



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Χημική Ωκεανογραφία

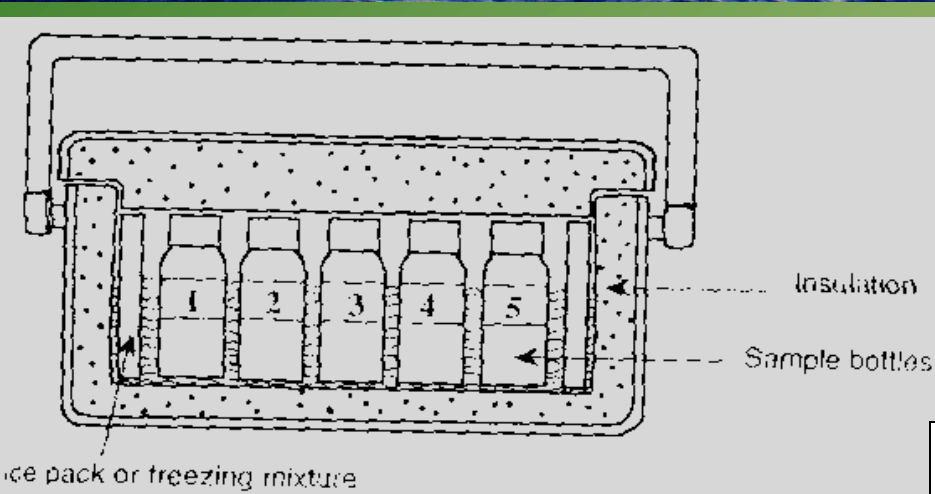
Ενότητα 2: Προσδιορισμοί αζωτούχων θρεπτικών  
συστατικών

Εμμανουήλ Δασενάκης  
Σχολή Θετικών Επιστημών  
Τμήμα Χημείας



**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΖΩΤΟΥΧΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ  
(ΝΙΤΡΙΚΑ - ΝΙΤΡΩΔΗ)**

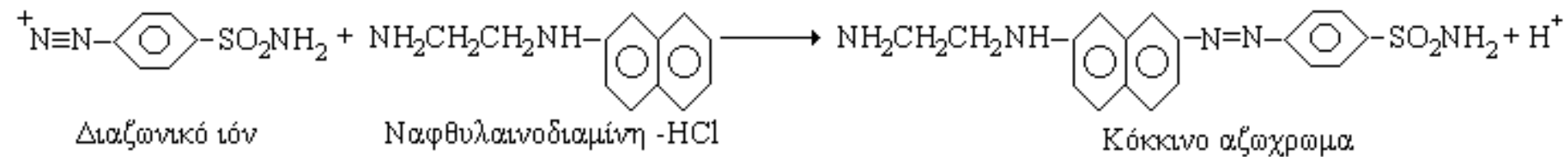
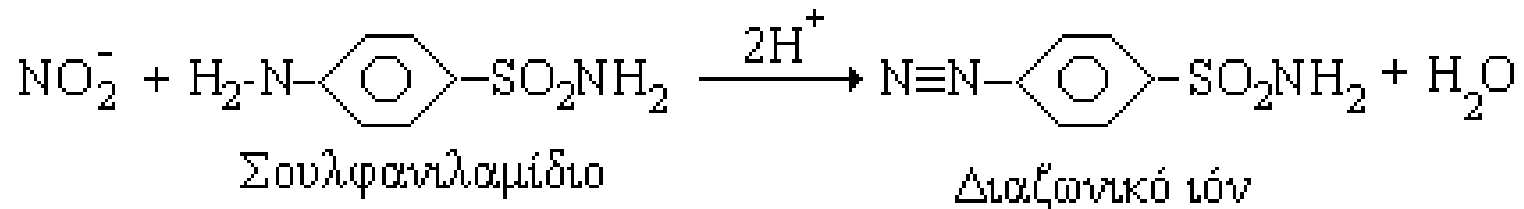




Αμμωνία	P	Κατάψυξη ή ψύξη μέχρι τη διήθηση (συντηρητικό)	24 ώρες
Νιτρικά+Νιτρώδη			24 ώρες
Οργανικό άζωτο			24 ώρες

