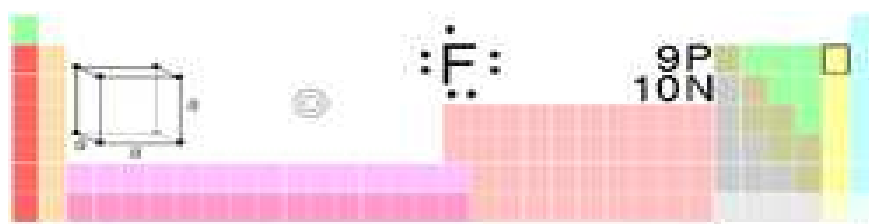


الصورة-1- تمثل جهاز مويسان لتحضير الفلور

بالتحليل الكهربائي لفلوريد البوتاسيوم مذاب في فلوريد الهيدروجين المسال

## (II) تعريف:

الفلور (بالإنجليزية: Fluorine) (الاسم مشتق من اللاتينية "fluere" والتي تعني (السريان)، يرمز له بالرمز F عدده الذري  $Z=9$ ، يقع في العمود 17 (العمود 5 من المنطقة P) و السطر الثاني من الجدول الدوري، إلكتروناته التسعة تتوزع عبر المدارات الأساسية و الفرعية حسب مخطط كلاشوفسكي كما يلي:  ${}^9\text{F}: 1s^2, 2s^2 2p^5$



صورة(03): موقع الفلور في الجدول الدوري

الكهروسالبية له حسب سلم باولينغ هي 4.0 و حسب سلم اولرد-روشو هي 4.10 فهي عالية لذا فهو عنصر مؤكسد قوي.

يوجد الفلور في القشرة الأرضية بنسبة 0.065 % [12]. وفي الطبيعة على هيئة النظير الوحيد  $^{19}\text{F}$ ، لكن حضر نظير آخر  $^{18}\text{F}$  ، بالتفاعلات النووية له نصف عمر أقصر من  $^{19}\text{F}$  بمقدار 1.87 ساعة [13]. يوجد في الطبيعة على شكل غاز ثنائي الذرة بلون أصفر شاحب.

### III- خصائصه:

#### 1-III الخصائص الفيزيائية:

##### 1-1-III الخصائص الفيزيائية للفلوريد:

الخاصية	القيمة
الوزن الذري	18.988
نصف القطر المشترك $A^\circ$	0.72
نصف قطر $X^\circ$	1.36
الألفة الإلكترونية Kcal/mol	79.6
كمون التشرّد ev	17.42
درجة الغليان $(C^\circ)$	188.2-
درجة الإنصهار $(C^\circ)$	219.6-
الكثافة g/ml	1.505
طول الرابطة F-F $(A^\circ)$	1.42
طاقة التفكك Kcal/mol	38.3
حرارة التبخر Kcal/mol	0.755
الضغط الحرج (atm)	55
درجة الحرارة الحرجة $(C^\circ)$	196-
الكمون النظامي (V)	2.87-
	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$

الجدول (1): يشمل مجموعة من الخصائص الفيزيائية للفلوريد [14][15].

## III-1-2) الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلوريد:

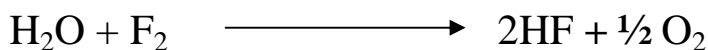
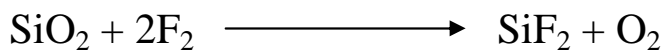
الذوبانية (غ/100 غ ماء) 18م°	الكثافة (غ/مل)	درجة التبخر (م°)	درجة الانصهار (م°)	المركب / الخاصية
0.13	2.64	1693	848.1	LiF
4.22	2.79	1704	995	NaF
92.3	2.48	1502	856	KF
130.6	2.88	1408	775	RbF
-	3.586	1251	682	CsF
$1.3 \times 10^{-5}$	-	2227	1263	MgF <sub>2</sub>
$1.8 \times 10^{-3}$	3.18	2500	1418	CaF <sub>2</sub>

الجدول(2): الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلور[14].

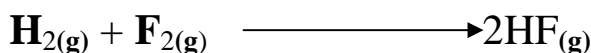
## III-2) الخصائص الكيميائية:

إنّ الفعالية الكيميائية للفلوريد تعود إلى أنّ جزيئاته ذات طاقة تفكك منخفضة وأفته الإلكترونية كبيرة، إلى جانب هذا تتميز الرابطة الكيميائية في معظم مركباته بالثبات، و بسبب الفعالية الكيميائية الكبيرة هذه لا يمكن الحصول على الفلور في الحالة الحرة من المحاليل أو أكسدة مركباته بالمؤكسدات المألوفة و إنما ينحصر تحضيره من الأوساط الامائية و بالتحليل الكهربائي، و لهذا يستعمل عادة المزيج (HF, KF) الأمامي و بتحليله كهربائياً ينتج الفلور.

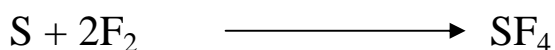
يعتبر الفلور جسماً مؤكسداً قوياً، ففي جو الفلور تحترق المركبات الثابتة مثل الزجاج (بشكل قطن) و الماء وفق المعادلات الكيميائية التالية:

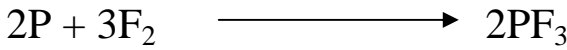


ويتفاعل الهيدروجين مع الفلور في الشروط العادية في الظلام مع انفجار:

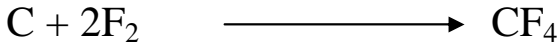


كما يتفاعل مع الكبريت و الفسفور حتى عند درجات حرارة منخفضة (-190م°):

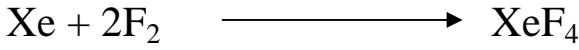




و هو الوحيد من الهالوجينات الذي يتفاعل من الكربون :



يؤكسد الفلور الزينون (غاز حامل) و لكنه لا يتفاعل مباشرة مع He , Ne , Ar :



بدأت استعمالات الفلور الواسعة منذ فترة قريبة لفصل نظائر اليورانيوم، أما في الوقت الحاضر فيستعمل في اصطناع البوليمرات، و يستعمل الفلور السائل و بعض مركباته وقودا للمركبات الفضائية [14].

### III-2-1) مركبات الفلور:

تتغير خواص الفلوريدات بحسب تغير طبيعة العناصر المشكلة لها و بحسب الأدوار و المجموعات:

- إذا انتمى العنصر إلى العناصر القلوية و القلوية الترابية مثل: Mg, Na, فإن ألاحها تسلك سلوك أساس مثل: NaF, MgF<sub>2</sub>.

- إذا انتمى العنصر إلى العناصر الانتقالية مثل: Al, فإن الملح المتشكل يسلك سلوكا مذبذبا كملح AlF<sub>3</sub>.

- أما إذا كان ضمن المنطقة P في الجدول الدوري مثل: Si, P, S, Cl, فإن الأملاح المتشكلة مثل: SiF<sub>4</sub>, PF<sub>5</sub>, SF<sub>6</sub>, ClF<sub>5</sub>, تسلك سلوكا حمضيا.

تنقسم روابط الفلوريدات إلى ثلاثة أنواع :

- شاردية: و توجد بشكل بلورات ذات درجة حرارة عالية مثل: NaF, CaF<sub>2</sub>.

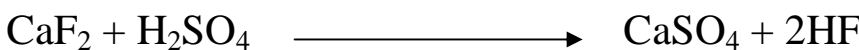
- مشتركة: وتكون بشكل غازي أو سائل.

- شاردية مشتركة: وهي المركبات الفاصلة ما بين الشاردية و المشتركة و غالبا ما تكون متطايرة.

إن أكثر الفلوريدات البلورية غير قابلة للانحلال في الماء كما في فلوريدات العناصر القلوية الترابية فيما عدا فلوريد البيريليوم الذواب، تتحلل فلوريدات المعان القلوية، وكذلك الفلوريدات AgF, HgF<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub> و فلوريدات أخرى في الماء بصورة جيدة.

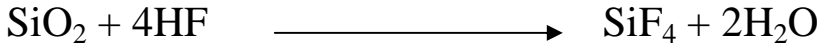
أما بالنسبة لفلوريد الهيدروجين (حمض فلور الهيدروجين) HF فيكون سائلا في الشروط العادية (درجة حرارة انصهاره -83م° و درجة غليانه 19.5م°)، ويعطي هذا السائل رائحة حادة و يدخن بصورة قوية في الهواء، يتفكك فلوريد الهيدروجين إلى ذرات بشكل واضح عند درجة حرارة تساوي 3500م° [14].

يحضر عادة بتأثير حمض الكبريتيك في الفلورسبار:





يتميز حمض فلور الهيدروجين بتفاعله مع ثاني أكسيد السيليكون:



لذا لا يحفظ HF في أوعية زجاجية، وإنما يحفظ في أوعية مصنوعة من الرصاص أو البلاستيك، و يعتبر مادة سامة فعند وقوعه على الجلد يسبب تقرحات مرضية صعبة الشفاء [15].

#### (IV) مصادره:

#### (1-IV) في الطبيعة:

#### (1-1-IV) في خامات المعادن:

يتواجد الفلور في جميع أجزاء القشرة الأرضية على نطاق واسع و بشكل أنيون الفلوريد  $\text{F}^-$ ، و يعد من بين العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية، حيث تمثل الفلوريدات 0.032 % من القشرة الأرضية حسب Fleischer [16]، و يحتل مقارنة مع وفرة العناصر الأخرى على القشرة الأرضية الرتبة الثالثة عشرة حسب Smith [17] والرتبة السابعة عشرة وفقاً لـ Fleischer [16] و NAS [18]، و هذه الفلوريدات عموماً تكون قد نتجت من الصخور الرسوبية و النارية بنسب تتراوح بين 0.06 % إلى 0.09 % من وزن الطبقات العليا من الغلاف الصخري [19]، إن الكثير من المعادن (خامات المعادن) تعرف باحتوائها على الفلوريدات لكن بنسب متفاوتة حيث تصل النسبة إلى 73 % في المعادن النادرة (LiF) griceite، ولكن بنسبة أقل من 0.2 % في الخامات الأخرى. أما من بين المعادن الرئيسية التي يتم استغلالها تجارياً معدن الفلورسبار (فلوريت)  $(\text{CaF}_2)$ ، ومعدن فلورو اباتيت  $(\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6)$  ومعدن الكريوليت  $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$  [12]، و من بين خامات فلورو اباتيت المتنوعة والأكثر أهمية اقتصادياً تلك الآتية من رواسب الصخور الفوسفاتية و التي في الغالب هي رواسب بحرية قديمة تستعمل لإنتاج الأسمدة الفوسفاتية و الفسفور بتعدينها، وقد يصل الاستهلاك السنوي لأكثر من 40 بلد لهذه الخامات حوالي 130 مليون طن حيث تحتل الولايات الأمريكية المرتبة الأولى بحوالي 32 مليون طن، لكن الاحتياط الأكبر يتواجد في المغرب و الصحراء الغربية. يستعمل حوالي 90 % من إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية كعلف للحيوانات و مكمل للأسمدة، بينما يستهلك أكثر من 30 مليون طن سنوياً في العالم من السماد الفوسفاتي، و الذي مآله في الأخير التربة مما يجعل كمية الفلوريد تتراوح بين 1.5 % إلى 3 % [20].

أما الفوسفات التي تستخدم في علف الحيوانات ، فقد خفضت كمية الفلور فيها لمنع التسمم بالفلوريد، لكن عند معالجة الصخر الفوسفاتي الخام يؤدي ذلك إلى تحرير كل HF و  $\text{SiF}_4$  فيمتزج كلاهما بالماء و



الهواء، لذا يمكن اعتبار المصانع المنتجة للأسمدة والفوسفات من بين المصادر الهامة للتلوث الفلوري [21].

من أهم استخدامات الفلورسبار (فلوريت) ( $\text{CaF}_2$ ) والتي تدخل في تحضير حمض الهيدروفلوريك ( $\text{HF}$ )، هذا الأخير يدخل في إنتاج الآلاف من المركبات الفلورية العضوية واللاعضوية، كما يستعمل في تحضير المبيدات الحشرية و المواد الصيدلانية وأجهزة النسيج و التكييف ، يستهلك حوالي 80% من الفلورسبار لإنتاج حمض  $\text{HF}$  و الباقي يستعمل كمادة نوعية لصهر المعادن في مختلف الصناعات في الولايات المتحدة الأمريكية [22].

يتواجد الكريوليت في غرينلاند و التي تعتبر المصدر التجاري المهم له حيث تضم احتياطيا ضخما من الكريوليت النقي مع شوائب الكوارتز، السبديرايت ، خليط الزنك ، الغالينا ، كلكوبايرايت كبريت النحاس والحديد وكانت هناك أيضا العديد من المواد المعدنية الأخرى المتفرقة التي تحتوي على الفلوريد مثل:

البانكوليت (ثاني فلورو الكلسيوم والألمنيوم  $\text{AlF}_3 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{NaF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ، كريوليثونيت

( $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} \cdot 3\text{LiF}$ ) ، فلوريت  $\text{CaF}_2$  و بكميات قليلة في جبال الأورال (روسيا) و كولورادو

(أمريكو). وقد أستعمل الكريوليت منذ القدم حيث استخدم لإنتاج الصودا بشكل بلورات بين 1859 و

1870 بخلط كل من الكريوليت مع الكلس عند درجة حرارة تعادل 1870م°، كما يدخل في صناعة

الزجاج كأحجار كريمة وفي بداية 1890 أستعمل مصهوره مع الألومين لتعدين الألمنيوم بالتحليل

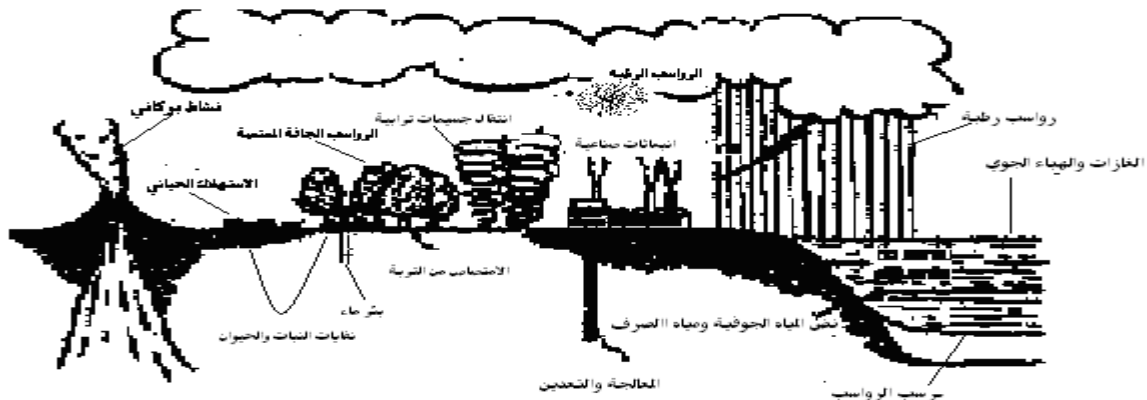
الكهربائي، ويستخدم 60% من منتج الكريوليت في صناعة الألمنيوم و 27% لصناعة المينا و حوالي

10% لصناعة الزجاج و 3% تدخل في أغراض أخرى، و قد استخدم كمبيد للحشرات شعبي ابتداء من

1930، و من مميزاته لهذا الغرض أنه قليل الذوبان و فعال لبعض الحشرات المستهدفة و ذو سرعة

تشنت ضعيفة مما يجعله أمنا بيئيا، يوضح الشكل (1) أدناه دورة الفلوريد و تنقله في البيئة انطلاقا من

مصادر مختلفة [23].



الشكل (1): مسارات تنقل الفلوريد في البيئة

(redrawn and modified from Weinstein, 1977). (Courtesy of ACOEM.)

## IV-1-2) في المياه الطبيعية :

قد يشكل التسمم بالفلوريد مشكلة صحية خطيرة للإنسان والمواشي الذي يحدث عندما يكون محتوى الفلوريد لمياه الشرب فوق 1.5 ملغ/ل، فقد حددت منظمة الأمم المتحدة للطفولة (اليونيسيف) 27 بلدا يوجد فيها ما يكفي من الفلوريد في إمدادات المياه و التي تحوي أكبر من 1.5 ملغ/ل و المسببة للتسمم الفلوري لدى الإنسان والماشية كما توضحه الخريطة المبينة في الشكل (02). و القائمة غير كاملة [1].

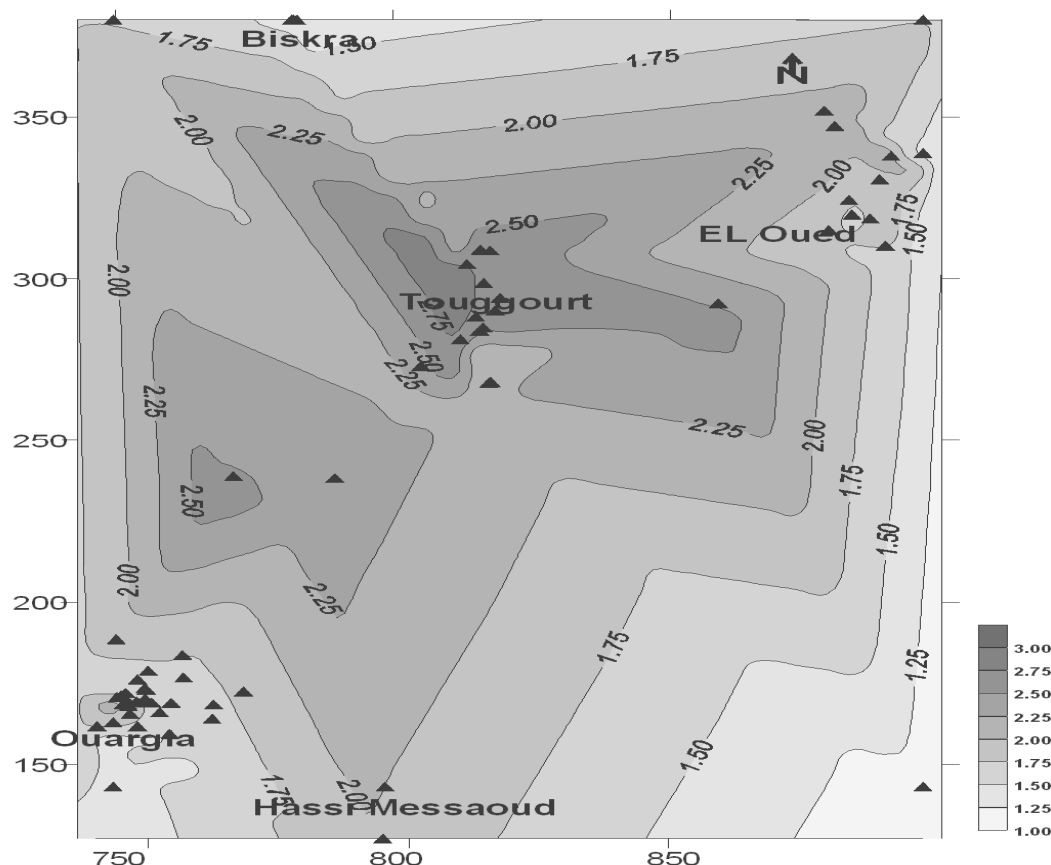


الشكل (02) : خريطة تبين البلدان التي تعاني من تسمم بالفلور (المصدر : منظمة الأمم المتحدة للطفولة).

. يكمن إستيطان الفلوريد في الجزائر بصورة كبيرة في الجنوب الشرقي (تقرت، ورقلة، بسكرة، الوادي، غرداية) كما تبينه الخريطة الموضحة في الشكل (03) [2].

في المياه الجوفية يعتمد تركيز الفلوريد على جيولوجية المنطقة و الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لها بالإضافة إلى المناخ، فالمياه الجوفية الجيدة تميل لاحتواء نسب أعلى من الفلوريد من المياه السطحية كالأنهار والبحيرات [24][25].

إنّ البيانات المتوفرة لنسب الفلوريد في المياه لمختلف البلدان لا تعطي سوى إشارات عامة و ذلك لقلة الدراسات الاستقصائية ، و بصفة عامة تشير المنشورات أنه إذا كانت المياه على تلامس مباشر بتراكيز مرتفعة للفلور يد المعدني فإنّ التراكيز تتراوح من 0.01 إلى 0.4 ملغ/ل [25].



الشكل(03):خريطة توزيع محتويات الفلوريد في المياه الجوفية

### Miopliocène الصحراء الشمالية

إذا احتوت بعض المناطق على فلوريد أو راسب الفوسفات فإن المياه التي تحتويها تكون في الغالب محصورة في هذا المجال، كما إنه قد يكون هناك اختلاف كبير لتراكيز الفلوريد على مسافات قصيرة و هذا يرجع إلى البنية الجيولوجية التحتية [26]. فعلى سبيل المثال، وجد أن التركيز انتقل من أقل من 0.1 إلى أكبر من 0.8 ملغ/ل على مسافة تقارب 8 كيلومتر، ففي النرويج يتغير تركيز الفلوريد من 0.05 إلى 8.3 ملغ/ل في مسافات قصيرة حسب جيولوجيا المكان. وتكون تراكيز الفلوريد عالية عادة في المناطق القاحلة حيث تحدث عملية التبخير [27]. فمثلا في شمال غرب الصين توجد منطقة قاحلة تغطي مساحة تقدر تقريبا بـ 300000 كلم<sup>2</sup> تضم صخورا البعض منها تحوي معادن بها الفلوريد بنسبة تتراوح بين 2-5%، والمياه الجوفية فيها أقل من 0.5 إلى 5 ملغ/ل من الفلوريد.

عند انتقال المياه من الجبال إلى المناطق القاحلة والأحواض فإن الفلوريد يتواجد في المياه بهذه المنطقة بسبب زيادات الرشح، والتغيرات في كيمياء المياه والتركيز التبخري، وفي شرق إفريقيا يحوي الواد المتصدع هو أيضا نسبا عالية من الفلوريد تصل إلى 300 ملغ/ل.

و في أجزاء من إثيوبيا و كينيا تم الإبلاغ عن كمية تعادل 700 ملغ/ل [28] كما أنّ الأنهار و البرك و البحيرات الحرارية و بحيرات الصودة بتنزانيا تصل كمية الفلوريد فيها على الترتيب 26 ، 65 ، 63 و 690 ملغ و / لتر [29].

وفي منطقة البحيرات بإثيوبيا تبين كيف يؤدي التبخر في المناطق البيئية القاحلة إلى تركيز الفلوريد. فالفلوريد الذائب يزيح التوازن من جهة  $CaF_2$  ، ولكن التركيز يؤدي إلى ترسب كالكسيت ( $CaCO_3$ )، وهذا يزيد من ذوبان الفلوريد :ومن هنا تحدث تركيزات عالية جدا [28] وفي المياه العذبة كمية الفلوريد تتزايد وفقا لعدة نشاطات بشرية منها عملية الفلورة مثل فلورة المياه الصالحة للشرب بإضافة 1 ملغ/ل من الفلوريد و النفايات الصناعية و صرف مياه المجاري، ، لكن هناك تأثيرات بيئية أخرى محتملة يجب أن تُترجم ضمن سياق ملوث آخر، والتي قد تكون أكثر أهمية. وهذا يتضح من الدراسة الاستقصائية لمستخدمي المياه المعالجة الذي سئل عن المخاوف المتعلقة بنوعيته [12].

صنف الفلوريد في أسفل قائمة تضم 67 مكونا، و التي احتوت في الأعلى المكونات المسببة للأمراض و الملوحة و الفسفور، ففي المياه العذبة يؤثر الأس الهيدروجيني و تواجد مواد معقدة على تكوين الأنواع (الأصناف)، ففي المياه الحمضية تغلب معقدات الألمنيوم [11].

pH	$F^-$	$AlF_2^+$	$AlF_3^0$	$AlF_4^-$
6	21.35	5.36	60.4	12.82
7	97.46	0.02	1.26	1.22
8	100	0	0	0
9	100	0	0	0

الجدول(3): يوضح مدى تأثير الأس الهيدروجيني علي الأصناف الكيميائية للفلوريد في المياه بوحدة

1ملغ من  $F^-$  /ل [30].

وبسبب اختلاط مياه الأنهار و البحار في مصبات الأنهار فإن تركيز الفلوريد سيختلف اختلافا كبيرا، فقد قدم كل من شامبل و آخرون دراسة حول هذا الموضوع حيث قاموا بتعيين كمية الفلوريد في مناطق مختلفة من مصب نهر بامليكو (Pamlico) (كارولينا –إمريكة) فكانت كمية الفلوريد تتراوح بين 0.09-2.45 ملغ/ل [31] ولكن أعلى المستويات ترتبط بالمصدر الصناعي المحلي .

نفس الباحثين 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 المتوسط نحو 1.3 ملغ/ل [32][11].

كما وجدت تراكيز عالية في العينات التي جُمعت من أعماق المياه قرابة السواحل الفرنسية، وقيم دنيا من مياه البحر الأبيض المتوسط والبحر الأحمر وبحر البلطيق (شمال أوربا) وقرب الأزور (جزر بالبرتغال) (Azores) [17]، فقد أُشير إلى أن القيم العالية للفلوريد تكون قد نتجت من النفايات الصناعية السائلة، أما القيم الشاذة هي نتيجة النقائص التحليلية. وعلى الأسس التخمينية تلك فإن ماء البحر له معدل 1.3 ملغ/ل من أنيون الفلوريد [32].

قدر أن حجم ماء المحيط الكلي  $10^{21} \times 1.37$  لتر، يحوي كمية من الفلوريد  $10^{12} \times 1.781$  طن و عليه فإنّ الفلوريد يتواجد باستمرار في مياه الأنهار والمحيطات، بفعل البراكين المنبعثة من تحت سطح البحر والفوهات. وبفعل ترسب الجسيمات والغازات والمواد العالقة في الغلاف الجوي، لكنها صغيرة مقارنة مع السابق.

أما التصريفات الصناعية المحلية المباشرة إلى البحر تقدم زيادات في الفلوريد لكن في أكثر الحالات تَخلط بسرعة وتخفف. وتركيزه في البحر ثابت، لأن المساهمات تتوازن بالعمليات مثل الاندماج بين كربونات الكالسيوم والفوسفات الموجودة في أنسجة الكائنات الحية البحرية [32] و الشيء الذي يبقيه ثابتا أيضا هو ترسيب المواد غير المنحلة وتشكيل الفلور - اباتيت في الرواسب. بالإضافة إلى ذلك حوالي 20 طنا من الفلوريد يصدر من سطح المحيط إلى الجو كبخاخات [33]، متوسط الوقت المناسب لإقامة الفلوريدات المحيطية يقدر ( 2 إلى 3 )  $106x$  سنوات [32]. وتختلف تحديد الأنواع من الفلوريد في البحر عنها في المياه العذبة، بسبب هيمنة المغنيزيوم في مياه البحر. حوالي 50 % من  $F^-$  و 47 % من  $MgF^+$ .

#### IV-1-3) في التربة و الصخور:

يتواجد الفلوريد في الصخور و التربة و الرواسب، وكمية تختلف حسب نوعية الصخور حيث تتراوح بين أقل من 100 ملغ/ل وأكثر من 1000 ملغ/ل في الكيلوغرام من الصخور [34].

ويقدر متوسط تركيز الفلوريد في مختلف الصخور للكيلوغرام الواحد في الولايات المتحدة بـ:

الحجر الرملي : 180 ملغ/كغ ، أنديسايت: 210 ملغ/كغ

الحجر الجيري : 220 ملغ/كغ الدولوميت: 260 ملغ/كغ

البازلت : 360 ملغ/كغ الطين الصفحي: 800 ملغ/كغ

وهناك بيانات كثيرة فمثلا في منطقة تيب (Tibet) في الصين، كانت القيمة المتوسطة بين 389 و

609 ملغ/كغ في كل من الحجر الرملي ، الصخور النارية والطين الصفحي والحجر الجيري [35].

إنّ الفلوريدات المتواجد في التربة مستمدة من المواد الأصلية والمتحللة بتأثيرات الكائنات الدقيقة والنباتات والحيوانات. و بعضه مستمد من ترسبات الغلاف الجوي أو الفيضانات على السطح، ولكنه في المناطق غير الصناعية يعتبر جزءاً صغيراً جداً من مجموع فلوريد التربة الكلي. وتتفاوت تقارير حول محتوى الفلوريد في التربة من أقل من 20 ملغ إلى عدة آلاف ملغ/كغ [36]. أغلب الفلوريد يرتبط بالطين المفتت و حتى التربة الأثقل تميل إلى تراكيز أعلى بكثير من التربة الرملية [37]. وعلى سبيل المثال بلغ عن تربة نيوزيلندا مدى من 68 ملغ/كغ وفي الرمل الخشن إلى 540 في الطين [38]، في حين أنّ الأتربة الرملية السويدية تتراوح كمية الفلوريد فيها بين 1 إلى 198 ملغ لكل 1 كغ من التربة و أنّ التربة الطينية بين 248 إلى 657 ملغ لكل 1 كغ منها، كما وجد أيضاً بأنه يوجد اختلاف لكمية الفلوريد في التربة للصخور الأساسية الأصلية، كما يختلف محتوى الفلوريد في التربة لمسافات قصيرة و هذا ما أدلى به العالم الجيولوجي Geeson و آخرون في عملهم [39].

#### IV-1-4) في الهواء:

يعتبر من أهم مصادر الفلوريد في الجوي كل من البراكين و النظم الحرارية المائية وكذلك الشقوق، كما يساهم أيضاً الخشب المحترق في الغابات و كمية أخرى تنتج من المحيطات، ويوجد ما يقارب 600 بركان ثائر معروف عندما تتصاعد حممها الذائبة على السطح تزود الهواء بأغلب الكميات من الفلوريد في الهواء [33][40]، و حسب ما أدلت به منظمة الصحة العالمية فإن ما يقارب 7000 إلى 8600 كيلو طنا من فلوريد الهيدروجين تطرحه البراكين في الهواء، من خلال ذلك فإن كمية الفلوريد تتناقص كلما ابتعدنا عن المصدر، و منه فإن مثل هذه الكميات تحدد بجوار المصدر و على فترات، ويشير نفس المصدر إلى أن كمية الفلوريد غير العضوي سواء كان غازياً أو جسيمياً في الغلاف الجوي عادة ما يقل عن 0.1 ملغ/م<sup>3</sup> و في أغلب الأحيان قد تقل عن 0.05 ملغ/م<sup>3</sup> [41]، إن الإنبعاثات البركانية في أيسلندا تحرر بشكل رئيسي حمض فلور الهيدروجين، لكن و جد أن الإنبعاثات البركانية في إيطاليا تشمل مجموعة من مركبات الفلوريد وهي فلوريد الهيدروجين، فلوريد الأمونيوم (NH<sub>4</sub>F)، ورباعي الفلوريد السيليكون (SiF<sub>4</sub>)، فلورو سيليكات الأمونيوم ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), فلورو سيليكات البوتاسيوم (K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) و فلورو- سيليكات الصوديوم (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) و فلورو بورات البوتاسيوم (KBF<sub>4</sub>) [8]، كما اكتشف أيضاً بالإضافة إلى ذلك وجود فلوريد الصوديوم (NaF) و فلوريد البوتاسيوم (KF) و فلوريد المغنيزيوم (MgF<sub>2</sub>) و فلوريد الكالسيوم (CaF<sub>2</sub>) [21]، وتعد البراكين مصدراً مهماً أيضاً لمركبات الفلوريد العضوية مثل CFC (مركبات كلورو- فلورو- كربون) و غيرها من المركبات العضوية الأخرى التي تحدث بشكل طبيعي.



**IV-2) المصادر الصناعية:****IV-2-1) تعدين الألمنيوم:**

يتم تعدين الألمنيوم بالتحليل الكهربائي للألومين ( $Al_2O_3$ ) المنصهر و المذاب في الكريوليت ( $Na_3AlF_6$ )، حيث ينتج عن هذه العملية انبعاث الفلوريد و الهيدروكربونات، وتبلغ كمية الفلوريد المنبعثة سواء كان غازيا أو جسيما من كل 1 طن من الألمنيوم المحضر من 20 إلى 35 كيلو غراما [42]، وفي سنة 1990 كان ناتج الألومنيوم العالمي 17832000 طنا، ومن خلال التقديرات الحسابية فإن كمية الفلوريد المنبعث تقدر بين 356640 و 624120 طنا سنويا، بعد ذلك تم إدخال بعض التعديلات و التحسينات على الطريقة فانخفض معدل انبعاث الفلوريد بمعدل 90% إلى 99% [43].

**IV-2-2) صناعة الحديد و الصلب:**

يتم تحضير الصلب حاليا بنوعين من التكنولوجيا : تتمثل في فرن القوس الكهربائي و فرن الأوكسجين الأساسي، في هذا العملية يتم فيها استخدام الفلورسبار من أجل زيادة تدفق السيولة و كذلك لمنع ذوبان الشوائب في كل من الكبريت و الفسفور [44][45]، في عام 1993 قدرت كمية الانبعاثات من فلوريد الهيدروجين الناتجة من منشآت الحديد و الصلب بحوالي 10 أطنان في الغلاف الجوي [46].

**IV-2-3) احتراق الفحم:**

منذ حوالي خمسين عاما لوحظ أن احتراق الفحم أدى إلى تآكل المعادن و سطوح الخزف ، و حفر الزجاج و الخزف الصيني ، وكذلك إلى الزيادة في محتوى الفلورايد في حبوب الشعير المجففة على الفحم، من خلال ذلك تبين أن احتراق الفحم يؤدي إلى تحرير حمض فلور الهيدروجين [47]، و يبلغ محتوى الفلوريد في الفحم من آثار قليلة في حدود 20 ملغ لكل 1 كلغ إلى غاية عدة آلاف من الملي غرامات ، و الجدول (4) أدناه يبين بعض النسب لتواجد الفلوريد في الفحم في بعض البلدان.

المنطقة	مجال التركيز	المصدر
فحم البخار شمال غرب الصين	440-120	[48]
	149-48	[49]
منطقة غير ملوثة الصين	المتوسط 152	[50]
منطقة متوسطة التلوث الصين	المتوسط 212	"
منطقة عالية التلوث الصين	المتوسط 656	"
الصين بيانات عن 337 عينة	بين 2350-15 المتوسط 268	[51]

المنطقة	مجال التركيز	المصدر
غرب الولايات المتحدة الأمريكية	140-19	[52][53]
شرق الولايات المتحدة الأمريكية	150-50	"
حوض illinois الولايات المتحدة الأمريكية	140-29	[54]
غرب كندا yukon	930-31	[55]
وادي Latrobe أستراليا	79-4	[53][47]
Collie أستراليا	55-16	"
فحم بريطانيا	أكبر من 0-170	[48]
الفحم المرتبط بالحجر (صخر طيني سهل الانفلاق) بريطانيا	55-25	"

الجدول (4): يبين مجموعة من الأمثلة لبعض البلدان لكميات الفلوريد (ملغ/كغ)

من الفحم المرتبط بالحجر .

