

METODAT E PËRCAKTIMIT TE TREGUESVE HIDROKIMIK NE UJËRAT NATYRORË TË RAJONIT VLORË

Irakli Prifti

Universiteti Politeknik Tiranë

Aleksander Bitri

Kompania Bankers

Abstrakt

Rajoni i Vlorës karakterizohet nga një shumëllojshmëri e ujërave natyrorë si burime uji, laguna e Nartës, lumi Vjosës, ujërat nëntokësor të puseve të thellë dhe më kryesori gjiri i Vlorës i përfaqësuar nga deti Jon dhe ai Adriatik. Kjo është rezultat i pozicionit gjeologjik dhe geomorfologjik të Vlorës.

Analizimi i kampioneve të ujërave natyrorë kryet në bazë të metodikave të miratuar nga institucione shkencore, kryesisht perëndimore. Në këtë konferencë shkencore do të trajtojmë metodat analitike të përcaktimit të klorureve, nevojën kimike për oksigjen, nevojën biologjike për oksigjen, hidrokarburëve të tretur në ujë dhe përmbajtja e fenoleve, pasi këta parametra janë analizuar dhe interpretuar në studimet për vlerësimin e ndotjes së ujërave natyrorë. Duke patur parasysh rëndësinë që kanë fenolet në ujërat natyror është trajtuar në mënyrë të detajuar përcaktimi i përmbajtjes së tyre. Personeli që përcakton këto parametra duhet të jetë me eksperiencë dhe i kualifikuar.

Marrja e kampionit e llojeve të ndryshëm të ujërave duhet të bëhet në përputhje me standardin ISO 5667/1 deri në 3, duke shqyrtuar përkufizimet e mëposhtme. Mostra duhet të merret me shishe qelqi.

Komponimet fenolike në ujë i nënshtrohen dy oksidimeve biokimik dhe kimik. Prandaj po të mos analizohen mostrat brenda 4 orëve, duhet të rruhen në shishe të mbyllura, duke përdorur procedurat e mëposhtme:

Acidifikojmë mostrat deri në një pH afërsisht 4.0 me acid për të kontrolluar pH.

Ndalohe oksidimi biokimik i komponimeve fenolik në mostër duke shtuar 1 gr sulfat bakri për litër të mostrës.

Ruajmë kampionin në vend të ftohtë (5-100C) dhe analizohen mostrat brenda 24 orëve të marrjes.

Pocedurat analitike të përcaktimit të treguesve analitik janë bazuar në standardin European ISO, në standardin Amerikan (ASTM 2010) dhe në standardin shtetëror Shqiptar.

Këta tregues janë përcaktuar nga laboratorët e ish Qendrës Kërkimore Shkencore të Hidrokarbureve (Fier) dhe laboratorit i Kimi-Përpunimit (Kuçovë) në studimet për vlerësimin e ndotjes së ujërave natyrorë

nga industria e naftës, duke përfshirë edhe ato të rajonit të Vlorës.

Fjalët kyçe: Kloruret, fenolet, eter petrol, metil orange, sulfat bakri, nevoja kimike për oksigjen.

Marrja dhe ruajtja e mostrave te ujit

marrja e mostrave të ujit duhet të bëhet në mënyrë të tillë që të plotësohen kërkesat e programit të kampionimit dhe ato të mos dëmtohen apo të ndoten përpara se ato të arrijnë në laborator. Shishja apo ena në cilën merret mostra e ujit duhet të jetë e pastër dhe para se të mbushet, duhet të shpëlahet dy apo tre herë me ujin i cili do të merret si mostër. Në varësi të analizës ose përcaktimit që do kryhet, ena mbushet plot (kur përcaktohet shumica e komponimeve organike) ose lihet një hapësirë për ajrim, përzierje etj. (për rastin e analizave mikrobiologjike).

Në rastet kur mostra duhet të merret në prani të ruajtësve (konservuesëve), duhet të kihet kujdes gjatë mbushjes së enës që të mos kemi derdhje të ujit. Për mostrat në të cilat do të kryhet përcaktimi i përbërësve organike volatil, në ena lihet një hapësirë bosh rreth 1% të volumit të enës për të lejuar expansionin termik gjatë transportimit. Në rast së mostra për analizën e mësipërme merret duke përdorur ruajtës (konservativ), është e rëndësishme që ena të mos ketë hapësirë bosh.

Kujdes i veçantë duhet treguar për mostrat të cilat përmbajnë komponime organike dhe metale në sasi shumë të vogla (gjurmë). Për shkak së përbërësit mund të jenë në koncentrimë në mikrogram për litër, ata totalisht ose pjesërisht mund të humbasin dhe për këtë arsye duhet treguar kujdes i veçantë në marrjen dhe ruajtjen e mostrës.

