

# PËRMBAJTJA E JONIT FLUORUR NË DISA UJËRA TË PIJSHËM

## Alqi Çullaj

Fakulteti Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë, Universiteti i Tiranës

### Abstrakti

Joni fluorur është një element esencial për njerëzit, në varësi të sasisë që merret dhe në veçanti të përqendrimit të tij në ujin e pijshëm. Përmbajtja e tij në ujin e pijshëm brenda kufijve të lejueshëm është me efekte të dobishme për të pasur dhëmbë dhe sistem skeletor të shëndetshëm, ndërsa marrja me tepriçë e fluorurit shkakton një sëmundje kronike, fluorozën dentare ose skeletore.

Organizata Botërore e Shëndetit ka rekomanduar (1994) një nivel të jonit fluorur  $0,5 \pm 1,0$  mg/l në ujin e pijshëm për të pasur një efekt kariostatik optimal; niveli më i ulët rekomandohet për vendet me klimë të ngrohtë dhe ai më i lartë për vendet e ftohta.

Qëllimi i këtij studimi është kryerja e një vrojtimi mbi nivelet e përmbajtjes së jonit fluorur në disa ujëra të pijshëm. Për këtë qëllim është përdorur metoda standarde e potenciometrisë jonoselektive me EJS-F, e cila është një elektrodë selektive për jonet fluorur.

Janë analizuar 21 mostra uji ndër të cilat 10 ujëra të vendit në shishe, 5 ujëra të huaj dhe 7 mostra të marra nga rrjeti i shpërndarjes të disa qyteteve. Përqendrimet e jonit fluorur të gjetur janë në përgjithësi brenda kufijve optimal, përveç 6 mostrave ku janë gjetur vlera nën  $0,5$  mg/l. Në përgjithësi vërehet një korrelacion i drejtë ndërmjet shkallës së mineralizimit dhe nivelit të jonit fluorur në ujë.

**Fjalë kyçe:** joni fluorur, uji i pijshëm, elektroda jonoselektive e fluorit EJS-F

### 1 Hyrje

Fluori është element esencial për organizmin dhe si mungesa ashtu edhe teprica e tij në organizëm shkakton pasoja të dëmshme për shëndetin [1, 2]. Burimi kryesor i fluorit për njerëzit është uji i pijshëm. Sipas Organizatës Botërore të Shëndetit (1994) rekomandohet një nivel optimal i fluorureve në ujin e pijshëm nga  $0,5$  mg/l deri  $1,0$  mg/l [3]. Në nivelet nën  $0,5$  mg/l mund të shkaktohet kariesi i dhëmbëve, në nivelet nga  $1,5$  deri  $4$  mg/l vërehet risku i fluorozës së dhëmbëve (dëmtimi i zmallit të dhëmbëve, në veçanti në fëmijët nën 9 vjeç) dhe kur konsumohet për një kohë të gjatë ujë që përmban fluor në nivelet mbi  $4$  mg/l shkaktohet fluoroza skeletore që shfaqet

me dhimbje në eshtrat dhe artikulacionet deri edhe deformime të skeletit [1].

Nivelet e rekomanduara të fluorit në ujërat e pijshëm variojnë sipas temperaturës mesatare të rajonit; nivelet më të ulëta rekomandohen për zonat më të ngrohta, ku konsumi i ujit është më i madh. Më shpesh ndodh pamjaftueshmëria e fluorureve në ujërat e pijshëm, ndonëse ka edhe raste të rralla ku përqendrimi i fluorureve arrin nivele nga  $30$  deri  $100$  mg/l (zakonisht me origjinë natyrore nga shtresat minerare të pasura me fluor). Ka mjaft debate nëse duhet të bëhet fluorinimi i ujit të pijshëm në rastet e pamjaftueshmërisë së tij apo jo, për shkak të dyshimeve për efikasitetin e kësaj mase, sigurisë shëndetësore dhe përdorimit të alternativave, kryesisht pastës së dhëmbëve me përmbajtje të lartë fluori. Fluorinimi i ujit të pijshëm kufizohet kryesisht në vendet Anglisht-folëse (në SHBA dhe Kanada  $50\%$  e popullsisë, në Australi dhe Zelandën e Re rreth  $2/3$  e popullsisë) dhe në disa vende të Amerikës Latine (Brazil). Ndërkaq në vendet Europiane një praktikë e tillë nuk ka gjetur përdorim të gjerë dhe madje në disa vende ajo është e ndaluar (Francë, Danimark, Gjermani, etj).