إن كمية الفلوريد في الفحم تختلف باختلاف المنطقة فمثلا في أمريكا الشمالية و أستراليا و أوربا تكون الكمية متماثلة تقريبا، وفي الصين هناك مجالات مماثلة، لكن معظم الدول الأخرى تحوي كميات مختلفة وقد تكون أعلى بكثير [56]، ويزداد محتوى الفلوريد إذا كان الفحم مختلطا بالحجر .

وتعد كل من الولايات المتحدة الأمريكية و الهند و الصين و ألمانيا و أستراليا و الإتحاد السوفياتي سابقا من أكثر الدول التي تملك أكبر احتياطي من الفحم، يصل تقريبا إلى 80% من احتياطي العالم الذي يقدر بحوالي  $10 \times 10^{12}$  طنا [57]

كما بلغ إنتاج الفحم لعام 1997 حوالي 4100 مليون طن، هذه الكمية تحرر عنها ما يعادل 410000 طن من الفلوريد، هذا باعتبار أن كل 1 كغ من الفحم يحرق 100 ملغ من الفلوريد [49].

وتشير التقديرات إلى أن في الصين وحدها يتحرر ما يقارب 66398 طنا من الفلوريد سنويا من احتراق فحم البخار في الغلاف الجوي، و في الولايات المتحدة حررت سنة 1990 حوالي 19500 طن من الفلوريد منها 17700 طن على شكل فلوريد الهيدروجين، و تقدر الدراسات أنه سيكون مقدار الانبعاثات من الفلوريد لعام 2010 ما يقارب 25600 طن منها حوالي 23200 طن من HF [58]، وبعكس الصين في الولايات المتحدة الأمريكية وبعض البلدان الأخرى فإن أكثرية HF المنبعثة عن الاحتراق تزال بالتنظيف (المعالجة والتنقية).

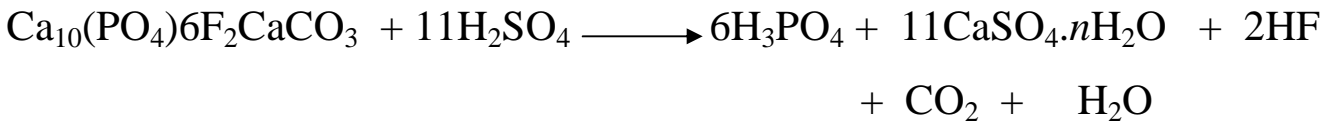


إن الآثار البيئية التي يخلفها الفلوريد الناتج من الفحم تتوقف على حسب الطريقة المستعملة لمعالجة الفحم، فمثلاً يتحرر الفلوريد بنسبة 75% إلى 97% [49]، كما أن الرماد المتطاير يحوي هو أيضا نسبة من الفلوريد لكن بكمية قليلة.

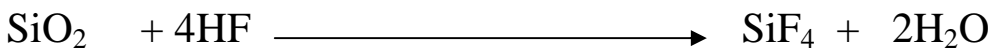
#### IV-2-4) الأسمدة الفوسفاتية ومركبات الفوسفور:

يتم تحضير حمض الفوسفوريك  $H_3PO_4$  بإحدى الطريقتين :

طريقة الفرنّ أو التيار الدافئ ويكون الانبعاث الأساسي فيها هو حمض الفوسفوريك بالشكل الجزيئي الرفيع أما طريقة الرطوبة فيحتمل أن ينبعث منها كل من فلوريد الهيدروجين ورباعي فلوريد السيليكون، وهذه الطريقة كانت تستعمل لعقدين ماضيين لإنتاج السماد في الولايات المتحدة الأمريكية، وكان يستعمل فيها أحد الأحماض التالية وهي حمض الكبريتيك و حمض النتريك و حمض كلور الهيدروجين مع صخرة الفوسفات لكن في الوقت الحاضر أصبح حمض الكبريتيك هو المادة الأساسية المستخدمة حيث يتفاعل مع صخرة الفوسفات وفق مراحل، وكخطوة أولى يتفاعل الحمض مع فوسفات ثلاثي الكالسيوم (فلورو الأباتيت  $Ca_{10}(PO_4)6F_2CaCO_3$ ) في الصخور فيتشكل فوسفات أحادي الكالسيوم الذي بدوره يتفاعل مع الحمض ليعطي حامض الفوسفوريك  $H_3PO_4$  والجبس  $CaSO_4.nH_2O$  وكذلك فلوريد هيدروجين HF وفق المعادلة:



وبما أن الصخرة تحوي أيضا على السيلكا بشكل ثنائي أكسيد السيلكون  $SiO_2$  يتفاعل هذا الأخير مع HF فيحرر كميات كبيرة من رباعي فلوريد السيليكون  $SiF_4$ :



تجرى العملية تحت الفراغ و الفلوريد المتبخر ينظف في حجم كبير من ماء المعالجة مما يؤدي إلى انبعاثات منخفضة. ففي مدينة فلوريدا مثلا متوسط الفلوريد المنبعث من إنتاج الفوسفات الطبيعي الممتاز يصل إلى 0.1 كلغ/طن أما في الخلاط 1.90 كلغ/طن من مبنى المعالجة. هذه الانبعاثات الأخيرة تنقى بإعادة تدوير المياه [59]. و الفلوريدات المتبقية في العملية الرطبة لحامض الفوسفوريك تستخدم في أغذية الحيوانات والمنتجات ثنائية الفلور من خلال تحويل ما تبقى من فلوريد السيليكون إلى رباعي الفلوريد. وتوجد في العديد من البلدان قرارات تنظم كمية الفلوريد المتبقية المسموح بها في الأعلاف الحيوانية. وفي المصانع القديمة ، تجفيف وطحن الفوسفات الصخري يؤدي إلى انبعاث كمية كبيرة من الجسيمات وكذلك استخدام وسائل تنقية أخرى مثل مرشحات الكيس. وينتج الغبار أيضا بالمعالجة

الميكانيكية للصخرة ويتم إزالة الفلوريد الغازي المنبعث بجهاز التنظيف الرطب.

إن للإنبعاثات الجزيئية الصغيرة تأثير ضعيف على حياة النبات بسبب قابلية ذوبانها المنخفضة، أما التأثير الأعظم فيمكن في حالة الإنبعاثات الكبيرة والتي قد تكون مؤثرة على أوراق النبات أو زيادة الحساسية لبعض النباتات لتفشي الآفات أو الأمراض، وقد كانت كفاءة مختلف أنواع معدات التنظيف في عام 1969 تتراوح بين 95 % إلى 99.9 % [60].

في هذه العملية الرطبة تنتج كميات هائلة من العجائن وغيرها من النفايات التي تحتوي على حمض HF و الجبس  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  و حمض فليوروسيليسيك و فليورو سيليكات البوتاسيوم والصوديوم، والتي يتم التخلص منها في البحر في المناطق الساحلية ، فتجمع في أحواض كبيرة للترسيب (وتسمى بالأكوام أو برك الجبس الفسفوري) و التي ترسل فيما بعد للتكليس.

#### IV-2-5) حمض فلور الهيدروجين و استخداماته الصناعية:

يدخل حمض فلور الهيدروجين في عدة صناعات منها:التنظيف المعدني و إزالة الأكاسيد في الطلي الكهربائي وفي النقش الكيميائي الرطب لشبه الموصلات كما يستعمل في الصناعات الإلكترونية حيث يستخدم في تآكل اللحام كما يستخدم في تحضير المركبات العضوية المحتوية على الفلوريدات مثل CFC (مركبات كلورو فلورو كربون) و لتخصيب اليورانيوم انطلاقاً من سداسي فلوريد اليورانيوم وكذلك في مشتقات كيميائية عديدة أخرى .

وكانت انبعاثات HF الناتجة من تصنيع أشباه الموصلات في الولايات المتحدة الأمريكية لسنة 1990 أكثر من 32 طناً منها حوالي 27 طناً في الجو [61].

#### V) تأثيراته:

##### V-1) على الإنسان:

إن وجود نقص أو فائض من الفلوريد قد يسبب تأثيرات صحية على الإنسان بينما الجرعات المعتدلة منه مفيدة للصحة. و الفلوريدات المستهلكة و الموجودة في الماء والأطعمة ، والأسماك البحرية ، والتي تمتص تقريبا ، تتوزع بسرعة في الجسم (لأسيما الهيكل العظمي والأسنان) ، فيتحد الفلور مع العناصر الأخرى التي توجد بكميات قليلة فيؤدي إلى إبطال مفعول إنزيمات البكتيريا التي تهاجم الأسنان مثلاً، لذلك فإن نقص أو زيادة هذا العنصر يؤدي إلى بعض الأعراض الصحية من بينها تسوس الأسنان وهشاشة العظام.... الخ، لذا فإن كمية الفلوريد الواجب استهلاكها يوميا و الآتية من المياه أو الأطعمة يجب

أن لا تتعدى القيمة المسموح بها كي لا يحدث أي تسمم بالفلوريد، فالجدول (5) أدناه يحدد بعض المقادير لمختلف الأعمار حسب USA [62].

الكمية الآمنة والتي يحتاجها الجسم يومياً / مل غرام	
العمر	حسب USA
أقل من سنة	0.1 – 0.5
1-3 سنوات	0.5 – 1.5
4-6 سنوات	1 - 2.5
الأطفال الأكبر من 7 سنوات	1.5 - 2.5
البالغون	1.5 - 4

الجدول (5): يحدد بعض المقادير لمختلف الأعمار حسب USA.

### 1-1-V تأثيره على الأسنان:

عندما يبتلع الطفل الكثير من الفلوريد فإنه يكون معرضاً لخطر تطوير حالة تعرف باسم التسمم بفلور الأسنان (Fluorosis). وفي أخف أشكال التسمم بفلور الأسنان فإن التسمم المعتدل يُظهر شرائح بيضاء على السن، أما الشكل الحاد له فتظهر فيه بقع قاتمة و خطوط (تعرف بخط العرجون) على الأسنان كما توضحه الصورة (3) و(4).



الصورة (5): توضح البقع التي تنتج من

التسمم بالفلور (التسمم الحاد)

الصورة (4): توضح بداية التأثير بالتسمم

الفلوري (التسمم المعتدل)

في حين أن أشكال التسمم بالفلور المتقدمة يمكن أن تضعف مينا الأسنان وتسبب ذلك في هشاشتها مما يجعلها تتفتت و تنهار و تصبح سهلة الكسر. ويعد فلوريد السبب في هذه الأوضاع، و ذلك عن طريق

تراكمه داخل الأسنان فيحدث بذلك تمعدن لسن ، التسمم بفلور الأسنان يمثل التأثيرات السمية للفلوريد، وبالتالي يطرح السؤال الأكبر مدى وجود تأثيرات أخرى في أنسجة الجسم وقد تؤثر بشكل مماثل. كما لاحظ الفريق العامل البيئي:

"التسمم بالفلور هو نتيجة لإعادة ترتيب الفلوريد في البنية البلورية لمينا السن لأنه لا يزال في تزايد. ومن الأدلة على فعالية الفلوريدات و قدرتها على تسبب تغيرات فسيولوجية داخل الجسم ، وهذا ما يثير المخاوف من أضرار مماثلة يمكن أن تحدث في العظام "

إنّ المدى الذي يسببه التسمم بالفلور للأسنان يقدم دلالة واضحة في نظام الضرر الذي لا يزال مسألة نقاش. لكن الشيء الذي لا نقاش فيه هو أن الملايين من الأطفال(خاصة في الولايات المتحدة الأمريكية) يحدث لهم التسمم بالفلوريد نتيجة المعالجة بالفلوريد لمياه الشرب و الذي يعد من الأسباب الرئيسية [63]. لكن في التراكم المنخفضة للفلوريد يقل حدوث تسوس الأسنان. ويرجع ذلك إلى ثلاث آليات :

(1) تثبيط الأيض البكتيري.

(2) تثبيط إزالة تمعدن الأسنان بسبب الأحماض المتكونة على سطح ميناء الأسنان

(3) تعزيز إعادة التمعن من خلال تشكيل طبقة قليلة الذوبان ،مشابهة للفلوراباتايت [64].

ويرجع الباحثون منافع الفلوريد في منع التسوس لتفاعله مع معدن الأسنان . كما تروج صناعة معجون الأسنان للفكرة الشائعة:إن بالفلوريد يجعل الأسنان أكثر مقاومة للأحماض.

### V-1-2) تأثيره على المخ والذكاء:

إن مسألة كيفية تأثير الفلوريد على المخ جلبت اهتمام كثير من الباحثين في جميع أنحاء العالم. ففي عام 2007 فريق بحث من البرازيل ،الصين ، الهند ،إيطاليا ، المكسيك ، والولايات المتحدة ،أجروا تحاليل جديدة وهامة ، بما في ذلك ثلاث دراسات أثبتت تأثير الفلوريد على معدل الذكاء عند الأطفال [65][66] [67] فالعديد من الدراسات التي أجريت على الحيوانات تحقق آثار الفلوريد على التعلم والذاكرة و السلوك [68][69].

هذه الدراسات تعزز المخاوف التي أعربت عنها الولايات المتحدة في المجلس الوطني للبحوث في عام 2006 ، وكذلك تسليط الضوء على أنه ليست الأسنان وحدها تتأثر بالفلوريد ،بل إنّ الدماغ هو أيضا يتأثر كثيرا بالفلوريد أثناء مرحلة الرضاعة والطفولة. كما لوحظ في استعراض قدم في خريف هذا العام (2006) من قبل عالمين من علماء جامعة هارفارد( فيليب غرانجان وأنا تشوي) :

"في البشر ، حتى الآن حيث تم توثيق سوى خمس مواد لسمية الجهاز العصبي : الرصاص ، وميثيل الزئبق ، ومركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور والزرنيخ ، و الطولوين. من هذه الأدلة، بما فيها الدراسات

التي أجريت على بعض من هذه المواد ، يمكن استخلاص أوجه الشبه التي تشير إلى أن الفلوريد يمكن أن ينتمي إلى نفس الفئة من السميات ، ولكن الشكوك لا تزال قائمة " [70].

في حين أنّ الشكوك لا تزال قائمة كما هو شائع في العلوم، فإن العديد من الدراسات التي نشرت عام (2007) تحرز تقدما هاما في معالجة بعض أوجه القصور في البحوث السابقة. على وجه الخصوص

،فإن الدراسة التي أجراها روشا - أمادور دال ، وآخرون. في عام 2007 بين مجموعة من أطفال المكسيك تربط بين ارتفاع الفلوريد (5ملغ/ل) في المياه و انخفاض معدل الذكاء، قطعت خطوات هامة في الاتجاه الصحيح من خلال التحكم في وقت واحد على العوامل الرئيسية التي تؤثر على معدل الذكاء المعروف ، بما فيها تعليم الأم ، والدخل ، والتعرض للرصاص، والطفولة. بالإضافة إلى السيطرة على هذه العوامل ساعدت الباحثين المكسيكيين في القضاء على مصدر التحير.

فعلماء النفس قاموا بإجراء اختبارات لمعدل الذكاء للأطفال الذين يعانون من تعرض لارتفاع نسبة الفلوريد و الذين لا يعانون من ذلك،و وفقا لذلك قالوا:

"وجدنا أن وجود الفلوريد في البول كان مرتبطا مع انخفاض الأداء والنطق ، ودرجات معدل الذكاء الكامل قبل وبعد مراعاة عوامل الإرباك. وعلى نفس النمط لوحظت أن لتغير كميات الفلوريد في الماء تحدث تغيير لأثاره في البول و أشار إلى أن لكل ملي غرام زيادة من الفلوريد في البول يحدث انخفاض قدره 1.7 نقطة في معدل الذكاء الكامل الممكن توقعه " [65].

وكذلك الدراسات التي أجريت على الحيوانات، هي أدلة موثقة على آثار سمية الفلوريد مباشرة على نسيج المخ ، حتى في مستويات تقل عن 1 ملغ/ل الفلوريد في الماء [71]. وتشمل هذه الآثار :

- انخفاض نيكوتينيك أسيتيل كولين في المستقبلات.
- انخفاض في المحتوى الدهني.
- ضعف الدفاعات المضادة للأكسدة.
- الأضرار التي لحقت قرن آمون.
- الأضرار التي لحقت خلايا بركنجي(خلايا بوركنجي بين الطبقات الجزيئية والحبيبية لقشرة المخيخ).
- زيادة امتصاص الالومنيوم.
- تشكيل لوحات بيتا نشواني (الشذوذ الكلاسيكي في الدماغ المعروف بمرض الزهايمر).
- تفاقم الآفات الناجمة عن نقص اليود.
- تراكم الفلورايد في الغدة صنوبرية [71].

## V-1-3 تأثيره على العظام:

العظم يتكوّن بشكل كبير من فوسفات كالسيوم معدني مماثل إلى بلورة هيدرو كسي اباتيت الكالسيوم البلّوري  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ . أيونات الفلوريد يمكن أن تستبدل في مكان الهيدروكسيد ، مما يؤدي إلى تغيير ذوبانية و قساوة النسيج العظمي، و يبدو أن هناك أدلة قوية على أن ابتلاع الفلوريد داخل الجسم يحفز العظم مباشرة على تكوين فليورواباتايت [72][73][74][50]. خلافا لبعض التقارير الطبية والوبائية الأخيرة ،الأدلة تشير إلى أنه ليس هناك علاقة كبيرة بين قوة العظام والتعرض للفلوريد [75][76].

الهيكل العظمي يتسم بالفلوريد لكن ليس من السهل التعرف على المرض حتى يتطور إلى مرحلة متقدمة. أما الكميات المفرطة من الفلوريد و التي أودعت في الهيكل العظمي تكون بأكثر نسبة في مسامي العظام مقارنة بالقشرية للعظام. إنّ التغييرات الحادثة في العظام تم الكشف عنها من خلال صور الأشعة. و أقصى قدر من الآثار السيئة للفلوريد تكتشف في الرقبة والعمود الفقري والركبة والكتف والحوض والمفاصل. كما أنه يؤثر على المفاصل الصغيرة لليدين والقدمين. و من بين الشكاوى المعتادة للمرضى آلام الرقبة والظهر والمفاصل والتصلب ويبدأ في المناطق التي تسود فيها مسامي العظام. و مع زيادة تركيزات الفلوريدات في العظام يشتد الألم، ويرتبط ذلك بجمود وتقييد حرية الحركة لها، وكذلك سرطان عنق الرحم و العمود الفقري ، ومفاصل الركبة والحوض وكذلك مفاصل الكتف.

عندما يحدث ترسب فلوريد الكالسيوم - الأباتيت في العظام ، فإن كثافة العظام تزداد و أيضا كتلة العظام في العمود الفقري ، من خلال الثقب التي تمر عبرها الأوعية الدموية و الأعصاب ، و تصبح مقيدة ، مما يؤدي إلى ضغط زائد على الأعصاب والأوعية الدموية التي تؤدي لشلل والألم المبرح. وخصائص التغييرات الهيكلية في العظام عند التسمم بالفلوريد تكمن فيما يلي:

- زيادة كتلة العظام وكثافتها

- أعران وهي عظيمات نامية فوق عظم (إنتبات عظمي) في سطوح العظام.

- زيادة تشقق عظامي فيما يتعلق بامتزج السطوح.

- زيادة حجم تريبيق (trabecular) العظام ، والقشرية المسامية.

- زيادة قطر الوحدة الأساسية في بناء العظم وإحداث بقع فيها.

- تشكيل غير معدن بالعضروف موضع داخل ترابيق في النسيج العظمي ولكن ليس في قشرية

العظام.



- تراكم غليكوز أمينو غليكان (Glycosaminoglycans) خاصة ايزومير الكبريتات ديرماتان (مصاوغ للكوندرويتين) في غضروفي الأفة من مسامي العظام [77].



الصورة (5): تمثل يد لشخص من السنغال تسمم بالفلوريد لاستهلاكه مياه الشرب تحوي أكبر من 4ملغ/ل من الفلوريد لمدة 15 سنة [78].

#### V-1-4) تأثيره على نظام الغدد الصماء:

هناك أدلة تشير إلى أن العديد من أنواع التأثيرات للفلوريد على وظيفة الغدد الصماء أو الاستجابة لها فآثار من الفلوريد قد تحدث تغيرات تختلف في الدرجة والنوع من فرد لآخر . ولذا فإن وجود الفلوريد في الغدد الصماء يؤدي لتغيير وظيفتها أو طبيعتها .  
برغم انه قد لا يكون في معنى محاكاة هرمون طبيعي. فآليات العمل ما زال يتعين عليها أن تشمل الآليات المباشرة وغير المباشرة ، فعلى سبيل المثال ، التحفيز المباشر أو تثبيط إفراز هرمون عن طريق التدخل في الوظيفة الثانية لرسول والتحفيز غير المباشر أو تثبيط إفراز هرمون بها كحالة عامة مثل توازن الكالسيوم ، وتثبيط الأنزيمات الهامشية التي هي ضرورية لتفعيل الهرمون الطبيعي.  
كما إن لبعض هذه [الغدد الصماء] الآثار المرتبطة بمدخول الفلوريد الذي يمكن تحقيقه في تركيز الفلوريد في مياه الشرب من 4 ملغ / لتر أو أقل ، وخصوصا للأطفال الصغار أو للأفراد مع ارتفاع استهلاك المياه. ولكن في الآونة الأخيرة كان العمل على وضع حد للإختلالات الهرمونية والمواد الكيميائية المعطلة للغدد الصماء أو لتطوير وزيادة مخاطر الآثار السلبية ، قد تكون مرتبطة بالإختلالات التي تبدو خفيفة أو اضطرابات في تركيز هرمون. وثمة حاجة إلى مزيد من البحث لاستكشاف هذه الاحتمالات فمن الضروري إذن بذل المزيد من الجهد لوصف الآليات المباشرة وغير المباشرة لعمل الفلوريد على نظام الغدد الصماء والعوامل التي تحدد الرد ، إن وجدت ، في أي فرد [79].

**(5-1-V) التعرض للاستنشاق:**

التعرض الأكثر للاستنشاق يحدث عادة في وضع مهني ومعظم المعلومات المتاحة بشأن الآثار السمية للفلور والتعرض للاستنشاق يأتي من دراسات التعرض لفلوريد الهيدروجين أو حمض الهيدروفلوريك. وهناك أيضا عدد محدود من الدراسات المفيدة بشأن التعرض للاستنشاق الفلور أو الجسيمات غير العضوية من مركبات الفلوريد. إلا أن الدراسات التي أجريت على الحيوانات لا تقع بشأن التعرض للآثار السامة لجسيمات مركبات الفلوريد والآثار السمية للفلوريد الهيدروجين. إن الاستنشاق الحاد لفلوريد الهيدروجين يحدث بقاءً في الوجه، كما يمكن أن يسبب تقرحات بالقصبيات الهوائية فيحدث نزيفا أو الوذمة الرئوية، و بالإضافة إلى ذلك تلف الكلى و الكبد، وقد يؤدي للموت. ومن الآثار الأولية عند الاستنشاق الحاد للفلوريد هي تهيج الأنف و العين (عند مستويات منخفضة)، والوفاة بسبب الوذمة الرئوية (عند مستويات عالية). و من أهم الآثار الصحية المزمنة للاستنشاق عند التعرض مركبات الفلوريد أو فلوريد الهيدروجين هو تسمم الهيكل العظمي [80].

**(6-1-V) الفلوريد و السرطان:**

الفلوريدات لديها القدرة على بدء أو تعزيز السرطان، وخصوصا في العظام ولكن الأدلة حتى الآن مؤقتة ومختلطة. وكما ذكر أعلاه فإن ورم لحم العظم يكون استثنائيا في السرطان بسبب تأثير الفلوريدات فتحدث ترسبات في العظام كما تؤثر الفلوريدات على خلايا العظام، لأن الفلوريد يحفز انتشار خلية بناء العظم، وثمة خطر نظري يكمن في توسيع الخلايا الخبيثة. وقد أثار ذلك مخاوف من أن التعرض للفلوريد قد يكون عاملا خطيرا مستقلا لورم لحم العظم. إن مبادئ بيولوجيا الخلايا تشير إلى أن المحفزات لسرعة انقسام الخلايا وزيادة المخاطر التي يتعرض لها البعض على أن يصبح تقسيم الخلايا الخبيثة إما عن طريق حفز عشوائي أو عن طريق تحويل الأحداث لكشف الخلايا الخبيثة كانت من قبل في حالات غير مفصلة [79].

**(7-1-V) الفلوريد و تأثير على جهاز المناعة:**

إن المرضى الذين يعيشون في أي مجتمع فيه مياه الشرب معالجة بالفلور اصطناعيا أو تحتوي بصورة طبيعية على الفلوريد بـ 4 ملغ / لتر يحدث لهم تراكم للفلوريد في نظام الهيكل العظمي. و يحتمل أن تكون تراكيز الفلوريدات عالية جدا في عظامهم. ليس ثمة شك في أن الفلورايد يمكن أن يؤثر على الخلايا المشاركة في تقديم الاستجابات المناعية. ويمكن أن يؤثر في المناعة الخلطية، و إنتاج الأجسام المضادة للمواد الكيميائية الغريبة.



والسؤال هو ما هي النسبة ، إن وجدت ، من السكان والذين يستهلكون مياه الشرب التي تحتوي على الفلورايد بتركيز 4.0 ملغ/لتر على أساس منتظم والتي ستكون أجهزتهم المناعية معرضة للخطر؟. ليس لأحد دراسة وبائية تتضمن ما إذا احتوت مياه الشرب على الفلورايد بمعدل 4 ملغ / لتر والتغيرات في وظائف المناعة. كما لم تبحث ما إذا كان أي شخص مصاب بمرض نقص المناعة يمكن أن يسمح له ابتلاع الفلورايد في مياه الشرب .

من الناحية المناعية فالأفراد الذين تنقصهم المناعة (مثل الإيدز ، واستبدال نخاع العظام للمرضى) يمكن أن يكونوا في خطر أكبر الآثار التي يسببها الفلورايد . ومن الأهمية بمكان أنه بالعناية البيوكيماوية و بإجراء دراسات ، وذلك لتحديد ما يحدثه تركيز الفلورايد في العظام والسوائل الخلالية(ويقوم السائل الخلالي بوظيفة هامة في تزويد الخلايا بالمواد الغذائية ونضح الفضلات ويقوم بوظيفة الاتصال بين الخلايا)، و من التعرض للفلورايد في مياه الشرب يصل إلى 4 ملغ /ل والذي يؤثر أيضا علي النخاع العظمي هو المصدر الذي ينتج خلايا جهاز المناعة [79].

### **V-1-8) الفلورايد وأثاره على الأغشية المخاطية المعوية:**

تعد آلام البطن الحادة، والإسهال، والإمساك، والدم في البراز، والشعور المتضخم (غاز) في المعدة والغثيان والشعور بإعراض تشبه أعراض الأنفلونزا وتقرحات الفم وفقدان الشهية هي عموما الشكاوى التي يسببها التسمم فلوري.

ومن المعروف أن الفلورايد يتحد مع HCl في المعدة ، ويتحول إلى حامض له قدرة عالية للتآكل. و منه فإن المعدة والأمعاء البطانة (الغشاء المخاطي) قد تتدمر مع فقدان الزغيبات الدقيقة جدا (وهي المسؤولة عن امتصاص المواد الغذائية المفيدة من الطعام).

### **V-2) خلاصة:**

- 1) يمكن تلخيص الجرعات السامة والمفيدة فيما يلي :
- أقل من 0.5 ملغ/لتر: نقص الفلورايد يسبب حدوث تسوس الأسنان.
- بين 0.5 و 1.5 ملغ / لتر : الجرعة المثلى لمنع تسوس الأسنان.
- بين 1.5 و 4 ملغ / لتر : خطر التسمم بالفلورايد على الأسنان(ترسبات على الميناء).
- أكثر من 4 ملغ / لتر : خطر التسمم بالفلورايد على الهيكل العظمي (آلام العظام والمفاصل مصحوبة بتشوّهات) [81][82][83].

وبسبب تثبيت الكالسيوم الأيوني بأيون الفلورايد، هذا الأخير يؤدي إلى نقص التكليس في الجرعات العالية جدا ، وايون الفلورايد يمكن أن يسبب حالات مرضية، عند التعرض الحاد للفلورايد مثل نزيف

الأمراض المعوية، التهاب الكلية الحاد ومختلف الآفات في الكبد وعضلة القلب والقيء وآلام البطن و الغثيان والإسهال وحتى التشنجات بل هي الأعراض الأولى للتسمم [84][85].

(2) أما فيما يخص الاستخدامات البشرية فلقد حددت هيئة الصحة العالمية و غيرها من الهيئات القومية و العالمية مواصفات لمياه الشرب الصالحة لاستعمال الإنسان كالحد المرغوب فيه لمجموع المواد الصلبة الذائبة في الماء بما فيها أنيون الفلوريد، كما يوضحه الجدول(6).

المواصفات الروسية	المواصفات الأمريكية	المواصفات الكندية	مواصفات الإتحاد الأوربي	مواصفات هيئة الصحة العالمية	الفلوريد
1.5	2	1.5	1.5-0.8	1.5	

الجدول(6): الحد الأقصى المسموح به للفلوريد بملغ/ل في ماء الشرب

(3) إن الحدود المقترحة لتركيز الفلوريدات في الماء يتوقف على درجة الحرارة السائدة في المنطقة، فالجدول(7) يبين هذه الحدود.

الحد الأعلى لحرارة الجو(م°)	الحد الأدنى للفلوريد ملغ/ل	الحد الأعلى للفلوريد ملغ/ل
12-10	0.9	1.7
14.6-12.1	0.8	1.5
17.6-14.7	0.8	1.3
21.4-17.7	0.7	1.2
26.2-21.5	0.7	1.0
32.3-26.3	0.6	0.8

الجدول(7): الحدود المقترحة لتركيز الفلوريدات في الماء بتغير درجة الحرارة.

## (I) مقدمة:

يعد الفلوريد أحد العناصر الكيميائية التي ترتبط بالصحة والبيئة، فهو من العناصر السامة عندما يتواجد بنسب تتجاوز الحدود المسموح بها وله تأثيرات متنوعة على صحة الإنسان، و يصل للجسم عن طريق بعض المأكولات أو استنشاق أبخرة أو هواء محمل بالفلور أو مركباته و الناتج من المنشآت الصناعية أو شرب المياه التي تحوي كميات معتبرة من الفلوريد.

ولهذا فإن فصل أيون الفلوريد من محاليله المائية المختلفة من المسائل المهمة في الكيمياء التحليلية والمجالات التطبيقية والصناعية وهناك عدة طرائق للتخلص من الفلوريد ، منها طرق الترسيب، الامتزاز والأغشية.

إن اختيار التقنية المناسبة يحتاج دراسة شاملة و معمقة لأن نجاعة تقنية المعالجة مرتبطة بصفة مباشرة بالخصائص الفيزيائية-الكيميائية للمياه المقصودة بالدراسة، وكذلك الظروف البيئية المحلية مع الأخذ بعين الاعتبار الجانب الاقتصادي .

## (II) طرق و تقنيات تخفيض الفلوريد:

### (1-II) الطرق الكلاسيكية (الفيزيو-كيميائية):

#### (1-1-II) المعالجة الكيميائية بالترسيب:

تعتمد هذه الطريقة على ترسيب أنيونات الفلوريد المنحلة في الماء باستعمال أملاح أخرى في الغالب تكون أملاح الكالسيوم و الألمنيوم لأن الملح المتشكل عندها يكون قليل الانحلال ، في نهاية المطاف و بعد عملية الخلط يتم فصل الراسب المتشكل بالطريقة الفيزيائية (عملية الترشيح)، كما يمكن أن تبقى بعض كميات من الكواشف المستعملة في عملية الترسيب مما يؤثر على نوعية الراسب ، فمثلا عند استخدام أملاح الكالسيوم بزيادة قد يؤدي ذلك لتشكيل معقدات ذوابة مثل  $CaF^+$  [87].

#### (1-1-1-II) الترسيب باستعمال أملاح الكالسيوم:

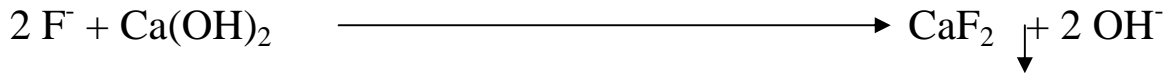
##### (1-1-1-1-II) المبدأ:

تستخدم عادة كل من أملاح الكالسيوم التالية ( $Ca(OH)_2, CaCl_2, CaSO_4$ ) لترسيب الفلوريد علي شكل  $CaF_2$ .

#### \*الترسيب باستعمال الجير $Ca(OH)_2$ :

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

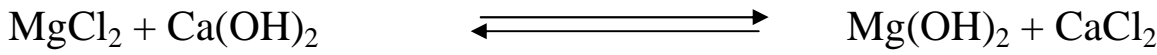
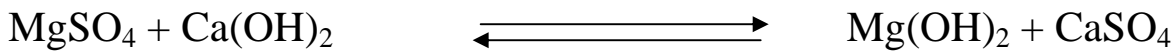
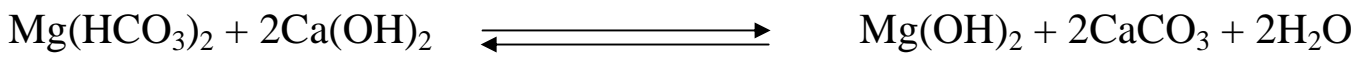
في هذه العملية يشكل أنيون الفلوريد مع الكالسيوم ملحا شحيح الذوبان وفق المعادلة أدناه: [88]



من أجل إزالة شبه تامة لأيونات الفلوريد ينبغي علينا استعمال كميات زائدة من الجير و هذا راجع إلى الذوبانية القليلة لـ  $Ca(OH)_2$ ، ومنه تستهلك هذه الطريقة كميات معتبرة من المواد الكيميائية، مع كل هذه الإضافة فإنه تبقى أيونات الفلوريد و لو بكميات قليلة و هذا راجع لذوبانية  $CaF_2$  حيث حاصل الذوبانية عند 20م° هو  $K_{ps} = 4.10^{-11}$ .

ومع ذلك ، نعتمد الترسيب مع الجير ، عندما تكون المياه تحوي كميات ضعيفة من الفلوريدات. هذه الأخيرة (الفلوريدات) تمتز على هيدروكسيد المغنزيوم المتشكل عند الترسيب.

