

## NDIKIMI I HIPOKLORITIT TË KALCIUMIT MBI INTENSITETIN E FLUORESHENCËS SË EOSINËS NË MOSTRA UJORE

LILJANA KOLA,<sup>1</sup> IVA MERTIKA.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universiteti i Tiranës, Instituti i Fizikës Bërthamore të Zbatuar

<sup>2</sup>Universiteti i Tiranës, Fakulteti Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë Industriale

e-mail: kolaliljana@yahoo.it

### Përmbledhje

Aftësia fluoreshuese e Eosinës mundëson përdorimin e saj si gjurmues artificial në studimet e mjediseve ujore. Intensiteti i fluoreshencës së ngjyruessve fluoreshentë varet nga vetitë fiziko-kimike të tyre, si psh nga pH, temperatura, turbullira, etj. Ngjyruessit fluoreshentë mund të shkatërrohen në mënyrë të pa kthyeshme si rezultat i proceseve fotokimike, që shkakton rrezatimi UV, si dhe nën veprimin e lëndëve oksiduese si ozoni, klori, etj. Qëllimi i këtij punimi është optimizimi i matjeve të fluoreshencës së Eosinës në mostrat ujore në prani të oksidantit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  në rastet kur Eosina përdoret si gjurmues artificial, në mënyrë që të detektojmë maksimumin e saj. Ne zgjodhëm të studionim ndikimin e hipokloritit të kaliumit mbi intensitetin e fluoreshencës së Eosinës, meqënëse  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  përdoret shpesh nga ndërmarrjet e ujësjellësave për disinfektimin e ujit në depot e ujit të pijshëm, në stacionet e pompimit në pishina etj, dhe për pasojë mund të jetë i pranishëm në ujrë sipërfaqësore dhe ato nëntokësore në studim. Rezultatet e përfuara që paraqiten në këtë punim, dëshmuuan që  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  e shkatëron në mënyrë të pakthyeshme fluoreshencën e Eosinës dhe ndikimi shkatëruës i saj varet jo vetëm nga sasia e oksidantit në mostër por edhe nga koha e kontaktit të tij me gjurmuesin. Për kryerjen e këtij studimi u përdorën tretësira standarde të Eosinës. Punimi u krye në Laboratorin e Gjurmuesve Artificialë pranë Institutit të fizikës bërthamore të Zbatuar, Tiranë.

**Fjalëkyçe:** Gjurmues artificial, eosine, intensitet fluoreshencë.

### Abstract

Eosin's fluorescence ability enables its using as artificial tracer in aquatic environments studies. The fluorescence intensity of fluorescent dyes in water samples depends on their physico-chemical properties, such as pH, temperature, turbidity, etc. The dyes fluorescence ability could be irreversibly destroyed as a result of photochemical processes that cause UV radiation as well as under the influence of oxidants such as ozone, chlorine and so on. The purpose of this paper is to optimize Eosin 's fluorescence measurements in aquatic samples containing  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  when Eosin is used as an artificial tracer in order to detect its maximum. We chose to study the influence of Calcium Hypochlorite on Eosin's fluorescence intensity, since  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  is often used by water utilities for water disinfection in drinking water depots, pumping stations, and may therefore be present in surface water and groundwater under the study.

Based on the results obtained, it was found that  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  irreversibly destroys the Eosin fluorescence and its destructive influence depends not only on the amount of oxidant in the sample but also on the time of its contact with the tracer. We used for this study Eosine standard solutions. The work was carried out in the Laboratory of Artificial Tracers at the Institute of Nuclear Physics, in Tirana.

**Keywords:** Artificial tracer, fluorescence intensity ( $I_F$ ), eosine .

## Hyrje

Përdorimi i ujrave për qëllime të ndryshme kërkon njohjen dhe studimin e mjediseve ujore për të konfirmuar përshtatshmërinë e tij për përdorim si edhe për gjetjen e mënyrave më optimale për menaxhimin e ujrave (Kass, 1994; Yassi 2009)