Mendohet se janë 3 mekanizma të mbrojtjes së dhëmbëve nëpërmjet jonit fluorur: (1) formimi i fluoroapatitit pak të tretshëm në zmallin e dhëmbëve sipas reaksionit:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 2\text{OH}^-$ ; (2) Frenimi i procesit bakterial të kalimit të sheqernave në acidet përkatëse duke penguar kështu zvogëlimin e pH; (3) Adsorbimi i jonit F<sup>-</sup> në sipërfaqen e zmallit duke e bërë atë më rezistent. Metoda më e përdorshme për përcaktimin e përqendrimit të jonit fluorur në ujëra është ajo e potenciometrisë jonoselektive që bazohet në përdorimin e elektrodës jonoselektive të fluorit (EJS-F). Ajo është një metodë standarde dhe konsiderohet si një metodë ideale në lidhje me selektivitetin dhe ndjeshmërinë e matjes: zona e matjeve është  $1 \times 10^{-6}$  M ( $\geq 0,02$  mg/L) dhe selektiviteti  $> 1000$  herë ndaj gjithë joneve të tjerë përveç OH<sup>-</sup> (në pH  $> 8$ ).

Qëllimi i këtij punimi është:

(i) Vlerësimi analitik i metodës së potenciometrisë jonoselektive me përdorimin e EJS-F për përcaktimin e përqendrimit të jonit fluorur në ujëra.

(ii) Vlerësimi i përmbajtjes së jonit fluorur në disa

mostra të ujit të pijshëm që tregëtohet ose shpërdahet në disa qytete të vendit.

## 2 Materiali dhe metoda

### 2.1 Aparatura dhe reaktivët:

Aparatura e përdorur për matjen e përqendrimit të jonit fluorur përbëhet nga një elektrodë jonoselektive fluori (EJS-F) prodhuar nga HANA HI 4110 dhe nga Jono-metri WTW (Analytic Jena) që mundëson matjen e potencialit elektrodik ose drejtpërdrejt të përqendrimit të jonit fluorur.

### 2.2 Reaktivët e përdorur janë:

1. Tretësira standarde e jonit fluorur me përqendrim 100 mg/l
2. Tretësira buferike TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer): 57 ml acid acetik glacial + 58 g NaCl + 7 g citrat natriumi + 2 g EDTA + 500 ml ujë dhe rregullohet pH 5.3 me NaOH 5M + ujë deri 1 L. Të gjitha matjet janë kryer duke përdorur enë polietilene.

### 2.3 Metoda e matjeve:

EJS-F është një elektrodë membranore kristallore, që përmban një kristal të fluorurit të lantanit LaF<sub>3</sub> të modifikuar lehtësisht me EuF<sub>2</sub> dhe CaF<sub>2</sub>. Në të dy faqet e membranës ndodh reaksioni:  
LaF<sub>3</sub>(ng) ⇌ LaF<sub>2</sub><sup>+</sup>(ng) + F<sup>-</sup>(tret)

si rezultat i të cilit lind një potencial elektrodik që jepet me formulën:

$$E = K + 0.0592 \text{ pF} \quad (250\text{C}) \quad (1)$$

ku pF = log aF

Në tretësirat e holluara aktiviteti i jonit aF është afërsisht i barabartë me përqendrimin e jonit fluorur cF. Duke u bazuar në formulën (1), nga matjet e potencialit elektrodik mund të gjendet përqendrimi i jonit fluorur.