الظاهرة السائد تكمن في إمتزاز الأيونات  $F^-$  على مواقع أكاسيد المغنزيوم التي تشكلت بفضل وجود ما يكفي من المغنزيوم في الماء. المعادلات العامة لتشكيل المغنيسيوم هي كالتالي:



**أهم الأسس المؤثرة في سعة الترسيب:**

- تأثير الرقم الهيدروجيني : و هو معياراً هاماً لإزالة الفلوريد عن طريق الإمتزاز على أكسيد المغنيسيوم فدور الحموضة قد برهنته التجربة منذ مدة طويلة، فلكل نوع من المياه التي يتعين معالجتها قيمة للرقم الهيدروجيني الأمثل يكون بين 10 إلى 11، والذي يتزامن مع

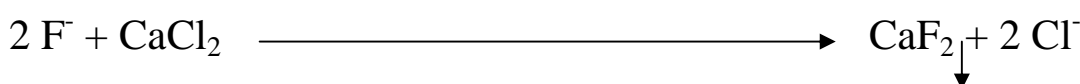
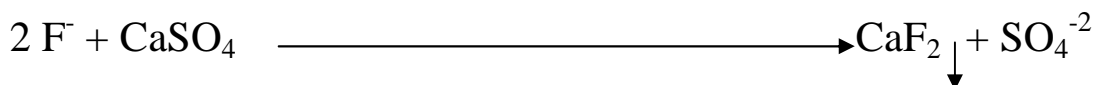
الرقم الهيدروجيني للترسب  $Mg(OH)_2$  الواقعة بين 9.8 و 11.3. [89]

- تأثير تركيز المغنزيوم.

- تأثير التحريك (الرج).

**\*الترسيب باستعمال  $CaSO_4$  و  $CaCl_2$ :**

بنفس الطريقة يعطي كل من  $CaSO_4$  و  $CaCl_2$  راسب  $CaF_2$  مع أنيونات الفلوريد وفق المعادلات الكيميائية التالية: [88]

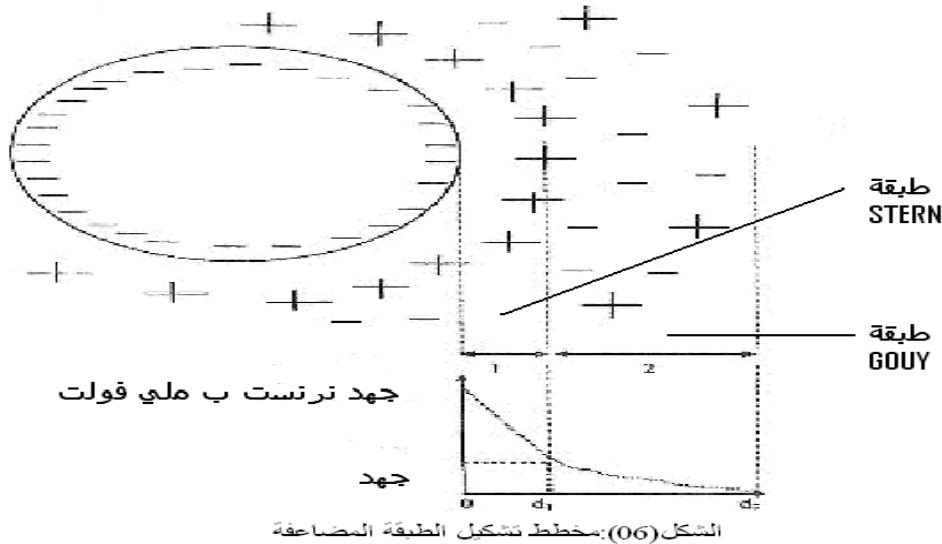


بعد إجراء عملية الترسيب يفصل الراسب باستعمال الترشيح.

## II-1-1-2) التخثير - الدمج (التليد):

### II-1-1-1) مبدأ التخثير (الترويب) (Coagulation):

ويهدف لإزالة المواد الغروانية. ويعزى ثبات المحلول الغر واني عن الشحنات الكهربائية للجزيئات الغر وانية (سالبة أو موجبة) وهذه الشحنات ليست شحنات كهربائية عادية بسبب وجود طبقة مزدوجة من الشحنات السالبة والموجبة المحيطة بالجزيء الغر واني.



الشكل (06): مخطط تشكيل الطبقة المضاعفة

حيث تلتصق الشوارد على سطح الجزيئة الغر وانية بسبب قوى فاندر فالس و هذه الايونات بدورها تجذب الايونات المعاكسة بسبب قوى الجذب الكهربائي الساكن و هكذا تتشكل الطبقة الكهربائية المضاعفة. وبشكل عام توجد قوتان تؤثران على سطح الجزيئي الغر واني و هما قوة الدفع التروموديناميكية و قوة الدفع الكهربائية الحركية (قوة دفع زيتا) . إن الطبقة الأيونية الخارجية تسبب حركة الجزيئية نحو القطب المعاكس لها بالإشارة و كلما زاد عدد الايونات الخارجية زادت قوة زيتا و بالتالي يصبح المحلول الغرواني أكثر ثباتا و بمعنى آخر لإنقاص ثبات المحلول يجب تخفيض قوة زيتا و يتم ذلك بإضافة العوامل المخثرة (الالكتروليتات) علما انه إذا كان المحلول الغر واني موجبا فإن الشوارد السالبة هي المؤثرة فقط و العكس صحيح. و بشكل عام تحتوي المياه المعدة للتنقية على مواد غروانية ذات شحنة سالبة وبالتالي تتم إضافة عوامل التخثير مثل:

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

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

- كلوريد الحديد الثلاثي  $FeCl_3, 6 H_2O$ .

- كبريتات الحديد الثنائي  $FeSO_4, 7 H_2O$ .

- أليمنات الصوديوم  $NaAlO_2$ .

وبإضافة الالكتروليتات ترجع شحنة الجزيئات إلى قريب من الصفر و عندئذ تصبح سهلة الارتباط بماءات الألمنيوم و الحديد المترسبة التي تتشكل نتيجة التفاعلات .  
ونأخذ كمثال حالة كبريتات الألمنيوم:



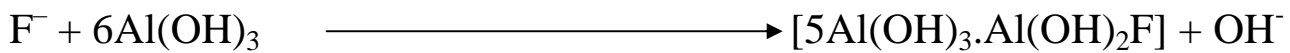
يتحرر في المرحلة الثانية عن كل الجزيئة لكبريتات الألمنيوم الداخلة المرحلة الأولى ستة بروتونات  $\text{H}^+$

عادة ما يتم تحضير المروبات على شكل محلول مركز أما في حالة استعمال كلوريد الحديد كمادة مروبة فيجب تحضيره عند التجريب مباشرة.

إن معظم المياه تتخثر بصورة مثلى عند pH يتراوح بين 6 و 7.5 و يكون حجم الخثرة بحجم رأس الدبوس.

### ملاحظة :

في هذه المرحلة عملية إزالة الفلوريد تتوقف على الترسبات المرفقة فيتحد أيون الفلوريد بهيدروكسيد الألمنيوم المتشكل وفق المعادلة:



و من خلالها يتبين أن هته الطريقة مكلفة فيلزم لذلك استعمال كميات معتبرة من المادة المخثرة.

### II-1-1-2) مبدأ التلييد (الدمج) (Floculation) :

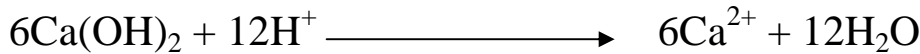
ويهدف إلى تجميع الندف الناعمة المشكلة بالمرحلة السابقة لتشكل ندفا اكبر يسهل ترسيبها بالترسيب الثقالي . يتم ذلك بالمزج السريع للمادة المخثرة في كل أطراف المياه . يعتمد نجاح التلييد على نوع و تركيز المعلمات الغر وانية المراد إزالتها و نوع المادة المروية و الخلط الذي يحسن عملية تشكل الندف ضمن شروط معينة تضمن عدم تفتيت الندف المتشكلة بسبب سرعة المزج الذي يتم بزمن قصير بعشرات الثواني. بينت الدراسات العملية أن الترويب لا يتم بشكل جيد عند درجات حرارة منخفضة بسبب اللزوجة الكبيرة للماء و لذلك نضيف مواد ناعمة ذات وزن نوعي كبير كالغضار او الحجر الكلسي أو بودرة الكربون المنشط مما يؤدي لزيادة وزن الندف المتشكلة و إذا كانت المواد الغر وانية قليلة فستكون عملية التندف بطيئة و لذلك نضيف بعض المواد الناعمة لتحسين التندف .

### 3-2-1-1-II) مبدأ تقنية Nalgonda:

تعمل تقنية نالقوندا على إزالة الفلوريد من مياه الشرب، وهي في الأساس تقنية التخثير-التليد تم تطويرها لإزالة الفانض من أيونات الفلوريد .

تعتمد هذه الطريقة كخطوة أولى على إضافة الجير من أجل ترسيب ايون الفلوريد على شكل  $CaF_2$  و كبريتات الألمنيوم من أجل إحداث التخثير، هذا الأخير يعمل بعد حلمأته وعند تشكيل راسب  $Al(OH)_3$  على تشكيل راسب مرفقة من  $5Al(OH)_3 \cdot Al(OH)_2F$ .

بالمقابل يعمل الجير على جعل درجة الحموضة محايدة في المياه المعالجة و الناتجة من انحلال كبريتات الألمنيوم وذلك قصد ترسيب كامل ايونات الألمنيوم هذا من جهة و من جهة أخرى يعمل الجير الفانض كعامل لتسهيل عملية التليد.



كي يتسنى لنا استخدام هذه الطريقة يجب مراعاة توفر بعض الخصائص في المياه المعالجة أو المنطقة وهي:

- في حالة عدم وجود مياه تحوي نسبة منخفضة من الفلوريد في المنطقة أو بالقرب منها.
- مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 ملغ/ل؛ لذا يستلزم علينا تحلية المياه في حالة تجاوزت هذه القيمة.
- القساوة أكبر من 250 ملغ/ل وأقل من 600 ملغ/ل تتطلب ترسيباً خفيفاً.
- قلوية المياه التي يتعين معالجتها يجب أن تكون كافية لضمان التحلل الكامل للشب المضاف وذلك عند pH من 6.5 إلى 8.5 في المياه المعالجة.
- محتوى المياه الخام من الفلوريد يتراوح من 1.5 إلى 20 ملغ/ل من الفلوريد.

### 1-3-2-1-1-II) محاسن هذه الطريقة:

- طريقة سهلة الاستخدام.
- المواد المستخدمة فيها متوفرة.
- ملائمة للاستعمال المحلي.
- بإمكان هذه الطريقة معالجة عدة آلاف متر مكعب / يوم.
- البساطة في التصميم والبناء والصيانة.
- ذات كفاءة عالية في إزالة الفلوريد من 1.5 إلى 20 ملغ/ل حسب المستويات المرغوبة.

- الإزالة الآتية 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.

### II-1-1-2-3-2) مساوي هذه الطريقة:

- احتمال وجود بقايا من الألمنيوم في ناتج المعالجة وهو مضر بالصحة.
- من أجل إزالة 1 ملغ من الفلوريد يتطلب إضافة 150 ملغ من كبريتات الألمنيوم و 7 ملغ من الجير.
- كمية الطمي (الوحل) الناتج غير مهمل.
- فعالة عند احتواء الماء المعالج على تركيز أكبر من 20 ملغ/ل، ومواد ذائبة فوق 20 ملغ/ل، و قساوة تفوق 250 ملغ/ل من  $CaCO_3$ .

### II-1-2) المعالجة بالامتزاز:

هي ظاهرة يتم فيها تثبيت جزيئات غازيه أو سائلة على مسامات من سطح مواد صلبه مثل (الألومين النشط، الطين، الزيولايت، الفحم النباتي المنشط،... الخ). الجزيئات المد مصه تشكل مكونا ممتازا، لها أصل في قوى الجذب بين الجزيئات. فيمكن القول إنها ظاهرة فيزو- إمتزازية سريعة جدا تتم على المسامات لكن عملية التثبيت الكيميائي فيها بطيئة جدا.

الفلوريدات لها الخاصية الامتزازية في مختلف المركبات غير العضوية مثل الألومين، والكربون المنشط، وكذلك مسحوق الفحم أو فحم العظام، والجير الغني بالمغنيسيوم، بالإضافة إلى الأباتيت ( $3Ca_3(PO_4)_2, CaCO_3$ ) الذي يتم فيه استبدال الكربونات بأنيون الفلوريد ليعطي مركبا شحيح الذوبان من فلورو اباتيت، الجدول (11) يبين القدرة على التخلص من الفلوريد لبعض المواد الكيميائية المازة [90][91]:

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

الجدول (11): قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلوريد.



## II-1-2-1) الإمتزاز على الكربون المنشط:

يمكننا إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب والفحم وفحم الكوك ، والخث ، الخشبين (lalignine) وجوز الهند والمخلفات النفطية. الكربون المنشط يستخدم لمعالجة المياه في المقام الأول و خاصة الناتجة من الفحم. فحم الكوك أو اللينين (خشب متفحم)(la lignite). يمكن للكربون المنشط أن يخفض الشوائب المثبتة والمتركمة على سطح الماء. فذلك يتطلب مساحة كبيرة لكل وحدة حجم على شكل مسامات لها خصائص امتزاز 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 امتزازها بمسامات صغيرة للغاية بالنسبة إلى حجمها [92].

يمكن القيام بتنشيط الكربون المتحصل عليه إنطلاقاً من المواد الأولية المذكورة سابقاً بالمعالجة بالبخار (750 إلى 950 درجة). هذه المعالجة الغرض الرئيسي منها حرق المخلفات داخل المسام وتوسيعها. الفحم المنشط إنطلاقاً من خاماته الأولية المختلفة لها القدرة على تخفيض الفلوريد في الماء الشروب بعملية الامتزاز و التي تعتمد اعتماداً كبيراً على الرقم الهيدروجيني ،هذا الأخير يكون فعالاً عند درجة الحموضة أقل من 3.0 ،أما عند الرقم الهيدروجيني المحايدة فمقدار تخفيض الفلوريد يضعف [93].

## II-2-1-2) الإمتزاز على الألومين المنشط:

الامتزاز على الألومين النشط هي طريقة ملائمة لإنتاج المياه الصالحة للاستهلاك البشري ، طبقاً للمنشور DG5/VS4 n°2000-166 المؤرخ في 28 مارس 2000 من طرف مختبرات ENIXUS البيئية بفرنسة [94][95] ، وهي الأكثر استعمالاً وخاصة في المحطات المحلية للمعالجة. الامتزاز على الألومين النشط وعمليات التناضح العكسي ، تكون أكثر فعالية في إزالة الفلوريد. ويمكن استخدامها كقياس جماعي . ترشيح الماء على الألومين ( $Al_2O_3$ ) وهي مادة مسامية قادرة على امتزاز الفلوريد . فعالية هذه التقنية تعتمد على تركيبة الماء المعالج ، هناك في الحقيقة ظواهر منافسة مع أيونات أخرى ، مثل هيدروجينو- كربونات ، السيليكون ، والبورون والحديد. قدرة الاستبقاء تتغير ما بين 0.3 و 45 غ/ل من المواد .

و من الضروري إجراء اختبارات ما قبل التجريب لتحديد مدى فعالية المعالجة. وفيما يتعلق بتجديد المادة ، فهي ممكنة لان العملية تجعل الروابط الأيونية لمختلف المحاليل التي تم اختبارها: تجديد كبريتات الالومنيوم ، مع الصودا ، ومع حامض الكبريتيك أو مع ألومينات الصوديوم.

و تعتبر كل من الصودا وحامض الكبريتيك هي أكثر الطرق فعالية وأقلها تكلفة.  
لنأخذ الامتزاز على الألومين النشط وفقا للتفاعل التالي :



هناك تحرير لأيونات هيدروكسيد وتثبيت أيونات فلوريد



6)

لا يوجد تحرير أيونات .

في الامتزازية الانتقائية على الأباتيت أو الألومين النشط ، درجة الحموضة تلعب دورا هاما [96][97]. وبالتالي فإن قيمة الـ pH للمحلول تكون محصورة ما بين 5.0 و 6.0 لأن  $\text{pH} < 7$  ، تصبح كل من السيليس و الهيدروكسيد أقوى منافس لأيونات الفلوريد لمواقع التبادل على الألومين المنشط ، و pH أقل من 5 ، الألومين المنشط ينحل في الوسط الحمضي والتي تؤدي إلى خسائر خلال الامتزاز [98].

هذه التقنية فعالة شريطة أن لا يتجاوز التركيز في المياه الخام 10 ملغ / لتر.

سلبية الإمتزاز على الألومين النشط هو أن له عمرا منخفضا نوعا ما ، كما إن مشاكل التجديد ، لا تسمح باستخدامه على نطاق واسع [99].

### II-1-2-3) الامتزاز على الشب (L'alun):

الشب(الكبريتات المضاعفة للألمنيوم و البوتاسيوم ،  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  ) يتفاعل مع القلوية لإنتاج راسب من هيدروكسيد الألمنيوم  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ، حيث يظهر امتزاز أيونات الفلورايد عليه . هذه النتيجة لوحظت في مصنع المعالجة بكروس (Kansas) في معالجة المياه العذبة التي تحتوي على 3.6 ملغ/ل من أيونات الفلورايد. للتخفيض من تركيز أيونات الفلورايد إلى 1 ملغ/ل، حيث أضيف تركيز 315 ملغ/ل من الشب [92].

### II-1-3) المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني:

عندما تذوب الأملاح في الماء تنفصل مكوناتها المركبة إلى أيونات سالبة و أخرى موجبة. المبادل الأيوني عبارة عن مجمع يحتوي على مواد راتنجية مسامية خاصة تسمى (Resin) لها القدرة على تبادل بعض الأيونات بها مع أيونات المحلول المتواجدة فيه، و لذا فهي تسمى بالمبادلات الأيونية، و تبادل هذه المواد الراتنجية(الرزين Resin) جزء من أيوناتها الموجبة مع الأيونات الموجبة للأملاح فتسمى بذلك بالمبادل الموجب (Cations) أو تبادل هذه المواد جزء من أيوناتها السالبة مع الأيونات

السالبة للأملاح فتسمى بذلك بالمبادل السالب (Anions)، و عندما يمر محلول ملحي علي المبادل السالب يتم عنها تبادل للأيونات السالبة للمحلول مع الأيونات السالبة للمبادل و بالمثل يحدث عند تمرير المحلول على المبادل الموجب لكن في هذه المرة يتم التبادل موجبا بموجب، فالمبادل الأيوني يحتوي على مجموعات متوالية من هذه المواد لامتصاص الأيونات غير المرغوب فيها و تبادلها مع أيونات أخرى مرغوب فيها.

فمن أجل إزالة أنيون الفلوريد تستخدم الراتنجات التي لها صلة بهذا الأنيون كالراتنجات التي تحوي مجموعة وظيفية أمونيومية، أيونات الفلوريد تستبدل أيونات كلوريد المتوضعة على الراتنج كما يلي:



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

من أجل إعادة تغذية الراتنج بعد الاستعمال و من أجل طرح كل أنيونات الفلوريد يتم غسله بمحلول مشبع من ملح الطعام [98].

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. انه يأتي بعد الإزالة المسبقة لكل الأنيونات الأخرى غير المرغوب فيها ،مؤديا إلى تضخم التثبيبات ، فضلا عن المبالغة في كواشف التجديد.

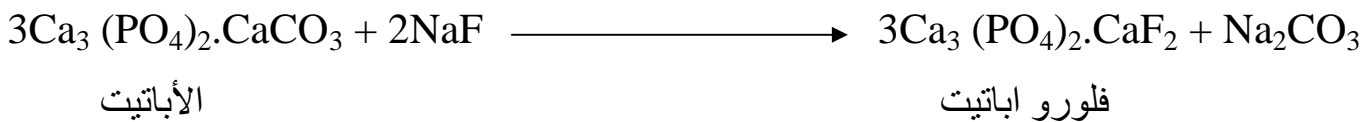
الجدول (12) يبين انتقائية مختلف الأنيونات بالنسبة إلى انتقائية أيون الهيدروكسيد ، لنوعين من الراتنجات الأيونية.

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

الجدول (12): الانتقائيات النسبية الأنيونات على الراتنجات الأيونية القوية.

### II-1-3-1) التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم:

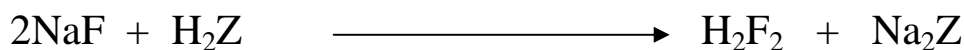
في الواقع نجد دائما تراكيز جديرة بالذكر من الفلور في الفوسفات الطبيعي مثل الأباتيت و الفسفوريت. و كما هو الحال في العظام. نعتقد أن في الأباتيت  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$  ايون الكربونات عوض بالفلوريد ، الأمر الذي يؤدي إلى تشكيل فلور اباتيت غير قابل للذوبان.  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  كما بالتفاعل التالي :



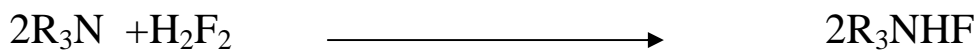
عمليا نستعمل : - من رماد العظام ، المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض الفوسفوريك.  
- من مسحوق العظام ، المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض كلوروهيدريك.  
- الأباتيت الاصطناعية ، التي يمكن أن تنتج في الماء مع حمض لمزيج محدد بعناية لجير حمض الفوسفوريك . ومع ذلك ، فمن الأفضل استخدام مزيج خاص من الفوسفات ثلاثي الكالسيوم  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$  و هيدرو كسي اباتيت  $Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$ . الفوسفات ثلاثي الكالسيوم ، تباع في شكل مسحوق ، ولكن يمكن أيضا أن تشكل من تفاعل حامض الفوسفوريك و كلوريد الكالسيوم أو الجير. الاختبارات التي أجريت مع مساحيق عظام كلسية، بينت أنه يمكن للفوسفات ثلاثي الكالسيوم أن تقلل من تركيز أيونات الفلوريد من 5 إلى أقل من 1 ملغ / ل. لكن العيب الرئيسي للعملية يكمن في إعداد العظام الكلسية [88].

### II-1-3-2) التبادل الأيوني على الراتنج الاصطناعية:

نستعمل الراتنج الانيونية و الكاتيونية في تخفيض الفلور في الماء. جرب كل من Benson وأخرون (1940) العملية على مرحلتين ، ففي المرحلة الأولى الراتنج الكاتيوني يزيل أيونات الصوديوم.



في المرحلة الثانية الراتنج الانيونية يزيل  $H_2F_2$  .

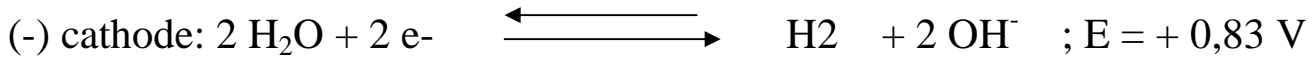
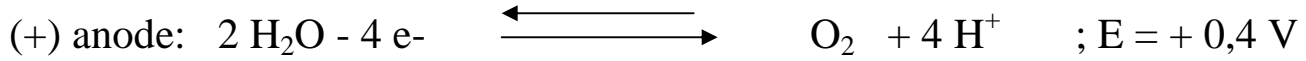


هذه العملية تسمح بخفض التركيز من 10 إلى أقل من 1 ملغ / ل. عندما تستخدم اثنين من أزواج

التبادلات الأيونية. [88]

## II-1-4) المعالجة باستعمال طريقة التخثير الكهربائي:

هي طريقة إلكتروكيميائية التي تتيح أثناء المعالجة لتنقية المياه المفلورة (التي تحوى الفلوريد)، إنتاج ميكروبييل من الأوكسيجن و الهيدروجين وفق المعادلة التالية:



عند الصعود إلى السطح، هذه الفقاعات قسمة بدقة (أقل من 10مكرومتر)، سيتسبب المواد الصلبة العالقة ، المواد الهيدروكربونية ، والمواد الغروية ، والوصول إذا إلى تصفية(ترويق) كلى للمحلول،وعلاوة على ذلك،الأوكسجين المنبعث جد تفاعلي،بمثابة مؤكسد قوي ، ويسمح لفصل الجزيئات العضوية بسهولة أكبر،وتعزيز المعالجة البيولوجية المحتملة لاحقا.الهيدروجين الناتج من الكاثود يستخدم كمرجع،ويسمح لهيدروجين الجزيئات العضوية،مما يجعلها أقل قدرة على مقاومة الأكسدة.

التخثير الكهربائي ينفذ في المرحلة الثانية من التفاعل الكهروكيميائي،التي يمكن أن تولد أثناء معالجة كاتيونات الألمنيوم  $\text{Al}^{3+}$  وفق المعادلة التالية:



هذه التفاعلات تحدث في وسط قليل القلوية(الأس الهيدروجيني محصور بين 6.5-8) الكاتيونات يتم تحويلها مباشرة إلى ما يقابلها من الهيدروكسيد،من جانب التفاعلات تسمح بترسيب الهيدروكسيد لمعادن أخرى، وخالصة القول ، فإن معالجة النفايات السائلة جد محملة بـ  $\text{F}^-$  (أكثر من 100 ملغم / لتر) ، ستكون من الممكن عن طريق المعالجة الكيميائية ، في حين لمعالجة مياه الشرب ، وغيرها من التقنيات الموصي عليها، وخاصة تكنولوجيا الأغشية ، وخاصة الترشيح المتناهي (nano filtration)[100].

## II-2) الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية):

### II-2-1) تقنية الأغشية:

تعتمد تقنيات تحلية المياه بالأغشية على وجود قوة دافعة للماء أو الملح للانتقال عبر غشاء شبه نفاذ يسمح بمرور إحدى المكونات مع ترك العنصر الآخر (الماء فقط أو الملح).

و تنقسم تقنيات التحلية بالأغشية إلى عدة طرق أهمها طريقتا التناضح العكسي و الديليزة الكهربائية،وتظهر كلتا الطريقتين القدرة على فصل الملح عن الماء بكفاءة،و في كلا الحالتين تم استخدام الأغشية بطريقة مغايرة.

## II-1-2-1 (التناضح العكسي (Reverse Osmosis R.O):

تعرف عملية التناضح العكسي (Reverse Osmotic Process) بأنها عملية انتقال عكسي للماء العذب من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا (إذا فصل المحلولان بغشاء شبه نفاذ). و الغشاء الشبه نفاذ (Semi Permeable)، وهو الذي يسمح بنفاذ أو مرور عنصر دون آخر، أي يسمح مثلا بمرور الماء دون الملح أو العكس.

فإذا وضعنا محلول ملحي في جانب الغشاء شبه النفاذ و الجانب الآخر ماء عذب، فمن المعروف طبيعيا أن ينتقل (ينفذ) الماء العذب (الأقل تركيزا) إلى المحلول الملحي (الأكثر تركيزا)، و ذلك لإحداث التوازن في عملية التركيز، وهذا ما يعرف بعملية التناضح، ويستمر نفاذ الماء العذب في هذا الاتجاه و عليه يرتفع عمود المحلول الملحي لأعلى نتيجة زيادة الماء بالمحلول باستمرار نفاذ الماء العذب. و بارتفاع عمود الماء يرتفع الضغط بجانب المحلول الملحي و تزداد لذلك مقاومة نفاذ و مرور الماء العذب حتى يصل ارتفاع الضغط إلى قيمة تمنع من نفاذ الماء العذب تماما، عند هذا الضغط يحدث التوازن و يسمى هذا الضغط بالضغط الإسموزي.

و قد اكتشف العلماء أنه يمكن عكس هذه العملية أي أنه إذا أثرنا علي المحلول الملحي بضغط أعلى من الضغط الإسموزي فسينتقل الماء العذب من المحلول الملحي (الأكثر تركيزا) في الاتجاه العكسي و ينفذ إلى جهة الماء العذب (الأقل تركيزا) و تعرف هذه العملية بالتناضح العكسي و التي يمكن بها الحصول على الماء العذب من الماء المالح.

و من ثمة يمكن القول أن عملية التناضح العكسي هي عملية فصل الماء العذب عن محلول ملحي من خلال غشاء نفاذ و ذلك بضغط المحلول الملحي بضغط أعلى من الضغط الإسموزي، و لا يحتاج الأمر إلى تسخين أو تغيير في الشكل، بل وضع المحلول الملحي تحت ضغط أعلى من الضغط الإسموزي كي تتم عملية التناضح العكسي [101].

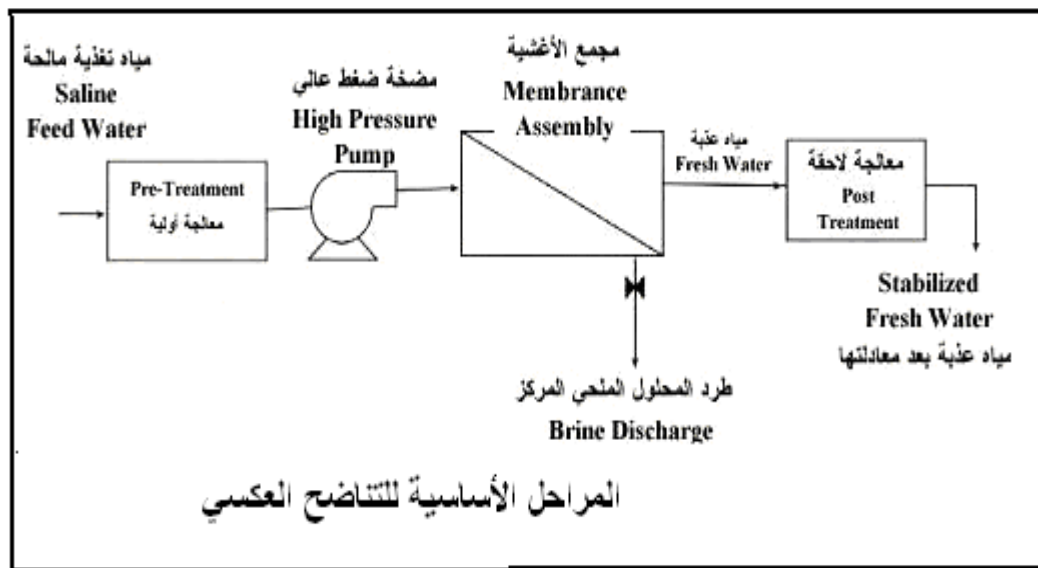
و تعتمد قيمة الضغط الإسموزي على عوامل عدة منها تركيز الملوحة للماء المالح و على نوعية الأملاح الذائبة و على درجة الحرارة فمثلا يتراوح الضغط الإسموزي لماء بئر ملوحته حوالي 5000 جزء من المليون حوالي 3.4 بار و لماء البحر ذو ملوحة 32000 جزء من المليون حوالي 22 بار، إلا إنه يجب ملاحظة أن الضغط الحقيقي اللازم لعملية التناضح العكسي عادة ما يكون أكبر بكثير (أكبر من 30 بار) و ذلك لإضافة الضغوط اللازمة الآتية:

فقدان في الضغط اللازم لسريان ماء التغذية خلال مجمع الأغشية و الصمامات و غيرها، الزيادة في

ملوحة الماء أثناء مروره بالأغشية نتيجة استخلاص الماء العذب منه، الضغط الاستاتيكي لرفع الماء لخزانات الماء المنتج، أو خزانات ماء الطرد، احتمال الانسداد الجزئي للأغشية مع الزمن نتيجة ترسب العوالق و الأملاح و المكونات العضوية .... الخ.

وتحتاج هذه التقنية لعمليات معالجة أولية دقيقة لماء التغذية (لإزالة المواد العالقة كالطمي أو الرمال و غيرها) و كذلك إزالة و قتل الأحياء المائية الدقيقة (كالفطريات و البكتيريا و الطحالب) و ذلك للمحافظة علي وحدة التحلية من انسداد و تلف الأغشية. كما يحتاج الماء المنتج إلى معالجة نهائية لضبط خواصه. و عليه فمحنة التحلية تتكون من ثلاثة نظم أساسية، الأولى للمعالجة الابتدائية و الثانية لفصل الماء العذب بمجمع الأغشية و الثالثة للمعالجة النهائية.

يشمل النظام الثاني لفصل الماء بعملية التناضح العكسي أربع مراحل أساسية نوضحها في المخطط الموضح بالشكل (3) أدناه:



الشكل (7): يوضح المراحل الأساسية للتناضح العكسي.

الأغشية عبارة عن مواد طبيعية أو صناعية شبه نفاذة أي تسمح بمرور الماء فقط دون الأملاح، و تتكون أغشية التناضح العكسي من مواد خاصة مثل أسيتات السيليلوز أو بولي أميد، إما على شكل شعيرات (خيوط) مجوفة مثل شعر الرأس تقريبا أو ملفوفة على شكل حرف U أو على شكل ألواح حلزونية ملفوفة.

وتعمل الأغشية بما يسمى بنظرية السريان بالامتصاص الانتقائي (بالخاصة الشعرية) أي أن طبيعة الغشاء تسمح بامتصاص الماء فقط و رفض امتصاص الأملاح. و تعتمد قدرة الغشاء على فصل الأملاح

(Micro-filtration) و التي تمنع الأحياء الدقيقة بالترشيح.

وتعتبر الأغشية قلب نظام أغشية التناضح العكسي و هي تتكون من مواد رقيقة بسمك حوالي 0.04 إلى 0.1 ميكرون و مثبتة بمواد مسامية ليصل سمكها إلى حوالي 0.01 ملم ، و هي تختلف في قدرتها علي مرور الماء العذب و طرد الأملاح ، والأغشية لها القدرة علي منع مرور 90-99% من المواد العضوية و حوالي 100% من المواد العضوية (كالبكتيريا و الفيروسات) و غيرها ، و يمرر الماء العذب من خلال الفراغات بين الهيكل الجزيئي لمادة الغشاء عن طريق الانتشار. و تستخدم مواد مثل أسيتات السليلوز و مركباتها و البولييميد كأساس للأغشية التجارية الجدول (13) يوضح الفرق بين كلا المادتين في الأغشية [87].

البولييميد	أسيتات السليلوز
- معدل أقل لمرور الماء العذب لوحدة المساحات	- معدل مرتفع لمرور الماء العذب لوحدة المساحات
- تستخدم في الأغشية الملفوفة حلزونياً	- تستخدم في الأغشية الملفوفة حلزونياً
- عمرها أطول من السليلوز	- عمرها أقل من البولييميد
- حساس لوجود الكلورين	- تقاوم و جود الكلورين الزائد حتى أقل جزء في المليون
- مستقر في حدود الرقم الهيدروجيني 3-11	- مستقر حتى رقم هيدروجيني بين 3.5-6.5
- يقاوم البكتيريا	- حساس لهجوم البكتيريا
- يقاوم الانهيار مع ارتفاع درجة الحرارة و عدم انضباط الرقم الهيدروجيني	- حساس لإمكانية انهياره مع ارتفاع درجة الحرارة و عدم انضباط الرقم الهيدروجيني
- نسبياً أعلى سعراً	- نسبياً أرخص سعراً

الجدول (13): يوضح الفرق بين مواد الأغشية.



لهذه التقنية بعض المحاسن و العيوب نوردتها في الجدول (14):

<p>*المميزات:</p> <p>1- تعمل عند درجة حرارة منخفضة، وهذا يقلل من التآكل و الترسبات</p> <p>2- ملوحة الماء المنتج تتناسب و مياه الشرب</p> <p>3- مرونة سعة الوحدة من عدد لترات إلى آلاف عشرات الآلاف من م<sup>3</sup> في اليوم</p> <p>4- تحتاج إلى طاقة كهربائية فقط</p>
<p>*العيوب:</p> <p>1- معدل استهلاك الكهرباء مثلا لماء البئر 4 ك و س /م<sup>3</sup> و لماء البحر 7 ك و س / م<sup>3</sup></p> <p>2- السعر الابتدائي للوحدة 800-2400 دولار (م<sup>3</sup>/اليوم)</p> <p>3- سعر إنتاج الماء 0.75-1.25 دولار/م<sup>3</sup> (حسب الملوحة و سعة الوحدة)</p>

الجدول(14): مميزات و خصائص التناضح العكسي.

