



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Διάλεξη για το μάθημα
«Ανθρωπογενείς επιπτώσεις στο
θαλάσσιο περιβάλλον»
με θέμα
«Παράμετροι Ρύπανσης και
Μετρήσεις»

Χρυσή Κ. Καραπαναγιώτη
Τμήμα Χημείας

Μερικές φορές δεν χρειάζεται!



Ευτροφισμός



- Υψηλά φωσφορικά
- Υψηλή χλωροφύλλη A
- Μικρό βάθος Secchi
- Μικρή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

ΘΡΕΠΤΙΚΑ

- Πηγές
 - Χέρσο
 - Διάβρωση πετρωμάτων
 - Απόβλητα
 - Ατμόσφαιρα
- Βιολογικές διεργασίες παράγουν και καταναλώνουν θρεπτικά
- Κύκλοι θρεπτικών

Οι συνήθεις ομάδες θρεπτικών

που μετρούνται στο θαλασσινό νερό είναι:

- Φωσφορικά (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,)
- Νιτρικά (NO_3^-) και νιτρώδη (NO_2^-)
- Αμμωνία (NH_3 , NH_4^+)
- Πυριτικά (SiO_4^{4-})

Σημασία

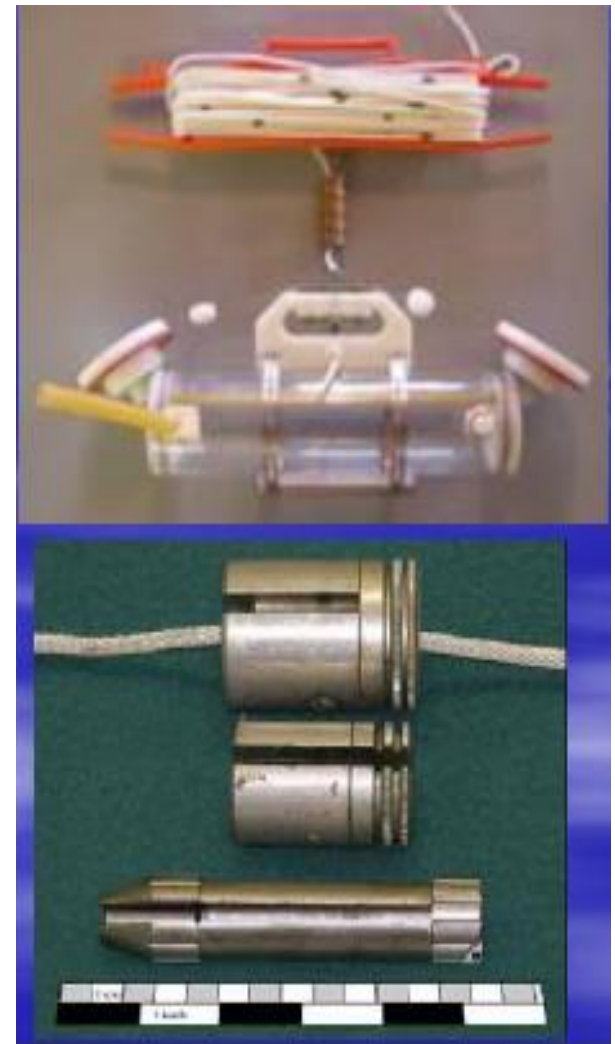
- Θρεπτικά: περιοριστικοί παράγοντες για την ανάπτυξη των οργανισμών
- Ευτροφικά και ολιγοτροφικά συστήματα

- Η δειγματοληψία
 - με δειγματολήπτες νερού,
 - μακριά από τις εξόδους του πλοίου.
- Το σύνηθες υλικό για τα δοχεία φύλαξης που χρησιμοποιείται κυρίως για ευκολία είναι το πλαστικό.
- Χρόνος ζωής των δειγμάτων αν δεν φυλαχτούν σε -20°C είναι μερικές ώρες από τη δειγματοληψία
 - (εκτός από την αμμωνία που μπορεί να φυλαχτεί σε θερμοκρασία δωματίου αφού προστεθούν τα αντιδραστήρια, χωρίς φως).
- Οι απαραίτητες διεργασίες επεξεργασίας πριν την ανάλυση είναι η διήθηση και η ανάδευση
 - (εκτός από τα νιτρικά που πρέπει να περάσουν μέσα από μία στήλη αναγωγής και να μετατραπούν σε νιτρώδη).

ΝΕΡΟ

- Δειγματολήπτες ορισμένου βάθους
- Οριζόντιοι
- Κάθετοι

- Π.χ.
- Τύπου Van Dorn
- Plexiglass
- Με τη χρήση οδηγού κλείνει στο σωστό βάθος και παγιδεύει το νερό
- Τα καπάκια κλείνουν εσωτερικά ή εξωτερικά
- Οριζόντιοι για επιφανειακά νερά



- Π.χ.
- Τύπου Niskin
- PVC
- Με τη χρήση οδηγού κλείνει στο σωστό βάθος και παγιδεύει το νερό
- Τα καπάκια κλείνουν εσωτερικά ή εξωτερικά
- Οριζόντιοι για επιφανειακά νερά