EJS-F që është përdorur përmban edhe një elektrodë krahasuese Ag\AgCl\Cl-(0.3 M) potenciali i së cilës është konstant. Pra, praktikisht matet ndryshimi i potencialit ndërmjet dy elektrodave U, vlera e të cilit varet nga aF. Aktiviteti i jonit F<sup>-</sup> varet jo vetëm nga përqendrimi i F<sup>-</sup>, por edhe nga forca jonike e tretësirës, pH dhe përmbajtja e specieve që formojnë komplekse me jonin fluorur. Shtimi i një buferi të përshtatshëm (TISAB) në të gjitha tretësirat e matjeve bën që matjet të kryhen në kushte të njëjta të forcës jonike, pH dhe të prishen komplekset e fluorit.

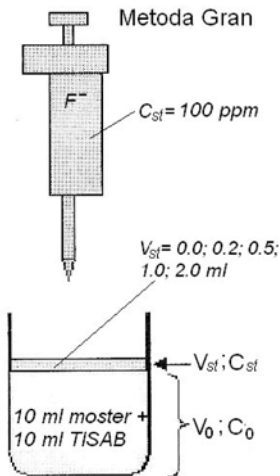
Për përcaktimin e përqendrimit të F<sup>-</sup> janë përdorur dy metoda:

1. Metoda që bazohet në ndërtimin e lakores së kalibrimit [4], e cila është një metodë e thjeshtë, që mundëson leximin e drejtpërdrejt të përqendrimit, por që paraqet mundësi për interferenca të matricës.

Procedura e matjeve kryhet në këto hapa:

Përgatitet një seri e tretësirave standarde të F<sup>-</sup> në zonën nga 0,02 mg/l deri 10 mg/l (nëpërmjet hollimit nga tretësira standarde bazë 100 mg/l)

Përzihen 10 ml tretësirë standarde e F<sup>-</sup> me 10 ml TISAB.



Kryhet matja e potencialit të sistemit elektrodik për secilën tretësirë standarde. Me të dhënat e matjeve në aparat ndërtohet automatikisht lakorja e kalibrimit. Kryhet matja për 10 ml mostër + 10 ml TISAB. Në aparat lexohet drejtpërdrejt përqendrimi i jonit fluorur në mostrën e ujit.

2. Metoda e shtesave standarde (metoda Gran), e cila mundëson mënjanimin interferencave (p.sh. nga jonet e hekurit) si dhe ndikimin e ndryshimit të pjerrësisë së elektrodës.

Në Figurën 1 është treguar në mënyrë skematike procedura e matjeve me këtë metodë, që përmban këto hapa:

Përgatitet përzierja e 10 ml mostër me 10 ml bufer TISAB.

Matet potenciali i sistemit të EJS-F, E1

Në tretësirën e matjes shtohet një vëllim Vst i tretësirës standarde Cst = 100 ppm dhe matet potenciali i sistemit. Vëllimet e shtuara janë 0,2 ml, 0,5 ml, 1,0 ml dhe 2,0 ml dhe për secilën shtesë kryhet matja e potencialit E2.

Njehsohet ndryshimi  $\Delta E = E2 - E1$  për shtesat suksesive.