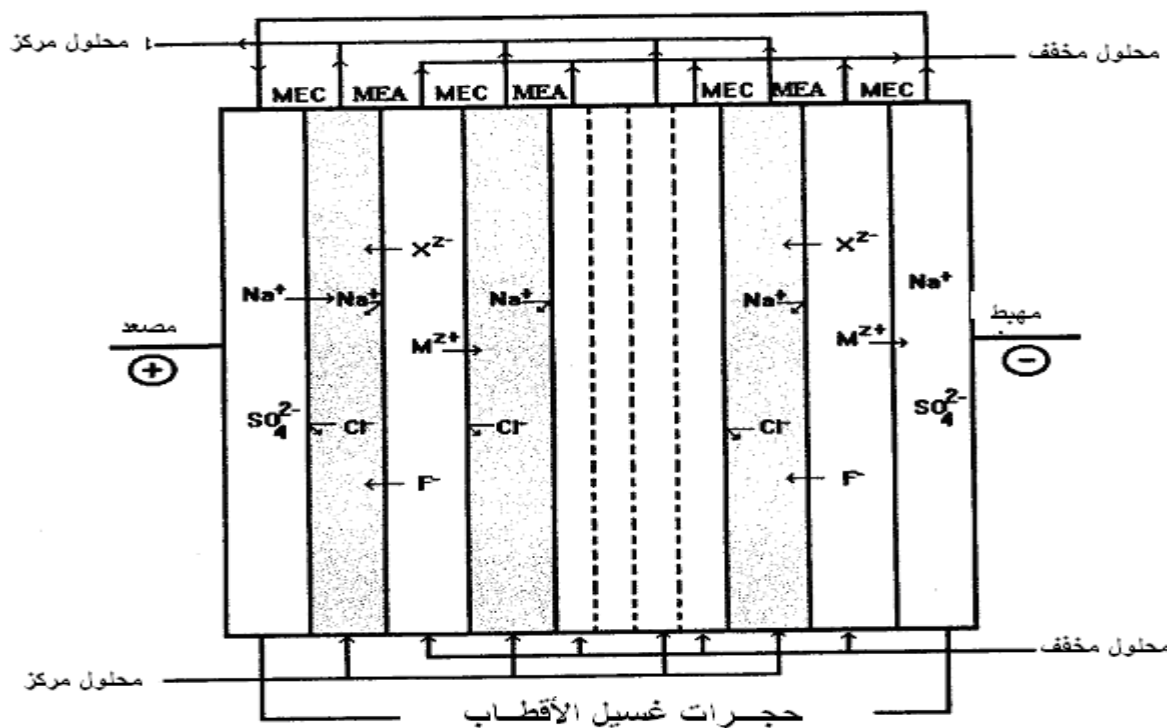
## II-2-1-2 ( الديليزة(الفصل أو الفرز)الكهربائيةElectro-Dialysis:

عرفت الديليزة الكهربائية تجاريا منذ الستينات أي قبل التناضح العكسي، وقد وفر تطوير الديليزة الكهربائية أسلوب تكلفة فعال لتحلية المياه قليلة الملوحة(حتى 2000 جزء من المليون). و عملية الديليزة الكهربائية هي عملية فصل الأملاح عن الماء كهربائيا(لذا تحتاج العملية إلى مصدر كهرباء لتيار مستمر، و تعتمد تقنية الديليزة الكهربائية على أن أغلب الأملاح الذائبة في الماء متأينة إيجابيا أو سلبيا، و هذه الأيونات تنجذب نحو القطب الكهربائي حسبما تحمله من شحنة، كما تعتمد على إمكانية إنشاء أغشية تسمح انتقائيا بمرور الأيونات حسب شحنتها الكهربائية (سلبا أو إيجابا) إن محتويات الأيونات الذائبة في المحلول الملحي تظل منتشرة في الماء لتتولى معادلته شحنتها في الخاصة، و عند توصيل الأقطاب الكهربائية إلى مصدر تيار خارجي فإن الأيونات تتجه نحو الأقطاب ذات الشحنة المعاكسة لشحنتها و الموجودة في المحلول و ذلك من خلال التيار الكهربائي الساري في المحلول سعيا وراء التحييد (Neutralization).

و ليتم فصل الأملاح من المياه من خلال هذه الظواهر فإنه توضع مجموعة من الأغشية التي تسمح

بمرور أيونات من نوع واحد فقط، و توضع عادة الأغشية بين القطبين الكهربائيين و يتم وضع هذه

الأغشية بطريقة متعاقبة، أي غشاء واحد لانتقاء الأيونات ذات الشحنة الموجبة ثم غشاء آخر لانتقاء الأيونات ذات الشحنة السالبة، مع وضع لوح فاصل بين كل غشاءين يسمح بانسياب الماء بين الغشاءين، ويشكل أحد اللوحين الفاصلين قناة تحمل مياه التغذية و التي تتحول تدريجيا إلى المياه المنتجة، بينما يشكل اللوح الفاصل الآخر قناة تحمل مياه الرجيع الأكثر ملوحة. و حيث أن الأقطاب الكهربائية مشحونة ، تنساب مياه التغذية المالحة عبر اللوح الفاصل و تنجذب الأيونات السالبة و تتجه نحو القطب الموجب، و تنجذب الأيونات الموجبة نحو القطب السالب، و هذا يؤدي إلى تخفيف تركيز أملاح قناة الماء المنتج. و تمر الأيونات المشحونة سلبيا من خلال الغشاء الانتقائي لها و لكن لا تستطيع أن تمر خلال الغشاء الخاص بالأيونات الموجبة، و الذي يقلل خطها و تبقى الأيونات السالبة في الماء المالح (الرجيع) و بالمثل فإن الأيونات الموجبة تحت تأثير القطب السالب تتحرك في الاتجاه المعاكس من خلال الغشاء المنتقي للأيونات الموجبة إلى القناة ذات الماء المركز في الجانب الآخر، و هنا يتم اصطياد الأيونات الموجبة، حيث إن الغشاء التالي ينتقي الأيونات السالبة و يمنع أي تحرك نحو القطب، و بهذا الأسلوب يتم إيجاد محلولين واحد مركز (ماء رجيع) و الآخر قليل التركيز (ماء منتج) بين الغشاءين المتعاقبين المتجاورين، و هذان الفراغان المحتويان من قبل الغشاءين يسميان خلية، و يتكون زوج الخلية من مسارين حيث يهاجر من أحدهما الأيونات (الخلية المخففة للماء المنتجة) و في الأخرى تتركز الأيونات (الخلية المركزة لمياه الرجيع)، كما يوضح الشكل (4) [102].



الشكل (8): التمثيل تخطيطي لعملية الديليزة الكهربائية.

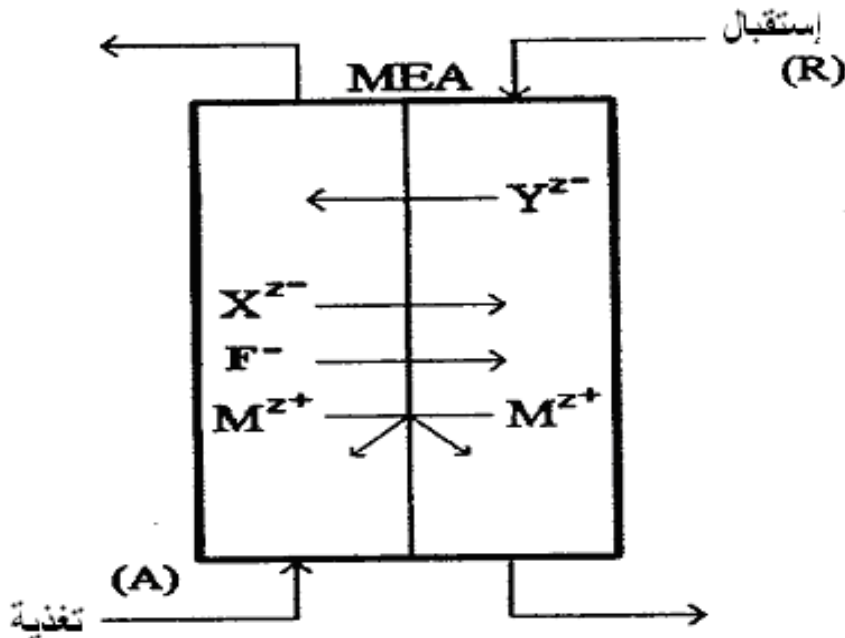


## II-2-1-2-2) الديليزة الكهربائية لـ Donnan:

الديليزة الكهربائية لـ Donnan لا تحدث فقط 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 [102].

في هذه العملية محلول التغذية يتدفق عبر ممر وحيد ، يسمح بمعالجة المياه الملوثة ، للحد من استهلاك المحلول الإلكتروليتي ، نمط المعالجة يتم بكميات محفزة لمحلول الاستقبال، 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 الحر في محلول الاستقبال لقيمة منخفضة.

فيما يتعلق بهته التقنية فإن الأيونات من نفس الشحنة فقط 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 ذي فاعلية كبيرة في المستقبل (R)، وعادة ما تكون 100 مرة أكثر تركيزا من تركيز المحلول المغذي (A)، الشكل (5) يوضح تمثيل تخطيطي الديليزة الكهربائية لـ Donnan [102].



الشكل (10): تمثيل تخطيطي الديليزة الكهربائية لـ Donnan.

### (3-1-2-II) الترشيح المتناهي Nano Filtration:

الترشيح المتناهي يعتبر مرحلة وسطي بين التناضح العكسي و الترشيح الدقيق، و يعد من بين أحد التقنيات التي تستعمل فيها الأغشية، و لها عدة تطبيقات من بينها معالجة مياه الشرب و مياه الصرف الصحي [98]، يستخدم الترشيح المتناهي لفصل الجزيئات ذات وزن جزيئي صغير نوعا ما فهو أقل احتباس لأيونات أحادية التكافؤ مقارنة بالتناضح العكسي، و مقارنة أيضا بالتناضح العكسي فالترشيح المتناهي يستخدم تحت ضغط أقل و يستهلك طاقة أقل حوالي خمس (5/1) الطاقة المطبقة على التناضح العكسي.

في الترشيح المتناهي استبقاء الأيونات يكون بالية مزدوجة:

- الاتفاق مع الاحتفاظ الجزئي للمذبيات على أساس حجمها. مزيد من الأيونات الثقيلة وكلما كان ذلك أفضل الاحتفاظ بها.

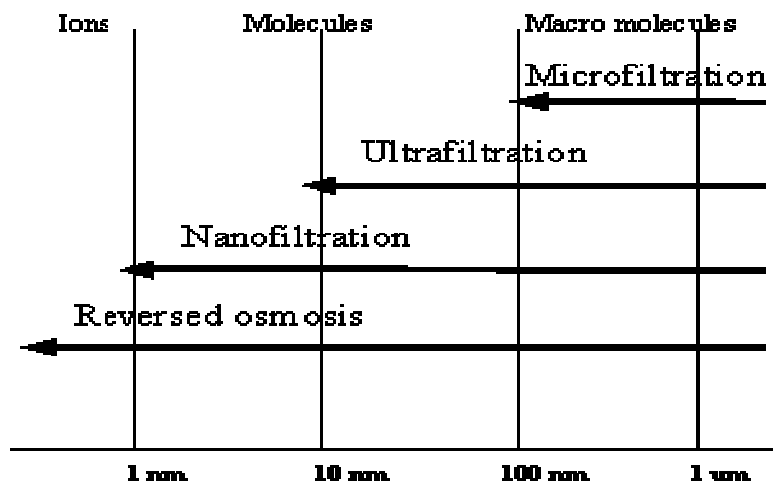
- الذوبان-الانتشار : له علاقة بطاقات التحلل وعامل التوزيع ، بالإضافة للأيونات الأقل حجما فيحتفظ به [101].

الترشيح الدقيق جدا يمكن أن تعتبر كالتناضح العكسي تحت ضغط منخفض و تتميز بما يلي :

- حجم الجزيئات المستهدفة (من 1 إلى 10 نانو متر) - ضغط التشغيل : 3 إلى 15- 20 بار.

في ظل ظروف معينة الترشيح الدقيق جدا ، ليس فقط لإزالة التلوث البكتيري الكلي ، ولكن أيضا تفضيلا لإزالة أيونات الفلوريد [91] ، وإبقاء تمعدن كميات كافية من الماء (تخفيفا جزئيا) لجعلها آمنة والمباشرة لشرب، وذلك بتكلفة أقل من التناضح العكسي [103][104].

و كخلاصة الشكل (6) يوضح مقارنة بين أنواع الترشيحات لمدى نفاذيتها:



الشكل (11): الفرق في النفاذية لمختلف الترشيحات.

الجدول (15): يبين بعض الخصائص الرئيسية لمختلف الطرق للتخلص من الفلوريد [105].

التكلفة الرئيسية	حدود التطبيق		المردود المحقق	التقنية
	التعقيد التكنولوجي والتنظيمي	نوعية الماء (المعالج)		
الطاقة، إضافات 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 $Cl^-$ تعرقل إزالة الفلوريد	60 % - 80 % وفقا لمعايير العمل (الضغط عبر الأغشية تدفق مشبع... الخ)	الترشيح المتناهي
الطاقة؛ الغشاء	نفذية الأغشية الأنيونات و الكاتيونات؛ زمن مراقبة عملية إزالة التركيز	$Cl^-$ تعيق مرور $F^-$ عبر الغشاء الأنيوني	متغير تبعا لزمّن الإجراء	الديليزة الكهربائية
الطاقة؛ قطب AI النقي	الطلبات الوحيدة سلم التوجيه	$Cl^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$	30 % - 100 %	التخثر الكهربائي
-	-	-	دائما تحت 5-8 mg/L (ذوبانية $CaF_2$ )	ترسيب $CaF_2$
-	-	-	0 % - 50 % حسب كمية $Mg^{2+}$ 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

## (I) مقدمة:

يتواجد أيون الفلوريد في الماء بنسب متفاوتة حسب الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية المخزنة أو حسب طبيعة صخور الأحواض الساكنة (Bassin versant)، فمن أجل تحديد تركيزه في هذه المياه نطبق إحدى الطرق المقترحة لذلك و من بينها نسردها ما يلي.

## (II) طريقة زركونيوم و إروكروم - سيانين R : Méthode au zirconium et ériochrome-cyanin R (1-II) التقنية بدون تقطير:

### (1-1-II) المبدأ:

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

### (2-1-II) الكواشف:

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

- حمض كلور الماء (كثافته = 1.19).

- محلول مائي من إروكروم-سيانين R ذا 1 غ/ل في ماء جد نقي. هذا المحلول يحفظ في قارورة من الزجاج بنية (قاتمة) و يجب تجديدها كل أشهر.

- محلول زركونيوم :

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

\* ماء جد نقي ..... 50 ملل

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

\* ماء جد نقي ..... حتى 1000 ملل

نذيب أوكسي كلوريد الزركونيوم في 50 ملل ماء جد نقي. نصف حمض كلور الماء ثم نضبط الحجم حتى 1000 ملل.

- المحلول المرجعي (الشاهد):

\* محلول الإروكروم-سيانين R ..... 10 ملل

\* حمض كلور الماء ..... 5 ملل

\* ماء جد نقي ..... حتى 100 ملل

- محلول الأب المعياري للفلور ذي 100ملغ:

\* فلوريد الصوديوم NaF ..... 221ملغ

\* ماء جد نقي ..... حتى 1000ملل

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

- محلول الابن المعياري ذي 2ملغ/ل، يحضر في فترة الاستخدام. نمدد 20ملل من محلول الأب

في 1000ملل ماء جد نقي.

### II-1-3 إنشاء منحنى المعايرة:

في سلسلة من الحوجلات المعايرية ذات 10ملل، ندخل بتتابع:

رقم الحوجلة	0	1	2	3
محلول المعياري للفلور ذا 2ماغ/ل (ملل)	0	1	2	3
محلول الزركونيوم (ملل)	1	1	1	1
محلول الإروكروم-سيانين R (ملل)	1	1	1	1
ماء جد نقي (ملل)	10	10	10	10
توافق بـ ملغ/ل للفلور	0	0.2	0.4	0.6

الجدول (8): يضم تحضير المحاليل المعايرية للفلوريد باستعمال الزركونيوم و الإروكروم – سيانين R.

نرج و نتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة. نجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانو متر. ثم ننشئ منحنى المعايرة، والذي يجب إعادة إنشائه كل يوم.

### II-1-4 طريقة العمل:

نضع في حوجلة عيارية ذات سعة 10ملل، 5ملل من ماء التحليل. نحضر الشاهد مع 5ملل ماء جد نقي. نصف لكل حوجلة:

- محلول الزركونيوم ..... 1ملل

- محلول الإروكروم-سيانين R ..... 1ملل

- ماء جد نقي ..... حتى 10ملل

نرج و نتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة. نجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540

نانومتر، و نأخذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد. الرجوع لمنحنى المعايرة.



## II-1-5) التعبير عن النتائج:

لعينة من 5 ملل، الرقم المقروء من المنحنى يضرب في 2 (لأننا أضفنا لعينة التحليل 10 ملل من الكاشف الذي يعمل على تمديد العينة لضعف) ليعطي قيمة الفلور، معبر عنه ملغ/ل من ماء.

## II-1-6) ملاحظات:

- هذه الطريقة يجب أن تكون مستخدمة في غياب الأيونات التالية:  $PO_4^{3-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . الكلور الحر ربما يختزل الزرنيخات
- إذا كانت القلوية مرتفعة جدا، نعدل قبل تحقيق المعايرة. الأدوات التي تغسل بالمنظفات الحديثة ولا تكون مشطوفة بما فيه الكفاية هو مصدر الخطأ.

## II-2-1) التقنية بالتقطير:

الطريقة يجب أن تطبق في وجود أيونات مزعجة و جديرة بالذكر و عالية جدا

## II-2-1) المبدأ:

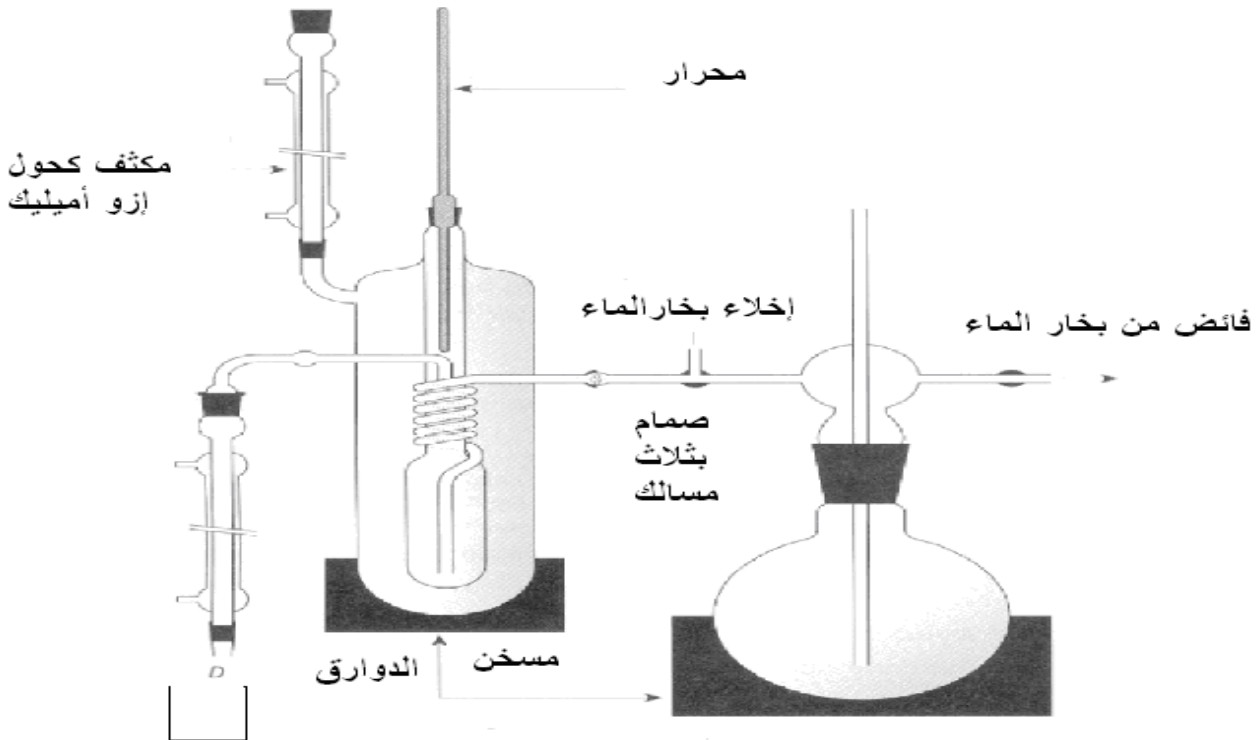
التقطير يتم في وجود حمض قوي، يغلي في درجة حرارة عالية، تسمح بفصل الفلوريد وتحويله إلى حمض فلوريد الهيدروجين أو فلورو-سيليسيك عناصر غير طيارة. التقطير يتم في درجة حرارة مراقبة (مضبوطة).

## II-2-2) الكواشف:

- الكواشف نفسها على النحو المذكور أعلاه.
- حمض فوق الكلوريك (كثافته = 1.61)
- محلول هيدروكسيد الصوديوم نظامي في ماء جد نقي.
- محلول فينول فتالين ذا 1 غ/ل في الإيثانول 95%
- كحول إزو أميليك.
- الصوف الزجاجي يغسل على الساخن بحمض كلور الماء، و حمض الكبريتيك، وحمض النتريك (الأزوت)، مشطوف بالماء و مجفف لمدة 2 ساعة عند 150 م°.

## II-2-3) معدات خاصة:

جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة (لاحظ الرسم في الصفحة الموالية).



الشكل (04):جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة

## II-4-2) طريقة العمل:

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

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

في معظم الحالات، حجم عينة الاختبار هي أكبر من 15 ملل. ننفذ إذا التراكيز السابقة. نجعل عينة الاختبار قلبية و نضيف كلاً من الفينول- فتالين و هيدروكسيد الصوديوم . ثم نبخر ببطء على لوح تسخين في كبسولة من البلاتين أو النيكل. نخفف الحجم إلى 15ملل تقريباً ، ونتركه يبرد. نسكب هذا المحلول المركز أو عينة الاختبار في دورق جهاز التقطير. حمض بخفة (قليلاً) قطرة فقطرة بحمض فوق-الكلوريك. حتى انحراف الكاشف. نصف 1غ من صوف الزجاج و 25ملل من حمض فوق الكلوريك. وسخن الإطار(السور) ملاً لنصف الارتفاع بالكحول إزو أميليك . عندما تكون درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127 درجة مئوية، عدل إدخال البخار بكيفية نحصل بها على تدفق 4ملل/دقيقة.

نجمع ناتج التقطير في حوجلات معيارية ذات سعة 50 أو 100 ملل و نضعه في حمام ثلجي (procédant) بالكيفية التالية:

- من أجل قيم أكبر من 100 ميكرو غرام/ل، جمع جزء التقطير بـ 100 ملل، وحتى الحصول على تقطير خال من الفلوريد.

على كل جزء جمع من نتائج التقطير بدلالة كتلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 6 ميكرو غرام نسكب في حوجلة عيارية ذات سعة 10 ملل و نعاير الفلوريد بطريقة دون التقطير.

### (5-2-II) التعبير عن النتائج:

إضافة كميات مختلفة من الفلور الموجودة في كل جزء من التقطير. نعبر عن النتائج بملي غرام من الفلوريد لكل لتر، دون أن ننسى أن نأخذ حساب الحجم لعينة الاختبار البدائية.

### (6-2-II) ملاحظات :

- حد الكشف هو 20 ميكرو غرام/ل.

- من أجل المعايرة الدقيقة المذكورة سابقا، الخطأ الأقصى الملاحظ في حدود  $\pm 3\%$  من أجل قيمة للفلور قريبة من 5 ملغ/ل و من  $\pm 5\%$  من أجل قيمة للفلور قريبة من 0.1 ملغ/ل.

- و من المستحسن التأكيد (التأمين) من غياب الأيونات المزعجة في نتائج التقطير، التي قد أزيلت أساسا:  $AL^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $PO_4^{-3}$ .

- إذا كان ناتج التقطير ذا طبيعة حمضية قوية، أعد الأس الهيدروجيني في حدود pH 7 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 نظامي.

- إذا كانت المياه تحتوي على مواد عضوية، قبل المضي قدما في تقطير في وسط قلوي ،

يجب جعله قلويا باستعمال الفينول فتالين في عينة الاختبار وذلك باستعمال محلول هيدروكسيد

الصوديوم 1 نظامي. نبخر حتى الجفاف في كبسولة من البلاتين، نصف 3 غ من كربونات الصوديوم

الامائية ، نسخن حتى الانصهار، مدة ثلاث دقائق، ونتركه يبرد، نرجعه بـ 20 ملل من الماء جد

نقي، نغسل مدة ساعة واحدة، نرشح بمرشح سريع ، و اغسل بمحلول كربونات الصوديوم ذا

100 غ/ل.

نجلب حجم الرشاحة و ماء الغسل حتى 15 ملل بتبخير أو تتم بمحلول كربونات الصوديوم و طبق

(الحساب) القياس كما هو مبين أعلاه.

- أيونات  $Zr^{4+}$  الناتجة جزئيا، قد تعرقل المعايرة.

- إذا تجاوزت كمية أنونات  $CL^-$  500 ماغ/ل، أضف في الدورق 0.50 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 [86].

### (III) طريقة الأليزارين و نترات الأنتان: **Méthode à l'alizarine et au nitrate de lanthane** **(1-III) المبدأ :**

الفلور يعطي مع الأليزارين complexon ومع نترات الأنتان معقدا ثلاثيا حساسا لمعايرة الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

### (2-III) معدات خاصة:

جهاز التقطير (حسب الرسم الموضح بشكل-4).

### (3-III) الكواشف:

- ماء نقي يحفظ في قارورات من متعدد الإثيلين.
- حمض فوق الكلوريك (كثافة = 1.615).
- محلول هيدروكسيد الصوديوم، في حدود 1 نظامي تقريبا (40 غ/ل) محضرة بماء جد نقي.
- محلول كحولي من الفينول فتالين ذا 0.1 % .
- كحول إزو أميليك (تقطير 129-131 م°).
- محلول الأليزارين 0.0167 complexon مولاري .
- نذب 0.643 غ من الأليزارين في 50 ملل من ماء جد نقي، ثم نصف الأمونياك حتى يكون الأس الهيدروجيني مساويا لـ 7، هذا الكاشف يتجدد كل 15 يوم.
- محلول نترات الأنتان 0.0167 مولاري:

\* نترات الأنتان ..... 3.616 غ

\* ماء نقي ..... 500 مل

- محلول موقى الأس الهيدروجيني له يساوي 4:

\* أسيتات الصوديوم مميته بثلاث جزيئات ماء (ثلاثي الماء) ..... 60 غ

\* ماء نقي ..... 500 مل

\* حمض الخل (كثافته = 1.05) ..... 115 مل

\* ماء نقي ..... نكمل حتى 1000 مل

- الكاشف:

\* أسيتون..... 660 ملل

\* ماء نقي ..... 100 ملل

\* محلول موقى الأس الهيدروجيني له =7 ..... 136 ملل

\* محلول الأليزارين 0.0167 مولاري ..... 20 ملل

\* محلول لنترات الأنثان 0.0167 مولاري ..... 20 ملل

\* ماء نقي ..... نكمل حتى 1000 ملل

هذا الكاشف يتجدد كل 5 أيام.

- محلول الأب المعياري للفلور ذا 100 ملغ/ل:

\* فلوريد الصوديوم ..... 221 ملغ

\* ماء نقي ..... نكمل حتى 1000 ملل

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

- محلول الإين المعياري ذا 5 ملغ/ل، يحضر أثناء العمل. نمدد 50 ملل من محلول الأب إلى 1000

ملل بماء جد نقي.

### III-4) إنشاء منحنى المعايرة :

في سلسلة من الحوجلات العيارية ذات سعة 50 ملل ، أضف بالتتابع:

5	4	3	2	1	0	رقم القارورة
5	4	3	2	1	0	محلول عياري للفلور ذا 5 ملغ/ل(ملل)
15	15	15	15	15	15	الكاشف (ملل)
50	50	50	50	50	50	ماء جد نقي (ملل)
25	20	15	10	5	0	توافق مكرو غرام من الفلوريد

الجدول (9): يضم تحضير المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الأليزارين و نترات الأنثان.

- نتركه يهدأ 20 دقيقة

- نجر القراءة لمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف في طول موجة 620 نانومتر.

- ننشئ منحنى المعايرة.

### III-5) طريقة العمل:

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

- 1000 ملل إذا كانت الكمية محصورة بين 20 و 100 ميكرو غرام/ل

- 500 ملل إذا كانت الكمية محصورة بين 100 و 400 ميكرو غرام/ل

- 100 ملل إذا كانت الكمية محصورة بين 400 و 3000 ميكرو غرام/ل

- 15 ملل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 ميكرو غرام/ل

في الحالة الأكثر تكرارا ، حيث حجم عينة الاختبار أكبر من 15 ملل، لذلك من الضروري تنفيذ أحد التراكيز السابقة. جعل عينة الاختبار قلوية باستعمال الفينول- الفثالين و نضيف هيدروكسيد الصوديوم، نبخر ببطء في كبسولة من البلاتين أو النيكل، بكيفية تخفض الحجم حتى 15 ملل، ثم نتركه يبرد. نسكب عينة الاختبار أو المحلول المركز في ورق جهاز التقطير، نحمض قليلا بحمض فوق الكلوريك نصف قطرة فقطرة حتى انحراف الكاشف، نصف في حدود 1 غ من الصوف الزجاجي و 25 ملل من حمض فوق الكلوريك. سخن النطاق (l'enceinte) المملوء حتى تُصف علوه (ارتفاعه) بكحول إزو أميليك. عندما تصل درجة الحرارة إلى 127 درجة مئوية في أعلى الدورق، نُنظّم إخلاء البخار بتدفق في حدود 4 ملل/دقيقة، نُجمّع نتائج التقطير في حوجلات عياريه ذات سعة 50 أو 100 ملل، ثم نضعها في حمام ثلجي:

- إذا كانت كمية الفلوريد محصورة بين 20 و 100 ميكرو غرام/ل، نجمع 50 ملي لتر الأولى في حوجلة عياريه سعتها 50 ملل.

- إذا كانت كمية الفلوريد أكبر من 100 ميكرو غرام/ل ، نجمع نتائج التقطير بأجزاء من 100 ملل، حتى الحصول على ناتج التقطير خاليا من الفلوريد، نضع في حوجلة عياريه ذات حجم 50 ملل كمية ناتج التقطير: نأخذ من كل جزء ، كتلا متماثلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 25 ميكرو- غرام . ننفذ بعد ذلك نفس الأسلوب الذي من أجله أنشئ منحنى المعايرة. نجبر القراءة لشدة النسبية لأجزاء الطيف على طول موجة 620 نانومتر. نأخذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد. ثم الرجوع إلى منحنى المعايرة.

### III-6) التعبير عن النتائج:

نضيف مختلف الكميات من الفلوريد المتواجدة في كل جزء من ناتج التقطير، نعبر عن النتائج بالملي غرام من الفلوريد في اللتر، دون أن ننسى الأخذ بالحساب حجم عينة الاختبار.

### (7-III) ملاحظات :

- الطريقة قابلة لتطبيق لقيم أكبر من 50 ميكرو غرام/ل.
- الخطأ الأعظمي الملاحظ في حدود  $\pm 15\%$  من أجل كتلة من الفلوريد قريبة من 1 ميكرو غرام إلى  $\pm 5\%$  إذا كانت كتلة الفلوريد قريبة من 5 ميكرو غرام .
- إذا كانت كمية  $CL^-$  تتجاوز 500 ملي غرام نضيف في الدورق 0.50 غ كبريتات الفضة.
- تحقق من غياب أيونات الكلوريد، الكبريتات،  $Fe^{+3}$ ,  $AL^{+3}$  ، وهي التي من حيث المبدأ نزلت بالتقطير والتي سوف تعرقل المعايرة [86].

### (IV) طريقة التدفق المستمر: Méthode du flux continu (1-IV) المبدأ :

أنيونات الفلور تفصل بالتقطير عند  $127^{\circ}C$  في وجود حمض قوي ،تشكل رابطا خلابيا سيريوم-ألزارين معقدا ، في وسط موقى أسه الهيدروجيني له  $= 4.3$  معقد بلون أزرق حساس للمعايرة بمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

### (2-IV) المعدات الخاصة:

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

### (3-IV) الكواشف:

- محلول موقى  $PH=4$ :

\* أسيتات (خلات) الصوديوم ..... 180 غ

\* حمض الأسيتيك (الخل كثافته  $= 1.05$ ) ..... 345 ملل

\* ماء مبدل (تقطير مضاعف)..... حتى 1000 ملل

- اللاك (laque) (ورنيش) ألزارين-سيريوم: alizarine-cérium

\* محلول مائي من نترات السيريوم ذا  $0.036\%$  ..... 450 ملل

\* محلول موقى الألزارين complexon ذا  $0.032\%$  ..... 450 ملل

\* محلول موقى الأس الهيدروجيني له  $= 4$  ..... 25 ملل

أثناء العمل ،نحضر لك (ورنيش) نخفف ثلاث حجوم من المحاليل التي في الأعلى بحجم من الماء جد نقي ، الكاشف مستقر لمدة ست ساعات.

- محلول حمض الكبريتيك 3نظامي.

- محلول الأسيتون  $10\%$ .





- تحضير اللاك (الورنيش أو برنيق) يتطلب عناية فائقة، حفظه عشوائي، يشكل راسبا بعد 6 ساعات.
- الكلوريدات تتدخل من أجل تراكيز أو تساوي 500 ملغ/ل [86].

### (V) الطريقة الكمونية (طريقة قياس فرق الجهد): Méthode potentiométrique

#### (1-V) المبدأ:

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

#### (2-V) الأجهزة:

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

#### (3-V) الكواشف:

- حمض كلور الماء 10% (كثافته = 1.19).

- محلول هيدروكسيد الصوديوم في حدود 1 نظامي.

- محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.

- محلول كحولي لأزرق البروموتيمول:

\* أزرق البروموتيمول ..... 0.1 غ.

\* إثنول ..... حتى 100 ملل.

- محلول ملح ثنائي الصوديوم لحمض سيكلو هكسيلين ثنائي نتريلو رباعي أسيتيك (CyDTA):

\* حمض سيكلو هكسيلين ثنائي نتريلو رباعي أسيتيك ..... 36 غ.

\* محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي ..... 200 ملل.

- محلول موقى:

\* حمض الخل 99% ..... 57 ملل.