<b>Φωσφορος</b> διαλυτός ανόργανος ολικός	Γυαλί Γυαλί Γυαλί	<b>Διήθηση επί τόπου</b> με φίλτρο 0,45μm <b>Ψύξη στους 4°C</b> <b>Ψύξη στους 4°C</b>	24 ώρες 24 ώρες 1 μήνα

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΩΔΩΝ



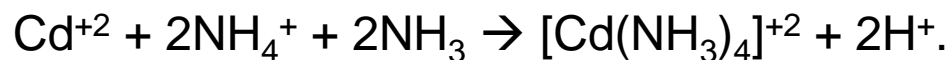
## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ

Η αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη επιτυγχάνεται με διαβίβαση του δείγματος μέσω στήλης Cd στην οποία έχει προηγουμένως διαβιβαστεί διάλυμα CuSO<sub>4</sub> ώστε το Cd να επικαλυφθεί με Cu. Η στήλη πρέπει να αναζωογονείται με το διάλυμα CuSO<sub>4</sub> κάθε 2 –3 ημέρες.

Η αντίδραση οξειδοαναγωγής που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών σε νιτρώδη, παράγονται ιόντα Cd<sup>+2</sup> τα οποία απομακρύνονται με συμπλοκοποίηση με EDTA ή συνηθέστερα με NH<sub>4</sub>Cl:

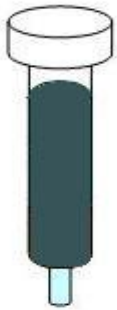


## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### A) ΝΙΤΡΩΔΗ

- Μεταφέρονται 40mL δείγμα (ή πρότυπο) σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL.
- Προστίθεται 2mL σουλφανιλαμίδιο, γίνεται ανάδευση, και παραμονή 5min.
- Προστίθεται 2 mL ναφθυλ-αιθυλενοδιαμίνη και απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.
- Αφήνεται 10 min να αναπτυχθεί το χρώμα και γίνεται φωτομέτρηση στα 543 nm.
- Καταγράφεται η απορρόφηση του δείγματος ( $Abs-NO_2$ )<sub>δείγμα</sub>
  
- Καμπύλη αναφοράς: Θα γίνει μια καμπύλη αναφοράς στην αίθουσα και θα μετρηθεί σε κάθε φωτόμετρο. Σε ογκομετρική φιάλη των 50 μεταφέρονται 40 mL απιονισμένο νερό, πρότυπο 2, πρότυπο 4 και πρότυπο 10  $\mu\text{molNO}_2/\text{L}$  αντίστοιχα. Ακολουθείται η διαδικασία ανάπτυξης χρώματος.
- Καταγράφονται οι απορροφήσεις και υπολογίζεται καμπύλη αναφοράς νιτρωδών.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ



## B) ΝΙΤΡΙΚΑ

- Καμπύλη αναφοράς: Θα γίνουν τόσες καμπύλες αναφοράς, όσες και οι στήλες του καδμίου (μια σε κάθε πλευρά πάγκου).
- Περνάμε από τη στήλη καδμίου απιονισμένο νερό, πρότυπο 10, πρότυπο 20 και πρότυπο 50  $\mu\text{mol NO}_3/\text{L}$  με αυτή τη σειρά. Ανάμεσα στα πρότυπα η στήλη εκπλένεται με 5 mL νερό. Τα πρώτα 10 mL προτύπου απορρίπτονται. Συλλέγουμε 10 mL από το καθένα και τα μεταφέρουμε σε ογκομετρικές των 50 mL. Η ανάπτυξη χρώματος γίνεται όπως και στα νιτρώδη.
- Περνάμε αρκετό απιονισμένο νερό από τη στήλη καδμίου για ξέπλυμα.
- Στα δείγματα που έχουν δοθεί σε κάθε πλευρά πάγκου και έχουν απομείνει στο ποτήρι μετά την διαδικασία ανάλυσης για τα νιτρώδη προστίθεται 1 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Περνάμε το δείγμα από τη στήλη καδμίου με ρυθμό περίπου μια σταγόνα/sec . Τα πρώτα 10 mL χρησιμοποιούνται για έκπλυση της στήλης και απορρίπτονται. Τα επόμενα 10 mL συλλέγονται σε κύλινδρο και μεταφέρονται στην ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Τελικά περνάμε από τη στήλη απιονισμένο νερό για έκπλυση .
- Στην ογκομετρική φιάλη των 50 mL προσθέτουμε τα αντιδραστήρια ανάπτυξης χρώματος και κάνουμε αραίωση στη χαραγή. Ακολουθεί παραμονή και φωτομέτρηση όπως στα νιτρώδη. Καταγράφεται η απορρόφηση του δείγματος.  $(\text{AbsNO}_2 + \text{NO}_3)_{\text{δείγμα}}$

# ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

(A)

- Από την απορρόφηση νιτρωδών του δείγματος μέσω της καμπύλης αναφοράς νιτρωδών υπολογίζεται η συγκέντρωση των νιτρωδών.
- Το δείγμα περιέχει νιτρώδη και νιτρικά, άρα από την απορρόφηση του δείγματος μετά από την στήλη και μέσω της καμπύλης αναφοράς νιτρικών υπολογίζεται το άθροισμα νιτρικών και νιτρωδών.
- Αφαιρούνται οι δύο συγκεντρώσεις και υπολογίζεται η συγκέντρωση των νιτρικών.

(B) Εναλλακτικά

Από την απορρόφηση των νιτρικών και νιτρωδών  $(Abs-NO_2+NO_3)_{\text{δείγμα}}$  αφαιρείται το 1/4 της απορρόφησης των νιτρωδών  $(Abs-NO_2)_{\text{δείγμα}}$  και προκύπτει καθαρή απορρόφηση των νιτρικών:

$$(Abs-NO_3)_{\text{δείγμα}} = (Abs-NO_2+NO_3)_{\text{δείγμα}} - 1/4(Abs-NO_2)_{\text{δείγμα}}$$

Από την απορρόφηση αυτή στην καμπύλη των νιτρικών προκύπτει η συγκέντρωση των νιτρικών.

(Γ) Αναγωγική ικανότητα στήλης: Χρησιμοποιούνται οι απορροφήσεις των προτύπων νιτρωδών και νιτρικών 10  $\mu\text{mol N/L}$

$$\% \text{ αναγωγική ικανότητα στήλης} = [Abs \text{ NO}_3 / Abs(\text{NO}_2/4)] * 100$$



## ΦΩΣΦΟΡΟΣ

- α) **Ενεργός φώσφορος**: Είναι ο φώσφορος υπό μορφή ορθοφωσφορικών και μπορεί να είναι διαλυτός ή σωματιδιακός (ο διαλυτός διαχωρίζεται από τον σωματιδιακό με διήθηση μέσω ηθμών 0.45  $\mu\text{m}$ )
- β) **Φώσφορος υδρολυόμενος με οξύ**: Είναι ο φώσφορος που μπορεί να υδρολυθεί με οξύ σε θερμοκρασία βρασμού προς ορθοφωσφορικά. Διακρίνεται και αυτός σε διαλυτό και σωματιδιακό.
- γ) **Οργανικός φώσφορος**: Είναι ο φώσφορος που βρίσκεται ενωμένος σε οργανικές ενώσεις. Μπορεί να μετατραπεί σε ορθοφωσφορικά με χώνευση και οξειδωση (ή με υγρή οξειδωση) σε θερμοκρασία βρασμού. Διακρίνεται και αυτός σε διαλυτό και σωματιδιακό.
- δ) **Ολικός φώσφορος**: Είναι το σύνολο των παραπάνω μορφών φωσφόρου, σε διαλυτή είτε σε σωματιδιακή μορφή.

## Τρόποι δειγματοληψίας – συντήρηση δειγμάτων

- Η δειγματοληψία του θαλασσινού νερού πρέπει να γίνει σε μεταλλική ή γυάλινη φιάλη. Εναλλακτικά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε φιάλες από πολυαιθυλένιο οι οποίες προηγουμένως έχουν πληρωθεί με HCl 1N επί 24 ώρες, και ξεπλυθεί επιμελώς με απεσταγμένο νερό.
- Στο δείγμα προσθέτουμε 2–3 σταγόνες CH<sub>3</sub>Cl με σκοπό να εμποδίσουμε τη δράση των μικροοργανισμών οι οποίοι είναι δυνατόν να καταναλώσουν τα θρεπτικά άλατα.
- Εφόσον η διαδικασία προσδιορισμού δεν γίνει την ίδια ημέρα, οι φιάλες πρέπει να αποθηκευτούν υπό ψύξη 4°C.
- Πριν από τον προσδιορισμό, το δείγμα πρέπει να διηθηθεί με ηθμό νιτροκελλουλόζης 0.45μm ώστε να διαχωριστεί το διαλυτό από το σωματιδιακό υλικό. Ο προσδιορισμός εκτελείται στο διήθημα.