Ndërtohet lakorja e varësisë lineare  $Y = b + m X$

Nga pika e prerjes me boshtin e X gjendet vlera e V0 nga e cila njehsohet  $Cx = (CstVst)/V0$

Formulat e mësipërme për metodën Gran dalin nga njehsimet e mëposhtme [5]:

Formula (1) mund të shkruhet edhe në formën  $E = K + S \log C$

ku S është pjerrësia e elektrodës. Mund të nxirret

$$C = 10^{\frac{E-K}{S}}$$

Duke shprehur përqendrimin C të tretësirës fillestare (pa shtesë) do të kemi:

$$\frac{C_x V_0 + C_{st} V_{st}}{V_0 + V_{st}} = 10^{\frac{E-K}{S}}$$

prej ku mund të gjendet:

$$C_x V_0 + C_{st} V_{st} = (V_0 + V_{st}) \times 10^{\frac{E-K}{S}}$$

Duke e zbatuar këtë formulë dy herë, për matjen me shtesën standarde dhe matjen pa shtesë dhe duke bërë raportin ndërmjet tyre mund të gjejmë:

$$\frac{C_x V_0 + C_{st} V_{st}}{C_x V_0} = \frac{(V_0 + V_{st}) \times 10^{\frac{E-K}{S}}}{V_0 \times 10^{\frac{E-K}{S}}}$$

Prej kësaj shprehje mund të nxirret formula:

$$(V_0 + V_{st}) \times 10^{\frac{E_2 - E_1}{S}} = V_0 + \frac{1}{C_x} C_{st} V_{st}$$

që është e trajtës lineare  $Y = b + m X$ .

Në varësinë  $Y = f(X)$ , kur  $Y = 0$  rezulton që  $V_0 = \frac{1}{C_x} C_{st} V_{st}$  prej ku mund të njehsohet

$$C_x = \frac{C_{st} V_{st}}{V_0} \quad (2)$$

### 3 Rezultatet e matjeve dhe diskutimi

#### 3.1 Vlerësimi i parametrave të performancës së metodës

Parametrat e performancës së matjes me EJS-F [6] edhe rezultatet e fituara janë:

Koha e përgjigjes së elektrodës

Kjo është koha e stabilizimit të potencialit elektrodik në tretësirën e joneve F<sup>-</sup>. Matjet u bënë për serinë e tretësirave me përqendrime 0,25; 0,50; 5,0; 12,5 dhe 50 mg/l. Koha e stabilizimit të potencialit elektrodik rezultoi 1 min; ndryshimet pas kësaj kohe janë të papërfillshme për tretësirat me përqendrim të lartë, ndërsa vërehet një rritje e vogël për tretësirat më të holluara.

*Kufiri i diktimit*

Sipas IUPAC [7] kufiri i diktimit (KD) jepet me përqendrimin në të cilin potenciali i matur ndryshon nga vlera e gjetur nga lakorja me metodën e katrorëve më të vegjël (MKV) me të paktën 18 mV. Për gjetjen e KD u përgatit një seri tretësirash standarde me përqendrim 0,02; 0,05; 0,1; 1,0; 10,0 mg/L dhe u kryen matjet e potencialit. Në lakoren e kalibrimit  $E = f(\log C)$  vërehen dy zona lineare: 0,1 deri 10 mg/l dhe 0,02 deri 0,5 mg/l, në të cilën potenciali thuhet nuk ndryshon. Nga pikëprerja e dy lakoreve (me interpolim) ka rezultuar  $\log C = -0,78$ , që i takon përqendrimit të KD = 0,17 mg/l. Vlera e gjetur është e afërt me atë që jepet në literaturë ( $\approx 0,2$  mg/l).

Sipas manualit të EJS-F mund të kryhen matje deri në nivele të përqendrimit  $10^{-6}$  mol që i korrespondon nivelit 0,02 mg/l. Në fakt në përqendrime nën 0,1 mg/l rezulton një ndryshim potenciali shumë i vogël dhe matjet sasiore nuk kanë besueshmëri të mirë.

*Përpikëria e matjes*

Për të vlerësuar riprodhueshmërinë e matjeve u kryen matje për tre tretësira paralele me përqendrime secila 0,1; 1,0 dhe 10 mg/l. Vlerat e shmangies standarde

dhe shmangies standarde relative (RSD%) rezultuan përkatësisht 0,82 mg/l dhe 0,76%, 0,23 mg/l dhe 0,27%, 0,10 mg/l dhe 0,27%. Kufijtë e besueshmërisë të njehsuar nga këto vlera janë, përkatësisht:  $\pm 2,03$  mg/l,  $\pm 0,50$  mg/l dhe  $\pm 0,25$  mg/l.