\* كلورير الصوديوم (ملح الطعام) ..... 58 غ.

\* محلول CyDTA ..... 20 ملل.

\* محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.

نضع في 500 ملل من الماء المبدل، 57 ملل حمض الخل ثم نصف 58 غ من كلورير الصوديوم، بعد

الانحلال، نصف 20 ملل من محلول CyDTA. نضبط الأس الهيدروجيني بين 5 و 5.5 باستعمال

محلول مركز لهيدروكسيد (لأن المحلول يكون شديد الحمضية)، نكمل الحجم حتى 1 لتر بالماء المبدل.

يحفظ المحلول في قارورة من متعدد الإثيلين.

- المحلول الأم المعياري لأنيون الفلوريد 1 غ/ل:

\* فلوريد الصوديوم لامائي ..... 0.221 غ.

\* ماء مبديل ..... حتى 100 ملل.

يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلورو إثيلين ويتجدد كل شهرين.

- محلول الإين المعياري للفلوريد ذا 100 ملغ/ل:

\* نخفف إلى 10/1 المحلول المعياري الأم.

#### (4-V) إنشاء المنحنى المعياري:

في سلسلة من الحوجلات العيارية ذات سعة 100 ملل، حضر التمديدات التالية:

رقم الحوجلة	0	1	2	3	4
محلول عياري ذا 100 ملغ/ل (ملل)	0	0.5	1	5	10
ماء مبديل (ملل)	100	99.5	99	95	90
ما يقابله بـ ملغ/ل من الفلور	0	0.5	1	5	10

جدول (10): يضم تحضير المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الطريقة الكمونية.

ضع في سلسلة من كؤوس بيشر ذات سعة 150 ملل، تحوي كل منها قضيبا مغناطيسيا، 50 ملل من كل تمديد، نصف 50 ملل من المحلول الموقى، نضع الكؤوس في خلاط مغناطيسي وقم بالخلط، في حدود 3 دقائق، نبدأ أولا بالمحلول الأقل تخفيفا، لتجنب تأثير الذاكرة، نتم قراءة الجهد بالملي فولط، نشطف ونمسح الخلية بين كل قياس، نرسم منحنى المعايرة، الأفضلية أن تجرى القياسات عند درجة حرارة 25 م°، ميل المنحنى الشاهد يتغير بدرجة الحرارة بحوالي 1 ملي فولط لكل 5 م°.

#### (5-V) طريقة العمل:

على حجم 50 ملل من الماء، نصف قطرة من محلول أزرق اليروموتيمول، نعدل بحمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم حتى انقلاب لون الكاشف، نصف 50 ملل من المحلول الموقى، نغمس القطبين، نحرك بسرعة متوسطة بالخلط الكهربائي ثم نقيس عند 3 دقائق، أو بعد الاستقرار، نرجع إلى المنحنى المعياري (الشاهد).

#### (6-V) التعبير عن النتائج:

من أجل عينة اختبار حجمها 50ملل ، المنحنى يعطي مقدار (كمية) الفلوريد معبر عنها بالملي غرام لكل لتر ماء.

### 7-V الملاحظات:

- الحدّ من الكشف هو 20مكروغرام/ل.
- دقة هذه الطريقة من رتبة  $\pm 5\%$ .
- أيونات اللنثان و هيدروكسيد، تتداخل، ومن الضروري أن يكون الأس الهيدروجيني للماء أقل من 8.5. عمليا نعمل بين PH=4 و PH=8 .
- استخدام المحلول الموقى يسمح بالإزالة، من حيث المبدأ، تأثير الفعالية الأيونية المرتبطة بتغير تركيبة الماء ( $\text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+, \text{OH}^-$ ، ..... إلخ)، يوجد تشكل لمعقدات ثابتة بين أيونات الفلوريد و الأيونات  $\text{Fe}^{3+}, \text{AL}^{3+}$  و  $\text{Si}^{4+}$  التي يمكن تجنبها باستخدام محلول موقى يحوى CyDTA حتى إلى 5 ملغ/ل من أجل  $\text{AL}^{3+}$  و 10 ملغ/ل من أجل  $\text{Fe}^{3+}$ ، المحلول الموقى ينشئ قوة أيونية ثابتة تمكن من إخفاء التأثير الأيوني للأيونات المغيرة  $\text{F}^-$  الذي من شأنه أن يتداخل مع ( $\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{OH}^-$ ، ..... إلخ)، تصحيح تأثير المصفوفة، التي تسمح بتخلص من التداخلات الأيونية، الفعالية الأيونية الوحيدة هي إذا لأيونات  $\text{F}^-$  وهي إذا المقاسة، كما أنه يلعب دور التأثير في الرقم الهيدروجيني.
- التقطير في وسط الحمضية قد يكون أساسيا في تواجد تراكيز كثيرة من أيونات  $\text{AL}^{3+}$ .
- أنيون  $\text{SiF}_6^{2-}$  (فلورو سيليكات) كانت لتحلل  $\text{F}^-$  في الرقم الهيدروجيني أكبر من 8.4، ينبغي جعل العينة قلوية بالأمونيك بعد ذلك نرجع الأس الهيدروجيني في حدود 5.5 باستعمال محلول موقى من أسيتات الأمونيوم قبل إجراء المعايرة.
- نصادف عموما في الماء الطبيعي، تراكيز الأيونات  $\text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  وهي لا تتدخل.
- ال CyDTA يمكن تعويضها بستررات الصوديوم (0.30 غ) و التي تسمح بتحاشي أيونات الفلوريد و تكوين معقدات مع أيونات مثل الألمنيوم، الحديد، السيلييس.
- في حالة استخدام هذه الطريقة لأجل النفايات الصناعية، فإنه يوصي باستعمال التمديدات السابقة، من أجل إجراء نفس القياس لا يسمح بتحديد الفلوريد الموجودة في حالة فلورو-

سيليكا، جعل العينة المأخوذة قلوية بالأمونيك، بعد ذلك نضبط الأس الهيدروجيني بمساعدة محلول موقى من أسينات الأمونيوم-حمض الأسيتيك (PH = 5.7). [86]

### (VI) طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية: Méthode du chromatographie ionique

الأيونات الرئيسية التي يمكن تحديدها في وقت واحد عن طريق هذه التقنية هي الفلوريد ، الكلوريد ، البروميدي، النتريت ، النترات ، الكبريتات و الأورثوفوسفات .  
أخذ العينات يكون في قوارير من البولي إيثيلين أو الزجاج. وإذا كان الأيون المراد تحديد تركيزه هو الفلوريد فمن الضروري استخدام قوارير مصنوعة من البولي إيثيلين. ويفضل إجراء التحليل في غضون 24 ساعة من أخذ العينات. التطورات السريعة لتراكيز الأيونات يمكن أن تتداخل ، خاصة بالنسبة لأيونات النتريت . حفظ ونقل العينات يكون عند درجة حرارة 4م°.

#### (1-VI) المبدأ:

هذه الطريقة تمكننا من فصل المكونات الأيونية في خليط من خلال الاختلافات في ثوابت التوازن لهذه الأجسام لما تتجزأ بين الطور المتحرك على هيئة محاليل والطور الثابت التي تمارس عليهم أثرا معيقا.

#### (2-VI) الأجهزة:

- صمام الحقن مع مشبك (boucle) عينات من 50 إلى 100 مكرو لتر.
- خزان لأجل الشطف و مضخة ذات تدفق ثابت قابل للتعديل.
- عمود فصل يحتوي على طور مستقر أو ثابت.
- في بعض أنواع المعدات، عمود ثان معروف بالمحايدة.
- نظام كشف يتكون من خلية موصلية بدوران، حجم منخفض جدا، جهاز لتنظيم الحرارة، ربط جهاز قياس الناقلية مع عدة مقاييس تحسس.
- وجهاز تسجيل أو مكاملة.

#### (3-VI) الكواشف:

- الشاطف:

تركيب الشاطف يعتمد على طبيعة عمود الفصل، وجميع الكروماتوغرافيا المستخدمة، فمن الضروري إزالة الغازات من محاليل الشطف قبل الاستخدام عن طريق الترشيح من خلال أجهزة خاصة أو بواسطة غرفة النتروجين.

- المحلول العياري الأم ذو تركيز 1 غ/ل من الفلوريد:

فلوريد الصوديوم جفف سابقا لمدة ساعة عند 105م°..... 2.21 غ.

ماء نقى ..... نكمل حتى 1 لتر.

#### **4-VI إنشاء منحنيات المعايرة:**

تحضير المحاليل للمعايرة لا تقل عن خمسة بتركيز مختلفة عن طريق خلط وتمديد في الشايف للمحلول الأم السابق. تراكيز المحاليل الممددة تكمن في مجموعة من العينات يتم تحديدها مع الأخذ بالاعتبار القيود التالية :

- الفلوريد : 1 إلى 10 ملغ/ل.

- حجم محاليل المعايرة حقنها سيكون من 2 إلى 3 مرات في مشبك العينات لضمان غسل الحلقة. أما بالنسبة لمتابعة طريقة العمل . ارسم منحنى المعايرة.

#### **5-VI طريقة العمل:**

الرجوع إلى التعليمات لاستخدام الجهاز. إجراء تعديلات، و يتوقف ذلك على نوع المعدات.

#### **6-VI التعبير عن النتائج:**

تحديد الأنيونات على المخطط الكروماتوغرافي يكون على أساس زمن استبقاء. تركيز الأنيونات يتم الحصول عليها إما عن طريق قياس ارتفاع الذروة أو مساحة الذروة التابعة إلى منحنى المعايرة المتطابق. الأخذ بالحسبان التمديدات المحتملة للعينات.

#### **7-VI ملاحظات:**

- حدود كمية الفلوريد هي 0.5 ملغ.

- كل ماده لها زمن استبقاء يناسب واحدا من الايونات المعايرة ومن المرجح أن تتداخل.

التداخلات الأكثر شيوعا من أجل الفلوريد هي : حمض النمل ، وحمض الخل والكربونات .

- وجود المواد الصلبة العالقة وبعض المركبات العضوية تؤثر على قدرة فصل الأعمدة، ترشيح

العينة على أغشيه 0.45 ميكرو متر، الاستخدام القبلي للأعمدة ضروري .

- وفي حالة المياه الموزعة التي تحوي كمية صغيرة من الفلوريدات لا يسمح بتطبيق

الكروماتوغرافيا الأيونية بشروط مرضية. [86]

## (VII) طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV):

### (1-VII) 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 معقدًا مع أيونات الفلوريد، هذا اللون يكون متفاوتًا حسب كمية الفلوريد في العينة.

### (2-VII) الأجهزة:

- جهاز قياس الطيف من النوع نوع spectrophotomètre instrument Manual DR 2400 (صورة 7).

### (3-VII) الكواشف:

- كاشف SPADNS.  
- ماء مقطر نقي.

### (4-VII) إنشاء المنحنى الشاهد:

#### الحالة 1:

يمكن الاعتماد على المنحنى الشاهد المخزن في الجهاز و الذي أنشئ باستعمال أربع 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 العلب التي تحمل هذه المحاليل. بنفس الكيفية نقوم بتثبيت مقادير المحاليل المتبقية.

#### الحالة 2:

في هذه الحالة نقوم بتحضير محاليل قياسية مختلفة التركيز من NaF ثم نقوم بالخطوات التالية:  
- نأخذ 10 ملل من المحلول و نبدأ بالأقل تركيزاً و نضيف له 2 ملل 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.



## VII-5) 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 التعليلة Start.
- نقوم بتعديل صفر الجهاز و ذلك بملء الماء المقطر حتى التدرجة 10 ملل في الأنبوبة ثم نضيف عليها 2 ملل 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.
- نملاً الأنبوبة حتى التدرجة 10 ملل من العينة المقصودة بالدراسة و نضيف عليها 2 ملل من الكاشف SPADN، نرج و بعد ذلك ندخلها في الجهاز و نشغل التوقيت ، بعد دقيقة يقوم الجهاز تلقائياً بإعطاء نتيجة تظهر على الشاشة و تتمثل في كمية الفلوريد في العينة بـ ملغ/ل.

## VII-6) ملاحظات:

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

## (I) مقدمة:

إن الهدف من هذا العمل يتمثل في التقليل من نسبة الفلوريد في الماء الشروب ،لذا من الضروري تحديد كمية الفلوريد كخطوة أولى،من أجل ذلك تم أخذ مجموعة من العينات من منابع مختلفة لمدينة تقرت،ثم القيام بتحديد كمية الفلوريد، بعد ذلك نختار المنبع الذي يحوي النسبة الأكبر من الفلوريد،ثم نقوم بإجراء مجموعة من الاختبارات لمعرفة الطريقة الأنجع والتي تمكننا من الحصول بواسطتها على نسبة الفلوريد وفق المعايير المتعامل بها كحد أقصى 1.5ملغ/ل حسب منظمة الصحة العالمية.

من أجل التقليل من نسبة الفلوريد في العينة المقصودة بالدراسة والتي تحوي كمية أكبر من الفلوريد نقوم بمعالجتها بإحدى الطريقتين:

- الطريقة الترسيبية: وتتمثل بالمعالجة الكيميائية عن طريق الترسيب بألاح الكالسيوم و سيقنصر العمل على كل من الألاح التالية  $Ca(OH)_2$  ,  $CaSO_4$  ,  $CaCl_2$ .
- طريقة التخثير: وتتمثل بالمعالجة الكيميائية عن طريق التخثير و الدمج باستعمال ألاح الألمنيوم (كبريتات الألمنيوم المميهة  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ) وألاح الحديد  $(Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O, FeSO_4)$ .

## (II) بيانات عن المنطقة:

### (II-2-1) الموقع الجغرافي:

تقع البهجة تقرت في الجنوب الشرقي شمال ولاية ورقلة بالجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية ، و تبعد عن مقر الولاية بـ 160 كم و عن العاصمة بـ 620 كم و عن ولاية الوادي بـ 95 كم و عن ولاية بسكرة بـ 220 كم . ترتفع تقرت عن مستوى سطح البحر بـ 70 متراً،تضم دائرة تقرت أربع بلديات وهي:

الحدود الجغرافية				المساحة كلم <sup>2</sup>	البلدية
شمال	جنوب	شرق	غرب		
تبسبست	تماسين	نقر	تقرت	130	النزلة
بلدية الزاوية العابدية	بلدية النزلة	بلدية النقر	تقرت	46	تبسبست
بلدية تبسبست	بلدية النزلة	بلدية النقر	دزبوة(طريق مسعد)	120	تقرت
دائرة لمقارين	بلدية تبسبست	بلدية النقر	بلدية تقرت	70	الزاوية العابدية
				366	المساحة الكلية لدائرة تقرت

الجدول(16): يضم الموقع الجغرافي لبلديات دائرة تقرت.

## II-2-2) التعداد السكاني :

البلدية	تقرت	النزلة	تيسبست	الزاوية العابدية
التعداد السكاني	48401	53431	34866	20536

مجموع التعداد السكاني لدائرة تقرت يساوي: 157234 .

الجدول(17): يضم التعداد السكاني لبلديات دائرة تقرت (2008)(المصدر: مصلحة التنظيم لدائرة تقرت)

## II-2-3) البيانات المناخية:

جانفي	فيفري	مارس	أفريل	ماي	جوان	جويلية	
17.9	19.8	24.7	30.5	34.1	36.5	43.3	متوسط درجة الحرارة القصوى م°
5.2	6.2	10.1	15	20.1	22.4	28.0	متوسط درجة الحرارة الدنيا م°
11.2	12.4	16.4	19.2	25.7	30.4	35.8	متوسط درجة الحرارة م°
271.3	239.4	266.0	280.3	283.4	241.7	352.8	عدد ساعات سطوع الشمس
1.7	1.1	3.2	3.2	4.7	4.0	3.7	متوسط الرياح (10/1) م/ثا
5.4	1.4	-	-	1.1	2.9	0.5	المطر ملم

أوت	سبتمبر	أكتوبر	نوفمبر	ديسمبر	المجموع	المتوسط	
41.3	36.4	28.6	21.2	16.8	351.1	29.3	متوسط درجة الحرارة القصوى م°
26.8	23.6	17.8	9.4	5.4	190	15.8	متوسط درجة الحرارة الدنيا م°
34.1	29.9	22.9	14.8	10.5	263.3	21.9	متوسط درجة الحرارة م°
337.1	254.4	205.4	267.7	228.9	3228.4	269.0	عدد ساعات سطوع الشمس
3.2	3.7	3.2	2.5	1.8	36	3.0	متوسط الرياح (10/1) م/ثا
0.1	5.0	29.8	3.4	6.1	55.7	4.6	المطر ملم

- الرطوبة : - من جانفي إلى مارس تكون معتدلة بين 50 إلى 60% و كقيمة دنيا بين 30 إلى 45%.

- من أفريل إلى ديسمبر تكون معتدلة بين 37 إلى 40% و كقيمة دنيا بين 22 إلى 30%.

الجدول(18): يضم البيانات المناخية لمنطقة تقرت(2009)

( المصدر: مصلحة الإرساد الجوي بسيدي مهدي-تقرت).

### (III) أخذ العينات:

بعد تحديد مواقع المنابع وعددها 7 في أرجاء مختلفة من مقاطعة تقرت تم أخذ العينات وفق الخطوات التالية:

- ترك الحنفية المتصلة بالمنع مباشرة مفتوحة مدة ثلاث دقائق تقريبا لتصريف الأجسام العالقة بالحنفية وهذا من أجل أخذ عينة أكثر تطابقاً لمحتوى المنبع.
  - استعمال قارورات من بولي إيثيلين و غسلها جيدا بماء المنبع.
  - ملئ القارورة مع الحرص على ملئها لأخرها وعدم ترك فراغ لأي حيز من الهواء.
  - غلق القارورة بإحكام.
  - وضع بطاقة تحوي اسم المنبع ونوعه وتاريخ أخذ العينة.
- أخذت العينات من المنابع المدونة في الجدول (19) أدناه:

الموقع الذي أخذت منه العينة	طبيعة المنبع	الطبقة الأرضية و الطبيعة الهيدرو جيولوجية
المركب	بارد	Miopliocène (CT)
عين الصحرة (1)	بارد	Miopliocène (CT)
عين الصحرة (2)	ساخن	Albien (CI)
بيلاز	بارد	Miopliocène (CT)
بني سود (تبسبست)	بارد	Miopliocène (CT)
سيدي مهدي (1)	ساخن	Albien (CI)
سيدي مهدي (2)	ساخن	Albien (CI)

الجدول (19): يحدد أماكن أخذ العينات و نوعية المنابع.

### ملاحظة:

أخذنا العينات المقصودة بالدراسة من المنبع مباشر دون أخذها من الحنفية والسبب راجع إلى أن ماء الحنفية التي تصل إلى المواطن يتم تغذيته بأكثر من منبع وفقا للاستراتيجية المتبعة في عملية توزيع الماء في المنطقة ومنه فإن أخذ العينات في فترات متباعدة عند الحاجة قد يؤدي للاختلاف في تركيبها النسبية للأصناف الكيميائية التي تحتويها بحكم أن لكل منبع تركيبة نسبية مختلفة عن الآخر.

### (III) تحديد كمية الفلوريد:

لأجل تحديد كمية الفلوريد في العينات بإستعمال الطريقة الكمونية حسب الخطوات التالية:

#### (1-III) إنشاء المنحنى الشاهد:

لإنشاء هذا المنحنى ينبغي كخطوة أولى تحضير المحاليل التي ستستعمل ثم تحضير محاليل معيارية وبدقة كبيرة بعد ذلك نجري القياسات بتطبيق الطريقة الكمونية.

#### (1-1-III) الأجهزة و الأدوات:

##### \* الأجهزة :

- جهاز ال PH متر من الصنف (micro processor PH meter) pH 211(صورة8).
- يستعمل لقياس الأس الهيدروجيني و الكمون.
- مخلاط كهرو مغناطيسي مزود بقضيب مغناطيسي (صورة9).
- قطب ال PH متر (صورة 10).
- القطب النوعي للفلوريد (صورة11).

##### \* الأدوات:

- بيشرات من بولي إيثيلين ( البلاستيك).
- ماصة من البلاستيك ذات سعة 10ملل.
- مخبار مدرج من البلاستيك بسعة 100ملل.

#### (2-1-III) طريقة عمل جهاز ال PH متر:

- نوصل الجهاز بالمأخذ من أجل تغذيته بالكهرباء.

- نثبت قطب ال PH متر ونقوم بغسله بالماء المقطر ثم نجففه بورقة الترشيح مع الحرص أثناء عملية التجفيف.

- نعاير الجهاز باستخدام محلولين موقيين كما يلي:

بعد غسل القطب و تجفيفه نغمسه في محلول موقى ذو  $PH = 4$  و ننتظر حتى تتم القراءة حينها يطلب الجهاز إدخال المحلول الموقى الثاني، نغسل و نجفف القطب مرة ثانية ثم نغمسه في محلول موقى ال PH له يساوي 7 ننتظر حتى يطلب الجهاز الضغط على مفتاح المشار إليه في الشاشة.  
عند إجراء هذه المراحل يمكننا قياس الأس الهيدروجيني.

- من أجل قياس الجهد لتحديد كمية الفلوريد نستعمل القطب النوعي للفلوريد وفق الخطوات التالية:  
نثبت القطب النوعي للفلور (type n°= fluorid CDMB, Ser n°=ISE/BNC 15381/1) ونقوم بغسله بالماء المقطر (غير المعدن) ونجفّه بورق ترشيح مع الحرص على عدم لمس الجهة السفلة للقطب لأنه يحتوي على غشاء حساس.

نغمس القطب النوعي في العينة المضاف إليها المحلول الموقى، نضع في الكأس الذي يحوي المزيج قضيباً مغناطيسياً ونضعه على المخلاط الكهرومغناطيسي، نجري التحريك ونأخذ القراءة بعد 3 دقائق.

### III-1-3) تحضير المحاليل:

- نحضر المحلول الأصلي ذو تركيز 1 غ/ل بإذابة 0.221 غ من فلوريد الصوديوم في 100 ملل من ماء مبدل نرج جيداً لمجانسة المحلول ثم يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلورو الإثيلين.  
- للحصول على المحلول الممدد بتركيز 100 ملغ/ل نأخذ 100 ملل من المحلول الأب ثم نكمل الحجم إلى 1 لتر بماء مبدل.

- نحضر المحلول الموقى بوضع 500 ملل من ماء مبدل في كأس بيشر سعته 1 لتر، نضيف على محتواه 57 ملل من حمض الأسيتيك (حمض الخل) 99 % و 58 غ من كوريد الصوديوم نرج حتى الانحلال، بعد ذلك نذيب 0.3 غ من سيترات الصوديوم (عوضاً عن CyDTA)، مع التحريك حتى الإذابة، نغمس في الكأس قطب ال PH المثبت في جهاز ال PH متر الذي تم ضبطه سابقاً ثم نبدأ بسكب محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم بفترات متقطعة مع مراقبة القراءة لجهاز ال PH متر، حتى أصبح ال PH الوسط يساوي 5.28 العملية أجريت عند 18.6 م°، وبالتحريك المستمر قصد مجانسة المحلول باستعمال مخلاط مغناطيسي وقضيب مغناطيسي لتحريك المحلول.

### III-1-4) إنشاء المنحنى الشاهد:

كأول خطوة نأخذ المحلول الممدد ونجري له التمديدات المبينة في الجدول (20) أدناه:

رقم الحوجلة	0	1	2	3	4	5	6
محلول عياري ممدد	0	0.5	1	3	5	7	10
ماء مبدل (ملل)	100	99.5	99	97	95	93	90
ما يقابله بـ ملغ/ل من الفلور	0	0.5	1	3	5	7	10

الجدول (20): يوضح عملية التمديد للمحلول الأصلي.

في كل مرة نبدأ بالمحلول الأقل تركيزاً نضع في كأس بيشر سعته 150 ملل 50 ملل من من نواتج تخفيف المحلول الابن و 50 ملل من المحلول الموقى ذي أس هيدروجيني يساوي 5.28 وقضيب مغناطيسي من أجل التحريك، نضع هذا الكأس على المخلاط المغناطيسي ونجري الخلط لمدة 3 دقائق، عندها و باستعمال جهاز pH 211 المزود بقطب الفليور نقوم بقراءة الجهد في كل حالة و ندون النتائج كما في الجدول (21).

من خلال النتائج المدونة في الجدول (21) نقوم برسم المنحني الشاهد  $E = F(\text{Log}[F^-])$  {ف = تا} لغ  $[F^-]$  كما هو موضح في الشكل (12).

### III-2) تحديد كمية الفلوريد في العينات المأخوذة:

على كل عينة اختبار مأخوذة من المنبع نجري الخطوات التالية:

نسكب في كأس بيشر سعته 150 ملل، 50 ملل من عينة الاختبار نضيف عليها 50 ملل من المحلول الموقى ثم نقرأ قيمة الأس الهيدروجيني من أجل ضبط قيمته بين 5 و 5.5، ثم نعدل الوسط بإضافة قطرات من حمض الخل أو حمض كلور الماء نضبط الأس الهيدروجيني في حدود 5.46، وهي القيمة التي حدد فيها المنحني الشاهد، عملية الإضافة تتم تحت الخلط لمجانسة المحلول والحصول على قيمة الأس الهيدروجيني أكثر دقة، عندها نواصل التحريك مدة ثلاث دقائق مع غمس إلكترود الفليور ثم نأخذ قيمة القراءة للجهد عند درجة حرارة في حدود 20.5 م°، دونت النتائج في الجدول (22) من أجل تحديد كمية الفلوريد في كل عينة بعد التمديد، نرجع إلى المنحني الشاهد و نجري عملية الإسقاط أو نستند على دالة المستقيم المبينة في الشكل (12)، بعد ذلك نحدد كمية الفلوريد في العينات الأصلية، و من أجل ذلك نطبق قانون التمديد المبين بالعلاقة (1)، أجرى التمديد بنسبة 2/1.

$$V_1 * M_1 = V_2 * M_2 \quad \Longrightarrow \quad M_2 = (V_1 * M_1) / V_2 \quad \dots (1)$$

حيث:

$M_1$ : التركيز الكتلي للعينة بعد التمديد.  $M_2$ : التركيز الكتلي للعينة قبل التمديد (الأصلية).

$V_1$ : الحجم بعد التمديد.  $V_2$ : الحجم المأخوذ من العينة الأصلية.

$$M_2 = (100 * M_1) / 50 \quad \Longrightarrow \quad M_2 = 2 * M_1$$

بعد إجراء الحسابات دونت النتائج في الجدول (23).



## (IV) تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينة المقصودة بالدراسة:

بادئ ذي بدء عند إجراء أي دراسة للماء يتوجب علينا دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية له و هذا كي يتسنى لنا دراسة العينة بصورة أكثر دقة.

و تكمن بعض الخصائص الفيزيائية في الناقلية، الأس الهيدروجيني، درجة الحرارة، أما الخصائص الكيميائية فسنتكسر على دراسة تركيز بعض الأيونات و التي تمثل الأصناف الغالبة في الماء و التي تتمثل في الكاتيونات (  $Ca^{+2}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{+2}$  ) و الأنيونات ( $Cl^{-}, NO_3^{-}, HCO_3^{-}, SO_4^{-2}$ ).

### (1-IV) تحديد تركيز أيون الصوديوم:

من أجل ذلك نتبع طريقة القياس الطيفي للامتصاص الذري بالشفعة.

- الخطوة الأولى: نقوم بإنشاء المنحني الشاهد (المعياري)، وذلك باستعمال مجموعة من المحاليل المعيارية حُضرت انطلاقاً من محلول قياسي محضر بدقة من محلول يحوي كاتيون الصوديوم، وذلك بالتمديد كما هو موضح في الجدول (24).

- الخطوة الثانية: نضبط الجهاز (صورة 12)، من حيث لون اللهب حتى يصبح أزرق و ذلك بتحريك الزر fuel، بعدها نضع في كأس بيشر كمية من ماء جد نقي ونغمس بداخلها الأنبوبة الشعيرية للجهاز ثم نحدد نوع التحليل ثم يضبط الجهاز عند رمز الصوديوم مثلاً، عندها نقوم بتشغيل المضخة قصد سحب الماء المقطر و رشه على اللهب، ننتظر لحظات ثم نقوم بضبط الجهاز عند القراءة صفر باستعمال الزر blank إذا أردنا تعديل الفاصلة للقيمة المقروءة، نضغط على الزر d.P، بعد ضبط الجهاز و تحضير العينات نقوم بإدخالها على الترتيب من الأقل تركيزاً إلى الأكثر الأنبوبة الشعيرية الدقيقة لجهاز قياس طيف الامتصاص الذري- بالشفعة flame photo metre، والذي بدوره يقوم بسحب المحلول وذلك باستعمال مضخة ونثره (رشة) على لهب لموقد هواء-أسيثيلين، ثم نقوم بأخذ القراءة عند ثباتها، وهكذا نجري العملية من عينة عيارية لأخرى، لكن بين كل عينتين نستعمل الماء المقطر جد نقي من أجل تنظيف الأنبوبة الشعيرية من بقايا العينة السابقة و لإرجاع تدريجة القراءة إلى الصفر، ثم ندون النتائج كما في الجدول (24)، بعد تحديد القراءات نقوم بإنشاء المنحني البياني الموضح بالشكل (13). من أجل تحديد كمية الصوديوم لعينة الاختبار لمنبع بني أسود (تبسبست) المقصود بالدراسة، نقوم أولاً بترشيح العينة لتجنب انسداد الأنبوبة الشعيرية للجهاز، ثم نمدد العينة بنسبة 10/1، نضع حوالي 100 ملل من العينة الممددة في

كأس بيشر سعته 150ملل نغمس فيه الأنبوبة الشعرية ونشغل المضخة، نأخذ القراءة بعد الاستقرار ثم نقوم بإسقاط هذه القيمة على المنحنى أو نستعمل الدالة الخاصة به، ثم ندون النتائج كما في الجدول (30).

#### **IV-2) تحديد تركيز أيون البوتاسيوم:**

نستعمل نفس الطريقة التي حددت بها كمية الصوديوم.

- أولاً نقوم بإنشاء المنحنى الشاهد (المعياري)، وذلك باستعمال مجموعة من المحاليل المعيارية حضرة إنطلاقاً من محلول قياسي محضر بدقة من محلول يحوي كاتيون البوتاسيوم وذلك بالتمديد كما هو موضح في الجدول (25).

- ثانياً نتبع نفس الخطوات المنجزة في تحديد كمية الصوديوم، مع إجراء القراءة ابتداءً من المحلول الأقل تركيزاً، ندون النتائج كما في الجدول (25)، بعد تحديد القراءات نقوم بإنشاء المنحنى البياني الموضح بالشكل (14)، ثم تحديد قيم العينات المعيارية و نقوم بإدراج العينة المأخوذة من منبع بي أسود نطبق نفس المراحل من أجل القراءة، بعد ذلك نقرأ القيمة ونسقطها على المنحنى أو نستعمل الدالة الخاصة به.

إن العينة التي استعملت من أجل القراءة كانت ممددة بنسبة 20/1 من العينة الأصلية لمنبع بني أسود، لذا بعد تحديد كمية شوارد البوتاسيوم نجري قانون التمديد، الجدول (30) يبين قيمة شوارد البوتاسيوم في العينة.

#### **IV-3) تحديد تركيز أيون الكالسيوم:**

نستعمل لذلك المعايرة الحجمية وفق طريقة العمل التالية:

- 100ملل من عينة الماء في أرلن (500ملل)

- تعديل الوسط (4 ملل) من محلول قاعدي  $pH = 12-13$

- كاشف الميروكسيد فيصبح لون المحلول وردياً.

- نسحح EDTA (0.02N) حتى يصبح اللون بنفسجياً.

نكرر التجربة ثلاث مرات ، نسجل النتائج.

بعد ذلك نحسب تركيز الكالسيوم ثم ندون النتائج في الجدول (27)(30).

#### **IV-4) تحديد تركيز أيون المغنيزيوم:**

نستعمل لذلك المعايرة الحجمية وفق طريقة العمل التالية:

- 100ملل من عينة الماء في أرلن (500ملل)

- 4 ملل من محلول موقى نشادري  $pH=10$

- كاشف الأيركروم الأسود(الذي يحدد انقلاب لونه تعديل كل من  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ، و من خلال معرفة تركيز الكالسيوم بحسب تركيز المغنيزيوم بعد تحديد قيمة TH من هذه المعايرة)  
- يصبح لون المحلول أحمر بنفسجيا. - نسح EDTA (0.02N) حتى يصبح اللون أزرق بنفسجيا.  
نكرر التجربة ثلاث مرات ، نسجل النتائج، بعد ذلك نحسب تركيز المغنيزيوم ثم ندون النتائج في الجدول(27)(30).

#### **5-IV) تحديد تركيز أنيون الكلوريد:**

من أجل تحديد كمية أنيون الكلوريد في عينة الماء المدروس نجري المعايرة الحجمية و نطبق طريقة موهر.

#### **طريقة العمل:**

نضع 100 ملل من عينة الماء المدروس مرشحا سابقا في أرلن ماير سعتها 250 ملل ،نضيف 2 إلى 3 قطرات من حمض الأزوت النقي ،بعد ذلك نضيف قليلا من كربونات الجير ( $CaCO_3$ )و ثلاث قطرات من محلول كرومات البوتاسيوم 10٪.

نملأ السحاحة حي التدريجة صفر بمحلول نترات الفضة 0.1 نظامي ثم نسح حتى ظهور اللون الأحمر الأجوري المستقر ننتظر من 1 إلى 3 دقائق للتأكد، ثم نسجل حجم نترات الفضة المسكوب من السحاحة ح<sub>1</sub>، نكرر العملية ثلاث مرات و نسجل الحجم في كل مرة ح<sub>2</sub>، ح<sub>3</sub>، ثم نحسب الحجم المتوسط ح<sub>م</sub>، ثم ندون النتائج كما في الجدول(28).

- باستعمال الطريقة الحسابية المبينة بالعلاقة(4)، نجري الحسابات لتحديد تركيز أنيون الكلوريد، النتيجة دونة في الجدول(28)(30).

#### **6-IV) تحديد TA و TAC:**

#### **1-6-IV) تحديد TA:**

#### **طريقة العمل:**

- نملأ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء 0.1 ن.

- نضع 100 ملل من ماء التحليل

- قطرتان من كاشف الفينول الفثالين (نترقب ظهور اللون الوردي) لكن في هذه الحالة يبقى المحلول عديم اللون.

لذا لا نجري عملية تسحيح الحمض و نعتبر الحجم ح=0سم<sup>3</sup>. النتيجة دونت في الجدول(30).

#### IV-6-2) تحديد TAC :

##### طريقة العمل:

- نملأ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء 0.1 ن.
- نضع 100 ملل من ماء التحليل
- قطرتين من كاشف الهلياننتين فنحصل على لون أصفر (أصفر برتقالي).
- نسحح قطرة فقطرة حتى انقلاب لون الكاشف إلى الأحمر الخمرى (وردي برتقالي).
- نكرر العملية ثلاث مرات و نقرأ الحجم التي دونت في الجدول (29).
- نحسب قيمة TAC بالعلاقة (5)، و ندون النتائج كما في الجدول (29).