Ky punim lidhet me metodën e gjurmuesve artificial që mund të përdoret, krahas metodave të tjera, në studimet e mjediseve ujore, për gjurmimin e ujrave sipërfaqësore dhe atyre nëntokësore. Me anë të kësaj metode mund të zgjidhen probleme të ndryshme të tipit: **PËR KU** rrjedh uji; **PREJ NGA** i vjen uji një burimi; **A EGZISTON** një lidhje hidraulike nëntokësore ndërmjet dy pikave të ndryshme të sistemit apo jo; **SI** rrjedh uji nëntokësor në sistemin që po studiohet, etj (Kass, Benischke, 1991). Konkretisht, me anë të kësaj metode mund të studiohen: Impakti i ndotjeve të ndryshme në mjediset ujore si psh ndotjet nga kontaminimi kimik, nga ujërat e zeza dhe ndotës të tjerë; Identifikimi i zonave të ushqimit të burimeve ujore; Lidhjet nëntokësore të dy pikave të ndryshme; Lëvizja e ujërave nëntokësore (psh. shpejtësia, prurjet, etj ) (Kass, 1994; Benischke 1991) etj

Si gjurmues të ujrave mund të përdoren edhe ngjyruet me veti fluoreshente të cilat injektohen në një ose disa pika të sistemit nën studim dhe më pas prania e tyre monitorohet në shumë pika të këtij sistemi sipas një rjeti kampionimi të studjuar dhe vendosur paraprakisht (Behrens, 1983). Informacioni mund të merret në dy mënyra: duke matur përmbajtjen e substancave fluoreshente direkt në mostrat ujore ose në mostrat e karbonit aktiv të cilat vendosen (fiksohen) në pika të ndryshme.

Përpara injektimit të gjurmuesit fluoreshent, kampionohen mostra ujore në pika të caktuara të sistemit nën studim për të kontrolluar dhe matur praninë natyrore të tij (Fon ose Background).

Punimi ka të bëjë me ngjyruetin Eosinë i cili për shkak të vetive të tij fluoreshuese mund të përdoret si gjurmues artificial. Eosina-  $\text{C}_{20} \text{H}_6 \text{Br}_4 \text{O}_5 \text{Na}_2$  prodhohet nga bromimi i fluoresceinës. Ai është një gjurmues anionik i parrezikshëm për njerëzit, prandaj mund ta përdorim atë në studimet e mjediseve ujore.

Intensiteti i fluoreshencës së Eosinës në mostra ujore varet nga veti të ndryshme fiziko-kimike të mostrës si pH, temperatura, turbullira, sorbimi, rrezatimi UV, prania e oksidantëve të ndryshëm si klori, Ozoni, interferenca e komponimeve të tjera, etj. (Kola & Lazo 2013). Disa nga këto parametra kanë ndikim reversibel mbi intensitetin e fluoreshencës, si psh pH dhe

temperatura, ndërsa disa të tjera si oksidantët dhe rrezatimi UV, i cili mund të shkaktojë dekompozim fotokimik të lëndës (Kola & Amataj 2006): e shkatërrojnë atë në mënyrë të pakthyeshme. Për këtë arsye vendosëm të vërejmë, përveç të tjerave, ndikimin e hipokloritit të kalciumit tek fluoreshenca e Eosinës në mostra ujore, meqë ky komponim përdoret shpesh nga ndërmarrjet e ujësjellësave për disinfektimin e ujit në depot e ujit të pijshëm, stacionet e pompimit, pishina etj, e për pasojë mund të jetë i pranishëm në sistemin ujor që studiohet.

Ndikimi i oksidantëve mbi intensitetin e fluoreshencës ( $I_F$ ) së Eosinës duhet të studiohet me qëllim që të përcaktohen kushtet optimale që mundësojnë detektimin maksimal të Eosinës në nivele gjurmë me instrumentin LS 55. Në këtë punim paraqiten rezultatet e përfuara lidhur me ndikimin e oksidantit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  mbi intensitetin e fluoreshencës së Eosinës në tretësira ujore.

### Materiali dhe metodat

Matjet e intensitetit të fluoreshencës ( $I_F$ ) së Eosinës janë kryer në Spektrometrin e Luminishencës Perkin Elmer LS 55, me anë të 'FL WinLab Software' me 'Perkin Elmer Application group' duke përdorur kyveta kuarci 1 cm dhe në temperaturë dhome ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).