Gjatë marrjes së mostrave, temperatura ndryshon shpejtë, ndryshimi i pH mund të ndryshojë brenda disa minutave po ashtu gazet e tretura në ujë si oksigjeni, dyoksidi i karbonit, etj. mund të humbasin. Për arsyet e mësipërme këto cilësi kualitative të ujit mund të ndryshojnë shpejtë prandaj përcaktimi i tyre duhet të behën në vendin e marrjes së mostrës.

Për të minimizuar potencialin e avullimit dhe biodegradimin e mostrave të ujit gjatë kohës midis kampionimit dhe kryerjes së analizës, ato duhet të

ruhen në temperatura sa më të ulëta por pa kaluar në ngrirje. Preferohet që enët e mostrave gjatë transportit të tyre për në laboratorë, të mbahen në kontakt me akull ose me mënyra të tjera ftohje dhe në laborator të mbahen në frigorifer në temperaturë 4oC. Mostra duhet të analizohet sa më shpejtë të jetë e mundur pas arritjes në laborator.

Përdorimi i ruajtësve (konservativeve) kimik aplikohet vetëm atëherë kur ata nuk interferojnë në analizën që do të kryhet. Në rastet kur duhet të përdoren, hidhen ata më parë në enën dhe pastaj hidhet në të mostra e ujit duke u kujdesur që të mos kemi derdhje të ujit nga ena pasi do të kemi humbje të tyre. Për shkak së një metode ruajtje për një përcaktim të caktuar mund të interferojë me në përcaktim tjetër, mostra të cilës do të nënshtrohet disa përcaktimeve nuk merret e vetme por merren disa të tilla nga i njëjti burim dhe metodat e ruajtjes aplikohen në vartësi të përcaktimit apo analizës që do të kryhet.

Procedurat e përcaktimit të treguesve analitik

1. Përcaktimi i klorureve është realizuar si nga laboratorë e institucioneve kërkimore por edhe nga brigadat e shpimit të puseve të thellë në rajonin e Vlorës (puset Vlora-10, Vlora-11, Zvërneci-3) si dhe ndërmarrja e prodhimit të naftës në Gorisht (Metodika e përcaktimit të klorureve në ujërat natyrorë. Fier 1980).

Reagjentët: K₂CrO₄ 10% (kromat kaliumi)
AgNO₃ 0.05N (nitrat argjendi)

Në mostrat me H₂S përdoret Acetat kadmiumi
Merret 1-50ml ujë prove, shtohet ujë i distiluar (50ml), 4-5 pika kromat kaliumi. Titrohet me nitrat argjendi 0.05N deri në kalimin e ngjyrës nga e verdhë në uthull.

$$V_1 * N_1 = V_2 * N_2$$

Kloruret = $N_1 = (V_2 * N_2) / V_1 * 1000 * 35.5$ (mlgram/liter), ku V₂ e N₂ janë përqendrimi i klorureve dhe normaliteti i AgNO₃ në provën e bardhë.

2. Hidrokarburët e tretur

Reagjentët : Eter petrol 400-600
NaCl solucion i ngopur
Na₂SO₄ (5gr)
HCl 1:1
Metil orange

500 ml ujë prove acidifikohet me HCl(1:1) në prani të metil orange deri në pH=2-3. Në separator 1000ml ekstrahohet me eter petrol 3 x 30 ml, lahet me NaCl të mbingopur 3 x 100 ml. Mblidhen ekstraktet në elermajer 100 ml, shtohen 5 gr sulfat natriumi për të larguar ujin e mbetur. Lihet 24 orë në qetësi në errësirë. Më pas filtrohet në një gotë të peshuar në peshore elektronike, avullohet në temperaturën e ambientit deri në peshë konstante (Metodika e përcaktimit të lëndës organike dhe hidrokarbureve në ujërat natyrorë. Fier 1985).

Hidrokarburet e tretur = $(A-B) / V * 1000$ (mlgram/liter)

Ku: peshë e elermajerit bosh
peshë e elermajerit me ekstraktin
V- volumi i porcionit analizues

3. Përcaktimi i ineksit të fenolit(C₆H₅OH)

Termi "indeks fenoli" i përdorur në këtë standard internacional, përfshin vetëm fenolet të cilat veprojnë me 4-aminoantipirine nën kushtet specifike për të dhënë komponime të ngjyrosura (Metodika e përcaktimit të indeksit të fenolit në ujërat natyrorë. Kuçovë 1980, Standarti Shtetëror Shqiptar, Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. ASTM).

Hidrokarburet e halogjenizuara, dmth, hidrokarbure ku një ose më shumë hidrogjeneve janë zëvendësuar nga një halogjen, kanë të interes të veçantë për shkak të toksicitetit tyre. Hidrokarburet më të halogjenizuara në ujërat natyrore janë antropogjene, pra nga shkarkimet në ujërat natyrore. Të tjerët, të tilla si kloroform dhe trichlorometani, mund të lindin në mënyrë të tërthortë nëpërmjet klorinimit të ujit të pijshëm si pasojë e përbajtjes së komponimeve toksike. Megjithatë, disa metane të halogjenizuara gjenden natyrshëm në ujin e detit në përbajtje shumë të ulët.