Niskin

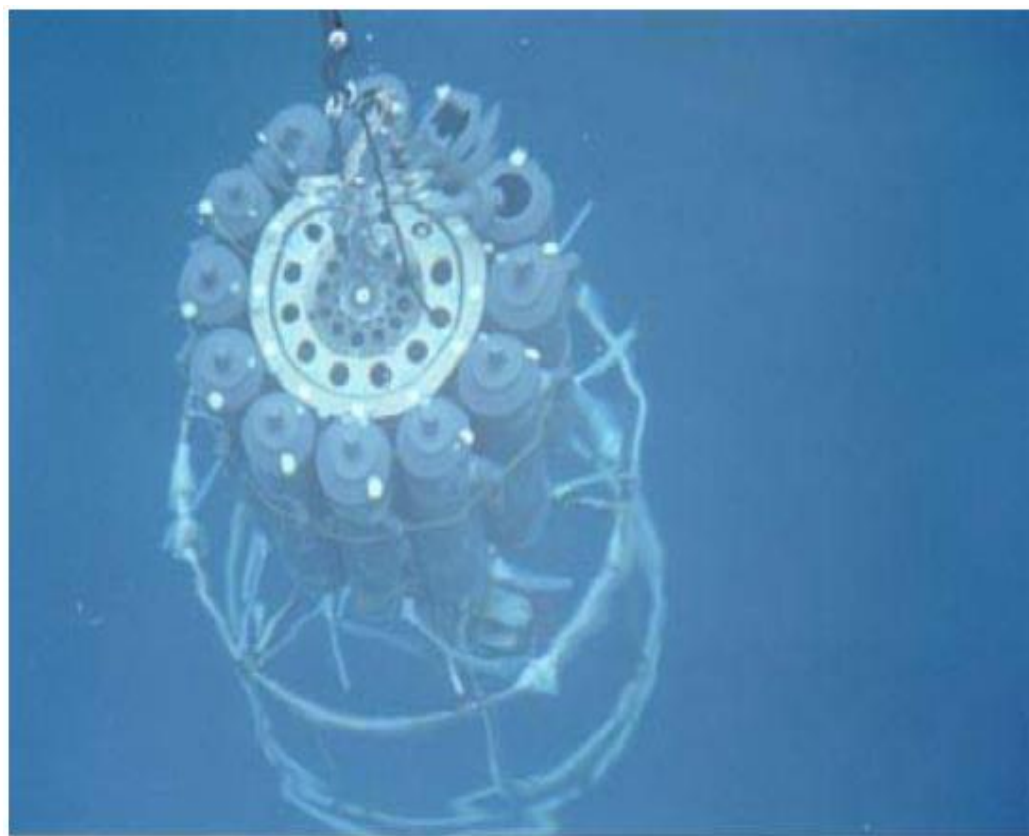




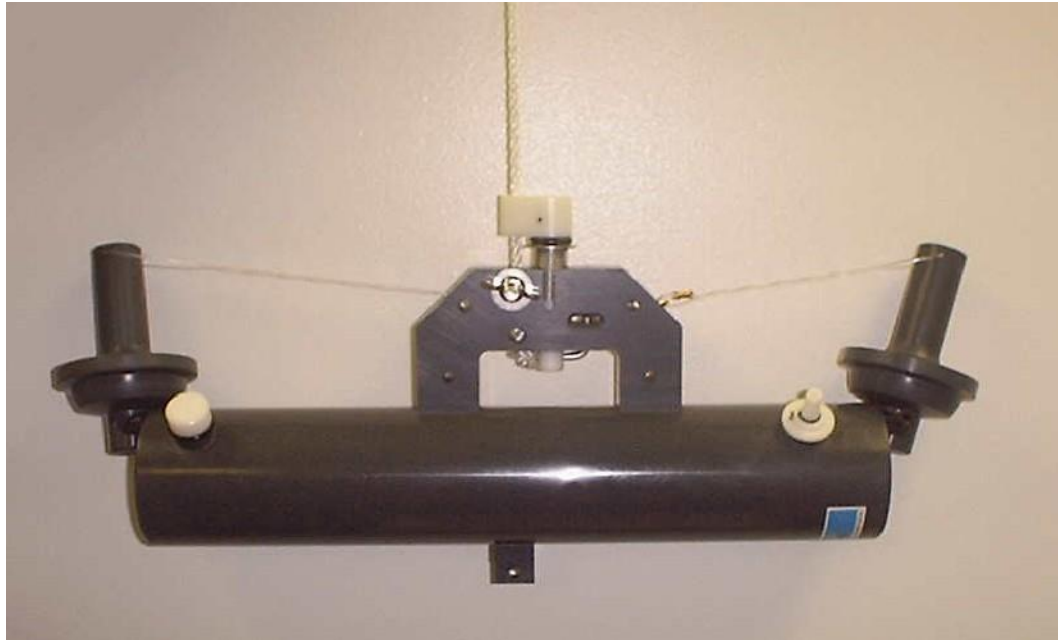
Niskin με
εξωτερικό
έλεγχο



CTD
και
Δειγματολήπτες
νερού



Οριζόντιος





- **Τύπου GO-FLO**
- **Για μέταλλα**
- **Δεν έχει μεταλλικά εξαρτήματα, εσωτερικά ελατήρια**
- **PVC, Latex, Viton, σιλικόνη, κλπ.**
- **Ανοίγει-κλείνει-ανοίγει με τηλεχειριστήριο → αποφεύγει επιμόλυνση από την επιφανειακή στιβάδα**

GO-FLO



Και γυάλινος δειγματολήπτης νερού με μεταλλικά εξαρτήματα



- Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία των δειγμάτων πριν την ανάλυση είναι:
 - δημιουργία συμπλόκου,
 - ο αναγωγή,
 - ο δημιουργία χρώματος
- Για τη σωστή διεξαγωγή της επεξεργασίας θα πρέπει να είναι γνωστά τα αντιδραστήρια και οι κατάλληλες χρωστικές ουσίες και πως χρησιμοποιούνται.

Ανάλυση

- Για τη χρήση του φασματοφωτόμετρου απαιτείται:
 - ○ Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων
 - ○ Μέτρηση τυφλού δείγματος
 - ○ Μέτρηση δειγμάτων
- Για τη σωστή διεξαγωγή της ανάλυσης θα πρέπει να είναι γνωστές οι παράμετροι του οργάνου π.χ. μήκος κύματος και η ποσότητα του δείγματος διότι ανάλογα με την ποσότητα απαιτούνται και τα κατάλληλα εξαρτήματα.

Θρεπτικά	Αντιδραστήρια	Χρώμα	Μήκος κύματος
Φωσφορικά	Μολυβδαινικό οξύ (→ σύμπλοκο), Ασκορβικό οξύ (αναγωγή) Τρισθενές αντιμόνιο	μπλε	885
Νιτρώδη	Σουλφανιλαμίδιο (→ άλας) Ναφθυλαιθυλενο-διαμίνη (→ αζώχρωμα)	ροζ	543
Νιτρικά	Ρινίσματα καδμίου επενδυμένα με χαλκό (αναγωγή → νιτρώδη)	ροζ	543
Αμμωνία	Κιτρικά + υποχλωριώδες νάτριο + φαινόλη +νιτροπρωσσικό νάτριο (αναγωγή → ινδοφαινόλη)	κυανό	640
Πυριτικά	Μολυβδαινικό αμμώνιο (→ σύμπλοκο) Μετόλη +οξαλικό οξύ + θεικό οξύ (→ αναγωγή και διάσπαση παρεμποδίσεων)	μπλε	810

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Για να επιλέξουμε την φασματοσκοπία ως μέθοδο ανάλυσης θα πρέπει να κάνουμε τις ακόλουθες υποθέσεις:

- Ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ουσίας με την ακτινοβολία είναι η απορρόφηση
- Η συγκέντρωση της ουσίας προς ανάλυση είναι ομοιόμορφη σε όλο το δείγμα
- Η απορρόφηση της ακτινοβολίας δεν οδηγεί σε παράγωγα τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους

Η φασματοσκοπία είναι μία αναλυτική μέθοδος για τον προσδιορισμό ατομικών και μοριακών δομών που

- Απορροφούν ή
- Εκπέμπουν

- ακτινοβολία σε διάφορα μήκη κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αποκρινόμενα σε κάποια διέγερση προερχόμενη από μία εξωτερική πηγή ενέργειας.

Οι τεχνικές ορίζονται σύμφωνα με το μήκος κύματος απορρόφησης ή εκπομπής ως εξής:

- Ακτίνες γ $< 120 \text{ \AA}$ εκπέμπονται από το ραδιενεργό πυρήνα
- Ακτίνες X $0.06 - 120 \text{ \AA}$
- Υπεριώδες (UV) $100 - 3900 \text{ \AA}$
- Ορατό (Visible) $3900 - 7800 \text{ \AA}$
- Υπέρυθρο (IR) $7800 - 30000 \text{ \AA}$
- Μικροκύματα $1 \text{ mm} - 30 \text{ cm}$
- Ραδιοσυχνότητες $> 30 \text{ cm}$

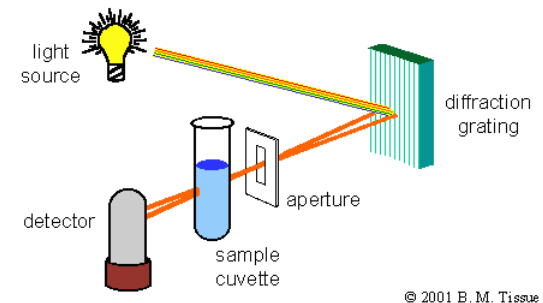
Έχουμε την ιδιότητα που ανιχνεύουν ως εξής:

- Ταλάντωση δίπολου (NMR φασματοσκοπία)
- Ταλάντωση δεσμού (μικροκύματα, Raman)
- Άτομο (ατομική απορρόφηση, εκπομπή, φωσφορισμός)
- Μόριο (UV-ορατή φασματοσκοπία)

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

Φασματοφωτομετρία είναι η μέθοδος ανάλυσης όπου μετράμε την ένταση του φωτός σε ένα φάσμα μηκών κύματος.