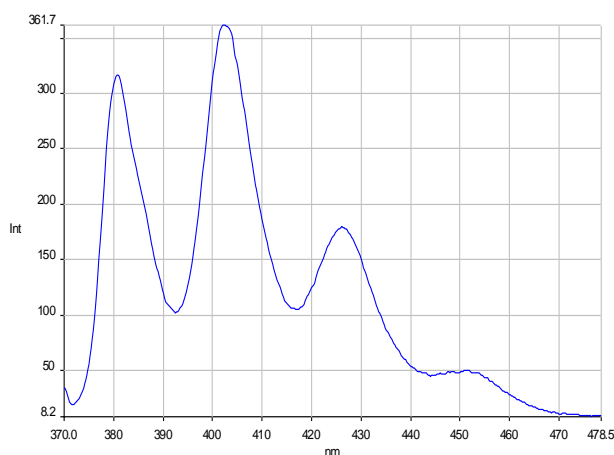


**Figura 1:** Spektrometri i Luminishencës Perkin Elmer LS 55

Si punë paraprake, u bë vlerësimi kuantitativ i parametrave të performancës të instrumentit LS 55 me anë të 'Validation Application'. Ndjeshmëria (raporti sinjal/zhurme i spektrit Raman) dhe saktësia e gjatësisë së valës testohen në mënyrë automatike me këtë aplikim duke përdorur kyvetën standarde me 'Sealed Water'. Kur kontrolli automatik përfundon, raporti final me rezultatet dhe vlerësimet përkatëse 'Passed' ose 'Failed' shfaqet në ekran. Pas plotësimit të Kriterëve të Pranimit kryem edhe kontrollin e Stabilitetit të instrumentit LS 55 duke përdorur Mostrën e Referencës të Anthracenit (ardhur bashkë me paisjen), me përqëndrim molar  $10^{-6}$  me matricë polymethylmethacrylate-PMMA (Mertika, 2016; Kola, 2009; Perkin Elmer 1&2, 2000). Spektri i përftuar paraqitet në figurën 2.

Pozicionet e piveve të spektrit të përftuar të Anthracenit u përputhën me ato që gjenden në pasaportën shoqëruese të instrumentit: Perkin-Elmer,

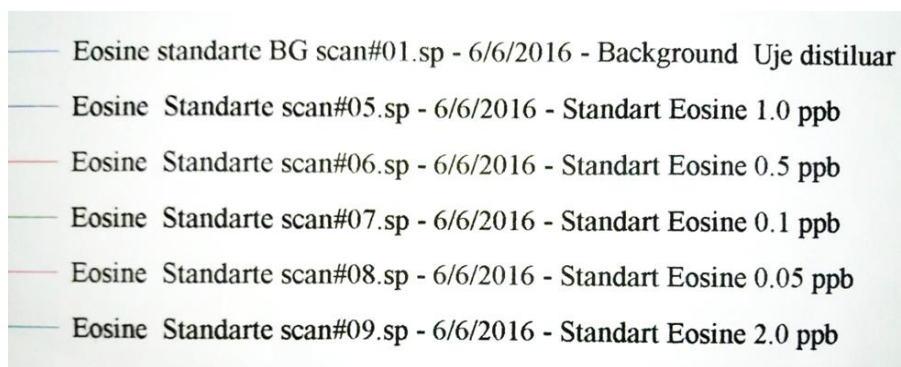
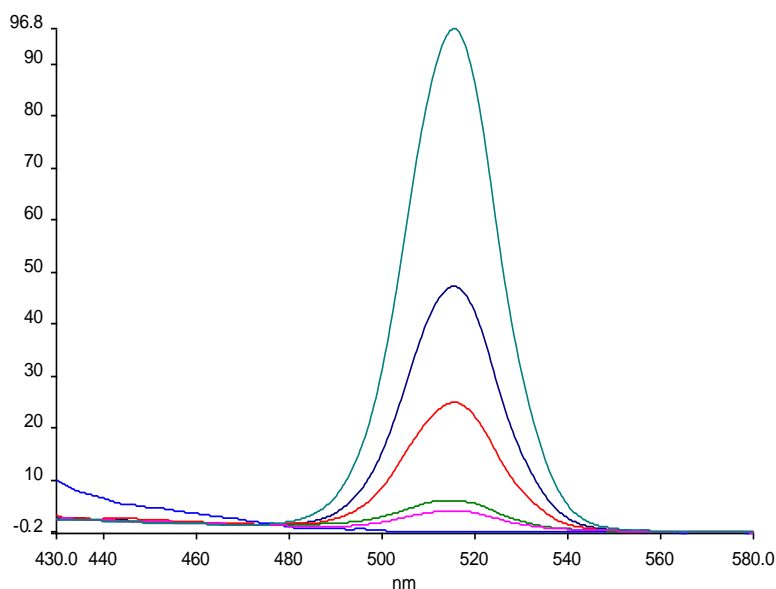
Fluorescence Intensity Samples C520-7440. Kjo dëshmon për stabilitet të mirë të spektrofluorometrit.