Fenolet dhe komponime të tjera aromatike monomerike ose dimerike në përgjithësi janë të pranishëm në përqendrime disa µg / l ose më pak në ujërat e pandotur.

Fenolet natyrore rezultojnë kryesisht nga transformimet biokimike të ligninës dhe tannineve në kënetat e moçalet. Aktiviteti antropogjene (dmth., ndotja nga industria e naftës), shkakton përqendrimet të larta të fenolit. Kjo na detyron që të kujtojmë procedurat e përcaktimit të komponimeve fenolike nga laboratorët e kërkimit shkencor në industrinë e naftës.

Në ujin që përmban fenol, do të bashkohen me të komponime të tjera fenolik, ndjeshmëria e të cilëve ndaj reagjentëve të përdorur në metodat e mëposhtme nuk mund të jetë e njëjtë. Përqindja e përbërësve të ndryshëm fenolik që marrin pjesë në një mostër analizimi të dhënë është e parashikueshme. Është e qartë që një standard i cili përmban një përzjerje të përbërësve fenolik, nuk mund të zbatohet në të gjitha mostrat analizuese. Për këtë arsye fenoli është zgjedhur si një standard dhe çdo ngjyrë e dhënë nga reagjimi i komponimeve të tjerë fenolik, përcaktohet si fenol dhe raportohet si indeks fenolik. Nuk është e mundur të përdoren procedurat e përcaktuara në këtë standard internacional për të bërë dallimin midis llojeve të ndryshëm të fenoleve.

Disa komponime fenolike me zëvendësues të tillë si alkil, aril, dhe nitro në pozicione para, nuk japin ngjyrë me 4-aminoantipirine. Përbërësit fenolik që përmbajnë para zëvendësues të tillë si karboksil, halogjen, hidroksil, metoksil ose acid sulfonik, japin ngjyrë me 4-aminoantipirine. Kështu indeksi i fenolit përfshin vetëm këtë përbërës të cilët mund të përcaktohen nën kushtet specifike.

Metodika e përcaktimit të indeksit fenolik janë aplikuar nga laboratorë të kërkimit shkencor në industrinë e naftës si ai i Institutit të Naftës e Gazit dhe laboratorit të Kimi-Përpunimit në Kuçovë. Këta laboratorë aktualisht kanë mbyllur aktivitetin e tyre.

Objekti dhe Fusha e Përcaktimit

Ky standard specifik internacional përcakton indeksin e fenolit (3.2) në ujërat e pijshëm, ujërat

sipërfaqësor, ujërat e kripur (shëllirë), ujërat e zbutur dhe mbeturinat e ujërave industrial. Pas një distilimi paraprak mostra analizohet sipas përcaktimeve specifike të mëposhtme:

Metoda A (Metoda kalorimetrike direkte).

Kjo metodë është e aftë të përcaktojë indeksin e fenolit në mostrat që përmbajnë më shumë se 0.10 mg/l në fazën ujore (pa ekstrat kloroforni) duke përdorur fenolin si standard.

Metoda B (Metoda ekstraktimit kloroform).

Kjo metodë është e aftë të përcaktojë indeksin e fenolit pa hollim nga 0.002 deri 0.10 mg/l kur produkti i ngjyrosur është ekstraktuar dhe përqendruar në fazën kloroform, duke përdorur fenolin si standard.

II. Referimi

ISO 5667 Cilësia e ujit – Marrja e kampionit.

Pjesa e parë: Udhëzues mbi projektimin e programimin e marrjes së kampionit.

Pjesa e dytë: Udhëzues mbi teknikën e marrjes së kampionit.

Pjesa e tretë: Udhëzues mbi ruajtjen dhe trajtimin e mostrave.

III. Perkufizime

III.1. Përbërësit fenolik: Derivatet e hidroksidit të benzenit dhe analogëve të tij.

III.2. Indeksi i fenolit: Një numër që jep një përqendrim të shprehur në mg të fenolit për litër, të komponimeve të ndryshëm fenolik të bazuar në shkallën e ngjyimit që ata japin me 4-aminoantipirinë sipas procedurës së dhënë.

IV. Metoda A (Metoda kalorimetrike direkte)

IV.1. Parimi

Ndarja e komponimeve të fenolit nga papastërtitë dhe agjentët mbrojtës bëhet me anën e distilimit. Shpejtësia e avullimit të komponimeve fenolike është graduale, kështu që volumi i distilimit duhet të jetë i barabartë me atë që është distiluar në mostrën analizuëse.