## Αρχή μεθόδου προσδιορισμού φωσφορικών

Η μέθοδος στηρίζεται στην αντίδραση των φωσφορικών με μολυβδαινικά ιόντα σε όξινο περιβάλλον προς σχηματισμό ενός φωσφορο-μολυβδαινικού συμπλόκου  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$  που έχει κίτρινο χρώμα. Ωστόσο, επειδή η ευαισθησία της μεθόδου είναι μικρή, επακολουθεί αναγωγή των φωσφορομολυβδαινικών ιόντων με ασκορβικό οξύ παρουσία ιόντων  $\text{Sb}^{+3}$  προς ένα έγχρωμο προϊόν, το κυανούν του μολυβδαινίου.

### Παρεμποδίσεις

Τα ιόντα που παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό των φωσφορικών είναι:

- α) Πυριτικά ιόντα: Δρουν όπως τα φωσφορικά παρέχοντας κίτρινο φωσφορομολυβδαινικό αμμώνιο  $(\text{NH}_4)_4[\text{Si}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$  που είναι ευδιάλυτο. Σε συγκέντρωση οξέος άνω του 0.2 N ο περιορισμός τους αίρεται.
- β) Αρσενικικά ιόντα: Παρέχουν παρεμφερή σύμπλοκα.
- γ) Εξασθενές χρώμιο: σε συγκεντρώσεις άνω του 1 mg/l.
- δ) Νιτρώδη ιόντα: σε συγκεντρώσεις  $\text{NO}_2^-$  άνω του 1 mg/l.
- ε) Υδροθείο: Σε δείγματα από ανοξικές περιοχές είναι άφθονο. Συγκεντρώσεις άνω των 30 mg/l παρεμποδίζουν σοβαρά τον προσδιορισμό καθόσον στις συνθήκες του προσδιορισμού των φωσφορικών παράγεται στοιχειακό θείο. Το υδροθείο μπορεί να εκδιωχθεί από το δείγμα με εμφύσηση ενός αδρανούς αερίου (π.χ  $\text{N}_2$ )

# ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ

## Διαδικασία για τα δείγματα

- ✓ Σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL τοποθετούνται με κύλινδρο 40 mL δείγματος, 8 mL μικτό αντιδραστήριο και γίνεται αραίωση μέχρι τη χαραγή.
- ✓ Το διάλυμα αφήνεται για ανάπτυξη χρώματος για 15 λεπτά.
- ✓ Γίνεται φωτομέτρηση στα 880 nm.
- ✓ Η καμπύλη αναφοράς θα είναι τεσσάρων σημείων :  
0 - 5 – 10 – 20 μmol P/L.

**Μικτό:** 125 mL θειικό οξύ 5N, - 37,5 mL μολυβδαινικό αμμώνιο - 15 mL ασκορβικό οξύ – 12,5 mL τρυγικό καλιοαντιμονύλιο.

### Αντιδραστήρια

- Θειικό οξύ 5N:280 mL πυκνό θειικό οξύ αραιώνονται στα 2000 mL.
- Μολυβδαινικό αμμώνιο 40 g στα 1000 mL
- Τρυγικό καλιοαντιμονύλιο: 0,6858 στα 250 mL.
- Ασκορβικό οξύ: 8,8 g σε 500 mL απιονισμένο.