**Figura 2.** Spektri i Materialit të Referencës – Anthracen

Për kalibrimin e LS 55, u krijua Metoda e Koncentrimit për matjet e intensitetit të fluoreshencës të Eosinës me parametrat përkatëse: gjatësia e valës së eksitimit- 516 nm; gjatësia e valës së emisionit- 538 nm; gjërësia e çarjes së eksitimit- 10.0 nm; gjërësia e çarjes së emisionit- 10.0 nm; delta landa- 21 nm; Zbritja e Background-it; etj (Lazo 2008; Perkin Elmer 2, 2000). Tretësirat standarde nga 0.05 deri 2 ppb të Eosinës u matën me Metodën e Koncentrimit.

Ekuacioni i kurbës së kalibrimit për Eosinën:  $Y=51,659X + 0,0$ ; ku Y-  $I_F$  dhe X- përqendrimi në ppb dhe koeficienti i korelimit  $R^2= 0,9998$ . Tretësirat standarde u skanuan edhe me Metodën e Skanimit Sinkron dhe spektrat e përfutuara paraqiten në figurën 3.



**Figura 3:** Spektrat e tretësirave standarde të Eosinës për kalibrimin e LS 55

Shihet qartë që gjatësitë e valëve të pikeve të të gjithë spektrave përputhet plotësisht në 516 nm. Kjo dëshmoi që kalibrimi i Spektrometrit të Luminishencës Perkin Elmer LS 55 me metodën e përqendrimeve është cilësor dhe instrumenti është gati për matjet e Eosinës në mostra ujore (Mertika, 2016).

Eksperimentet tona u kryen duke përdorur tretësira ujore standarde të Eosinës.

Për të vërejtur praninë natyrore të eosinës në Background –Bg, u analizua uji i distiluar i përdorur për përgatitjen e tretësirave standarde të Eosinës. Spektri i Bg me numur 01 dhe me ngjyrë blu saks tregon që uji i distiluar nuk përmban Eosinë.

## Rezultatet dhe diskutimi

### Ndikimi i $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ mbi fluoreshencën e Eosinës me përqëndrim 2 ppb

Për të vërejtur ndikimin e oksidantit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  në intensitetin e fluoreshencës së Eosinës dhe mundësisht kur oksidanti fillon të ndikojë në të, përgatitëm një tretësirë me përqëndrim të ulët 0,1% të  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  dhe dy tretësira standarde me përqëndrime të ndryshme, 2ppb dhe 10ppb eosine. Le të shohim fillimisht ndikimin e  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  0,1% në tretësirën standarde 2ppb në varësi të sasisë së shtuar të tij dhe kohës së kontaktit. Në 5 enë konike 50 ml të pastra pipetojmë në secilën 20 ml Eosinë 2ppb dhe më pas hedhim respektivisht 0, 1, 2, 5 dhe 10 ml  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  0,1%. Menjëherë pas hedhjes së  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  u matën intensitetin e fluoreshencës së Eosinës për çdo mostër duke filluar nga standardi 2ppb Eosinë që nuk përmban substancë oksiduese. Rezultatet paraqiten në tabelën 1 dhe grafikisht në figurën 4.