#### IV-7) تحديد تركيز أنيون الكبريتات:

من أجل تحديد تركيز أنيون الكبريتات نطبق طريقة مطيافية الأشعة فوق بنفسجية (UV) و نستعمل لذلك جهازا من نوع (spectrophotomètre DR 2400) (صورة 8).

##### طريقة العمل:

- كخطوة أولى نقوم بتعديل صفر الجهاز وذلك بأخذ 10 ملل من الماء المقطر ونضعه في الجهاز.
- نأخذ 10 ملل من عينة التحليل.
- نضيف لها كيسا واحدا من الجليل النوعي المستعمل لقياس تركيز الكبريتات حيث يظهر اللون الوردى.
- نترك العينة دقائق معدودة .
- ندخل عينة التحليل في الجهاز ونقيس التركيز، القيمة المقروءة تعطى بالـ ملغ/ل.
- و ندون النتائج كما في الجدول (30) .

#### IV-8) تحديد تركيز أنيون النترات:

نستعمل نفس طريقة العمل من أجل تحديد أنيون الكبريتات، لكن في هذه المرة نستعمل الجليل النوعي للنترات، فيظهر اللون الأبيض مائلا إلى اللون الغروي. و ندون النتائج كما في الجدول (30) .

#### V) المعالجة بالطريقة الترسيبية:

تعتمد هذه الطريقة على تحويل أنيون الفلوريد على شكل أملاح شحيحة الذوبان في الماء، باستعمال أملاح الكلسيوم :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  على شكل  $\text{CaF}_2$ .

### 1-V الأجهزة و الأدوات و المواد المستعملة:

#### 1-1-V الأجهزة:

- جهاز إل pH متري (pH 211) مزود بقطب لقياس الأس الهيدروجيني و القطب النوعي لقياس الجهد (قطب الفلوريد).
- مخلاط كهرو مغناطيسي مزود بقضيب مغناطيسي.
- ميزان كهربائي حساس (صورة 13).

#### 2-1-V الأدوات:

- كؤوس من البلاستيك (متعدد الإثلين).
- مخبار مدرج من البلاستيك.
- ماصة مدرجة من البلاستيك بسعة 10 ملل.
- قمع بلاستيكي.
- أوراق ترشيح.

#### 3-1-V المواد:

- محلول موقى (حمض الخل/ خلات الصوديوم)، نغير الأس الهيدروجيني له حسب الحالة.
- ملح  $\text{CaCl}_2$
- ملح  $\text{CaSO}_4$
- ملح  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- ماء مقطر جد نقي.
- العينة المقصودة بالدراسة.

### 2-V تأثير الكتلة المضافة:

- في كل حالة من الحالات السابقة و عند استعمال أملاح الكالسيوم المذكورة سالفاً نتبع الخطوات التالية:
- نضع في مجموعة من الكؤوس البلاستيكية 100 ملل من العينة المقصودة بالدراسة ونقوم بتثبيت قavanaugh تحوي كمية ملح الكالسيوم المستعمل المراد إذابته.
  - نضيف على محتوى كل كأس قطرات من محلول موقى من أجل تثبيت قيمة ال pH.
  - نزن و بدقة كبيرة كتلا مختلفة من ملح الكالسيوم المستعمل ثم نضع هذه الكميات في الكؤوس.
  - نقوم بخلط محتوى كل كأس باستعمال المخلاط الكهربائي بعدها نترك المزيج يهدأ، فيترسب عندها فلوريد الكالسيوم (صورة 14).
  - نقوم بترشيح العينات السابقة باستعمال الترشيح العادي (صورة 15).
  - باستعمال القطب النوعي للفلوريد و جهاز ال pH متري نقوم بقياس الجهد في كل حالة (صورة 8).
- و بالإسقاط على المنحنى الشاهد ثم بالحساب نحدد كمية الفلوريد المتبقية، ثم نأخذ قيمة كتلة ملح الكالسيوم المضاف للعينية التي تحوى الكمية المثلى من تركيز الفلوريد كقيمة مرجعية و التي سنستعملها عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني .

### **V-2-1) استعمال ملح $CaCl_2$ :**

نقوم بتغير كتلة ملح كلوريد الكالسيوم ونثبت الأس الهيدروجيني عند 7.29 ودرجة الحرارة عند 21.5م°، نقوم بتحديد كمية أنيون الفلوريد في كل حالة بعد إجراء عملية الترشيح، و ندون النتائج كما في الجدول (31).

### **V-2-2) استعمال ملح $CaSO_4$ :**

نقوم بتغير كتلة ملح كبريتات الكالسيوم ونثبت الأس الهيدروجيني عند 7.29 ودرجة الحرارة عند 21.2م°، نقوم بتحديد كمية أنيون الفلوريد في كل حالة بعد إجراء عملية الترشيح، و ندون النتائج كما في الجدول (32).

### **V-2-3) استعمال ملح $Ca(OH)_2$ :**

نقوم بتغير كتلة ملح هيدروكسيد الكالسيوم ونثبت الأس الهيدروجيني عند 7.29 ودرجة الحرارة عند 26.2م° ونقوم بتحديد كمية أنيون الفلوريد في كل حالة بعد إجراء عملية الترشيح، و ندون النتائج كما في الجدول (33).

### **V-3) تأثير الأس الهيدروجيني:**

في هذه المرحلة من العمل نقوم بتثبيت كتلة ملح الكالسيوم و التي تعد المثلي و كذلك درجة الحرارة و نغير في قيم الأس الهيدروجيني.

### 1-3-V باستخدام ملح $\text{CaCl}_2$ :

- نضع في مجموعة من الكؤوس البلاستيكية 100 ملل من العينة المقصودة بالدراسة و نقوم بتثبيت قavanaugh تحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبق و المبينة في الجدول (35) و من أجل ذلك نستعمل محاليل موقية ذات أس هيدروجين مختلف (TISAB).
- نضيف على محتوى كل كأس كتلا ثابتة من ملح كلوريد الكالسيوم و التي تقدر ب 1 غ.
- نقوم بخلط محتوى كل كأس باستخدام المخلاط الكهربائي بعدها نترك المزيج يهدأ، فيترسب عندها فلوريد الكالسيوم.
- نحرص على إبقاء درجة الحرارة ثابتة في كل حالة في حدود  $30^\circ\text{C}$ .
- نقوم بترشيح العينات السابقة باستخدام الترشيح العادي.
- باستخدام القطب النوعي للفلوريد و جهاز ال pH متري نقوم بقياس الجهد في كل حالة.
- و بالإسقاط على المنحنى الشاهد ثم بالحساب نحدد كمية الفلوريد المتبقية كما هي مدونة في الجدول (35)، نأخذ قيمة الأس الهيدروجيني المطبق للعينة التي تحوي الكمية المثلي من تركيز الفلوريد كقيمة مرجعية و التي سنستعملها عند تغير قيمة درجة الحرارة.

### 2-3-V باستخدام ملح $\text{CaSO}_4$ :

- نفس الخطوات المتبعة عند استعمال ملح كلوريد الكالسيوم ، لكن في هذه الحالة تكون كتلة ملح كبريتات الكالسيوم المضافة في كل كأس هي 0.31 غ في 100 ملل من العينة، نطبق في كل كأس قيمة للأس الهيدروجيني كما هي مدونة في الجدول (36)، و مع تثبيت درجة الحرارة في حدود  $20.8^\circ\text{C}$ ، بعد تحديد قيم الجهد و حساب تركيز الفلوريد في كل كأس ندون النتائج كما في الجدول (36).

### 3-3-V باستخدام ملح $\text{Ca(OH)}_2$ :

- نفس الخطوات المتبعة عند استعمال أملاح الكالسيوم السابقة، لكن في هذه الحالة تكون كتلة ملح هيدروكسيد الكالسيوم المضافة في كل كأس هي 0.004 غ في 100 ملل من العينة، نطبق في كل كأس قيمة للأس الهيدروجيني كما هي مدونة في الجدول (37) وذلك بإضافة حوالي 1 ملل من المحلول الموقى، و مع تثبيت درجة الحرارة في حدود  $25^\circ\text{C}$ ، بعد تحديد قيم الجهد و حساب تركيز الفلوريد في كل كأس ندون النتائج كما في الجدول (37).

#### **(4-V) تأثير درجة الحرارة:**

نقوم بتهيئة كتلة ملح الكالسيوم و الأس الهيدروجيني و نغير في قيم درجة الحرارة.

#### **(1-4-V) باستعمال ملح $\text{CaCl}_2$ :**

- نضع في سبع كؤوس 100 ملل من عينة الماء المدروس و ندون على كل واحد درجة الحرارة المراد تطبيقها.

- نضيف على محتوى كل كأس قطرات من محلول موقى (TISAB) ذي أس هيدروجيني يعادل 6.65 حضر سابقا، نتأكد من أن قيم الأس الهيدروجيني ثابتة في كل كأس باستعمال جهاز الـ pH متري.

- نقوم بتسخين محتوى كل كأس لدرجة الحرارة المطلوبة و التي دونت على الكؤوس (درجات الحرارة المطبقة دونت في الجدول (39))، نراقب درجة الحرارة باستمرار باستعمال مقياس الحرارة المثبت على جهاز الـ pH متري.

- عند الحصول على الدرجة المطلوبة نضيف على محتوى الكأس 1 غ من كلوريد الكالسيوم، العملية تكون تحت التحريك المستمر باستعمال قضيب مغناطيسي و مخلاط كهرو مغناطيسي و يتم التحريك في حدود ثلاث دقائق.

- على الساخن و بسرعة نجري عملية الترشيح، ثم نقوم بقياس كمية الفلوريد المتبقية باستعمال قطب الفلور.

- نفس الخطوات تُجرى على كل كأس، ثم ندون النتائج كما في الجدول (39).

#### **(2-4-V) باستعمال ملح $\text{CaSO}_4$ :**

نفس الخطوات المتبعة في حالة ملح كلوريد الكالسيوم لكن في هذه الحالة نضيف كتلة مقدارها 0.31 غ من كبريتات الكالسيوم في 100 ملل من العينة ، ونثبت الأس الهيدروجيني عند 7.39 باستعمال محلول موقى من (TISAB) حُضّر سابقا، نغير درجة الحرارة و نقيس كمية الفلوريد ثم ندون النتائج كما في الجدول (40).

#### **(3-4-V) باستعمال ملح $\text{Ca(OH)}_2$ :**



نفس الخطوات المتبعة في حالة ملح كلوريد الكالسيوم لكن في هذه الحالة نضيف كتلة مقدارها 0.004 غ من هيدروكسيد الكالسيوم في 100 ملل من العينة ، ونثبت الأس الهيدروجيني عند 7.5 باستعمال محلول موقى من (TISAB) حُضّر سابقاً، نغير درجة الحرارة ، ثم نقيس كمية الفلوريد ثم ندون النتائج كما في الجدول (41).

## VI المعالجة بالطريقة التخثير- الدمجي:

### VI-1 الأجهزة و الأدوات و المواد المستعملة:

#### VI-1-1 الأجهزة:

- جهاز إل pH متري (pH 211) مزود بقطب لقياس الأس الهيدروجيني و القطب النوعي لقياس الجهد (قطب الفلوريد).
- مخلاط كهرو مغناطيسي مزود بقضيب مغناطيسي.

#### VI-1-2 الأدوات:

- كؤوس من البلاستيك (متعدد الإثلين).
- مخبار مدرج من البلاستيك.
- ماصة مدرجة من البلاستيك بسعة 10 ملل.
- قمع بلاستيكي.
- ورق ترشيح.

#### VI-1-3 المواد:

- محلول موقى (حمض الخل/ خلات الصوديوم)، نغير الأس الهيدروجيني له حسب الحالة.
- ملح  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$  ،  $FeSO_4$  ،  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .
- ماء مقطر جد نقي.
- العينة المقصودة بالدراسة.

## VI-2 تأثير الكتلة المضافة:

في هذه العملية نقوم بتثبيت كل من الأس الهيدروجيني و درجة الحرارة ونغير من الكتلة.

### VI-2-1) بإستعمال كبريتات الألمنيوم:

- نسكب مجموعة من الكؤوس البلاستيكية 100 ملل من العينة المقصودة بالدراسة ونقوم بتثبيت قساصة تحوي كمية ملح كبريتات الألمنيوم المميهة المراد إذابتها.
- نضيف على محتوى كل كأس قطرات من محلول موقى (TISAB) من أجل تثبيت قيمة ال pH عند 7.29.

- نزن و بدقة كبيرة كتلا مختلفة من ملح كبريتات الألمنيوم المستعمل ثم نضع هذه الكميات في الكؤوس السابقة.

- نقوم بخلط محتوى كل كأس باستعمال المخلاط الكهربائي بسرعة زاوية تعادل 5 دورات /ثانية و لمدة 3 دقائق بعدها نترك المزيج يهدأ.

- نقوم بترشيح العينات السابقة باستعمال الترشيح العادي.

- باستعمال القطب النوعي للفلوريد و جهاز ال pH متري نقوم بقياس الجهد في كل حالة.

- و بالإسقاط على المنحنى الشاهد ثم بالحساب نحدد كمية الفلوريد المتبقية، وندون النتائج كما في الجدول (44)، ثم نأخذ قيمة كتلة الملح المضافة للعينية التي تحوى الكمية الأمثل من تركيز الفلوريد كقيمة مرجعية والتي سنستعملها عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني.

### VI-2-2) بإستعمال كبريتات الحديد الثلاثية:

نجري نفس الخطوات السابقة المنجزة في تأثير الكتلة المضافة باستعمال كبريتات الألمنيوم، لكن في هذه الخطوة نستعمل كبريتات الحديد الثلاثي  $(Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O)$ .

دونت نتائج الكتل المستعملة و كمية الفلوريد المتبقية في الجدول (45).

### VI-2-3) بإستعمال كبريتات الحديد الثنائية:

نجري نفس الخطوات المطبقة في تأثير الكتلة المضافة باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي، لكن في هذه الخطوة نستعمل كبريتات الحديد الثنائي  $(FeSO_4)$  نسبة نقاوتها 80٪.

دونت نتائج الكتل المستعملة و كمية الفلوريد المتبقية في الجدول (46).

### VI-3) تأثير الأس الهيدروجيني:

### VI-3-1) استعمال كبريتات الألمنيوم:

في هذه المرحلة من العمل نقوم بتثبيت كتلة ملح كبريتات الألمنيوم و كذلك درجة الحرارة و نغير في قيم الأس الهيدروجيني.

- نسكب في مجموعة من الكؤوس البلاستيكية 100ملل من العينة المقصودة بالدراسة و نقوم بتثبيت قصاصات تحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبق و المبينة في الجدول (47) و من أجل ذلك نستعمل محاليل موقية ذات أس هيدروجين مختلف (TISAB).

- نضيف على محتوى كل كأس كتلا ثابتة من ملح كبريتات الألمنيوم و التي تقدر ب 0.05 غ.

- نقوم بخلط محتوى كل كأس باستعمال المخلاط الكهربائي و بسرعة زاوية تساوي 5 د/ثا و لمدة 3 دقائق بعدها نترك المزيج يهدأ.

- نحرص على إبقاء درجة الحرارة ثابتة في كل حالة عند 28.5 م°.

- نقوم بترشيح العينات السابقة باستعمال الترشيح العادي.

- باستعمال القطب النوعي للفلوريد و جهاز ال pH متري نقوم بقياس الجهد في كل حالة.

- و بالإسقاط على المنحنى الشاهد ثم بالحساب نحدد كمية الفلوريد المتبقية كما هي مدونة في

الجدول (47) و نأخذ قيمة الأس الهيدروجيني المطبق للعينات التي تحوي الكمية المثلي من تركيز

الفلوريد كقيمة مرجعية والتي سنستعملها عند تغير قيمة درجة الحرارة.

### VI-3-2) استعمال كبريتات الحديد الثلاثي:

نجري نفس الخطوات السابقة المنجزة في تأثير الأس الهيدروجيني باستعمال كبريتات الألمنيوم، لكن في

هذه الخطوة نستعمل كبريتات الحديد الثلاثي  $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ . و نختار الكتلة 0.3 غ/ل، و التحريك

بسرعة 3 د/ثا و لمدة 3 دقائق.

دونت نتائج الأس الهيدروجيني المطبق و كمية الفلوريد المتبقية في الجدول (48).

### VI-3-3) استعمال كبريتات الحديد الثنائي:

نجري نفس الخطوات السابقة المنجزة في تأثير الأس الهيدروجيني باستعمال  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، لكن في

هذه الخطوة نستعمل كبريتات الحديد الثنائي  $\text{FeSO}_4$ ، و نختار الكتلة 0.2 غ/ل، و التحريك بسرعة 3 د/ثا و

لمدة 3 دقائق. دونت نتائج الأس الهيدروجيني المطبق و كمية الفلوريد المتبقية في الجدول (49).

### VI-4) تأثير درجة الحرارة:

#### VI-4-1) بإستعمال كبريتات الألمنيوم:

- في هذه الخطوة نقوم بتثبيت كتلة ملح كبريتات الألمنيوم والأس الهيدروجيني ونغير في قيم درجة الحرارة.
- نضع في مجموعة من كؤوس 100 ملل من عينة الماء المدروس و ندون على كل واحد درجة الحرارة المراد تطبيقها.
  - نضيف على محتوى الكؤوس قطرات من المحلول الموقى (TISAB) ذي أس هيدروجيني يعادل 6.5 حضر سابقا، نتأكد من أن قيم الأس الهيدروجيني ثابتة في كل كأس بإستعمال جهاز الـ pH متري.
  - نقوم بتسخين محتوى كل كأس لدرجة الحرارة المطلوبة و التي دونة على الكؤوس (درجات الحرارة المطبقة دونت في الجدول (51))، نراقب درجة الحرارة باستمرار بإستعمال مقياس الحرارة المثبت على جهاز الـ pH متري.
  - عند الحصول على الدرجة المطلوبة نضيف على محتوى الكأس 0.05 غ من كبريتات الألمنيوم العملية تكون تحت التحريك لمدة 3 دقائق و بسرعة زاوية 5/دثا بإستعمال قضيب مغناطيسي و مخلاط كهرو مغناطيسي.
  - على الساخن و بسرعة تجري عملية الترشيح، ثم نقوم بقياس كمية الفلوريد المتبقية بإستعمال قطب النوعي للفليور.
  - نفس الخطوات تجري على محتوى كل كأس، ثم ندون النتائج كما في الجدول (51).

#### VI-2-1) بإستعمال كبريتات الحديد الثلاثي:

- نجري نفس الخطوات السابقة المنجزة في تأثير درجة الحرارة بإستعمال كبريتات الألمنيوم، لكن في هذه الخطوة نستعمل كبريتات الحديد الثلاثي  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$  و نختار الكتلة 0.3 غ/ل، والأس الهيدروجيني مساوي لـ 7.44 و التحريك بسرعة 3 د/ثا و لمدة 3 دقائق.
- دونت نتائج درجة الحرارة المطبق و كمية الفلوريد المتبقية في الجدول (52).

#### VI-2-1) بإستعمال كبريتات الحديد الثنائي:

- نجري نفس الخطوات السابقة المنجزة في تأثير درجة الحرارة بإستعمال  $Fe_2(SO_4)_3$ ، لكن في هذه الخطوة نستعمل كبريتات الحديد الثنائي  $FeSO_4$ ، و نختار الكتلة 0.2 غ/ل، والأس الهيدروجيني مساوي لـ 7.61 و التحريك بسرعة 3 د/ثا و لمدة 3 دقائق. دونت نتائج في الجدول (53).

## (I) إنشاء المنحنى الشاهد:

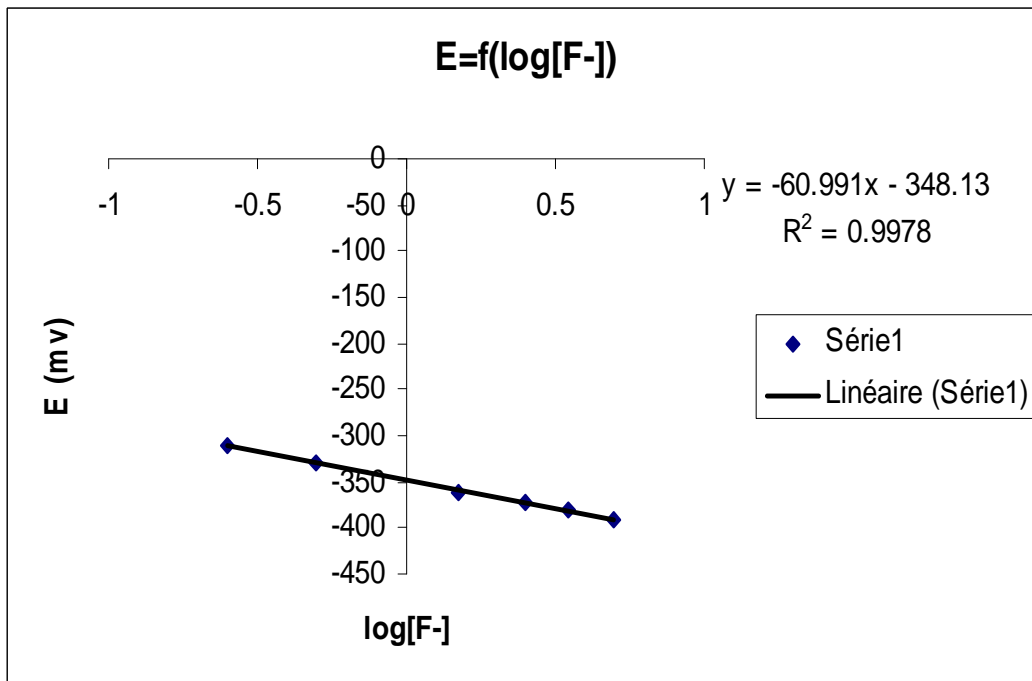
الجدول(21):يبين قيم الجهد للمحاليل الممددة عند درجة حرارة 18.6م°.

رقم الحوالة	T	I	II	III	IV	V	VI
تركيز الفلوريد ملغ/ل	0	0.25	0.5	1.5	2.5	3.5	5
قيمة الجهد المقاسة ملي فولط	-256.01	-309.8	-330.8	-360.9	-373	-380.1	-389.9

**ملاحظة:** في هذه الحالة القيم المقروءة هي لمحاليل ممددة بنسبة 1/2

بعد الحصول علي النتائج ننشئ المنحنى  $E = F(\text{Log}[F^-])$  {ف = تا (لغ[F<sup>-</sup>])} الشاهد

E	-256.01	-309.8	-330.8	-360.9	-373	-360.9	-389.9
Log[F <sup>-</sup> ]	×	-0.602	-0.301	0.176	0.397	0.544	0.699



شكل(12):يمثل المنحنى الشاهد(أنشئ باستخدام برنامج Excel)(د=18.6م°).

## (II) تحديد كمية الفلوريد في العينات المأخوذة:

الجدول رقم (22): يبين قيم الجهد المقروءة للعينات الممددة عند 20.5°م.

العينات	المركب	عين	عين	تبسبست	بيلاز	سيدي	سيدي
		الصحرة (1)	الصحرة (2)	بارد	بارد	مهدي (1)	مهدي (2)
الجهد (mv)V	343.9-	-344.1	-310.0	-353.7	-343.7	-312.0	-310.8

بعد تطبيق قانون التخفيف من أجل الحصول على كمية الفلوريد للعينات الأصلية، دونت النتائج في الجدول (23).

المنبع	الطبقة الأرضية و الطبيعة الهيدرو جيولوجية	E (قيمة الجهد المقروء) ملي فولط	تركيز F <sup>-</sup> ملغ/ل للعينات الممددة	تركيز F <sup>-</sup> ملغ/ل للعينات الأصلية (الممددة×2)
المركب	Miopliocène (CT)	-343.9	0.852	1.704
عين الصحرة (1)	Miopliocène (CT)	-344.1	0.859	1.718
عين الصحرة (2)	Albien (CI)	-310	0.237	0.474
تبسبست	Miopliocène (CT)	-353.7	1.234	2.468
بيلاز	Miopliocène (CT)	-343.7	0.846	1.692
سيدي مهدي (1)	Albien (CI)	-312	0.255	0.511
سيدي مهدي (2)	Albien (CI)	-310.8	0.244	0.488

الجدول (23): يبين كمية الفلوريد في العينات المأخوذة (الأصلية).

### مناقشة:

من خلال النتائج المتحصل عليها و المبينة في الجدول (23) نلاحظ أن كمية الفلوريد في العينات المأخوذة من المنابع المشار إليها سابقا تتراوح بين 0.474 و 2.468 ملغ/ل ومن خلال القيم يتضح أن التراكيز الكبرى للفلوريد وجدت في المنابع (CT) Miopliocène وأكبر قيمة في منبع بني أسود (تبسبست) و التي تقدر بـ 2.468 ملغ/ل ، لذا ستؤخذ هذه العينة كمرجع للدراسة من أجل تحديد الطريقة الأنجع للتقليل من نسبة الفلوريد في الماء.

### التفسير:

إن التباين في كمية الفلوريد من منبع لآخر راجع للتركيبية الجيولوجية لطبقات الأرض المجاورة و الملامسة للطبقة المائية الجوفية، فاحتكاك هذه المياه بتلك الطبقات يعمل على إذابة الأملاح المتواجدة فيها و خصوصا الأملاح الحاوية على الفلوريد مما يزيد من نسبته في الماء.

المنابع التي أخذت منها العينات تصنف ضمن إحدى الطبقات التالية: (CT) Miopliocène ، Albien (CI) و لكل طبقة تركيبة من الصخور و الحجارة خاصة.

طبقة Miopliocène (CT): تحوي رملا، طينا

طبقة Albien (CI): رمل، حجر (صلصال رملي)

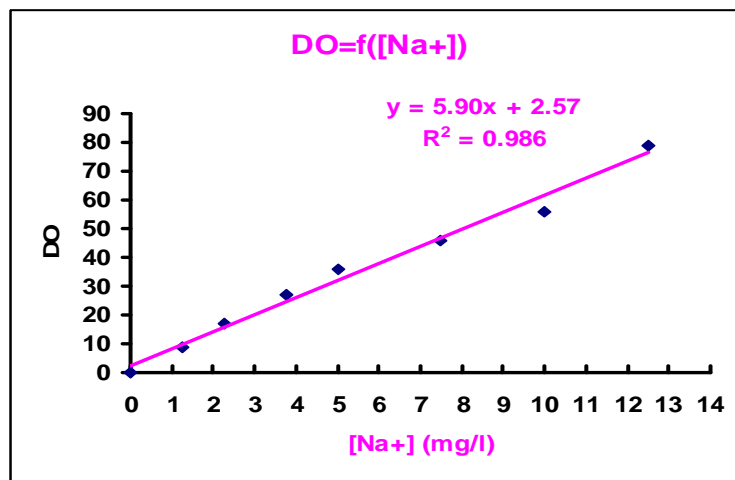
### (III) تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعيينة المدروسة:

#### (1-III) تحديد تركيز كاتيون الصوديوم:

الجدول (24): يبين تراكيز المحاليل العيارية لمحلول أيونات الصوديوم و كذلك قيم الكثافة الضوئية المقابلة لها.

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

الشكل (13): يمثل المنحنى الشاهد للمحاليل العيارية الكثافة الضوئية = تا ([Na<sup>+</sup>]) (DO = f([Na<sup>+</sup>])).



- القراءة على الجهاز تشير إلى القيمة 52 وبتطبيق معادلة المنحنى و قانون التمديد نحصل على تركيز أيون الصوديوم و الذي يقدر ب 83.77 ملغ/ل.

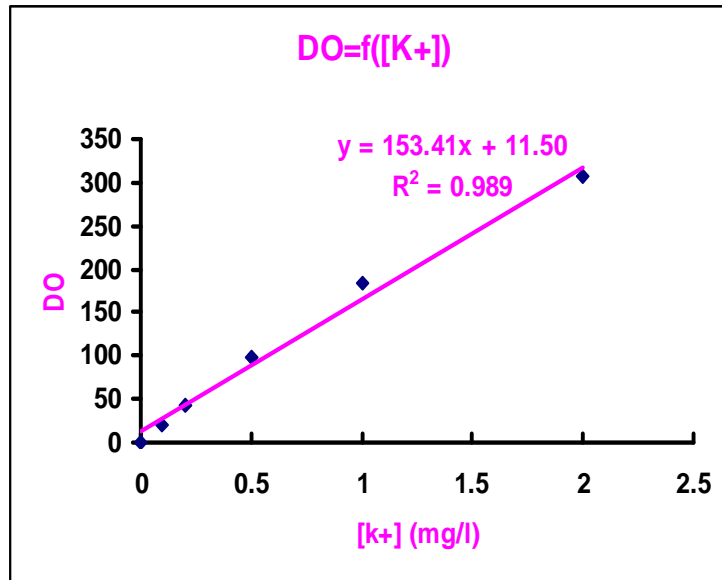
مناقشة:

من خلال النتيجة المتحصل عليها يتبين أن قيمة تركيز الصوديوم في العينة مقبول. لكن هذه الكمية تكون مرتفعة نسبيا على محتوى الصوديوم الحقيقي في العينة لأن العينة أخذت بعد تزويد الماء المتدفق من المنبع بماء جافيل، و هذا ما قد يسبب في زيادة و لو قليلة من كمية الصوديوم في العينة.

### III-2) تحديد تركيز كاتيون البوتاسيوم:

الجدول (25): يبين تراكيز المحاليل العيارية لمحلول أيونات البوتاسيوم و كذلك قيم الكثافة الضوئية المقابلة لها.

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



الشكل (14): يمثل المنحنى الشاهد للمحاليل العيارية الكثافة الضوئية =  $f([K^+])$  ( $[K^+]$ )

- القراءة على الجهاز تشير إلى القيمة 45 وبتطبيق معادلة المنحنى و قانون التمديد نحصل على تركيز أيون البوتاسيوم و الذي يقدر ب 4.37 ملغ/ل.

### مناقشة:

كمية البوتاسيوم في العينة كمية ضئيلة نسبيا و هذا مقارنة بالكمية الموصى بها من طرف منظمة الصحة العالمية (بين 10 إلى 15 ملغ/ل).

### III-3) تحديد تركيز كاتيون الكالسيوم:



الجدول(26): يبين الحجم المستهلكة من EDTA عند المعايرة، و كذلك تركيز أيون الكالسيوم المحسوب بالعلاقة(2) أدناه.

تركيز أيون الكالسيوم (ملغ/ل)	الحجوم المستهلكة من EDTA عند المعايرة (ملل)			
	ح <sub>م</sub>	ح <sub>3</sub>	ح <sub>2</sub>	ح <sub>1</sub>
514.88	64.36	64.4	64.3	64.4

تركيز الكالسيوم يحسب بالعلاقة(2).

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

$$C = \text{تركيز EDTA} ، V_m = \text{حجم المتوسط لـ EDTA} ، V_{eau} = \text{حجم عينة التحليل}$$

### مناقشة:

من خلال النتيجة المتحصل عليها يتضح أن العينة المقصودة بالدراسة تحوى كمية معتبرة من الكالسيوم تفوق ما أوصت به منظمة الصحة العالمية (200 ملغ/ل).

### III-4) تحديد تركيز كاتيون المغنزيوم:

الجدول(27): يبين الحجم المستهلكة من EDTA عند المعايرة ، و كذلك تركيز أيون المغنزيوم المحسوب بالعلاقة(3) أدناه.

تركيز أيون المغنزيوم (ملغ/ل)	الحجوم المستهلكة من EDTA عند المعايرة (ملل)			
	ح <sub>م</sub>	ح <sub>3</sub>	ح <sub>2</sub>	ح <sub>1</sub>
226.89	111.63	111.6	111.6	111.7

نحسب TH ثم تركيز المغنزيوم يحسب بالعلاقة(3).

$$[Mg^{+2}] = TH - [Ca^{+2}] \dots\dots\dots(3)$$

### مناقشة:

من خلال النتيجة المتحصل عليها يتضح أن العينة المقصودة بالدراسة تحوى كمية معتبرة من المغنزيوم تفوق ما أوصت به منظمة الصحة العالمية (200 ملغ/ل).

- تبين النتائج المتحصل عليها بالنسبة لتركيز كل من الكالسيوم و المغنزيوم أن الماء المقصود بالدراسة عسر.

### III-5) تحديد تركيز أنيون الكلوريد:

الجدول(28): يبين الحجم المستهلكة من نترات الفضة عند المعايرة ، و كذلك تركيز أنيون الكلوريد المحسوب بالعلاقة(4) أدناه.

تركيز أنيون الكلوريد(ملغ/ل)	الحجوم المستهلكة من نترات الفضة عند المعايرة (ملل)			
	ح <sub>م</sub>	ح <sub>3</sub>	ح <sub>2</sub>	ح <sub>1</sub>
895.665	25.23	25.2	25.3	25.2

العلاقة (1):

$$C_m = V * 10 * 3.55 \dots\dots\dots (4)$$

### مناقشة:

إن تركيز أنيون الكلور و الذي يقدر ب 895.665 ملغ/ل و هي كمية مرتفعة بالنسبة لما أوصت به منظمة الصحة العالمية(250ملغ/ل)، و وجود هذه الكمية في الماء المدروس سببها الطبيعة الجيولوجية للتربة.

### 6-III تحديد TA و TAC:

TA- بما أن الحجم ح=0سم<sup>3</sup>ومنه 0=TA

الجدول(29): يبين الحجم المستهلكة من HCl عند المعايرة و كذلك قيمة TAC المحسوب بالعلاقة(5) أدناه

TAC (ملغ/ل)	الحجوم المستهلكة من HCl عند المعايرة (ملل)			
	ح <sub>م</sub>	ح <sub>3</sub>	ح <sub>2</sub>	ح <sub>1</sub>
98.82	8.6	8.6	8.6	8.6

$$TAC = (V-0.5)/5 \dots\dots\dots (5)(mEg/l)$$

بعد ذلك نحول إلى ملغ/ل.

### مناقشة:

من خلال النتائج المتحصل عليها لقيم TA و TAC يتبين أن الماء المدروس يحوي فقط شاردة هيدروجينو كربونات (بيكربونات (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)).

### 7-III تحديد تركيز أنيون الكبريتات:

تشير القراءة على الجهاز إلى القيمة 1575 ملغ/ل.

### مناقشة:

يعتبر تركيز الكبريتات في العينة مرتفعا مقارنة بما أوصت به منظمة الصحة العالمية والذي هو في حدود 1575 ملغ/ل.

### III-8) تحديد تركيز أنيون النترات:

تشير القراءة على الجهاز إلى القيمة 4.2 ملغ/ل.

### مناقشة:

تعد قيمة النترات في العينة المدروسة صغيرة نسبيا، و هي قيمة تتماشى مع كل التحاليل التي أجريت على هذه العينة في الدراسات السابقة.

### النتائج:

يضم الجدول (30) نتائج المتحصل عليها لمعظم التراكيز للأيونات الغالبة في عينة الماء المدروس.