Si përfundim mund të thuhet se matjet e përqendrimit me këtë metodë kanë përpikëri shumë të mirë veçanërisht në nivelet  $\geq 0,1$  mg/l.

*Lakoret e kalibrimit*

Nga matjet për ndërtimin e lakores së kalibrimit u pa e nevojshme ndërtimi i dy lakoreve të kalibrimit  $U = f(\log C)$ : njëra në zonën e përqendrimeve nga 0,1 mg/l deri 5,0 mg/l dhe tjetra në zonën nga 1,0 mg/l deri 100 mg/l. Lakorja e parë është një varësi kurbolineare me ekuacion  $U = 13,45C^2 - 41,63C + 88,34$  ( $R^2 = 1,00$ ), ndërsa lakoja për zonën 1 deri 100 mg/l është lineare me ekuacion  $U = 48,1 \log C + 86,1$  ( $R^2 = 0,9984$ ).

e) Matja e pjerrësisë së elektrodës

Teorikisht vlera e pjerrësisë në varësinë e potencialit elektrodik ndaj  $\log C$  (më saktë  $\log a$ ) duhet të jetë 59 mV në temperaturën 298 K. Kjo do të thotë se kur përqendrimi ndryshon me 10 herë potenciali i elektrodës duhet të ndryshojë me 59 mV. Në manualin e elektrodës kërkohet që pjerrësia të matet sa herë që do të kryhen matje dhe ajo duhet të jetë në zonën nga 54 deri 60 mV (në varësi edhe të temperaturës së mjedisit). Janë kryer matjet e këtij parametri gjatë një periudhe rreth 1 muaj me dy metoda. Vlerat e pjerrësisë së lakores kanë dalë më të vogla sesa vlera që rekomandohet në manualin e elektrodës. Shmangia standarde e rezultateve është relativisht e madhe, gjë që tregon për një stabilitet jo të mirë të elektrodës. Për këtë arsye ne kemi punuar me metodën e shtesave standarde (Gran) duke kryer matjet e pjerrësisë së elektrodës në fillim dhe në fund të matjeve për secilën mostër dhe duke marrë vlerën mesatare.

#### 3.2 Rezultatet e përqendrimit të jonit fluorur në mostra të ujit të pijshëm

Janë analizuar për përmbajtjen e jonit fluorur 21 mostra të ujit të pijshëm nga të cilat 8 ujëra të vendit të ambalazuara në shishe, 4 ujëra të huaja në shishe dhe 9 ujëra nga rrjeti i shpërndarjes të disa qyteteve. Të gjitha mostrat u analizuan me metodën e shtesave standarde (metoda Gran) duke përdorur shtesat 0,2 ml, 0,5 ml, 1,0 ml dhe 2,0 ml tretësirë standarde fluoruri 100 mg/l në përzierjen e 10 ml mostër me 10 ml TISAB.

Si shembull, në Pasqyrën 1 janë dhënë rezultatet e marra për një mostër (ujë Ferrarele).

Pasqyra 1. Rezultatet e matjeve me metodën Gran për mostrën e ujit të pijshëm Ferrarele

$V_0 + V_{st}$	$\Delta E$ mV	$X$ $= C_{st} \cdot V_{st}$	$Y =$ $(V_0 + V_{st}) \cdot 10^{AE/S}$	$S$ (temp. °C)	Ekuacioni me MKV ( $R^2$ )	Përqendrimi i F <sup>-</sup>	
						i njehsuar	sipas etiketës
20,0	0	0	-	40 mV  (20 °C)	$Y = 1,144 X + 23,94$ $(R^2 = 0,9999)$	1,05 mg/l	1,10 mg/l
20,2	14,5	20	46,54				
20,5	23,9	50	81,14				
21,0	32,8	100	138,7				
22,0	42,4	200	252,6				

Në Pasqyrën 2 janë dhënë rezultatet e përqendrimeve të fluorurit për gjithë mostrat e analizuar.