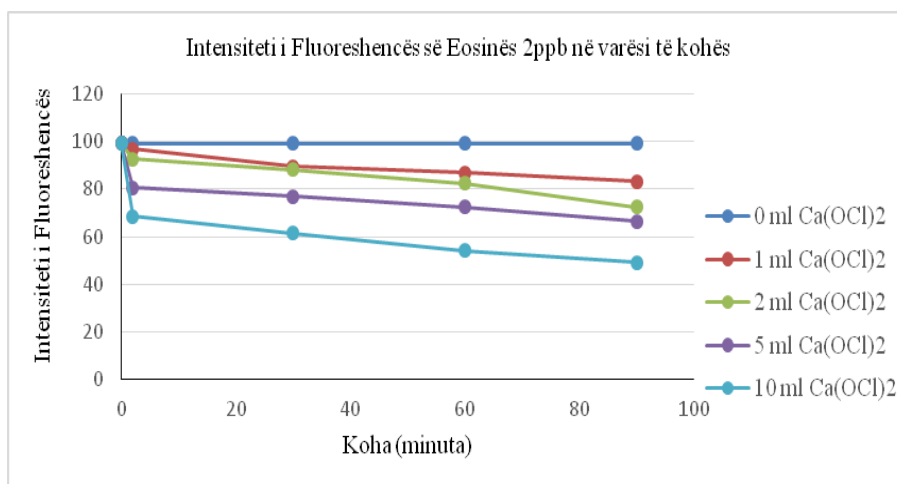
Për të vërejtur nëse shkatërrimi i fluoreshencës së Eosinës, tretësirat e mësipërme me sasi të ndryshme  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  0,1% (përkatesisht 0 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml dhe 10 ml) u matën për Intensitetin e Fluoreshencës ( $I_F$ ) së Eosinës pas çdo 30 min. Rezultatet e përfutuara dhe të paraqitura në tabelën 2 tregojnë që shkatërrimi i fluoreshencës së eosinës është jo vetëm i pakthyeshem por ai rritet me kalimin e kohës (pa shtesa të tjera të hipokloritit të kalciumit).

**Tabela 1.**  $I_F$  i Eosinës 2ppb në prani të  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  si substancë oksiduese lidhur me kohën

Mostra	$I_F$ fill pas shtimit	$I_F$ pas 30 min	$I_F$ pas 60 min	$I_F$ pas 90 min
1. Stand Eosine 2ppb pa $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	99,308	99,308	99,308	99,308
2. Stand Eosine 2ppb me 1 ml $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	96,832	89,450	86,826	83,301
3. Stand Eosine 2ppb me 2 ml $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	92,563	88,311	82,352	72,490
4. Stand Eosine 2ppb me 5 ml $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	80,633	76,913	72,375	66,524
5. Stand Eosine 2ppb me 10 ml $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	68,622	61,553	54,181	49,114

Nga tabela 1 vihet re që intensiteti i fluoreshencës i tretësirës standarde 2 ppb të Eosinës pa shtesë  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  mbetet i pandryshueshem pavarësisht kalimit të kohës. Rënia e  $I_F$  të Eosinës fill pas shtimit të sasive të  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  vjen si rezultat i rënies së përqëndrimit të Eosinës në përzjerje. Në tretësirën me shtesë 1 ml  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  vihet re rënie e njëpasnjëshme e intensitetit të

fluoreshencës në kohë të ndryshme. Kështu vetëm pas 30 min është shkatërruar 7,62 % e  $I_F$  së Eosinës, pas 60 min është shkatërruar 10,43% dhe pas 90 min është shkatërruar 17% e saj.



**Figura 4.** Ndikimi në sasi dhe kohë mbi  $I_F$  e Eosinës 2ppb në tretësirat me sasi të ndryshme  $Ca(OCl)_2$

Në rastin e tretësirës me shtesë 10 ml  $Ca(OCl)_2$  pas 30 min është shkatërruar 10,44 % e  $I_F$  së Eosinës, pas 60 min është shkatërruar 21% dhe pas 90 min është shkatërruar 28,43% e saj. Kjo dëshmon që shkatërrimi i fluoreshencës  $I_F$  së Eosinës nga  $Ca(OCl)_2$  rritet me kalimin e kohës dhe kjo rritje është më e madhe për sasi më të mëdha të  $Ca(OCl)_2$  në mostra.

#### Ndikimi i $Ca(OCl)_2$ 0,1% mbi fluoreshencën e Eosinës me përqëndrim 10 ppb

Për të vërejtur ndikimin e  $Ca(OCl)_2$  0,1% mbi intensitetin e fluoreshencës së Eosinës në një tretësirë standarde me përqëndrim më të lartë, 10 ppb u ndoq e njëjta rrugë si në rastin e Eosinës 2 ppb. Në tabelën 2 paraqiten rezultatet e përfutuara të  $I_F$  së Eosinës me shtimin e sasive të ndryshme të  $Ca(OCl)_2$  konkretisht 0, 1, 5, 10, 15 dhe 20 ml si edhe në kohë të ndryshme (fill pas shtimit, pas 10, 20, 30 minutash) në të gjitha tretësirat.