- Οργανολογία



- Επιλογέας μήκους κύματος - Πηγή - Δείγμα-
Ανιχνευτής- Ανάγνωση / καταγραφή μέτρησης

- Ο επιλογέας μήκους κύματος μπορεί να είναι αυτόματος ή χειροκίνητος, π.χ. οπτικά φίλτρα που μπαίνουν και βγαίνουν με το χέρι ή μονοχρωμάτορας με πρίσμα και φράγμα. Η πηγή ορίζεται ανάλογα με το μήκος κύματος:
 - Ορατό – Λυχνίες πυράκτωσης σπειράματος βολφραμίου με γυάλινο περίβλημα
 - UV – Λυχνίες εκκένωσης δευτερίου (D2) με περίβλημα από χαλαζία
 - UV- Ορατό – κοντινή IR – Λυχνίες ξένου υψηλής πίεσης

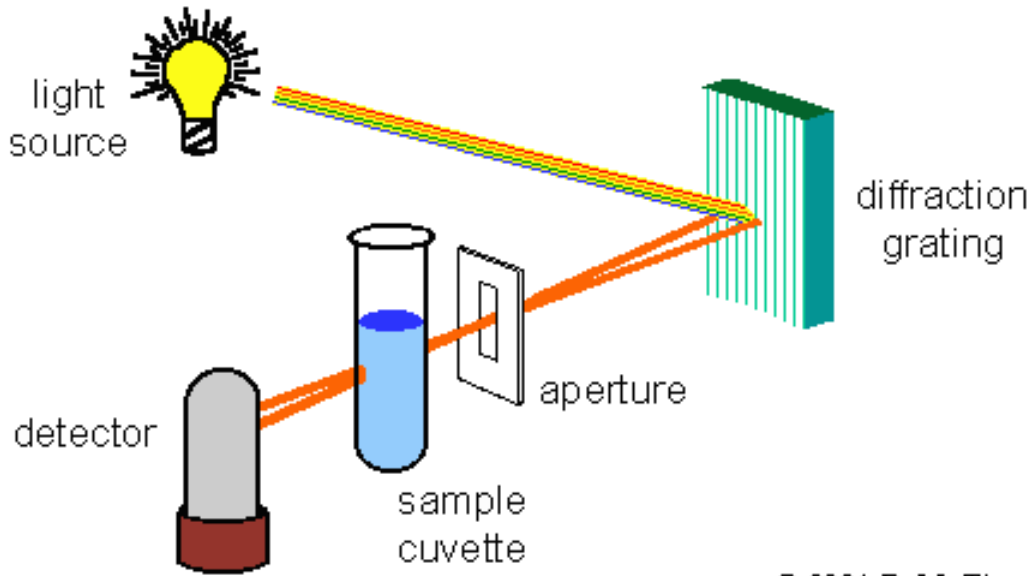
Το δείγμα εισάγεται στο μηχάνημα με μία κυψελίδα που μπορεί να έχει σχήμα ορθογώνιο ή κυλινδρικό για αραιά δείγματα. Το υλικό της κυψελίδας ορίζεται ανάλογα με το μήκος κύματος:

- Ορατό – κοντινή IR – γυαλί, διαφανές πλαστικό, χαλαζίας
- UV – απαραίτητος χαλαζίας

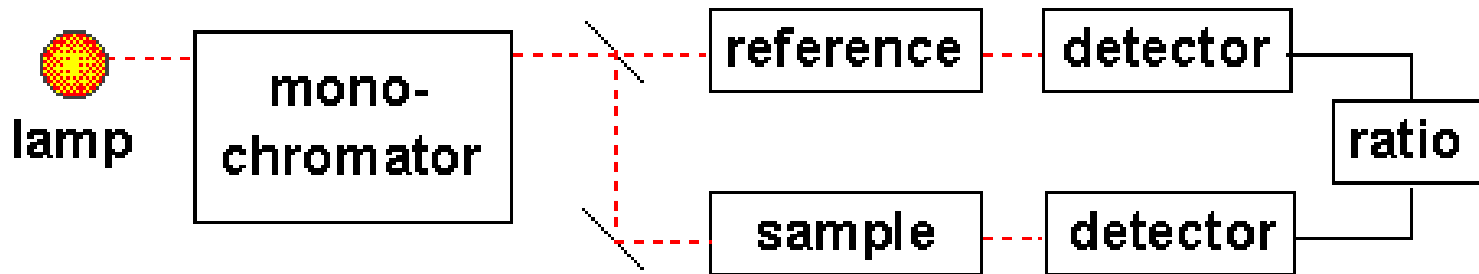
- Ο ανιχνευτής μετατρέπει το φωτεινό σήμα σε ηλεκτρικό,
- ακολουθεί ο ενισχυτής του ηλεκτρικού σήματος που είναι φωτοπολλαπλασιαστής – δηλαδή φωτολυχνίες ειδικής κατασκευής με πολλά ηλεκτρόδια μεταξύ ανόδου και καθόδου.
- Η ανάγνωση της μέτρησης μπορεί να γίνει με
 - απλή ανάγνωση μίας ψηφιακής μέτρησης,
 - μπορεί να σημειώνεται σε κάποιο καταγραφικό ή
 - να λαμβάνεται σε υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό.

Υπάρχουν τα εξής φωτόμετρα:

- Φωτόμετρο φίλτρου (π.χ. IR-TRH) με τη χρήση λυχνίας με φίλτρο για τον καθορισμό του μήκους κύματος και ανιχνευτής πυριτίου. Είναι απλό στη χρήση και οικονομικό.
- Φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης όπου το μήκος κύματος ορίζεται από το μονοχρωμάτορα. Η έλλειψη φωτός ορίζεται ως μηδέν 0% εκπομπή. Ο διαλύτης μέσα στον οποίο βρίσκεται η ουσία προς ανάλυση χωρίς όμως την ουσία (τυφλό οργάνου) ορίζεται ως 100% εκπομπή. Και το δείγμα βρίσκεται στο μέσο των δύο.
- Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης. Η ακτινοβολία της πηγής χωρίζεται σε δύο δέσμες, η μία περνάει από το διαλύτη (τυφλό) και η άλλη από το δείγμα, με τη βοήθεια περιστρεφόμενων κατόπτρων περνάει μία από το δείγμα και μία από το τυφλό και καταλήγει στον ίδιο ανιχνευτή
- Φασματοφωτόμετρο πολλαπλής διόδου όπου μετράει ταυτόχρονα σε όλα τα μήκη κύματος (φάσμα). Απαιτεί τη μέτρηση ενός τυφλού στο φάσμα πριν τη μέτρηση



© 2001 B. M. Tissue



© 1995 CHP

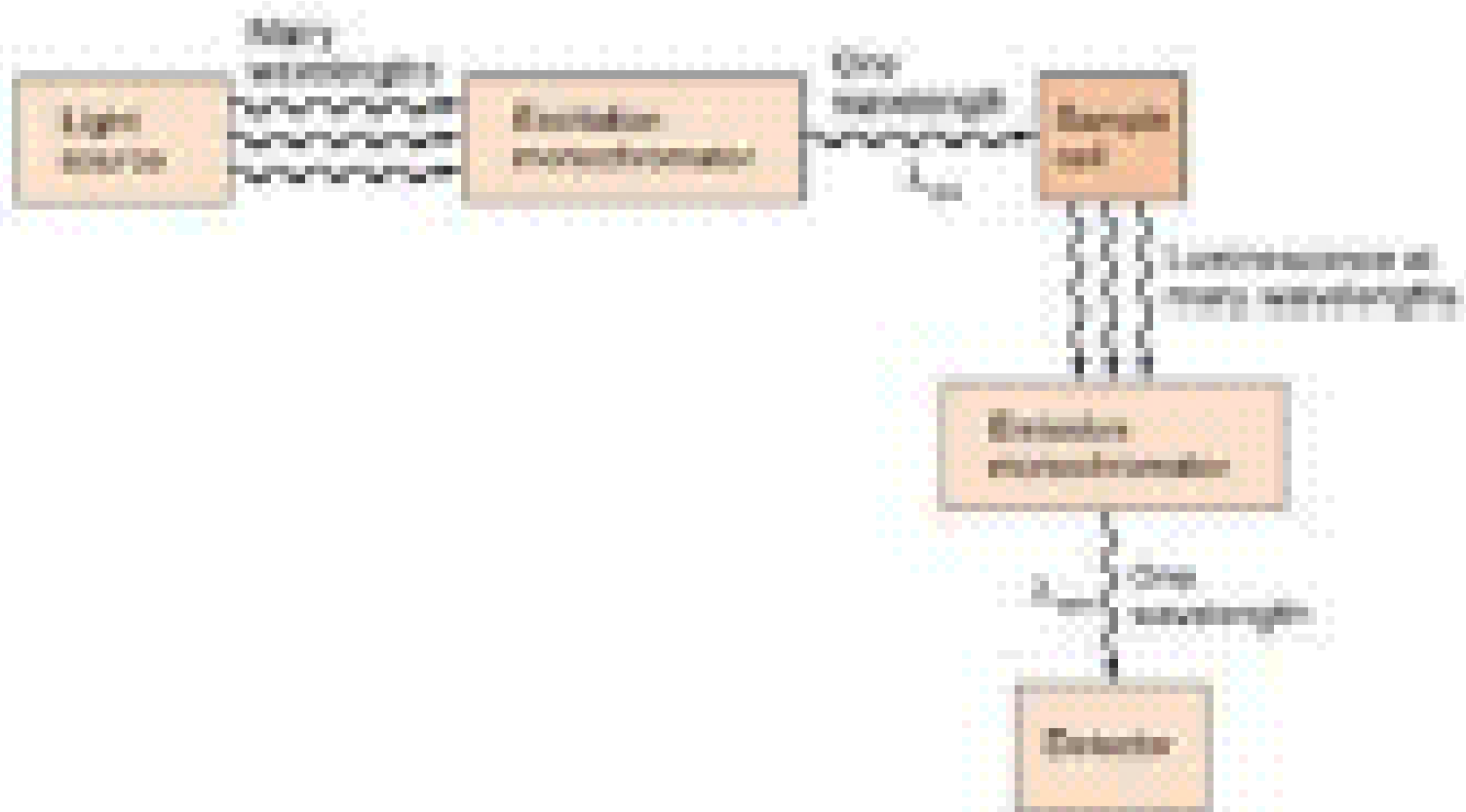
ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ

- Ο φθορισμός είναι ένα είδος φωτοβολίας όπου ένα άτομο ή μόριο εκπέμπει ορατή ακτινοβολία περνώντας από μία υψηλή σε χαμηλότερη ηλεκτρονική κατάσταση.
- Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία εκπέμπεται προς όλες τις διευθύνσεις.
- Επίσης η εκπομπή εμφανίζεται σε κλάσματα δευτερολέπτου αφότου διεγερθεί το άτομο ή το μόριο.
- Υπάρχουν 2 διαφορετικά χαρακτηριστικά φάσματα:
 - Διέγερσης
 - Εκπομπής

- Πολλές φορές υπάρχουν πάνω από ένα μήκος κύματος κατάλληλα για διέγερση ή για μέτρηση εκπομπής. Επιλέγεται ανάλογα εκείνο που
 - δίνει το μεγαλύτερο γραμμικό εύρος τιμών, ή που
 - δίνει τις υψηλότερες μετρήσεις για τις χαμηλότερες τιμές .

Οργανολογία

- Πηγή – Επιλογή μήκους κύματος διέγερσης – Δείγμα – Επιλογή μήκους κύματος εκπομπής – Ανιχνευτής – Ανάγνωση / καταγραφή μέτρησης
- Στο φθορισμόμετρο, η Πηγή, η Επιλογή μήκους κύματος διέγερσης και το Δείγμα είναι παρόμοια με το φασματοφωτόμετρο.
- Η επιλογή μήκους κύματος εκπομπής βρίσκεται σε 90° από τη δέσμη διέγερσης για να μην μετράται η ακτινοβολία διέγερσης
- Ο Ανιχνευτής, η Ανάγνωση και η Καταγραφή της μέτρησης είναι παρόμοια με το φασματοφωτόμετρο.





Φασματοσκοπία Φωσφορισμού

Όμοια με το φθορισμό αλλά η εκπομπή εμφανίζεται αρκετή ώρα μετά από τη διέγερση.

Με ποιο άλλο τρόπο μπορούμε
να μετρήσουμε θρεπτικά στο
νερό;

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

- Οι ηλεκτρικές μέθοδοι είναι σχετικά
 - απλές (π.χ. εισαγωγή ηλεκτροδίου στο διάλυμα) και
 - γρήγορες.
- Είναι εύκολη η χρήση τους στο πεδίο μιας και χρησιμοποιούν φορητές συσκευές οι οποίες είναι
 - υψηλής ευαισθησίας αλλά
 - εξαρτώνται από τη θερμοκρασία

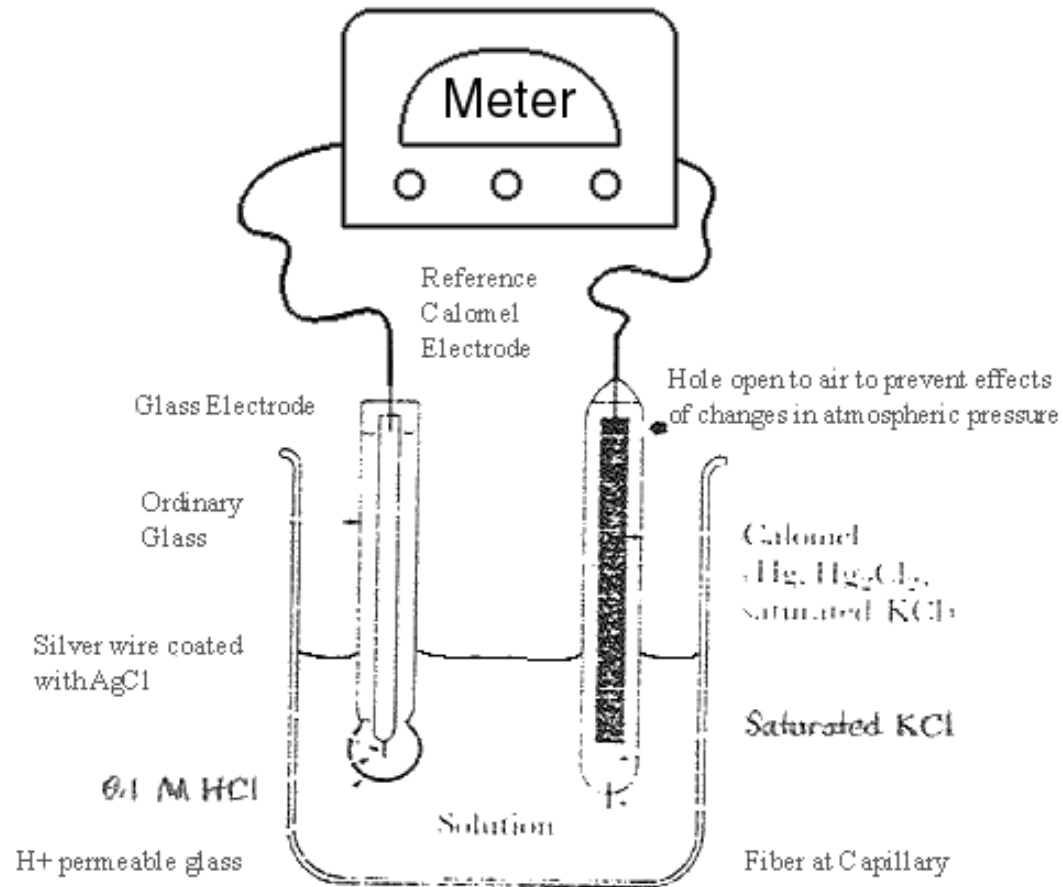
Ποτενσιομετρία

- Ποτενσιομετρία ονομάζεται η μέτρηση διαφοράς δυναμικού και η μετατροπή της σε συγκέντρωση (π.χ. pH).
- Το ηλεκτρόδιο μέτρησης περιβάλλεται από μεμβράνη γυαλιού που επιτρέπει τη ροή του κατιόντος του υδρογόνου και το εσωτερικό διάλυμα αναφοράς (0.1 M HCl).
- Υπάρχει και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς από καλομέλανο (Hg/Hg₂Cl₂) που σε κορεσμένο KCl, δίνει σταθερό δυναμικό.
- Το όξινο εσωτερικό, δημιουργεί κίνηση H⁺ προς τα έξω, άρα διαφορά δυναμικού στα δύο ηλεκτρόδια.
- Αν τώρα χρησιμοποιηθεί διαφορετικό υλικό στη σύσταση της μεμβράνης από γυαλί και / ή διαφορετική επεξεργασία τότε το ηλεκτρόδιο γίνεται εκλεκτικό στα διάφορα ιόντα (π.χ. Cl, Br, κλπ.) και μπορούμε να μετρήσουμε τη συγκέντρωσή τους στο νερό.