Reaksioni i përbërësve fenolik të distiluar me 4-aminoantipirinë në një PH 10.0 ± 0.2 në prezencën e hexacianoferrate jep një ngjyrosje (antipirinë). Matja e absorbances bëhet në 510 nm. Indeksi i fenolit shprehet në milligram të fenolit (C₆H₅OH) për litër. Sasia minimale e kapshme është ekuivalente me 0.02mg fenol kur përdoret një kyvetë 50 mm në matjen spektrometrike dhe janë përdorur në përcaktimin 100 ml distilat.

IV.2. Reagjentët

Gjatë analizimeve përdoren vetëm reagensët e një shkalle të njohur analitike dhe vetëm ujë i distiluar ose ujë me pastërti ekuivalente.

IV.2.1. 4-aminoantipirinë, solucion 20g/l.

Tresim 2 gr të 4-aminoantipirinë (C₁₁H₁₃N₃O) në ujë dhe e hollojmë deri në 100 ml. Ky reagent përgatitet përpara përdorimit.

IV.2.2. Amonium kloride (20 g/l solucion).

Tresim 20 gr të NH₄Cl në ujë dhe e hollojmë deri në 1000 ml.

IV.2.3. Amonium hidroksid, D=0.90 gr/ml.

IV.2.4. Tartrat natriumi kalium, solucion puffer PH = 10.

Tresim 34 gr. ammonium kloride (NH₄Cl), 200 gr. tartrat natrium kalium (NaKC₄H₄O₆) dhe 15 ml amonium hidroksid (IV.2.3.) në 700 ml ujë dhe e hollojmë deri në 1000 ml. Rregullojmë PH 10 me ammonium hidroksid.

IV.2.5. Sulfat bakri (II) CuSO₄ · 5H₂O.

IV.2.6. Sulfat bakri (II) 100g/l solucion.

Tresim 190 gr të CuSO₄ në ujë dhe e hollojmë deri në 1000 ml.

IV.2.7. Acid klorhidrik d = 1.19 gr/l.

IV.2.8. Metiloranzh indikator.

IV.2.9. Tresim 0.5 gr. metiloranzh në ujë dhe e hollojmë deri në 1000 ml. Fenol solucion 1.0 g/l.

Kujdes: Fenoli nuk duhet të bjerë në kontakt me lëkurën.

Tresim 1.00 gr. fenol në ujë të freskët në një enë volumetrike 1000 ml dhe e çojmë deri në shenjë me po këtë ujë. Ky solucion duhet të përdoret brenda 30 ditëve nga dita e përgatitjes.

Shënim: Kontrolli i përqendrimit të fenolit me titrim duhet të bëhet afërsisht sipas procedurave të përshkruara në shtojcë.

IV.2.10. Fenol Solucion standard që i korrespondon 0.01 g C₆H₅OH për litër. Hollojmë 50 ml të solucionit të fenolit (IV.2.9.) deri në 1000 ml me ujë të freskët në një enë laboratorike 1000 ml. 1 ml e këtij solucionit standard përmban 0.01 mg C₆H₅OH. Ky solucion përgatitet ditën e përdorimit.

IV.2.11. Fenol, solucion standard që i korrespondon 0.001 gr C₆H₅OH për litër. Hollojmë 50.0 ml të solucionit standard të fenolit (IV.2.10.) deri në 500 ml me ujë të freskët në një enë laboratorike 500ml. 1 ml e këtij solucionit standard përmban 0.001 mg C₆H₅OH. Ky solucion përgatitet 2 orë përpara përdorimit.

IV.2.12. Acid fosforik, D = 1.70g/ml.

IV.2.13. Acid fosforik solucion 1 + 9.

Përzëjmë një pjesë nga volumi i acidit fosforik (4.2.12) me 9 pjesë volume ujë.

IV.2.14. Hexacianoferrate kaliumi, 80 gr/l solucion (Potassium ferricianide).

Tresim 8.0 gr hexacianoferrate kaliumi {K₃Fe(CN)₆} në ujë dhe e hollojmë deri 100 ml, në qoftë se është e nevojshme e filtrojmë. Ky solucion përgatitet brenda një jave.

IV.2.15. Sodium sulfat Na₂SO₄ anhidrid dhe kokërrizor.

IV.2.16. Reagjentët special për distilatet e turbullt.

IV.2.16.1. Acid sulfurik 0.5 mol/l solucion.

IV.2.16.2. Sodium klorhide.

IV.2.16.3. Sodium hidroksid 2.5 mol/l solucion.

Tresim 10 gr NaOH në 100 ml ujë.

IV.2.16.4. Kloroform.

IV.3. Aparaturat

IV.3.1. Aparaturat e distilimit, të gjitha qelq borasilikate 1 litërshe me kondesator graham ose ekuivalent.

IV.3.2. PH metër dhe metoda të përshtatëshme.