**Tabela 2.** Ndikimi i  $Ca(OCl)_2$  në sasi dhe në kohë mbi fluoreshencën e Eosinës 10ppb

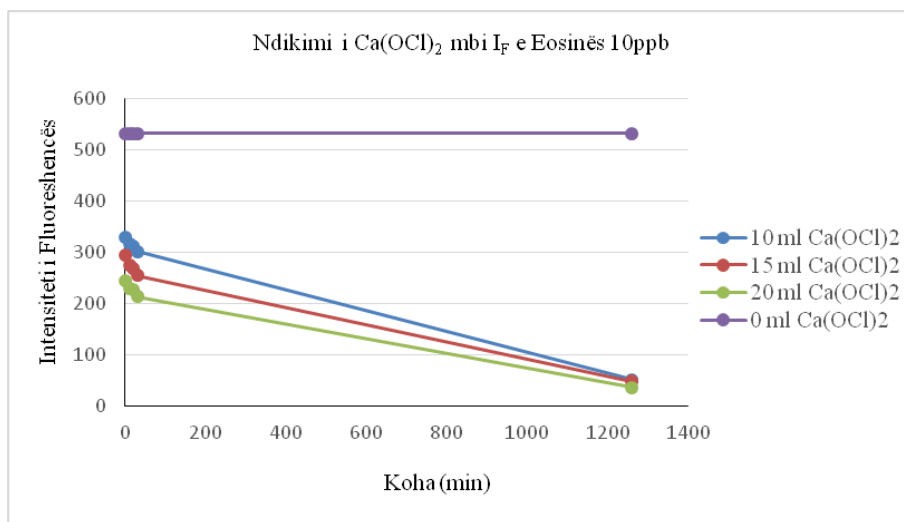
Mostra	$I_F$ fill pas shtimit	$I_F$ pas 10 min	$I_F$ pas 20 min	$I_F$ pas 30 min	$I_F$ pas 1260 min
1. Stand Eosine 10ppb pa $Ca(OCl)_2$	533,295	533,295	533,295	533,295	533.295
2. Stand Eosine 10ppb me	466,742	459,322	451.845	441,740	

1 ml Ca(OCl) <sub>2</sub>					
3. Stand Eosine 10ppb me 5 ml Ca(OCl) <sub>2</sub>	409,620	400,585	399,506	394,894	
4. Stand Eosine 10ppb me 10 ml Ca(OCl) <sub>2</sub>	329,584	316,219	311,619	301,917	51.331
5. Stand Eosine 10ppb me 15 ml Ca(OCl) <sub>2</sub>	295,208	275,342	269,425	255,489	48.738
6. Stand Eosine 10ppb me 20 ml Ca(OCl) <sub>2</sub>	244,951	229,818	227,619	214,032	36.108

Nga vlerat e tabelës 2 duket rënia e vlerave të intensitetit të fluoreshencës së Eosinës me shtimin e sasisë të Ca(OCl)<sub>2</sub> dhe në kohë të ndryshme. Në matjen e bërë menjëherë pas shtimit të 1 ml Ca(OCl)<sub>2</sub>, vihet re që është shkatërruar 5.1% e intensitetit të fluoreshencës së Eosinës 10 ppb nga shtimi i oksidantit (referuar I<sub>F</sub> të përqendrimit të eosinës në përzierje) dhe 5,3% pas 30 minutash.

Për të vërejtur më mirë ecurinë e shkatërrimit të Eosinës 10 ppb në prani të oksidantit, u bënë matje një ditë më pas (saktësisht 21 orë më pas).

Të dhënat e përfutuara për ndikimin e Ca(OCl)<sub>2</sub> mbi fluoreshencën e Eosinës 10 ppb në sasi dhe kohë të ndryshme paraqiten grafiksht në figurën 5.



**Figura 5.** Ndikimi i Ca(OCl)<sub>2</sub> në sasi dhe kohë të ndryshme mbi fluoreshencën e Eosinës 10 ppb

Shihet qartë që me kalimin e kohës, oksidanti vazhdon të veprojë mbi Eosinën duke e shkatërruar më tej fluoreshencën e saj. Psh. nëse në rastin e shtimit të 20 ml Ca(OCl)<sub>2</sub> pas 30 minutash është shkatërruar 17 % e



intensitetit të fluoreshencës së Eosinës 10 ppb, pas 21 orësh kontakti me oksidantin rezulton të jetë shkatëruar 86% e intensitetit fillestar të fluoreshencës së saj (fig.5).