الخاصية	الكمية (ملغ/ل)
[Na <sup>+</sup> ]	83.77
[K <sup>+</sup> ]	4.37
[Ca <sup>+2</sup> ]	514.88
[Mg <sup>+2</sup> ]	226.89
[Cl <sup>-</sup> ]	895.67
[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]	1575
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	4.2
TA	0
TAC	98.82

### III-9) الخصائص الفيزيائية لعينة الماء المقصودة بالدراسة:

pH = 7.29      الناقلية = 7.47 ms/cm      درجة حرارة الماء في المنبع = 19.4 °م

### IV) المعالجة بالطريقة الترسيبية باستعمال أملاح الكالسيوم:

IV-1 تأثير الكتلة المضافة:

IV-1-1 استعمال ملح  $CaCl_2$ :

الجدول (31) تأثير كتلة كلوريد الكالسيوم المضافة على كمية الفلوريد عند  $pH=7.29$  ( $T=21.5c^\circ$ ).

10	5	4	3	2	1	$[CaCl_2]$ (غ/ل)
3.60	1.80	1.44	1.08	0.72	0.36	$[Ca^{+2}]$ (غ/ل)
-361.8	-367.2	-368.2	-369.2	-370.7	-371.8	E (ملي فولط)
1.67	2.05	2.13	2.21	2.34	2.44	$[F^-]$ (ملغ/ل)

45	40	35	30	25	20	15	$[CaCl_2]$ (غ/ل)
16.22	14.41	12.61	10.81	9.01	7.21	5.40	$[Ca^{+2}]$ (غ/ل)
-341.1	-343.5	-345.5	-348.2	-349.6	-354.4	-357.3	E (ملي فولط)
0.77	0.84	0.90	1.00	1.06	1.27	1.41	$[F^-]$ (ملغ/ل)

مناقشة:

- إن النتائج المبينة في الجدول (31) أعلاه تبين أن زيادة كتلة  $CaCl_2$  أي زيادة تركيز أيون الكالسيوم من 0.36 غ/ل إلى 16.22 غ/ل تعمل على تخفيض كمية الفلوريد من 2.44 ملغ/ل إلى 0.77 ملغ/ل، ومنه يمكن القول أن زيادة تركيز أيون الكالسيوم يعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة.

- من المعادلة الكيميائية التالية: (1)  $Ca^{+2} + 2 F^- \rightleftharpoons CaF_2 \downarrow$  .....

فإن أي زيادة من كلوريد الكالسيوم يعني زيادة تركيز شوارد الكالسيوم في الماء مما يؤدي إلى انزياح التوازن في اتجاه تكوين  $CaF_2$  فتتخفص كمية الفلوريد (تأثير الأيون المشترك على التوازن الكيميائي).  
- من الجدول كذلك نختار كتلة  $CaCl_2$  و التي تقدر بـ 10 غ/ل كقيمة مرجعية والتي سمحت بتخفيض كمية الفلوريد إلى 1.67 ملغ/ل ، من أجل دراسة تأثير الأس الهيدروجيني في الخطوة الموالية.

### IV-1-2) استعمال ملح $\text{CaSO}_4$ :

الجدول (32) يبين تأثير كتلة كبريتات الكالسيوم المضافة على كمية الفلوريد عند (  $\text{pH}=7.29$  ,  $T=21.2^\circ\text{C}$  ).

2	1	0.8	0.4	0.1	$[\text{CaSO}_4]$ (غ/ل)
0.465	0.232	0.186	0.092	0.023	$[\text{Ca}^{+2}]$ (غ/ل)
-360.99	-363.01	-363.66	-365.68	-369.72	E (ملي فولط)
1.62	1.75	1.79	1.94	2.26	$[\text{F}^-]$ (ملغ/ل)

46.5	31.03	15.5	6.2	3.1	$[\text{CaSO}_4]$ (غ/ل)
10.803	7.209	3.601	1.440	0.720	$[\text{Ca}^{+2}]$ (غ/ل)
-351.89	-354.59	-355.54	-357.16	-360	E (ملي فولط)
1.15	1.27	1.32	1.41	1.56	$[\text{F}^-]$ (ملغ/ل)

### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (32) أعلاه يتبين أن كمية الفلوريد في العينة تتناسب عكسيا مع كمية كبريتات الكالسيوم المضافة، أي زيادة أيون الكالسيوم من 0.023 غ/ل إلى 10.803 غ/ل تعمل على تخفيض كمية الفلوريد في الماء المدروس من 2.26 ملغ/ل إلى 1.15 ملغ/ل، ومنه فإن الزيادة في كتلة كبريتات الكالسيوم تخفض من كمية الفلوريد.

- إن أي زيادة في كتلة  $\text{CaSO}_4$  يعني زيادة تركيز شوارد الكالسيوم في العينة مما يؤدي إلى انزياح التوازن (1) في اتجاه تكوين  $\text{CaF}_2$ ، فتتخض كمية الفلوريد (تأثير الأيون المشترك على التوازن الكيميائي).

- من النتائج السابقة نختار كتلة  $\text{CaSO}_4$  المضافة و المقدره ب 3.1 غ/ل كقيمة مرجعية والتي سمحت بتخفيض كمية الفلوريد إلى 1.56 ملغ/ل ، من أجل دراسة تأثير الأس الهيدروجيني في الخطوة الموالية.

### IV-1-3) استعمال ملح $\text{Ca(OH)}_2$ :

الجدول(33) يبين تأثير كتلة  $\text{Ca(OH)}_2$  المضافة على كمية الفلوريد عند  $(\text{pH}=7.29, \text{T}=26.2\text{c}^\circ)$ .

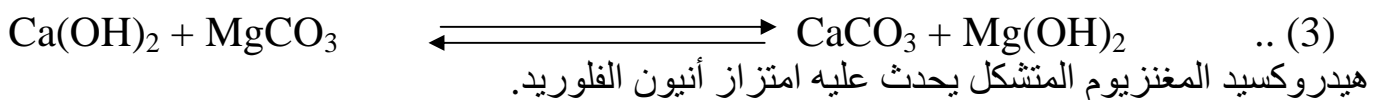
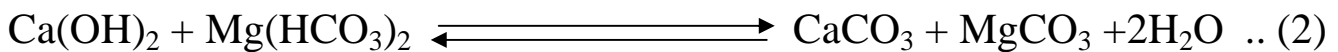
1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	$[\text{Ca(OH)}_2]$ (غ/ل)
0.54	0.432	0.324	0.216	0.162	0.108	$[\text{Ca}^{+2}]$ (غ/ل)
-351.27	-353.31	-355.95	-359.66	-362.29	-366.01	E(ملي فولط)
1.12	1.21	1.34	1.54	1.70	1.96	$[\text{F}^-]$ (ملغ/ل)

26.7	20.02	13.36	6.67	2.67	1.33	$[\text{Ca(OH)}_2]$ (غ/ل)
14.415	10.808	7.213	3.601	1.441	0.718	$[\text{Ca}^{+2}]$ (غ/ل)
-322.43	-324.59	-326.78	-332.16	-342.28	-348.66	E(ملي فولط)
0.36	0.46	0.46	0.58	0.80	1.02	$[\text{F}^-]$ (ملغ/ل)

#### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (33) أعلاه تبين أن زيادة كتلة  $\text{Ca(OH)}_2$  أي زيادة تركيز أيون الكالسيوم من 0.108 غ/ل إلى 14.41 غ/ل يعمل على تخفيض كمية الفلوريد من 1.96 ملغ/ل إلى 0.36 ملغ/ل، ومنه يمكن القول أن الزيادة في كتلة هيدروكسيد الكالسيوم المضافة تعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة.

- إن إضافة كمية من  $\text{Ca(OH)}_2$  تعمل على زيادة تركيز أيون الكالسيوم مما يؤثر على التوازن (1) فيزاح جهة تشكيل  $\text{CaF}_2$  أي تخفيض كمية الفلوريد في العينة، هذا من جهة و من جهة أخرى تعمل إضافة  $\text{Ca(OH)}_2$  على زيادة قيمة الأس الهيدروجيني، و بما أن الماء المدروس يحتوي على المغنزيوم و على البيكربونات فإنه يتشكل لدينا هيدروكسيد المغنزيوم لأن الوسط أصبح قاعدياً وفق المعادلات الكيميائية التالية: [106]

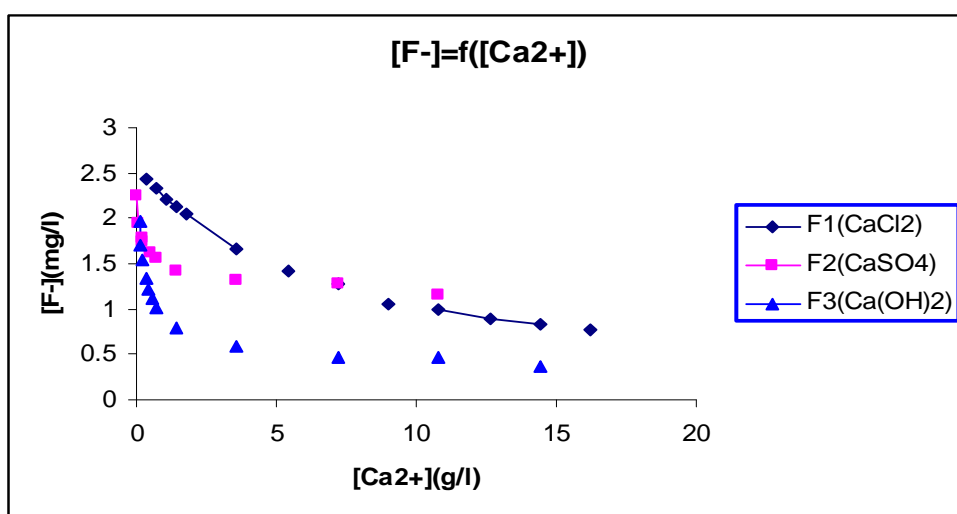


- من أجل معرفة مدى تأثير الأس الهيدروجيني على الفلوريد نختار كتلة  $\text{Ca(OH)}_2$  المضافة والمقدرة بـ 0.4 غ/ل والتي خفضت كمية الفلوريد إلى 1.54 ملغ/ل.

#### 4-1-IV مقارنة النتائج لتراكيز الكالسيوم المضافة لمختلف أملاح الكالسيوم المستعملة:

الجدول (34): يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (31)(32)(33) لتراكيز أيون الكالسيوم و الفلوريد.

[Ca <sup>2+</sup> ](g/l)	[F <sup>-</sup> ](mg) CaCl <sub>2</sub>	[F <sup>-</sup> ](mg) CaSO <sub>4</sub>	[F <sup>-</sup> ](mg) Ca(OH) <sub>2</sub>
0.023		2.26	
0.092		1.94	
0.108			1.96
0.162			1.7
0.186		1.79	
0.216			1.54
0.232		1.75	
0.324			1.34
0.36	2.44		
0.432			1.21
0.465		1.62	
0.54			1.12
0.718			1.02
0.72	2.34	1.56	
1.08	2.21		
1.44	2.13	1.41	
1.441			0.8
1.8	2.05		
3.6	1.67		
3.601		1.32	0.58
5.4	1.41		
7.209		1.27	
7.21	1.27		
7.213			0.46
9.01	1.06		
10.803		1.15	
10.808			0.46
10.81	1		
12.61	0.9		
14.41	0.84		
14.415			0.36
16.22	0.77		



الشكل (15): يوضح تأثير الكتلة المضافة لأملاح الكالسيوم على تخفيض الفلوريد

### مناقشة:

من خلال النتائج الموضحة في الجدول (34) و الممثلة بشكل (15) نستنتج أن الملح الأفضل لإجراء عملية الترسيب قصد التخفيض من كمية الفلوريد في عينة الماء المدروس هو هيدروكسيد الكالسيوم و هذا راجع إلى أن الكميات المضافة صغيرة والتي خفضت كمية الفلوريد أحسن من بقية الأملاح الأخرى، هذا من جهة و من جهة أخرى هذه القيم لا ترفع كثيرا من عسرة الماء. لذا يعتبر هذا الملح هو الأمثل من الناحية الاقتصادية.

### IV-2) تأثير الأس الهيدروجيني:

### IV-2-1) استعمال ملح $\text{CaCl}_2$ :

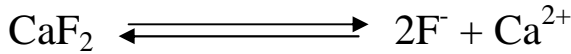
الجدول (35): يحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبق و كذلك قيم تركيز أنيون الفلوريد في كل حالة عند  
( $[\text{Ca}^{2+}] = 3.60 \text{ g/l}$ ,  $m\text{CaCl}_2 = 10 \text{ g/l}$ ,  $T = 30\text{C}^\circ$ ).

7.72	7.48	6.65	5.4	4.39	pH
-355.81	-356.89	-360.27	-363.65	-368.38	E (ملي فولط)
1.34	1.39	1.58	1.79	2.15	[F] (ملغ/ل)

### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (35) فإن تغير قيمة الأس الهيدروجيني من 4.39 إلى 7.72 تعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة من 2.15 إلى 1.34 ملغ/ل، ومنه يمكن القول أن زيادة الأس الهيدروجيني تخفض من كمية الفلوريد.

- من المعادلة (1) نستنتج:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2, S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-]/2, [\text{F}^-]^2 = K_s/[\text{Ca}^{2+}] \dots\dots (6)$$

بما أن أنيون الفلوريد هو الشق السالب لحمض HF الضعيف كما تبينه المعادلة (7) نستنتج:



$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \dots(8) \quad \text{من قانون حفظ الكتلة:}$$

من العلاقات (6) (7) (8) نحصل على العلاقة (9):

$$[\text{F}^-] = 2 (K_s/4 \cdot (1 + 10^{-\text{PH}}/K_a)^2)^{1/3} \dots\dots\dots (9)$$

من خلال دراسة العلاقة (9) يتبين أن النتائج المتحصل عليها تتطابق معها.

- و من أجل تحديد مدى تأثير درجة الحرارة على الفلوريد نختار قيمة الأس الهيدروجيني 6.65 .

### IV-2-2) استعمال ملح $\text{CaSO}_4$ :



الجدول(36): يحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبقة و كذلك قيم تركيز أنيون الفلوريد في كل حالة عند  $([Ca^{2+}] = 0.720g/l, mCaSO_4 = 3.1g/l, T = 20.8C^\circ)$ .

8	7.39	7	6	5	4	pH
-358.50	-358.86	-359.11	-359.78	360.51	360.94-	E(ملي فولط)
1.48	1.50	1.51	1.58	1.59	1.62	[F] (ملغ/ل)

#### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (36) فإن تغير قيمة الأس الهيدروجيني من 4 إلى 8 يعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة من 1.62 إلى 1.48 ملغ/ل، ومنه يمكن القول أن زيادة الأس الهيدروجيني تخفض من كمية الفلوريد.

- إن النتائج المتحصل عليها تبين أن زيادة الأس الهيدروجيني يعمل على تخفيض الفلوريد في العينة المدروسة وهذا ما تؤكدته العلاقة(9) والتي تبين علاقة الذوبانية لملاح  $CaF_2$  بدلالة الأس الهيدروجيني.

- و من أجل تحديد مدى تأثير درجة الحرارة على الفلوريد نختار قيمة الأس الهيدروجيني 7.39.

#### 3-2-IV) باستعمال ملح $Ca(OH)_2$ :

الجدول(37): يحوي قيم الأس الهيدروجيني المطبقة، و كذلك قيم تركيز أنيون الفلوريد في كل حالة عند  $([Ca^{2+}] = 0.216 g/l, mCa(OH)_2 = 0.4g/l, T = 25C^\circ)$ .

8	7.5	7	6.5	6	5	4	pH
-358.78	-359.33	-359.88	-360.43	-360.98	-362.08	-363.18	E(ملي فولط)
1.49	1.52	1.55	1.59	1.62	1.69	1.76	[F] (ملغ/ل)

#### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (37) فإن تغير قيمة الأس الهيدروجيني من 4 إلى 8 عمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة من 1.76 إلى 1.49 ملغ/ل، ومنه يمكن القول أن زيادة الأس الهيدروجيني تخفض من كمية الفلوريد.

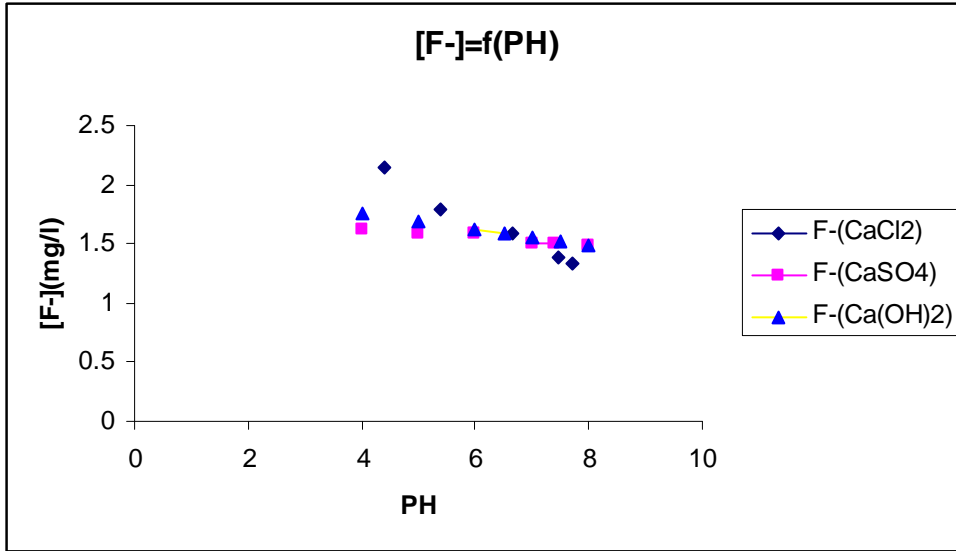
- إن النتائج المتحصل عليها تبين أن زيادة الأس الهيدروجيني يعمل على تخفيض الفلوريد في العينة المدروسة، و هذا ما تؤكدته العلاقة(9).

- ومن أجل تحديد مدى تأثير درجة الحرارة على الفلوريد نختار قيمة الأس الهيدروجيني 7.5.

#### 4-2-IV) مقارنة النتائج لتأثير تغير الأس الهيدروجيني على مختلف أملاح الكالسيوم المستعملة:

الجدول(38): يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (35)(36)(37) للأس الهيدروجيني و الفلوريد.

8	7.72	7.5	7.48	7.39	7	6.65	6.5	6	5.4	5	4.39	4	pH
	1.34		1.39			1.58			1.79		2.15		[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل) CaCl <sub>2</sub>
1.48				1.5	1.51			1.58		1.59		1.62	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل) CaSO <sub>4</sub>
1.49		1.52			1.55		1.59	1.62		1.69		1.76	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل) Ca(OH) <sub>2</sub>



الشكل(16): يوضح تأثير الأس الهيدروجيني باستعمال أملاح الكالسيوم على تخفيض الفلوريد

#### مناقشة:

- من النتائج الموضحة في الجدول (38) والممثلة في الشكل(16) يتبين أنه بزيادة الأس الهيدروجيني باستعمال الأملاح الثلاثة يعمل على تخفيض كمية الفلوريد المتبقي ، كما نلاحظ أن تخفيض كمية الفلوريد إلى حدود 1.5 ملغ /ل يكون في المجال [6.5-7.5] لهذه الأملاح، لذا يمكن الحكم بأن استعمال هذه الأملاح يكون مجديا خصوصا في هذا المجال، لكن عند الأخذ بعين الاعتبار الناحية الاقتصادية يكون الملح الأمثل هو هيدروكسيد الكالسيوم ، لأن الكمية المستعملة من الملح صغيرة مما لا يسمح بزيادة معتبرة للعسرة كذلك .

#### IV- 3) تأثير درجة الحرارة:

### IV-3-1) استعمال ملح $\text{CaCl}_2$ :

الجدول(39): يحوي درجات الحرارة المطبقة، و كذلك قيم تركيز أنيون الفلوريد في كل حالة عند  
( $[\text{Ca}^{2+}] = 3.60 \text{ g/l}$ ,  $m\text{CaCl}_2 = 10\text{g/l}$ ,  $\text{pH} = 6.65$ ).

45	40	30	22.4	20	T(°م)
-358.51	-360.81	-364.67	-368.32	-369.73	E(ملي فولط)
1.48	1.61	1.91	2.14	2.26	[F] (ملغ/ل)

#### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (39) أعلاه يتبين أنّ تغير درجة الحرارة من 20م° إلى 45م°  
يخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 2.26 ملغ/ل إلى 1.48 ملغ/ل ، و منه يمكن القول أنّ  
زيادة درجة الحرارة تعمل على تقليل كمية الفلوريد في العينة المدروسة.  
- إنّ النتائج المتحصل عليها عمليا و عكس النتائج المتوقعة حيث كان الفلوريد يتناقص بزيادة درجة  
الحرارة ، و هذا يتماشى و النتائج المتحصل من طرف (Saoud D) [107].

### IV-3-2) استعمال ملح $\text{CaSO}_4$ :

الجدول(40): يحوي درجات الحرارة المطبقة، و كذلك قيم تركيز أنيون الفلوريد في كل حالة عند  
( $m\text{CaSO}_4 = 3.1\text{g/l}$ ,  $\text{pH} = 7.39$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.720 \text{ g/l}$ ).

45	40	30	23	20	T(°م)
-345.15	-348.32	-354.66	-358.95	-361.00	E(ملي فولط)
0.89	1.01	1.27	1.50	1.62	[F] (ملغ/ل)

#### مناقشة:

من خلال النتائج المبينة في الجدول (40) أعلاه يتبين أنّ تغير درجة الحرارة من 20م° إلى 45م°  
تخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 1.62 ملغ/ل إلى 0.89 ملغ/ل ، و منه يمكن القول أنّ  
زيادة درجة الحرارة تعمل على تقليل كمية الفلوريد في العينة المدروسة.  
- إنّ النتائج المتحصل عليها عمليا و عكس النتائج المتوقعة حيث كان الفلوريد يتناقص بزيادة درجة  
الحرارة ، و هذا يتماشى و النتائج المتحصل من طرف (Saoud D) [107].

### IV-3-3) استعمال ملح $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :

الجدول(41): يحوي درجات الحرارة المطبقة، و كذلك قيم تركيز أنيون الفلوريد في كل حالة عند  
 $([Ca^{2+}] = 0.216 \text{ g/l}, mCa(OH)_2 = 0.4 \text{ g/l}, pH = 7.5)$ .

T(°م)	20	25	30	40	45
E(ملي فولط)	-359.74	-359.28	-358.82	-357.91	-357.45
[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل)	1.55	1.52	1.50	1.45	1.42

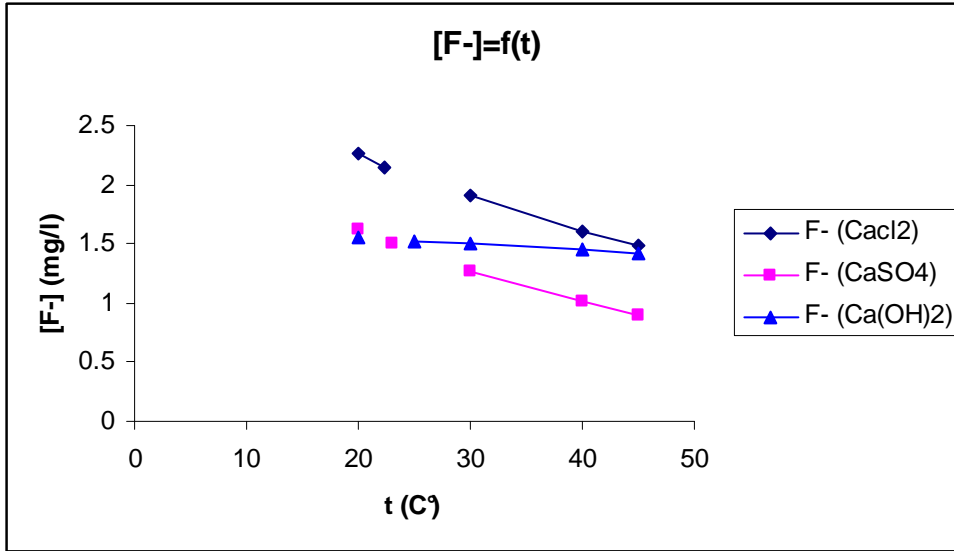
### المناقشة:

من خلال النتائج المبينة في الجدول (41) أعلاه يتبين أنّ تغير درجة الحرارة من 20م° إلى 45م°  
تخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 1.55 ملغ/ل إلى 1.42 ملغ/ل، و منه يمكن القول أنّ  
زيادة درجة الحرارة تعمل على تقليل كمية الفلوريد في العينة المدروسة.  
- إن النتائج المتحصل عليها عمليا وعكس النتائج المتوقعة حيث كان الفلوريد يتناقص بزيادة درجة  
الحرارة و هذا يتماشى و النتائج المتحصل من طرف (Saoud D) [107].

### IV-3-4) مقارنة نتائج تأثير تغير درجة الحرارة على مختلف أملاح الكالسيوم المستعملة:

الجدول(42): يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (39)(40)(41) لدرجات الحرارة و الفلوريد.

45	40	30	25	23	22.4	20	درجة الحرارة (م°)
1.48	1.61	1.91			2.14	2.26	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل) CaCl <sub>2</sub>
0.89	1.01	1.27		1.5		1.62	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل) CaSO <sub>4</sub>
1.42	1.45	1.5	1.52			1.55	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل) Ca(OH) <sub>2</sub>



الشكل(17): يوضح تأثير درجة الحرارة باستعمال أملاح الكالسيوم على تخفيض الفلوريد.

#### المناقشة:

- من خلال النتائج الموضحة في الجدول (42) و الممثلة بالشكل(17) نستنتج أن درجة الحرارة تعمل على تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة في حالة الأملاح الثلاثة، و بمقارنة النتائج السابقة فإنّ كلا من كبريتات الكالسيوم و هيدروكسيد الكالسيوم يعمل على تخفيض الفلوريد في العينة إلى حدود 1.5 ملغ/ل عند درجات حرارة مقبولة في المجال [23م°-30م°]، و عند الأخذ بالاعتبار الجانب الاقتصادي و عسرة الماء، نفضل استعمال هيدروكسيد الكالسيوم لأنّ كمية الملح المستعملة صغيرة.

#### 4-IV مناقشة عامة:

الجدول(43): يحوى قيم تركيز الفلوريد و الشروط المثلى لكتل أملاح الكالسيوم المضافة والأس الهيدروجيني و درجة الحرارة.

تركيز الفلوريد (ملغ/ل)	تركيز الفلوريد قبل المعالجة(ملغ/ل)	العوامل المؤثرة				ملح الكالسيوم المضاف
		درجة الحرارة(م°)	الأس الهيدروجيني	[Ca <sup>2+</sup> ] (غ/ل)	كتلة (غ/ل)	
1.48	2.468	45	6.65	3.6	10	CaCl <sub>2</sub>
1.50	2.468	23	5	0.72	3.1	CaSO <sub>4</sub>
1.50	2.468	30	7.5	0.216	0.4	Ca(OH) <sub>2</sub>

من خلال النتائج المبينة في الجدول(43) نحكم على أنّ ملح هيدروكسيد الكالسيوم هو الملح الأمثل من أجل معالجة الفلوريد في مياه الشرب قصد التقليل من نسبة تواجدته في الماء، و هذا الحكم راجع إلى ما يلي:

- كتله هيدروكسيد الكالسيوم المضافة صغيرة بالمقارنة بالأملاح الأخرى، مما يمكننا من التقليل من تركيز الكالسيوم المضاف.
- الأس الهيدروجيني المطبق يوافق المجال الموصي به من طرف منظمة الصحة العالمية(6.5-9.2).
- درجة الحرارة و التي تقدر ب 30م° و هي مقبولة مع أنها تعد مرتفعة نسبيا.
- من جهة أخرى تعتبر الكمية المضافة اقتصاديا مقبولة.
- من خلال النتائج المتحصل عليها فإنّ القيم المثلى لكل من العوامل المؤثرة المدروسة سابقا من أجل تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.50 ملغ/ل في حالة استخدام هيدروكسيد الكالسيوم هي:

\* الكتلة المضافة = 0.4 غ/ل

\* الأس الهيدروجيني = 7.5

\* درجة الحرارة = 30م°

**(V) المعالجة بطريقة التخثير-الدمجي:**

### (1-V) تأثير الكتلة المضافة:

#### (1-1-V) باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة :

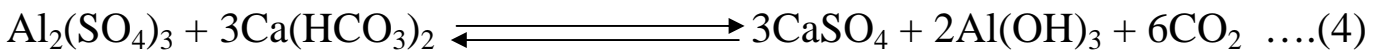
الجدول(44): يبين تأثير كتلة كبريتات الألمنيوم المضافة على كمية الفلوريد ( , pH=7.29 )  
(T=21.2c°).

0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	كتلة بـ (غ/ل) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O
0.0065	0.0057	0.0049	0.004	0.0032	0.0024	[Al <sup>3+</sup> ] (غ/ل)
-352.40	-354.64	-357.23	-360.29	-364.04	-368.88	E(ملي فولت)
1.17	1.28	1.41	1.58	1.82	2.19	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل)

#### المناقشة:

من خلال النتائج المبينة في الجدول (44) أعلاه يتبين أنّ زيادة كتلة كبريتات الألمنيوم المميهة من 0.03 غ/ل إلى 0.08 غ/ل تعمل على التقليل من كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 2.19 إلى 1.17، و على ضوء هذه النتائج يمكن القول أنّ إضافة كبريتات الألمنيوم المميهة لها تأثير واضح على تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة.

- إنّ إضافة كبريتات الألمنيوم المميهة Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O و بوجود HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> في العينة المدروسة (يتشكل عندها هيدروكسيد الألمنيوم و وفق المعادلة (4): [106]



وبالمقابل كذلك يتحد كاتيون الألمنيوم مع ثلاث جزيئات هيدروكسيد الناتجة من تفكك الماء لتشكيل Al(OH)<sub>3</sub>، فعند تشكيل هذا الأخير يحدث عليه امتزاز أنيون الفلوريد، فكلما كانت كمية كبريتات الألمنيوم المميهة أكبر كان الراسب أكثر، فيحدث عليه الامتزاز بصورة أكبر، فيظهر ذلك على شكل راسب هلامي.

- من أجل دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على عملية التخثير لهذه المادة نختار من بين النتائج كتلة Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O المضافة و المساوية لـ 0.05 غ/ل و التي خفضت كمية الفلوريد إلى 1.58 ملغ/ل.

#### (2-1-V) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي :

الجدول(45): يبين تأثير كتلة كبريتات الحديد الثلاثي المضافة على كمية الفلوريد ( , pH=7.30, )  
(T=20.4c°).

1	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.038	كتلة بـ (غ/ل) Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O
0.27	0.13	0.11	0.08	0.05	0.03	0.01	[Fe <sup>3+</sup> ] (غ/ل)
-333.51	-349.82	-354.18	-357.71	-361.24	-364.26	-368.38	E(ملي فولط)
0.57	1.07	1.25	1.43	1.64	1.84	2.15	[F] (ملغ/ل)

### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (45) أعلاه يتبين أنّ الزيادة في الكتل المضافة لكبريتات الحديد الثلاثي المميّهة من 0.038 غ/ل إلى 1 غ/ل قد خفّضت كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 2.15 ملغ/ل إلى 0.57 ملغ/ل ،ومنه يمكن القول أنّ كبريتات الحديد الثلاثي لها القدرة على التقليل من تواجد الفلوريد في الماء المدروس.
- عند PH = 7.30 يكون [OH<sup>-</sup>] = 1.995 × 10<sup>-7</sup> ، تركيز شوارد الحديد الثلاثي المضاف عند إضافة الكتلة الأولى 0.038 غ/ل هو 0.01 غ/ل أي 1.82 × 10<sup>-4</sup> ،ومنه فبتطبيق قانون : K<sub>s</sub> = [Fe<sup>3+</sup>][OH<sup>-</sup>]<sup>3</sup> ، يكون تركيز الجداء الأيوني مساويا لـ 1.418 × 10<sup>-24</sup> ، أي أكبر من قيمة K<sub>s</sub> ، و منه يحدث ترسيب لهيدروكسيد الحديد الثلاثي.
- من خلال هذه الحسابات نستنتج أنّ نقصان الفلوريد في ماء العينة ناتج عن تأثير تشكيل هيدروكسيد الحديد الثلاثي الذي يحدث عليه امتزاز أيون الفلوريد.
- من أجل دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على عملية التخثير لهذه المادة نختار من بين النتائج كتلة Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O المضافة و المساوية لـ 0.3 غ/ل و التي خفّضت كمية الفلوريد إلى 1.43 ملغ/ل.

### (3-1-V) باستعمال كبريتات الحديد الثنائي :



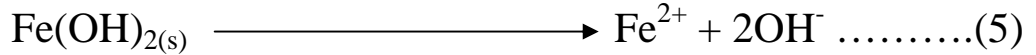
الجدول(46): يبين تأثير كتلة كبريتات الحديد الثلاثي المضافة على كمية الفلوريد  
(pH=7.45,T=17.5C°).

20	10	2	1	0.2	كتلة FeSO <sub>4</sub> (غ/ل)
6.19	3.096	0.61	0.31	0.062	[Fe <sup>2+</sup> ] (غ/ل)
-360.13	-356.08	-348.65	-350.27	-360.27	E(ملي فولط)
1.57	1.35	1.02	1.08	1.58	[F] (غ/ل)

### مناقشة:

- توضح النتائج المبينة في الجدول (46) أعلاه أنّ الزيادة في الكتل المضافة لكبريتات الحديد الثنائي من 0.2 غ/ل إلى 2 غ/ل قد قللت كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 1.58 ملغ/ل إلى 1.02 ملغ/ل ثم عاودت الارتفاع حتى تصل إلى 1.57 ملغ/ل عند إضافة كتلة مقدارها 20 غ/ل، ومنه يمكن القول أنّ كبريتات الحديد الثنائي لها القدرة على التقليل من تواجد الفلوريد في الماء المدروس.

- بتطبيق العلاقة (12) من أجل تحديد قيمة الأس الهيدروجيني الواجبة لترسيب Fe(OH)<sub>2</sub> عند إضافة الكتل المبينة في الجدول أدناه نستنتج ما يلي:



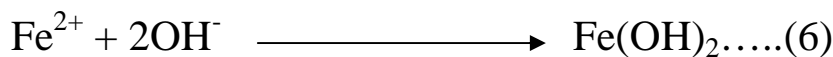
$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-15.1} \dots(10) \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} (25\text{C}^\circ).. (11)$$

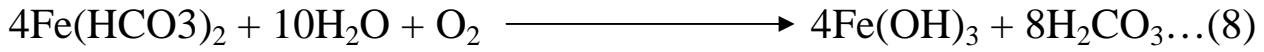
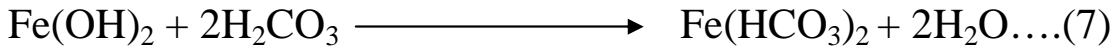
$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_s + \frac{1}{2}\text{p}[\text{Fe}^{2+}] \dots (12)$$

20	10	2	1	0.2	الكتل المضافة من FeSO <sub>4</sub> (غ/ل)
0.131	0.066	0.0131	0.0066	0.0013	[Fe <sup>2+</sup> ] (مول/ل)
6.9	7	7.4	7.54	7.9	pH اللازم لترسيب Fe(OH) <sub>2</sub>

- لا يتشكل راسب Fe(OH)<sub>2</sub> عند إضافة الكتل الثلاثة الأولى لأنّ pH العينة يساوي 7.45، ومنه ففي هذه الحالة تتأكسد شوارد Fe<sup>2+</sup> إلى Fe<sup>3+</sup> هذه الأخيرة تشكل راسب Fe(OH)<sub>3</sub> و الذي يحدث عليه امتزاز أنيون الفلوريد .