Pasqyra 2. Përqendrimet e jonit fluorur në mostrat e ujit të pijshëm

Nr.	Mostra	Përqendrimi mg/l	Sipas etiketës	Nr.	Mostra	Përqendrimi mg/l	Sipas etiketës
1	Glina	0,71	0,75	12	Uliveto	1,24	1,11
2	Qafshatama	0,54		13	Shkodër	0,79	
3	Tepelena	0,68		14	Bërdicë	0,75	
4	Vesa	0,33	0,20	15	Tiranë (21 Dhjetori)	0,91	
5	Spring	0,67		16	Tiranë (Q. Studenti)	0,40	
6	Bureto	0,75		17	Tiranë (F.SH.N)	0,42	
7	Ttrebeshina	0,68		18	Tiranë (SH. Bashkuar)	0,30	
8	Vlora	0,70		19	Fier	0,71	
9	Ferrarele	1,05	1,10	20	Kuçovë	0,42	
10	Levisima	0,24	0,20	21	Tiranë (pus privat)	0,93	
11	Felicia	0,70	0,70				

#### 4 Përfundime

- Nga 21 mostrat e analizuar për përmbajtjen e jonit fluorur 13 kanë rezultuar brenda kufijve të rekomanduara nga OBSH 0,5 deri 1,0 mg/l dhe 8 mostra kanë rezultuar nën nivelin 0,5 mg/L (nga të cilat 7 janë ujëra të vendit).
- Në përgjithësi vërehet një korrelacion i drejt ndërmjet përqendrimit të jonit fluorur në ujëra dhe shkallës së mineralizimit të tyre (përmbajtjes së lëndës së ngurtë të tretshme dhe përcjellshmërisë elektrike).
- Metoda e potenciometrisë jonoselektive (metoda Gran) mund të përdoret me sukses për përcaktimin e fluorurit në ujëra. Ajo paraqet një performancë analitike të mirë: ndjeshmëri të lartë, kufij diktimi të ulët, zonë matje të gjerë dhe jep rezultate të besueshme. Kjo provohet edhe nga krahasimi i rezultateve tona me ato të raportuara në etiketat e ujërave të huaja.
- Do ishte me mjaft interes që të kryhet monitorimi i përmbajtjes së fluorurit në ujin e pijshëm të zonave të ndryshme të vendit, në veçanti të atyre zonave ku ka të dhëna për përqindje më të larta të kariesit apo të fluorozës në popullatë (si dhe për zonat që përmbajnë shtresa minerale me përqendime të larta të fluorureve).

#### Referime

- [1] EPA's Standards: "Fluoride in Drinking Water", A Scientific Review, 2009, pp. 13-22 & 340-353
- [2] New Hampshire Department of Environmental Services, Environmental Fact Sheet: "Fluoride in Drinking Water", WD-WSEB-3-5, 2007
- [3] WHO: "Fluorides and oral health", Report of a WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use, 1994, WHO/Geneva
- [4] Skoog, West, and Holler: "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7th Ed. Saunders, 1996 Section 36I-5, pp 850-852

- [5] Zellmer David: "The fluoride ion selective electrode experiment direct potentiometry and standard addition methods", Revised February 1999

- [6] Noh Ji-Hyang, Coetzee Paul: "Evaluation of the potentiometric determination of trace fluoride in natural and drinking water with fluoride ISE", Water S.A., 2007, vol. 33 no.4 pp.519-529

- [7] Vamos Istvan: "Fluoride in Water, Determination the fluoride concentration in a water sample", Petrik SZKI, Budapest, Hungary