IV.3.3. Spektrometër me zgjedhës për ndryshime të vazhdueshme ose diskrete të përshtatshëm për përdorim në 510 nm dhe i përshtatshëm për kyvetë në trashësi 10-100 mm. Trashësia e kyvetës së përdorur do të varet nga përthithja e solucionëve të ngjyrosur që do të maten dhe nga karakteristikat e spektrometrit. Në përgjithësi në qoftë se përthithjet janë më të mëdha se 1.0 me një trashësi kyevete të përcaktuar, duhet të

përdorur një kyevetë me trashësi më të vogël.

IV.4. Distilimi Paraprak

Përdorimi i sulfatit të bakrit siç përshkruhet në (IV.5.1.) gjatë distilimit të një mostre acide lejon formimin e sulfatit të bakrit pa dekompozim të mëtejshëm në hidrogjen sulfide.

Solucioni acid ndalon gjithashtu pjesëmarrjen e hidroksidit të bakrit i cili vepron si një agjent oksidues në drejtim të përbërësve fenolik.

IV.4.1. Marrim 500 ml të mostrës brenda në një beker. Në qoftë se mostra nuk ishte ruajtur me sulfat bakri (4.4.2.6) shtojmë 5 ml të solucionit sulfat bakri (IV.2.6) dhe rregullojmë PH e solucionit midis 1 dhe 2 me acid fosforik (IV.2.13). Kalojmë përzierjen në aparatën e distilimit (4.3.1). përdorim një cilindër 500 ml si marrës dhe distilojmë 400 ml të mostrës. Ndalohet distilimi dhe kur ndalon zierja, shtojmë 100 ml ujë në enën e distilimit. Vazhdojmë distilimin deri sa të mblidhet 500 ml.

IV.4.2. Në qoftë se distilati është i turbullt, nevojitet një distilim i dytë. Distilati i turbullt acidifikohet me acid fosforik (IV.2.13), shtojmë 5ml sulfat bakri (II) solucionin (IV.2.6) dhe pastaj përsërisim siç është përshkruar në IV.5.1. Distilimi i dytë zakonisht eliminon turbullimin. Megjithatë në qoftë se distilimi i dytë është i turbullt, ekstraktojmë mostër tjetër siç është përshkruar në IV.5.3.

IV.4.3. Ekstraktojmë sa më shpejtë që të jetë e mundur 500 ml të mostrës si më poshtë:

Shtojmë 4 pika metiloranzh (IV.2.8) dhe acid sulfurik të mjaftueshëm për të bërë solucion acid. Kalojmë solucionin në një hinkë ndarëse dhe shtojmë 150 gr natrium kloride (4.2.16.2). e përziejmë me 5 porcione të kloroformit duke filluar me 40 ml dhe duke shtuar katër volume e mëvonshme me 25 ml. hidhet shtresa e kloroformit në një hinkë të dytë ndarëse dhe e përziejmë në 3 porcione hidroksid natriumi (IV.2.16.3) duke filluar me katër ml dhe shtojmë dy volume e mëvonshme me 3 ml. Kombinojmë ekstraktet alkaline, i nxehim në një banjë uji deri sa të zhvendoset kloroforimi, pastaj e ftojmë dhe e hollojmë me 500 ml ujë. Procedojmë me distilimin siç është përshkruar në IV.5.1.

Shënim:

Në disa raste, në ujërat me përqendrim të lartë të komponimeve fenolik, mund të ndodh një rritje temperature gjatë ekstraktimit.

IV.5. Procedura

IV.5. 1. Porcioni analizues

Vendosim 100 ml të distilatit ose një masë të përshtatshme me përmbajtje jo më shumë se 0.5 mg fenol të tretur në 100ml në një beker 250 ml. Në qoftë se mostra dihet që përmban më shumë se 0.5 mg fenol, duhet përdorur një masë më e vogël. Praktikisht masa më e vogël që përmban jo më shumë se 0.5 mg fenol duhet të jetë 10 ml. Distilati dhe të gjithë solucionet duhet të jenë në temperaturën e dhomës.

IV.5. 2. Prova e bardhë

Bëjmë një provë të bardhë paralel me përcaktimin duke zëvendësuar porcionin e mostrës me 100ml ujë.

IV.5. 3. Përgatitja e grafikut kalibrues

IV.5. 3.1. Përgatitja e solveveve kalibrues.

Përgatitja e solveveve kalibruese në shtatë enë volumetrike 500ml, duke përmbajtur 0,25, 50, 100, 150, 200 dhe 250 ml të solucionit të standardit të fenolit (IV.2.10). I çojmë deri në shenjë me ujë të distiluar. Të gjitha solvevet që përdoren duhet të jenë në temperaturën e dhomës. Solvevet kalibruese duhen trajtuar sipas IV.5.1.

IV.5. 3.2. Formimi i komponimeve absorbuese

Trajtohet ngjyra në solvevet kalibruese sipas procedurës së përshkruar në IV.6.4.