- عند إضافة 10 غ/ل و 20 غ/ل من FeSO<sub>4</sub> يتشكل راسب Fe(OH)<sub>2</sub>، و بما أنّ العينة المدروسة تحوى HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> فإن هذا الراسب يتفاعل معها معطيا Fe(OH)<sub>3</sub> وفقا للمعادلات(6)(7)(8):

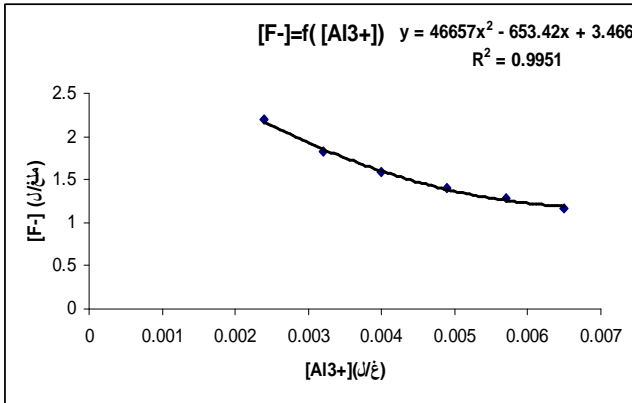




بعد تشكل  $\text{Fe(OH)}_3$  يحدث عليه الامتزاز لكن بنسبة أقل لأن الوسط أصبح أكثر حامضية نظراً لتشكل  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ، وهذا ما يفسر الصعود في المنحنى.

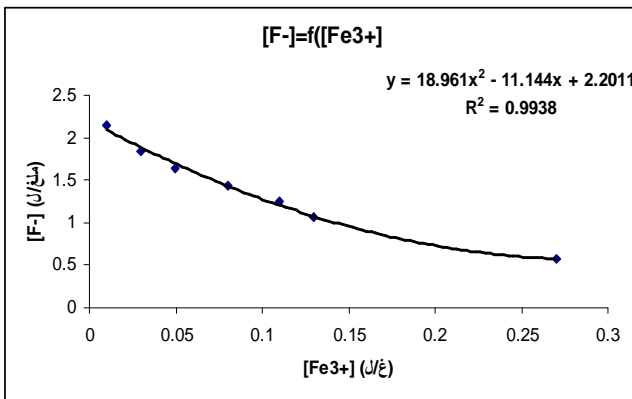
- من أجل دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على عملية التخثير لهذه المادة نختار من بين النتائج كتلة  $\text{Fe SO}_4$  المضافة و المساوية لـ  $0.2 \text{ غ/ل}$  وهي الأقل والتي خفضت من كمية الفلوريد إلى  $1.58 \text{ ملغ/ل}$ .  
**(4-1-V) مقارنة نتائج التراكيز لمختلف كاتيونات الأملاح المستعملة في التخثير:**

- عند استعمال  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ : الجدول (44)



0.0024	0.0032	0.004	0.0049	0.0057	0.0065	[Al <sup>3+</sup> ] (غ/ل)
2.19	1.82	1.58	1.41	1.28	1.17	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل)

شكل (18): تأثير كتلة  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  على تخفيض الفلوريد

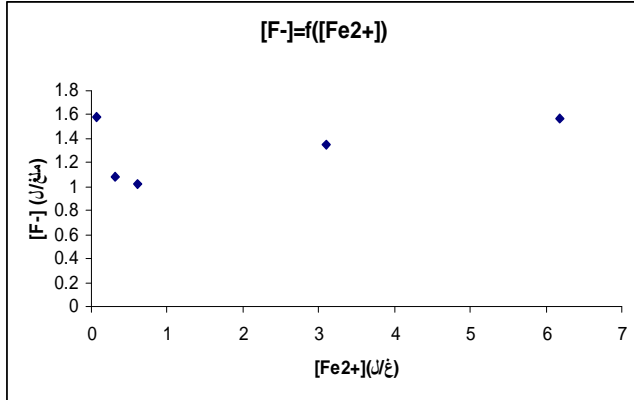


- عند استعمال  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : الجدول (45)

0.01	0.03	0.05	0.08	0.11	0.13	0.27	[Fe <sup>3+</sup> ] (غ/ل)
2.15	1.84	1.64	1.43	1.25	1.07	0.57	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل)

شكل (19): تأثير كتلة  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  على تخفيض الفلوريد

- عند استعمال  $FeSO_4$ : الجدول (46)



6.19	3.096	0.61	0.31	0.062	$[Fe^{2+}]$ (غ/ل)
1.57	1.35	1.02	1.08	1.58	$[F^-]$ (ملغ/ل)

شكل (20): تأثير كتلة  $Fe SO_4$  على تخفيض الفلوريد

- من خلال النتائج الموضحة في الجداول والممثلة بالأشكال (18-19-20) نستنتج أنّ كلا من الكاتيونات  $Al^{3+}, Fe^{3+}$  تعمل على تخفيض كمية الفلوريد بصورة جيدة، و من خلال الكتل المضافة للأملاح المستعملة نحكم على أنّ الملح الأفضل هو ملح كبريتات الألمنيوم المميّهة، وهذا عند الأخذ بعين الاعتبار الجانب الاقتصادي من جهة و من جهة أخرى كمية الكاتيون التي يمكن أن تبقى في عينة الماء المدروسة.

**2-V) تأثير الأس الهيدروجيني:**

**1-2-V) باستعمال كبريتات الألمنيوم المميّهة :**

الجدول (47): يبين تأثير قيمة الأس الهيدروجيني المطبقة على كمية الفلوريد

( $T=26.1c^{\circ}$ ,  $mAl_2 (SO_4)_3.18H_2O = 0.05g/l$ )

8	7	6.5	6	5.1	4	pH
0.004	0004	0.004	0.004	0.004	0.004	$[Al^{3+}]$ (غ/ل)
-362.18	-359.74	-358.88	-360.06	-361.62	-356.14	E (ملي فولط)
1.7	1.55	1.50	1.57	1.66	1.9	$[F^-]$ (ملغ/ل)

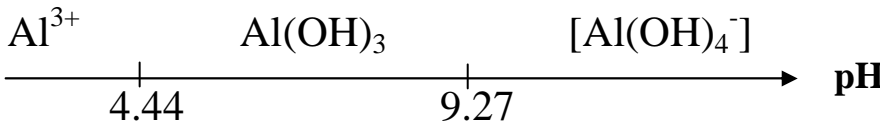
**مناقشة:**

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (47) يتبين أنّه عند تغير الأس الهيدروجيني من 4 إلى 8 نلاحظ أنّ كمية الفلوريد تناقصت حتى القيمة 1.50 ملغ/ل من 4 إلى 6.5 ثم عاودت الارتفاع إلى الكمية 1.7 ملغ/ل عند الأس الهيدروجيني المساوي لـ 8، و منه يمكن القول أنّه هناك مجال تكون فيه كمية التخفيض معتبرة و هو من 6 إلى 7 حيث كانت كمية الفلوريد المتبقية بين 1.57 ملغ/ل و 1.55 ملغ/ل.

- عند إذابة كبريتات الألمنيوم المميهة في الماء فإنّ تشكيل هيدروكسيد الألمنيوم يكون في المجال [9.27-4.44] (هذا المجال وفق تركيز الألمنيوم الناتج عن إضافة 0.05 غ/ل  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) و كما هو موضح في المخطط المتحصل عليه بتطبيق العلاقة (13) و(14) ((  
 $pH > pK_e + \frac{1}{3}(pC - pK_{s2}) \dots (13)$  ,  $pH > pK_e + pK_{s2} + p\beta - pC \dots (14)$

- من أجل ذلك ففي هذا المجال يكون تشكيل  $Al(OH)_3$  حيث تتم عملية الامتزاز وحسب النتائج المتحصل عليها فإنّ كمية الفلوريد المتبقية في العينة المدروسة تكون في أدنى مستوياتها عند مجال الأس الهيدروجيني [7-6] حيث يكون  $Al(OH)_3$  متشكلا بكمية أكثر.

- إنّ ارتفاع كمية الفلوريد ابتداء من الأس الهيدروجيني 8 راجع إلى نقصان كمية  $Al(OH)_3$  التي بدأت في تشكيل معقد  $Al(OH)_4^-$  حيث يصبح هو السائد بعد الأس الهيدروجيني 9.27 فتتوقف عملية الامتزاز.



- من هذا المجال نختار الأس الهيدروجيني 6.5 حيث كمية الفلوريد المتبقية فيه تقدر بـ 1.50 ملغ/ل، من أجل دراسة مدى تأثير درجة الحرارة على عملية التخثير.

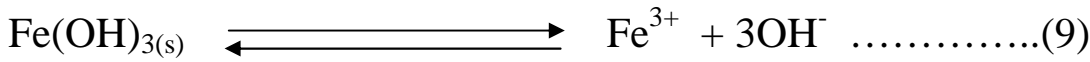
### V-2-2) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي :

الجدول(48): يبين تأثير قيمة الأس الهيدروجيني المطبقة على كمية الفلوريد  
(  $T=21.5c^\circ$ ,  $mFe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O = 0.3g/l$ )

8.1	7.44	6.1	5	4.27	pH
0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	$[Fe^{+3}]$ (غ/ل)
-362.97	-358.65	-353.92	-355.08	-357.43	E (ملي فولط)
1.75	1.48	1.24	1.3	1.42	$[F]$ (ملغ/ل)

### مناقشة:

- من خلال النتائج المبينة في الجدول (48) يتبين أنّه عند تغير الأس الهيدروجيني من 4.27 إلى 8.1 نلاحظ أنّ كمية الفلوريد تناقصت حتى القيمة 1.42 ملغ/ل من 4.27 إلى 6.1 ثم عاودت الارتفاع إلى الكمية 1.75 ملغ/ل عند الأس الهيدروجيني المساوي لـ 8.1 و منه يمكن القول أنّ هناك مجال تكون فيه كمية التخفيض معتبرة و هو من 5 إلى 7.44 حيث كانت كمية الفلوريد المتبقية بين 1.3 و 1.48 ملغ/ل.  
- عند إذابة كتلة مقدارها 0.3 غ/ل من كبريتات الحديد الثلاثي المميهة فإنّ تركيز أيون الحديد يكون مساويا لـ 0.08 غ/ل أي 0.0014 مول/ل. من المعادلة(9) نستنتج:



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36} \dots (15), K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} (25\text{C}^\circ) \dots (16)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s + \frac{1}{3}\text{p}[\text{Fe}^{3+}] \dots (17) \quad \text{من العلاقة (15) و(16) نجد:}$$

- من العلاقة (17) و بتطبيق تركيز شوارد الحديد(III) الناتجة من إذابة الكتلة 0.3 غ/ل من

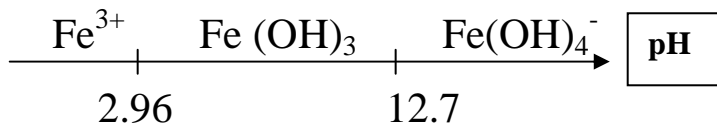
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  نستنتج أنّ تشكيل  $\text{Fe(OH)}_3$  يبدأ عند  $\text{pH} = 2.96$ ، أي عند  $\text{pH} = 4.27$  فإنّ هذا

الهيدروكسيد يكون متشكلا فتحدث عندها عملية الامتزاز، حيث تتناقص كمية الفلوريد حتى الأس

الهيدروجيني 6.1 بعدها يعاود الارتفاع ابتداء من  $\text{pH} = 7.44$  و هذا راجع إلى بداية تكوين المعقد

$\text{Fe(OH)}_4^-$  (ابتداء من  $\text{pH} = 12.7$ ) مما ينقص من كمية هيدروكسيد الحديد الثلاثي و منه تقل عملية

الامتزاز. المخطط أدناه يوضح مجال الـ pH لتشكيل هيدروكسيد الحديد الثلاثي:



- من هذا المجال نختار الأس الهيدروجيني 7.44 حيث كمية الفلوريد المتبقية فيه تقدر بـ 1.48 ملغ/ل، من أجل دراسة مدى تأثير درجة الحرارة على عملية التخثير.

### V-2-3) باستعمال كبريتات الحديد الثاني :

الجدول(49): يبين تأثير قيمة الأس الهيدروجيني المطبقة على كمية الفلوريد

$$(m\text{FeSO}_4 = 0.2 \text{ g/l}, T = 24.9 \text{ C}^\circ)$$

7.98	6.97	6.08	5.07	4.14	pH
0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	[Fe <sup>2+</sup> ] غ/ل
-358.78	-359.73	-358.78	-358.92	-364.73	E (ملي فولط)
1.49	1.54	1.49	1.50	1.87	[F <sup>-</sup> ] (ملغ/ل)

### مناقشة:

من خلال النتائج المبينة في الجدول (49) يتبين أنّه عند تغيير الأس الهيدروجيني من 4.14 إلى 7.98

نلاحظ أنّ كمية الفلوريد تناقصت حتى القيمة 1.50 ملغ/ل من الأس الهيدروجيني 4.14 إلى 5.07

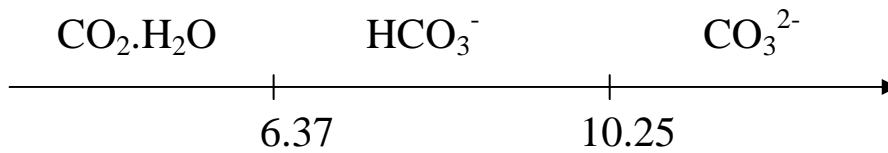
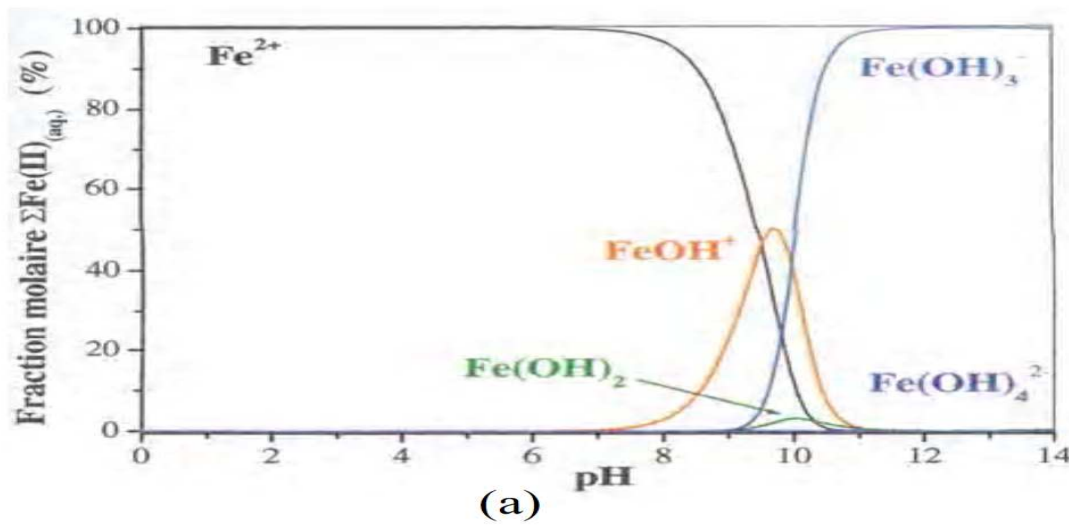
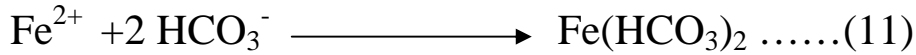
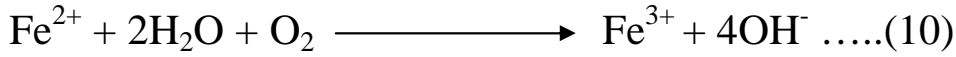
و ثبتت بعدها، و منه يمكن القول أنّ مجال تكون فيه كمية التخفيض من [4.14 إلى 5.07] حيث

كانت كمية الفلوريد المتبقية بين 1.87 ملغ/ل و 1.50 ملغ/ل، و على ضوء النتائج المتحصل عليها نحكم

على أنّ الأس الهيدروجيني لا يؤثر على عملية التخثير ابتداء من القيمة 5.07.

- عند إذابة كتلة مقدارها 0.2 غ/ل من كبريتات الحديد الثنائي فإن تركيز أيون الحديد يكون مساويا لـ 0.0011 مول/ل.

- من الحسابات السابقة نستنتج أنه عند إضافة كتلة مقدارها 0.2 غ/ل من كبريتات الحديد الثنائي فإنه لا يتشكل هيدروكسيد الحديد الثنائي في مجال الأس الهيدروجيني [6.97-4.14]



(1) - في المجال pH [6.35-4] يتواجد في المحلول فقط  $\text{CO}_2.\text{H}_2\text{O}$  وفي هذه الحالة شوارد الحديد الثنائي تتأكسد بالأوكسجين المنحل معطية  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  حيث يحدث عليه الامتزاز وفق المعادلة (10) وهذا ما نلاحظه من خلال النتائج المبينة في الجدول الموضح في الفقرة (3-1-V).

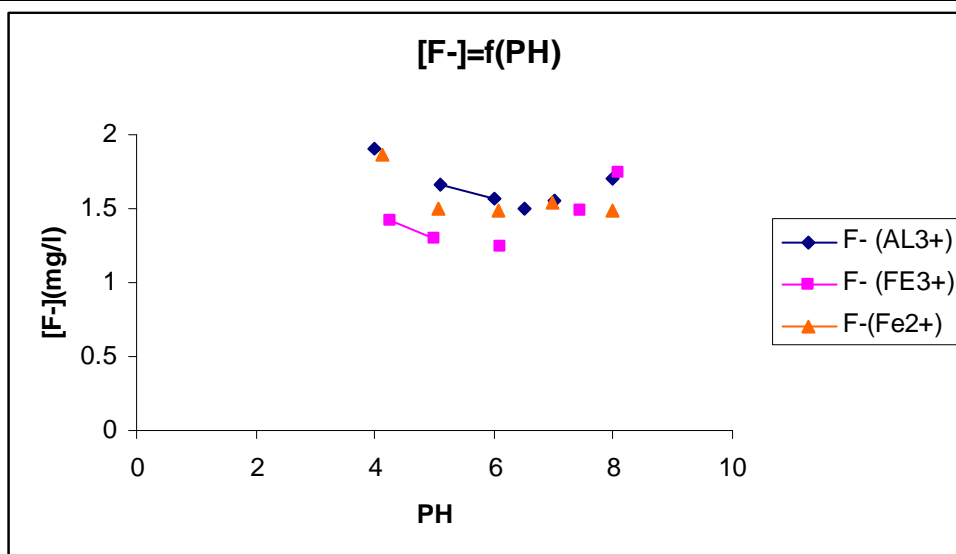
(2) إنطلاقاً من  $\text{pH}=6$  يبدأ تشكيل معقد  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  (لاحظ المخطط) وهذا ما نلاحظه من النتائج حيث تنقص كمية  $\text{Fe}^{2+}$  و منه ينقص تشكيل  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  فينقص الامتزاز و يزيد عندها كمية الفلوريد المتبقي.

(3) ابتداءً من  $\text{pH}=6.35$  يبدأ تشكيل  $\text{HCO}_3^-$  و الذي يتفاعل مع  $\text{Fe}^{2+}$  معطياً  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  وفق المعادلات (8)(11) فعندها يزيد الامتزاز ، و بالتالي تنقص كمية الفلوريد في العينة من جديد.

**(4-2-V) مقارنة نتائج تأثير تغير الأس الهيدروجيني لمختلف الأملاح المستعملة في التخثير:**

الجدول (50): يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (47)(48)(49) للأس الهيدروجيني و الفلوريد.

pH	[F <sup>3+</sup> ] (ملغ/ل)	[F <sup>3+</sup> ](Fe <sup>3+</sup> ) (ملغ/ل)	[F <sup>2+</sup> ] (ملغ/ل)
4	1.9		1.87
4.14			
4.27		1.42	
5		1.3	
5.07			1.5
5.1	1.66		
6	1.57		
6.08			1.49
6.1		1.24	
6.5	1.5		
6.97			1.54
7	1.55		
7.44		1.48	
7.98			1.49
8	1.7		
8.1		1.75	



الشكل (21): يوضح تأثير الأس الهيدروجيني باستعمال المخثرات على تخفيض الفلوريد

- من خلال النتائج الموضحة في الجدول أعلاه والممثلة بالشكل نستنتج أنّ الأس الهيدروجيني يؤثر علي عملية الامتزاز الحادثة على هيدروكسيدات هذه الكاتيونات حيث تنخفض بذلك كمية الفلوريد إلى أدنى مستوياته في المجال [6-6.5] و يعاود الارتفاع باستثناء استعمال  $Fe^{2+}$  حيث يبقي ثابتا بعد الأس الهيدروجيني 6، وعلى ضوء هذه النتائج، والأخذ بعين الاعتبار الأس الهيدروجيني و الكتلة الأمثل يمكن الحكم على أنّ الملح الأمثل هو كبريتات الألمنيوم المميهة  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .

3-V تأثير درجة الحرارة:

1-3-V باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة :

الجدول(51): يبين تأثير درجة الحرارة المطبقة على كمية الفلوريد  
(pH=6.5, mAl<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O = 0.05g/l)

45	40	30	28.5	20	T(°م)
-345.68	-349.75	-358.38	-358.89	-356.68	E(ملي فولط)
0.91	1.06	1.47	1.50	1.94	[F] (ملغ/ل)

### مناقشة:

- على ضوء النتائج المبينة في الجدول (51) يتبين أنه عند تغير درجة الحرارة من 20م° إلى 45م° تنخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 1.94 ملغ/ل إلى 0.91 ملغ/ل و منه يمكن القول أنّ زيادة درجة الحرارة تعمل على زيادة عملية تخثير كبريتات الألمنيوم ،و منه تنخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة.
- عند إجراء عملية التخثير للعينة المدروسة في درجة حرارة منخفضة فإنّ عملية الامتزاز تكون ضعيفة بسبب لزوجة الماء الذي يعرقل تقارب أيونات الفلوريد مع هيدروكسيد الألمنيوم ،هذا من جهة و من جهة أخرى فإنّ حركية التفاعل تزداد بارتفاع درجة الحرارة [103] [104]،و يمكن القول أيضا أنّ الزيادة في درجة الحرارة تعمل على الزيادة في حركة الجزيئات ،مما يزيد احتمال تقاربها وهذا يرفع من عملية الامتزاز على سطح الهيدروكسيد ،و كأننا في هذه الحالة زدنا من عملية التحريك.
- من خلال النتائج المدونة في الجدول أعلاه، يتبين أنّ درجة الحرارة المثلى التي خفضت من كمية الفلوريد إلى 1.50 ملغ/ل - وهذه القيمة في المجال الذي أوصت به منظمة الصحة العالمية (0.5 ملغ/ل - 1.5 ملغ/ل)- تكون مساوية لـ 28.5م°.

### V-3-2) باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي :

الجدول(52): يبين تأثير درجة الحرارة المطبقة على كمية الفلوريد  
(pH=7.44, mFe<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>= 0.3g/l)



45	35.2	25.4	18.6	T(°م)
-339.19	-346.62	-357.16	-360	E(ملي فولط)
0.71	0.94	1.40	1.56	[F](ملغ/ل)

#### مناقشة:

حسب النتائج المبينة في الجدول (52) يتبين أنه عند تغير درجة الحرارة من 18.6م° إلى 45م° تنخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 1.56 ملغ/ل إلى 0.71 ملغ/ل و منه يمكن القول أن زيادة درجة الحرارة تعمل على الزيادة من عملية تخثير كبريتات الحديد الثلاثي، فتتخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة.

- نقصان كمية الفلوريد في العينة بارتفاع درجة الحرارة يعني الزيادة في عملية الامتزاز، و يفسر ذلك بنفس التفسير في حالة تأثير درجة الحرارة باستعمال كبريتات الألمنيوم المميهة أي تلعب كل من حركية التفاعل و الزيادة في حركة الجزيئات و الشوارد و لزوجة الماء دورا مهما في زيادة عملية التخثير.

- من النتائج المبينة في الجدول أعلاه نختار درجة الحرارة 18.6م° كقيمة مثلى و التي خفضت كمية الفلوريد إلى 1.56 ملغ/ل.

#### V-3-3) باستعمال كبريتات الحديد الثنائية :

الجدول(53): يبين تأثير درجة الحرارة المطبقة على كمية الفلوريد  
(pH= 7.98, mFeSO<sub>4</sub> = 0.2g/l)

44	40	35	29	25	20	T(°م)
-333.65	-345.27	-350.41	-355.00	-358.69	-363.65	E (ملي فولط)
0.58	0.90	1.09	1.30	1.49	1.80	[F](ملغ/ل)

#### مناقشة:

من النتائج المبينة في الجدول (53) يتبين أنه عند تغير درجة الحرارة من 20م° إلى 44م° تنخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة من 1.80 ملغ/ل إلى 0.58 ملغ/ل، فيمكن القول أن زيادة درجة الحرارة تعمل على زيادة عملية تخثير كبريتات الحديد الثنائي، فتتخفض كمية الفلوريد في العينة المدروسة.

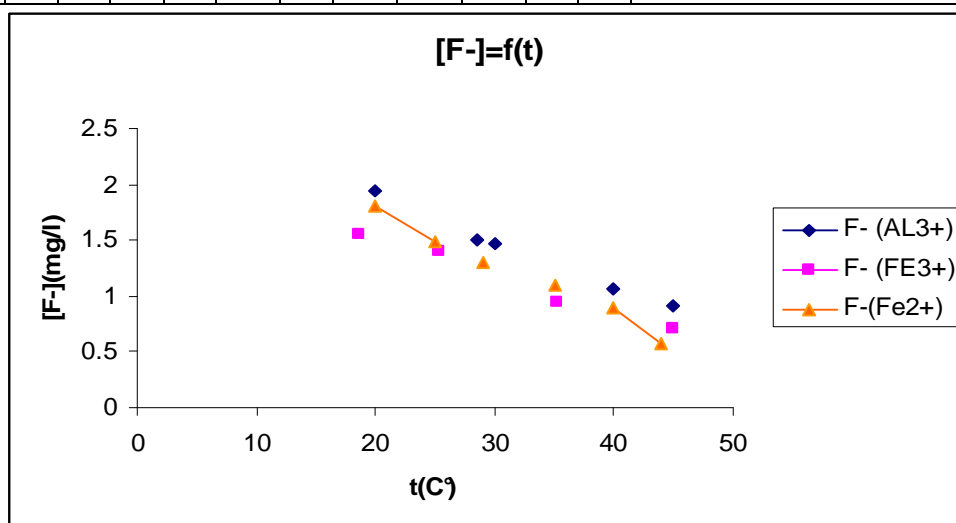
- لتفسير التناسب العكسي بين كمية الفلوريد المتبقية و درجة الحرارة نستند إلى التعليل المقدم في الفقرة (2-3-V).

- من النتائج المبينة في الجدول أعلاه نختار درجة الحرارة 25م° كقيمة مثلى والتي خفضت كمية الفلوريد إلى 1.49 ملغ/ل.

#### V-3-4) مقارنة نتائج تأثير تغير درجة الحرارة لمختلف الأملاح المستعملة في التخثير:

الجدول(54): يضم مختلف القيم المدونة في الجداول (51)(52)(53) لدرجة الحرارة و الفلوريد.

T (°م)	[F <sup>3+</sup> ] (ملغ/ل)	[F <sup>3+</sup> ] (ملغ/ل)	[F <sup>2+</sup> ] (ملغ/ل)
18.6		1.56	
20	1.94		1.8
25			1.49
25.4		1.4	
28.5	1.5		
29			1.3
30	1.47		
35			1.09
35.2		0.94	
40	1.06		0.9
44			0.58
45	0.91		



الشكل(22): يوضح تأثير درجة الحرارة باستعمال المخثرات على تخفيض الفلوريد

- من النتائج المتحصل عليها سابقا و استنادا إلى المنحنيات الموافقة لها يتبين أنّ درجة الحرارة تؤثر على عملية التخثير في حالات الأملاح الثلاثة السابقة، وعلى ضوء هذا نلاحظ استنادا على تأثير درجة الحرارة يمكن القول أنّ الأفضلية لملاح كبريتات الحديد الثلاثي ثم الثنائي و هذا راجع إلى كمية التخفيض حيث عند 25م° كان تركيز الفلوريد في حدود 1.5 ملغ/ل، لكن إذا أخذنا بعين الاعتبار كلاً من الأس الهيدروجيني الأمثل وكذلك الكتلة المضافة فإنّ الملح الأمثل لإحداث عملية التخثير قصد تخفيض كمية الفلوريد هو كبريتات الألمنيوم المميّهة  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .

### V-3-5 مناقشة عامة:

الجدول(55): يحوى قيم تركيز الفلوريد بعد إضافة كتل كل من الأملاح ( ,  $FeSO_4$

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ ) المضافة و بتأثير كل من الأس الهيدروجيني و درجة الحرارة.

تركيز الفلوريد (ملغ/ل)	تركيز الفلوريد قبل المعالجة(ملغ/ل)	العوامل المؤثرة				الأملاح المضافة
		درجة الحرارة(م°)	الأس الهيدروجيني	[M <sup>n+</sup> ] (غ/ل)	كتلة (غ/ل)	
1.50	2.468	26.1	6.5	0.004	0.05	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O
1.56	2.468	21.5	7.44	0.08	0.3	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O
1.49	2.468	25	7.98	0.062	0.2	FeSO <sub>4</sub>

من خلال النتائج المبينة في الجدول(37) نحكم على أن ملح Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O هو الملح الأمثل من أجل معالجة الفلوريد في مياه الشرب قصد التقليل من نسبة تواجد في الماء، وهذا الحكم راجع إلى ما يلي:

- كتله Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O المضافة صغيرة بالمقارنة بالأملاح الأخرى، مما يمكننا من التقليل من تركيز شوارد الألمنيوم المضافة.

- الأس الهيدروجيني المطبق يوافق المجال الذي أوصت به منظمة الصحة العالمية [9.2-6.5].

- درجة الحرارة و التي تقدر بـ 26.1م° مقبولة.

- من جهة أخرى تعتبر الكمية المضافة اقتصاديا مقبولة.

- من خلال النتائج المتحصل عليها فإن القيم المثلى لكل من العوامل المؤثرة المدروسة سابقا من أجل

تخفيض كمية الفلوريد في العينة المدروسة إلى 1.50 ملغ/ل في حالة استخدام Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O

هي:

$$* \text{ الكتلة المضافة} = 0.05 \text{ غ/ل}$$

$$* \text{ الأس الهيدروجيني} = 6.5$$

$$* \text{ درجة الحرارة} = 26.1 \text{ م}^\circ$$

### (VI) ملخص على النتائج العملية:

من أجل تسهيل عملية المقارنة و كخلاصة للنتائج المثلى المتحصل عليها في كل خطوة من خطوات

العمل لخصت النتائج كما هو مبين في الجدول أدناه.

الجدول(56): يضم كل النتائج المثلى المتحصل عليها باستعمال طريقتي الترسيب و التخثير.

المحلول المستعمل	تجربة	كتلة (غ/ل)	PH	T(°م)	[F] (ملغ/ل)
CaCl <sub>2</sub>	الكتلة	10	7.29	21.5	1.676
	الأس الهيدروجيني	10	6.65	30	1.58
	درجة الحرارة	10	6.65	45	1.48
CaSO <sub>4</sub>	الكتلة	3.1	7.29	21.2	1.56
	الأس الهيدروجيني	3.1	7.39	20.8	1.50
	درجة الحرارة	3.1	5	23	1.50
Ca(OH) <sub>2</sub>	الكتلة	0.4	7.29	26.2	1.54
	الأس الهيدروجيني	0.4	7.5	25	1.52
	درجة الحرارة	0.4	7.5	30	1.50
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O	الكتلة	0.05	7.29	21.2	1.58
	الأس الهيدروجيني	0.05	6.5	26.1	1.50
	درجة الحرارة	0.05	6.5	28.5	1.50
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	الكتلة	0.3	7.3	20.4	1.43
	الأس الهيدروجيني	0.3	7.44	21.5	1.48
	درجة الحرارة	0.3	7.44	18.6	1.56
FeSO <sub>4</sub>	الكتلة	0.2	7.45	17.5	1.58
	الأس الهيدروجيني	0.2	7.98	24.9	1.49
	درجة الحرارة	0.2	7.98	25	1.49

## (VII) خلاصة:

من خلال النتائج العملية المتحصل عليها بتطبيق طرقتي الترسيب و التخثير في العينة المقصودة بالدراسة لمنبع بني أسود نستنتج ما يلي:

(1) في عملية الترسيب و من خلال المناقشة المذكورة في الفقرة (4-IV) تبين أنّ ملح هيدروكسيد

الكالسيوم هو الأمثل في تخفيض الفلوريد من بين الأملاح المستعملة.

(2) يعد ملح كبريتات الألمنيوم المميهة ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) الملح الأمثل من بين الأملاح المستعملة في عملية التخثير قصد تخفيض كمية الفلوريد في الماء المدروس، وهذا وفق المناقشة الموضحة في الفقرة (5-3-V).

(3) و مقارنة بين الملحين الأمثلين لكل من طريقة الترسيب و التخثير يتبين مايلي:  
- الشروط المثلى لتخفيض الفلوريد في الماء المدروس للملحين المختارين:

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Ca(OH)_2$	الملح الشروط التجريبية
0.05	0.4	الكتلة المضافة (غ/ل)
6.5	7.5	الأس الهيدروجيني
26.1	30	درجة الحرارة (م°)

- من مقارنة النتائج المبينة في الجدول أعلاه يتبين أنّ كلا الملحين يعدان أمثلين لخفض كمية الفلوريد في العينة لكن عند الأخذ بعين الاعتبار بعض العوامل مثل:

\* احتمال بقاء كمية من الألمنيوم بعد المعالجة .

\* من الناحية الاقتصادية عند الأخذ بعين الاعتبار أسعار الأملاح المستعملة.

نقترح استعمال عملية الترسيب و استعمال ملح هيدروكسيد الكالسيوم ، وللحصول على تخفيض لكمية الفلوريد في حدود ما أوصت به منظمة الصحة العالمية نقترح تطبيق الشروط المبينة في الجدول أعلاه.