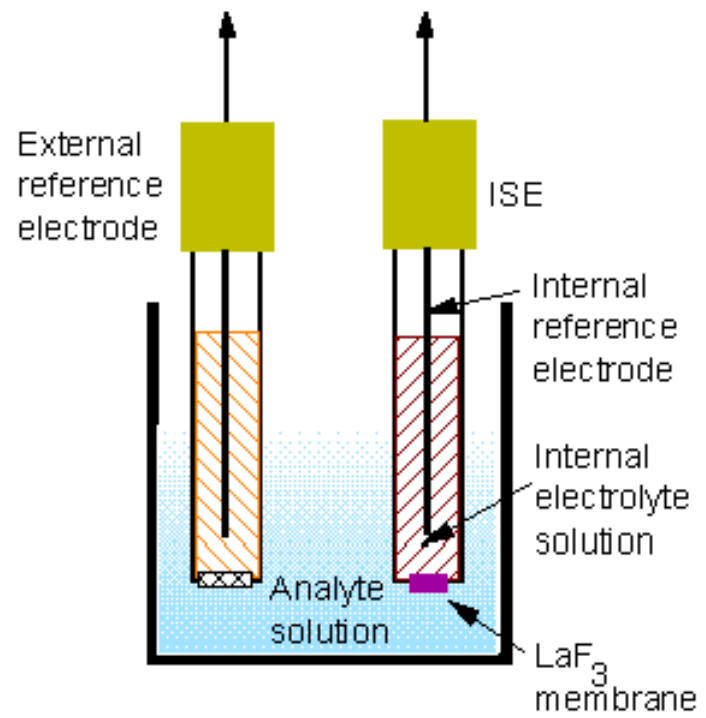
Αγωγιμομετρία

- Αγωγιμομετρία ονομάζεται η μέτρηση της αγωγιμότητας ενός ρευστού, που είναι το αντίστροφο της αντίστασης, δηλαδή ρεύμα ηλεκτρονίων ή ιόντων.
- Η αγωγιμότητα μετριέται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Και οι δύο μέθοδοι απαιτούν τη δημιουργία
καμπύλης αναφοράς και ο εξοπλισμός τους
απαιτεί ηλεκτρόδιο και ανιχνευτή.



Glass and reference electrodes of a pH meter



Μεγάλο εύρος γραμμικότητας

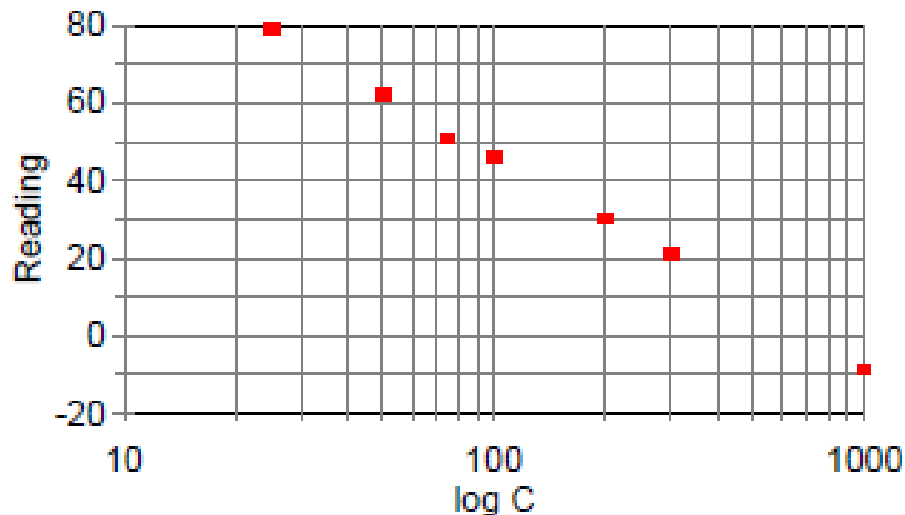
C	RDng	logC
25	79	1,39794
50	62	1,69897
75	51	1,875061
100	46	2
200	30	2,30103
300	21	2,477121
1000	-9	3

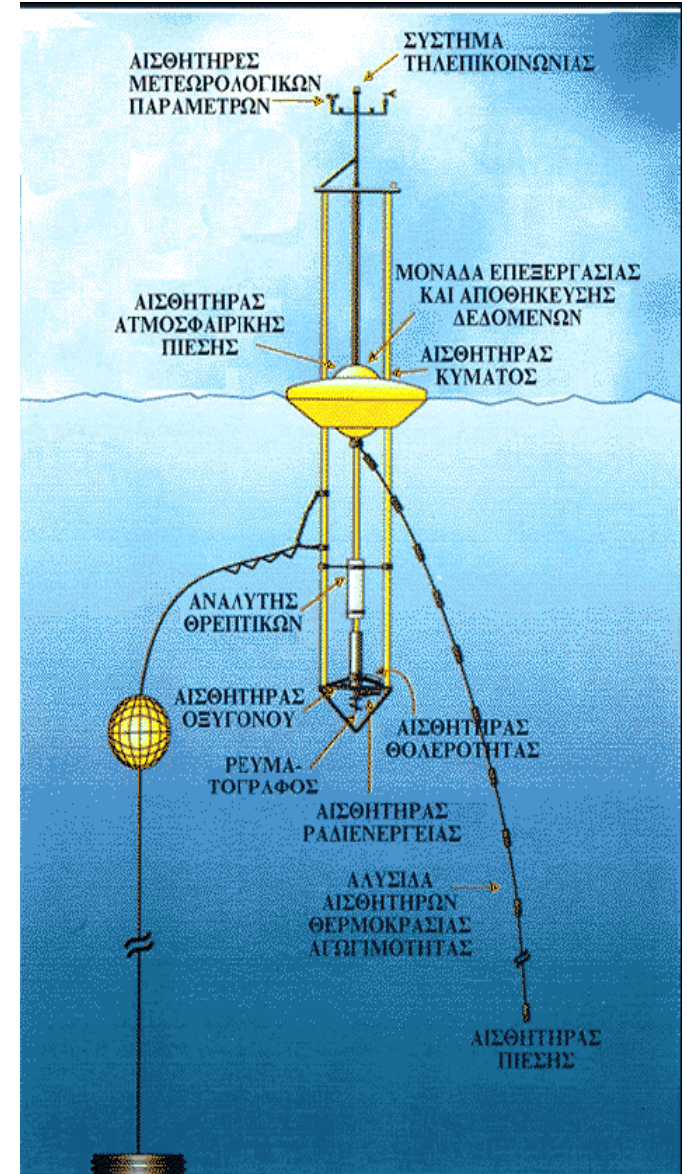
Regression Output:

Constant	154,2772
Std Err of Y Est	0,958534
R Squared	0,999086
No. of Observations	7
Degrees of Freedom	5