IV.5. 3.3. Matja spektometrike.

Pas 15 minutash kalojmë solucionin në kyvetat absorbuese dhe masim absorbancën e secilit solucion kalibrues në gjatësi vale 510 nm duke përdorur ujë të distiluar në kyvetën referuese.

IV.5. 3.4. Ndërtimi i grafikut

Ndërtojmë absorbancat kundrejt masës koresponduese të fenolit në mg.

IV.5. 4. Përcaktimi

Shtojmë 5 ml solucion puffer (IV.2.4) në secilin porcion të analizimit (IV.6.1) ose shtojmë 5 ml të solucionit ammonium kloride (IV.2.2) te secila. Rregullojmë PH deri 10 ± 0.2 me hidroksid amoni (IV.2.3). shtojmë 2.0 ml solucion të 4-aminoantipirinë (IV.2.1), i përziejmë menjëherë, pastaj shtojmë 2 ml hexacianoferrate (III) kaliumi solucion (IV.2.14) dhe përsëri i përziejmë menjëherë. Pas 15 min masim absorbancën e ëdo solucionit në 1 kyevetë (shiko IV.3.3) në gjatësi vale përafërsisht 510 nm duke përdorur ujë të distiluar në kyvetën referuese. Duke ju referuar grafikut kalibrues (IV.6.3.4), llogarisim masën në miligram të fenolit ekuivalent me përbërës fenolik në porcionin analizues, pasi të bëhet zbritja për provën e bardhë (IV.6.2).

IV.6. Shprehja e rezultateve

Indeksi i fenolit i shprehur në mg/l jepet nga formula:

$$\text{Indeksi i fenolit} = \frac{m}{V} \cdot 1000$$

Ku: m - masa në mg e fenolit ekuivalent në komponimet fenolike në porcionin analizues

V0 - volumi në ml i porcionit analizues

IV.7. Ndërhyrjet

Ndërhyrjet e zakonshme që mund të ndodhin në ujë janë bakteret që dekonpozohen në fenole, substancat reduktuese dhe oksiduese dhe kushtet e forta alkaline të mostrës. Degradimi biologjik ulet nga shtresa e sulfatit të bakrit (IV.4.6) në mostër. Acidifikimi me acid fosforik siguron prezencën e jonit bakër (II) dhe eliminon çdo ndryshim kimik që vjen si rezultat i prezencës së kushteve të forta alkaline. Procedurat e trajtimit që kërkonin më parë analizat për zhvendosjen e komponimeve ndërhyrës mund të kenë dalë si rezultat eliminimin e pashmangshëm ose humbjen e tipave të përcaktuar të komponimeve fenolike. Rrjedhimisht, disa ujëra tepër të ndotur e të padobishëm mund të kërkojnë teknika të specializuara për eliminimin e ndërhyrjes dhe për gjetjen sasiore të komponimeve fenolike. Disa metoda për eliminimin e këtyre ndërhyrjeve sygjerohen si më poshtë:

IV.7.1. Agjentet oksidues

Në qoftë se mostra vjen erë klor ose në qoftë se Jodi është liruar nga joduri i kaliumit gjatë acidifikimit të mostrës, agjentët oksidues duhet të largohen

menjëherë pas marrjes së kampionit. Solucioni i sulfatit të hekurit ose solucioni i acidit askorbik duhet të shtohen për të shkatëruar të gjitha substancat oksiduese. Sulfati i hekurit apo acidi askorbik të tepërt nuk ndërhyjnë deri sa ata të largohen me procedurën e distilimit.

IV.7.2. Vajrat dhe mbeturinat e naftës

Në qoftë se mostra përmban vaj ose mbeturina naftë, disa komponime fenolike mund të treten me përbërësit e mësipërm. Një ekstraktim alkaline, në mungesë të sulfatit të bakrit (II) mund të përdoret për të eliminuar vajin ose mbeturinat e naftës. Rregullohet PH i mostrës midis 12 dhe 12.5 me hidroksid natriumi (4.2.16.3) për të shmangur ekstraktimin e komponimeve fenolike. Përzjerja ekstrahohet me tetraklorur karboni sa më shpejt të jetë e mundur. Shtesa e tetraklorurit të karbonit flaket. Largojmë cdo mbetje të tetraklorurit të karbonit në porcione ujore të mostrës p.sh. me një nxehje të kujdesshme dhe rregullohet PH në 4 (shiko IV.4).

IV.7.3. Përbërësit sulfuror. Përbërësit që çlirojnë sulfide hidrogjeni sipas acidifikimit mund të ndikojnë në përcaktimin e indeksit të fenolit. Trajtimi i mostrës së acidifikuar me sulfat bakri zakonisht eliminon çdo ndikim.