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ

- ✓ Οι κύριες μέθοδοι προσδιορισμού του διαλυτού πυριτίου στη θάλασσα στηρίζονται στο σχηματισμό ενός εγχρώμου συμπλόκου των πυριτικών με τα μολυβδαινικά ιόντα, του οποίου μετριέται η απορρόφηση. Η ευαισθησία τους όμως ήταν περιορισμένη και έγινε αναγκαία η αναγωγή του αρχικά σχηματιζόμενου κίτρινου συμπλόκου, σε μια μπλέ ένωση με γενικό τύπο  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ , της οποίας η απορρόφηση είναι πολύ πιο έντονη. Για την αναγωγή αυτή, χρησιμοποιείται η π-μεθυλ-αμινο θειική φαινόλη, γνωστή με το εμπειρικό όνομα μετόλη.
- ✓ Με τη μέθοδο αυτή δεν προσδιορίζεται το σύνολο των διαλυτών πυριτικών μορφών. Αυτό συμβαίνει γιατί οι πολυμερείς μορφές (συνήθως με πάνω από τρία μόρια πυριτικού οξέος) δεν αντιδρούν με τα μολυβδαινικά. Έτσι η μέθοδος προσδιορίζει τα "ενεργά" πυριτικά, τα οποία όμως έχουν και τη μεγαλύτερη σημασία για τα θαλάσσια οικοσυστήματα μια και είναι αυτά που προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς.
- ✓ Για τον προσδιορισμό του συνόλου των διαλυτών πυριτικών απαιτείται θέρμανση του δείγματος παρουσία καυστικού νατρίου σε ειδικά σκεύη από Teflon (PTFE). Έτσι οι κολλοειδείς και οι πολυμερείς μορφές των πυριτικών διασπώνται, μετατρέπονται σε πυριτικό οξύ και μπορούν να προσδιοριστούν.

## Διαδικασία για τα δείγματα

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 10 mL μολυβδαινικό αμμώνιο και 25 mL από το δείγμα. Γίνεται ανακίνηση και το μίγμα αφήνεται για 10 λεπτά προκειμένου να συμπληρωθεί η αντίδραση. Στη συνέχεια προστίθενται 10 mL αναγωγικού αντιδραστήριου και το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αφήνεται για 20 λεπτά για να αναπτυχθεί το χρώμα και φωτομετρείται στα 810 nm.

Μικτό Αναγωγικό αντιδραστήριο: 50 mL διαλύματος μετόλης-θειωδών, 30 mL διαλύματος οξαλικού οξέος και 30 mL διαλύματος θειικού οξέος. Προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τα 150 mL.

Η καμπύλη αναφοράς θα είναι τεσσάρων σημείων 0-3,6-18-36  $\mu\text{molSi/L}$ .

**Μολυβδαινικό αμμώνιο:** 8 g μολυβδαινικό αμμώνιο και 24 mL πυκνό υδροχλώριο αραιώνονται στα 1000 mL

**Μετόλη-Θειώδες νάτριο:** 12 g θειώδες νάτριο και 20 g μετόλη σε 1000 mL απιονισμένο νερό.

**Οξαλικό οξύ:** 100 g οξαλικού οξέος σε 1000 mL απιονισμένο

**Θειικό οξύ:** 500 mL πυκνό στα 1000 mL.



Τέλος



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη εδώ <http://eclass.uoa.gr/courses/CHEM162/>



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Μιχαήλ Σκούλλος, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Μιχαήλ Σκούλλος, Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημική Ωκεανογραφία. Ενότητα 2: Προσδιορισμοί αζωτούχων θρεπτικών συστατικών». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/NOC83/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## **Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες**

Εικόνα 1: Microcystis bloom in Matilda Bay, Swan-Canning Estuary during February 2000. Copyrighted. [http://www.ozcoasts.gov.au/indicators/images/swan\\_algae.jpg](http://www.ozcoasts.gov.au/indicators/images/swan_algae.jpg)

Εικόνα 2: Κόκκινη παλίρροια. Copyrighted. [http://perierga.gr/wp-content/uploads/2010/09/red\\_tide.jpg](http://perierga.gr/wp-content/uploads/2010/09/red_tide.jpg)

Εικόνα 3: Ωκεανογραφικό πλοίο του ΕΛΚΕΘΕ. Copyrighted. <http://www.hcmr.gr/gr/photos/201105/93816web31.jpg>

Εικόνα 4: Copyrighted.

Εικόνα 5: Σχεδιάγραμμα ελέγχου ποιότητας. Copyrighted.