X Coefficient(s)	-54,2328
Std Err of Coef.	0,733742

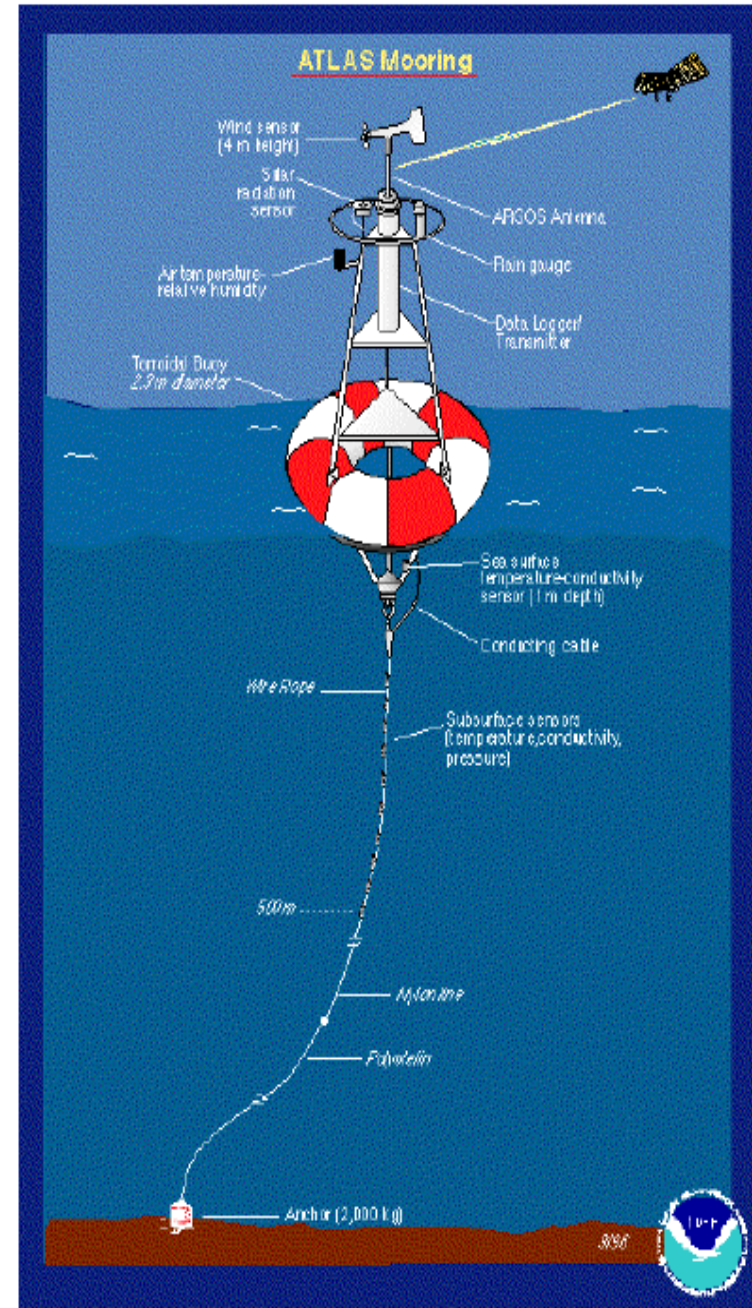
Br Calibration





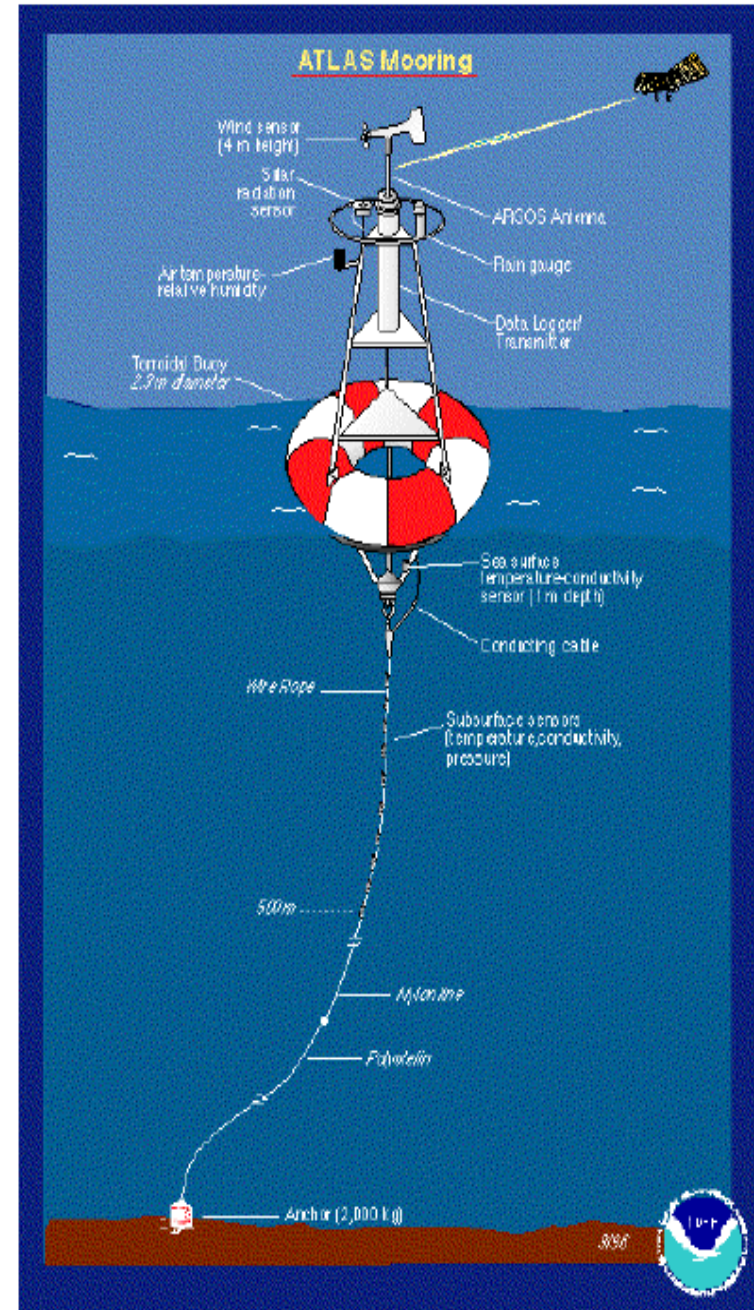
Οι βασικές συνιστώσες ενός πλωτού μετρητικού σταθμού είναι:

- Ο σκελετός που περιλαμβάνει τον πλωτήρα (buoy hull) και το σύστημα αγκύρωσης
- Οι αισθητήρες μέτρησης που είναι προσαρμοσμένοι είτε πάνω στον πλωτήρα ή στην γραμμή αγκύρωσης
- Το σύστημα παροχής ενέργειας που συνήθως αποτελείται από συνδυασμό επαναφορτιζόμενων μπαταριών και ηλιακών κυψελών



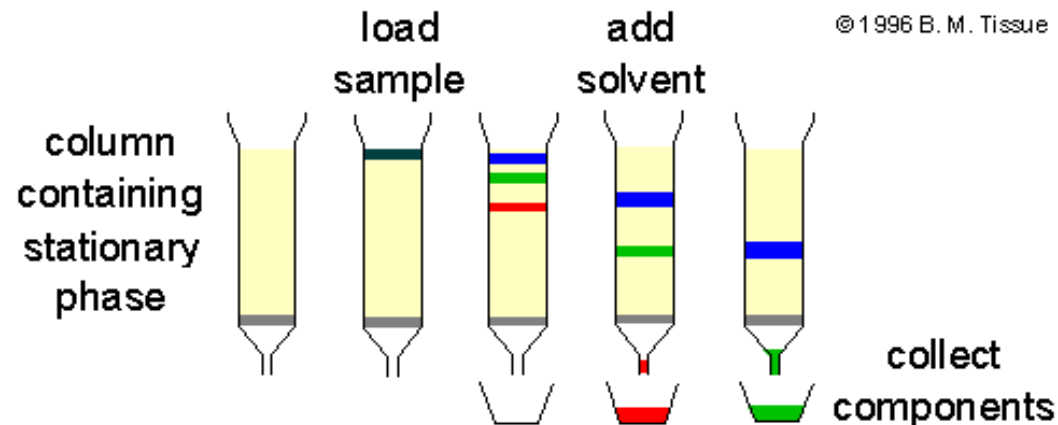
Οι βασικές συνιστώσες ενός πλωτού μετρητικού σταθμού είναι:

- Το σύστημα ελέγχου των επιμέρους αισθητήρων, συλλογής των δεδομένων από αυτούς και προεπεξεργασίας τους
- Το σύστημα επικοινωνίας για την αποστολή των δεδομένων και τον έλεγχο του σταθμού
- Τα συστήματα ασφάλειας του σταθμού όπως το GPS, το ειδικό φως, οι ανακλαστήρες ραντάρ, το αλεξικέραυνο κ.α.
- Το σύστημα καλωδίωσης και διασύνδεσης των επιμέρους μονάδων.