Shtojmë një sasi të mjaftueshme të solucionit të sulfatit të bakrit (IV.2) për të dhënë një ngjyrë blu të errët të mostrës ose deri sa mos të formohet precipitat i sulfatit të bakrit, pastaj acidifikojmë mostrën me acid fosforik (IV.2.12)

IV.7.4. Agjentet reduktues

Në prani të agjentëve reduktues shtojmë një sasi me tepicë të hexacianoferrat (III) të kaliumit.

IV.7.5. Aminat

Nën kushtet e specifikuar të reaksionit disa amina do të përcaktohen si fenole, në këtë mënyrë kemi si përfundim vlera të larta. Kjo ndërhyrje mund të minimizohet me anë të distilimit nën PH 0.5.

V. Metoda B (Metoda e ekstraktimit me kloroform)

V.1. Parimi

Kjo metodë përdoret në mostrat e ujit me përmbajtje të komponimeve fenolike më të ulët se 0.1mg/litër. Ndarja e komponimeve fenolik nga papastërtitë dhe agjentët mbrojtës bëhet me anë të distilimit. Shpejtësia e avullimit, të komponimeve fenolike është graduale, kështu që volumi i distilatit duhet të barazojnë atë të mostrës që është distiluar. Reaksioni i komponimeve fenolike të distiluar me 4-aminoantipirine në PH 10 ± 0.2 në praninë e hexacianoferratit të kaliumit ($K_3Fe(CN)_6$) formon një antipirinë të ngjyrosur.

Ekstraktimi i këtij ngjyrimi nga solucioni uhor bëhet me kloroform dhe matja e absorbancës bëhet në 460 nm. Indeksi i fenolit shprehet në miligram për litër. Për matjen spektrometrike, sasia minimale e kapshme është ekuivalente me 0.005 mg fenol (C_6H_5OH) kur porcioni analizues është ekstraktuar me 25 ml kloroform dhe matet në një byretë 100 mm. Treguesi minimal i indeksit të fenolit është 0.002 mg/l në 500 ml distilat.

V.2. Reagentët

(Shiko IV.2)

V.3. Aparaturat

(Shiko IV.3 me modifikimin dhe shtesat e mëposhtme)

V.3. 1. Spektrometër, si IV.3.3, por i përshtatshëm për përdorim në 460 nm.

V.3. 2. Hinkë Bunsen, me disk të trashë ose filtër për ndarje fazash.

V.4. Marrja e kampionit

(Shiko IV.4).

V.5. Procedura

V.5.1. Porcioni analizues

Hedhim 500 ml të distilatit ose një masë të përshtatshme e cila të përmbajë jo më tepër se 0.5 mg fenol të holluar në 500 ml, në një beker 1 litrosh. Praktikisht masa më e vogël që përmban jo më shumë se 0.05 mg fenol duhet të jetë 50 ml. Distilati dhe të gjitha solucionet që përdoren duhet të jenë në temperaturën e dhomës.

V.5.2. Prova e bardhë

Kryejmë provën e bardhë paralele me përcaktimin, duke zëvendësuar porcionin analizues me 500 ml ujë të distiluar.

V.5.3. Përgatitja e grafikut kalibrues

V.5.3.1. Përgatitja e solucioneve kalibrues

Pregatisim solucionet kalibrues në 9 enët laboratorike 0; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 ml të solucionit standard të fenolit (IV.2.1), i çojmë deri te shenja me ujë të distiluar. Të gjitha solucionet që përdoren duhet të jenë në temperaturën e dhomës. Përgatitja e solucioneve kalibruese duhet të bëhet sipas përshkrimit IV.5.1

V.5.3.2. Formimi i komponimeve thithëse

Trajtohet ngjyrimi në solucionet kalibruese sipas procedurës së përshkruar në IV.5.4.

V.5.3.3. Matjet spektrometrike

Masim absorbancën e secilit solucion kalibrues në 460 nm duke përdorur kloroform në kyvetën referuese.

V.5.3.4. Plotësimi i grafikut (Ndërtimi)

Ndërtojmë grafikun duke vendosur absorbancat kundrejt masës koresponduese në milligram të fenolit.