Përfundimisht themi që, oksidantët dhe konkretisht hipokloriti i kalçiumit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  shkatërrojnë intensitetin e fluoreshencës së Eosinës edhe në varësi të kohës së kontaktit të tyre me gjurmuesin fluoreshent.

### **Përfundime**

-Kontrolli i performancës dhe stabilitetit të instrumentit LS 55 me mostër reference dëshmoi që spektrofluorometri LS 55 ka një ndjeshmëri shumë të mirë dhe mund të detektojë deri edhe gjurmë të rendit  $10^{-3}$  ppb.

-Hipokloriti i kalçiumit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  e shkatërrojnë në mënyrë të pakthyeshme fluoreshencën e Eosinës në mostra ujore. Shkalla e shkatërimit të fluoreshencës së Eosinës ndryshon në varësi të përqendrimit të gjurmuesit fluoreshent dhe të  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  në këto mostra.

-Hipokloriti i kalçiumit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  0.1% e shkatërrojnë fluoreshencën e Eosinës në mostra ujore edhe në varësi nga koha e kontaktit të tij me gjurmuesin, pa shtesa të tjera oksidanti. Kështu psh, ndërsa fill pas shtimit të 20 ml  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  te Eosina 10ppb është shkatëruar 17% e intensitetit të fluoreshencës së saj, nga matja e kryer në të njëjtën mostër pas 21 orësh dëshmoi që ishte shkatëruar 86% e saj.

-Meqënëse hipokloriti i kalçiumit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  ndikon ndjeshëm mbi intensitetin e fluoreshencës së Eosinës, është e domosdoshme që, përpara injektimit të gjurmuesit Eosinë gjatë një studimi të një mjedisi ujqor me gjurmues fluoreshent, të kampionohen dhe analizohen mostrat ujore të të gjitha pikave të rrjetit të kampionimit për prani të hipokloritit kalçiumit dhe oksidantëve të tjerë.

-Mosmarrja parasysh e veprimit shkatëruës të oksidantëve që mund të jenë të pranishëm në mostra ujore, mund të çojë në rezultate dhe përfundime të pasakta të studimit jo vetëm në rastet kur përqendrimit e gjurmuesit fluoreshent si psh Eosinës janë afër limitit të detektimit të saj.

### **Literatura**

Käss W. (1994): Tracing Technique in Geohydrology, Berlin: 11, 19-105

Behrens H. (1983): Tracer Methods in Isotope Hydrology, IAEA, Vienna: 173-175

Benischke R. (1991): Fluorescent Tracers in Hydrology, Graz: 32-36

Yassi A., Kjellstrom T., De Kok, Guidotti T. (2009): Shëndeti Mjedisor?, Tiranë.

Koçi K. (2003): Spektrometria Molekulare, Tiranë

Mërtika I. (2016): Ndikimi i disa Parametrave Kimiko Fizikë në Intensitetin e Fluoreshencës së Eosinës në Mostrat Ujqore, Temë diplome, FSHN, Tiranë: 36, 41-42

Lazo P. (2008): Njohuri Bazë të Kemometrisë, ISBN 978-99927-0-495-0, Tiranë: 99-114

Kola L., Lazo P. (2013): Interference of some artificial tracers on spectral determinations, Hacettepe Journal of Viology and Chemistry, Turkey, 41 (4), ISSN: 1303-5002: 379-387

Kola L., Amataj S. (2006): The Influence of Some Chemical and Physical Parameter of Water Samples on Spectral Determination, Bulletin of Chemist and Technologists of Macedonia, vol.25 Nr.2, Fyrom: 107-112

Kola L. ( 2009): Gjurmuesit Fluoreshentë dhe Vlefshmëria e Matjeve me Instrumentin LS 55, Konferenca e parë e Infrastrukturës së Cilësisë, Tiranë, ISBN: 978-99956-772-0-6

Perkin Elmer 1. (2000): Fluorescence Intensity Samples, C520-7440, Booklet: 2, 3, 10

Perkin Elmer 2. (2000): Molekular Spektroskopy, LS 55 User's Guide, Buckinghamshire, UK: 191-196: 283-287