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

- Η χρωματογραφία είναι μία μέθοδος διαχωρισμού που εξαρτάται από την κατανομή της ουσίας ανάμεσα σε
- μία κινητή και
- μία στατική φάση

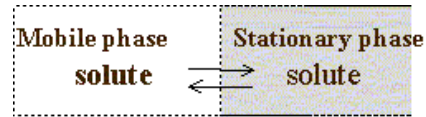


Η κατανομή αυτή βασίζεται στις εξής ιδιότητες της ουσίας:

- το σημείο βρασμού
 - το μέγεθος του μορίου
 - την υδροφοβία
 - το ηλεκτρικό φορτίο
-
- **Μετά το διαχωρισμό η μέτρηση της ουσίας γίνεται με τον ανάλογο ανιχνευτή**

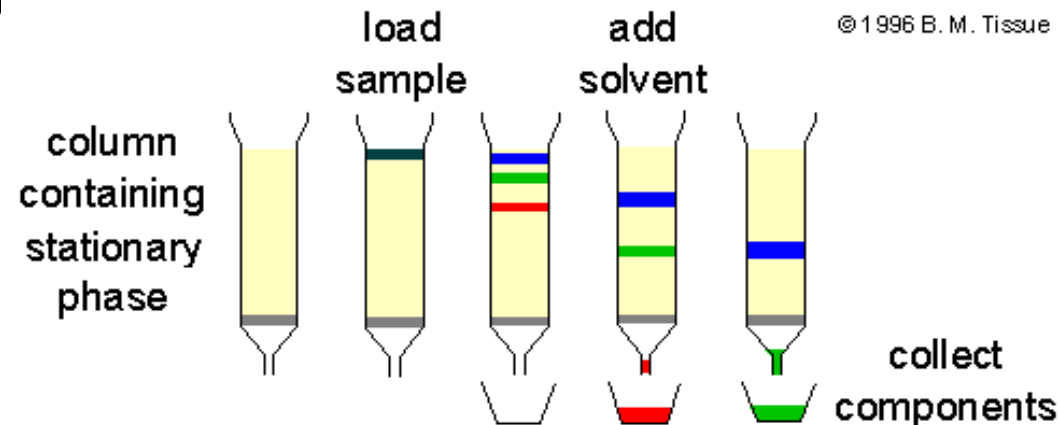
- Οι τεχνικές ορίζονται σύμφωνα με τη φυσική κατάσταση του δείγματος όταν αυτό διέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη σε:
- Αέρια
- Υγρή
- Ιοντική
- Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι παρόμοιοι με τη φασματοσκοπία αλλά με ροή ρευστού από το όργανο αντί για την εισαγωγή του δείγματος με κυψελίδα.

Το μείγμα



$$K = \frac{[Solute]_{mobile}}{[Solute]_{stationary}}$$

- αναμειγνύεται μέσα σε ένα μεταφορέα (κινητή φάση)
- περνάει μέσα από μία στήλη γεμάτη με υλικό (στατική φάση)
- Η κάθε ουσία περνάει μέσα από τη στατική φάση με διαφορετική ταχύτητα ανάλογη με τις ιδιότητές της.
- Εμφανίζεται στο τέλος της στήλης διαχωρισμένο στις διάφορες ουσίες
- Κάθε ουσία εμφανίζεται σε συγκεκριμένο χρόνο διαφορετικό από τις άλλες

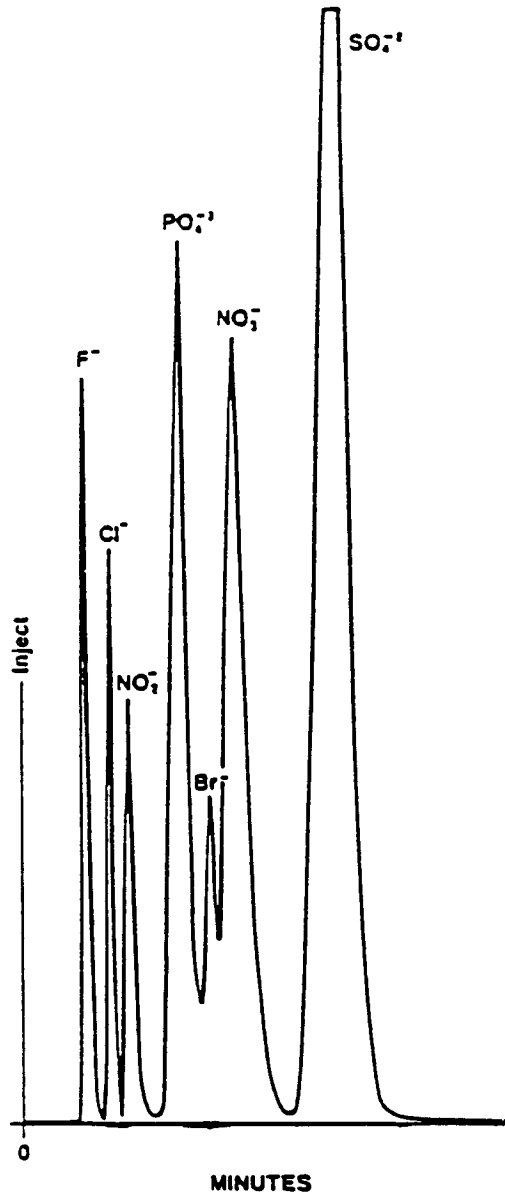


Οργανολογία

Εισαγωγή του δείγματος – Στήλη –
Ανιχνευτής – Ενισχυτής – Ανάγνωση και
Καταγραφή των μετρήσεων

ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

- Η υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιείται για ανάλυση οργανικών και ιόντων.



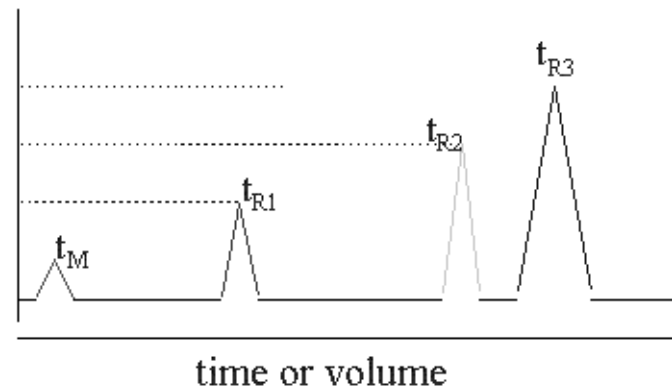
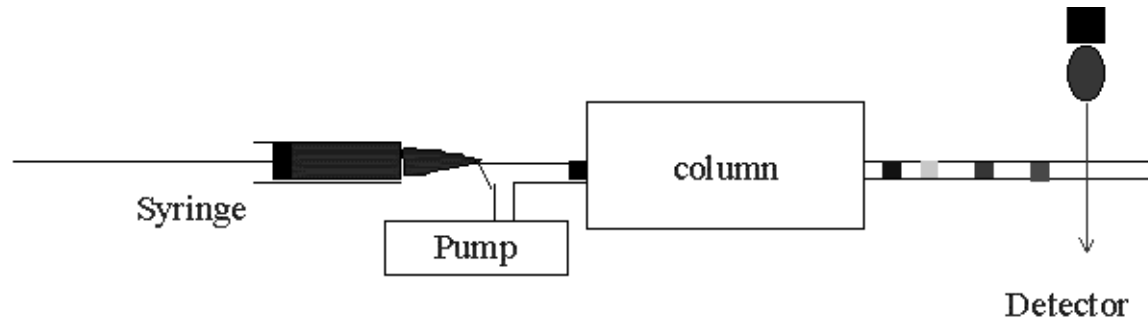
- Η κινητή φάση είναι ένα υγρό που επιλέγεται ανάλογα με την ουσία που θέλουμε να μετρήσουμε:
 - Οργανικός διαλύτης π.χ. ακετόνη, μεθανόλη, ισοοκτάνιο, κλπ. (ανάλυση οργανικών)
 - Υπερκαθαρό νερό με ρυθμιστικές ουσίες (ανθρακικά) (ανάλυση ιόντων)
- Η κίνηση του υγρού (κινητής φάσης) επιτυγχάνεται με
 - Βαρύτητα
 - Αντλία (υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, HPLC)