V.5.4. Përcaktimi

Shtojmë 20 ml solucion puffer (IV.2.4) të secilit porcion analizues (5.5.1) dhe rregullojmë PH 10 ± 0.2 me hidroksid amoni (IV.2.3) nëse është e nevojshme. Hedhim secilën përzjerje në një hinkë ndarëse 1 litërshe. Shtojmë 3 ml të 4-aminoantipirinë solucioni (IV.2.1), i përziejmë menjëherë, pastaj shtojmë 3 ml të solucionit të hexacianoferratit të kaliumit (IV.2.14) dhe përsëri i përziejmë menjëherë. I lëmë për 15 min që të formohet ngjyra. Shtojmë ekzaktesisht 25 ml kloroform (IV.2.16.4) te secila hinkë ndarëse në qoftë se përdorim kyvetën 10-50 mm në spektrometër. Shtojmë 50 ml në qoftë se përdorim kyvetën 100 mm. përziejmë duke tundur fuqimisht hinkën ndarëse për 1 min dhe lëmë fazat të ndahen. Kullohet çdo ekstrakt kloroformi nëpërmjet hinkës ndarëse Bunsen (V.3.2) që përmban 5 gr sodium sulfati (IV.2.15) ose ndonjë reagent tjetër që do të largojë gjurmët e ujit, direkt në një enë matëse 25 ml. E çojmë në volum me kloroform. Përdorim enë 50 ml në qoftë se përdorim kyveta 100 mm. Matjet duhet të përfundojnë brenda 1 ore. Duke përdorur kloroform rregullojmë spektrofotometrin në zero për absorbancën në 460 nm. Matja e absorbancës të provës së bardhë dhe ekstraktit me kampion bëhen në të njëjtën gjatësi vale. Sipas referencës së grafikut kalibrues (V.5.3.4) llogarisim masën në mg të fenolit ekuivalent në përbërësit fenolik në porcionin analizues pasi bëjmë zbritjen për provën e bardhë (V.5.2).

V.6. Shprehja e rezultateve

Indeksi i fenolit i shprehur në mg/litër jepet nga formula:

Indeksi fenolit = $m \cdot 1000 / V_o$, ku:

m- masa në miligram e fenolit ekuivalent në përbërësit fenolik në porcionin analizues,
Vo- volumi në ml i porcionit analizues.

V.7. Ndërhyrjet (Shiko IV.8)

VI. Përmbledhja e analizës

a) Përmbledhja e analizës përfshin informacionin e mëposhtëm:

b) Një referencë të këtij standardi internacional

c) Identifikim komplet të kampionit,

d) Ineksi i fenolit i shprehur në mg/litër,

e) Metoda e përdorimit,

f) Përgatitja e porcionit analizues,

g) Ndonjë veçori e pazakontë e vënë re gjatë përcaktimit,

Ndonjë shmangie nga procedura specifike në këtë standard internacional ose i konsideruar si i padetyrueshëm.

Shtojcë

Kontrulli i përqendrimit të solucionit të fenolit (IV.2.9). Hedhim 100 ml ujë në enë konike qelqi me tapë, shtojmë 50 ml solucion fenoli (4.2.9) dhe 10 ml 1/60 mol/litër solucion bromur - bromat. Menjëherë shtojmë 5 ml acid klorhidrik (4.2.7) dhe i përziejmë me kujdes në një enë me tapë. Nëqoftëse ngjyra kafe e brumurit nuk largohet, shtojmë gjithashtu 10 ml porcion të solucionit brofur-bromat deri sa ngjyra largohet.

Heqim tapën dhe e lëmë të qetë për 10 minuta, pastaj shtojmë përafërsisht 1 gram potasium jodi. Përgatitet prova e bardhë në të njëjtën rrugë, duke përdorur ujë dhe 1/60 mol/litër solucion bromur-bromat. Titrohet prova e bardhë dhe mostra deri në pikën e fundit me 0.0125 tiosulfat natriumi duke përdorur solucion amidoni si indikator.

Ky solucion duhet të përmbajë 30 µg/l C₆H₅OH (fenol) për metodën A dhe 30 mg/l për metodën B (ASTM).

Konkluzione

Metodat analitike janë aplikuar nga institucione kërkimore-shkencore të bazuara kryesisht në standardin shtetëror shqiptar dhe metodikat e përpiluara nga institucionet kërkimore-shkencore. Specialistët analizues kanë pasur eksperiencë në këtë fushë.

Në bazë të këtyre metodave janë analizuar ujërat natyror të rajonit të Vlorës si ato të lumit Vjosa, të burimeve natyrore, të detit, të lagunës si dhe të ujërave nëntokësor të puseve të thellë të shpuar në rajonin e Vlorës.

Metoda e përcaktimit të lëndës organike dhe të hidrokarbureve në ujërat natyror duhet të përsoset. Kjo është e kushtëzuar nga disa faktorë, e para, nga karakteristikat hidrokimike të mjediseve ujore, e dyta, nga variacionet e shkarkimeve antropogjene dhe e treta nga aktiviteti biologjik në mjediset ujore natyrore.

Referencat

1. Metodika e përcaktimit të klorureve në ujërat natyrorë. Fier 1980

Arshiva e laboratorëve të hidrogjeokimisë

2. Metodika e përcaktimit të lëndës organike dhe hidrokarbureve në ujërat natyrorë. Fier 1985

Arshiva e laboratorëve të hidrogjeokimisë

3. Metodika e përcaktimit të indeksit të fenolit në ujërat natyrorë. Kuçovë 1980

Arshiva e kimi-përpunimit Kuçovë

4. Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. ASTM Designation: D 1783-01

5. Standarti Shtetëror Shqiptar. Tiranë 1979