Τα υλικά σωληνώσεων επίσης που επιλέγονται ανάλογα με την ουσία που θέλουμε να μετρήσουμε:

- Ανοξειδωτο (ανάλυση οργανικών)
- Πολυαιθυλένιο (ανάλυση ιόντων)

Οργανολογία

Κινητή φάση – Αντλία – Εισαγωγή του δείγματος – Στήλη – Ανιχνευτής



Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με σύριγγα (1-100 μL ή 1-10 mL):

- Χειρός ή
- Αυτόματη

- Υπάρχει συνήθως μία προστήλη για προστασία της κυρίως στήλης.
- Η στήλη είναι γεμάτη με στατική φάση που μπορεί να πάρει τις εξής μορφές:
 - Υγρό που δεν αναμειγνύεται με την κινητή φάση
 - Στερεό με επικάλυψη διαφορετικής
 - Υδροφοβίας (π.χ. χουμικά πάνω σε οξειδίο του πυριτίου)
 - Πολικότητας (π.χ. ρητίνες ιονανταλλαγής)
 - Στατική φάση που επιτρέπει τη διέλευση ουσιών συγκεκριμένου μοριακού μεγέθους

Τα χαρακτηριστικά της στήλης που θα πρέπει να γνωρίζουμε και να επιλέξουμε ανάλογα με την ανάλυση που επιθυμούμε είναι:

- Είδος στατικής φάσης
- Μήκος
- Πλάτος



- Ο ανιχνευτής που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να είναι
- Υπεριώδες (UV) φωτόμετρο
- Φθορισμόμετρο
- Αγωγιμότητας

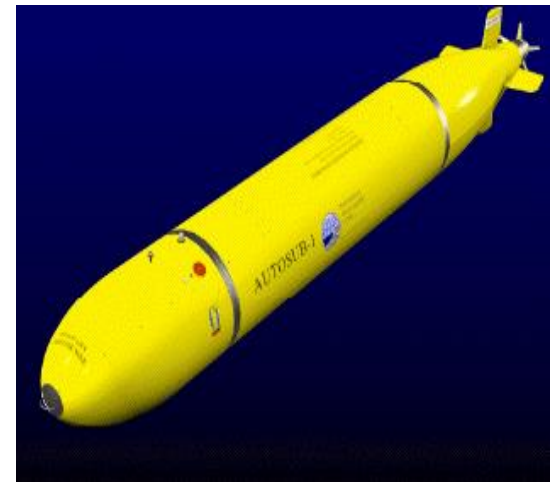
Ο διαχωρισμός και η απόδοση της χρωματογραφίας εξαρτώνται από:

- Την ισχύ της κινητής φάσης
 - Π.χ. Ασθενής διαλύτης – καλύτερος διαχωρισμός, αλλά πιο πλατιές κορυφές, μικρότερη ευαισθησία
- Την ταχύτητα της κινητής φάσης
 - Π.χ. μικρή ταχύτητα – καλύτερος διαχωρισμός αλλά πιο πλατιές κορυφές, μικρότερη ευαισθησία, μεγαλύτερος χρόνος ανάλυσης
- Την καθαρότητα της κινητής φάσης
 - Π.χ. μικρότερη καθαρότητα – περισσότερος θόρυβος, μεγαλύτερα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης
- Το μήκος της στήλης
 - Π.χ. Μακριά στήλη – καλύτερος διαχωρισμός, μεγαλύτερος χρόνος ανάλυσης

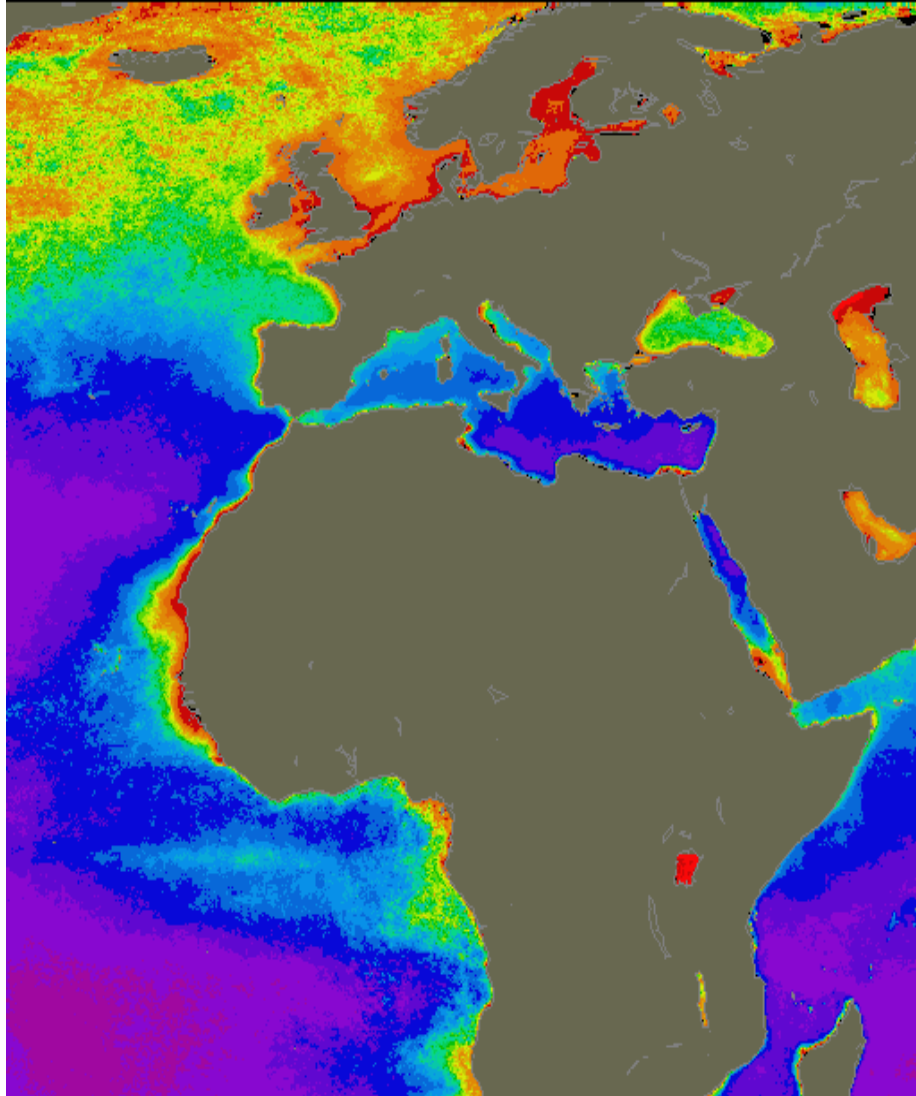
Αυτόνομο υποβρύχιο

Τα όργανα μέτρησης περιλαμβάνουν

- αισθητήρες θερμοκρασίας,
- αλατότητας,
- χλωροφύλλης-α,
- μέτρησης ρευμάτων πάνω και κάτω από το όχημα.



Μέτρηση χλωροφύλλης μέσω δορυφόρου



Φως

- Ηλιακή ακτινοβολία: αλλάζει η μετάδοση μέσα στο νερό
- Απορρόφηση από τα μόρια του νερού – μείωση της ακτινοβολίας
- Σκεδασμός – απόκλιση του φωτός από την ευθύγραμμη διάδοση → εξασθένιση του φωτός και αλλαγή της κατανομής του φωτός στη μάζα του νερού
 - Από τα μόρια του νερού
 - Από τα αιωρούμενα σωματίδια

Μέτρηση

- $K=1,7 / SD$ (συντελεστής απόσβεσης)
- SD : βάθος εξαφάνισης του δίσκου του Secchi
- $I_D = I_0 e^{-K D}$
- I_D η ένταση του φωτός στο βάθος D
- I_0 η ένταση του φωτός στην επιφάνεια (μέτρηση με φωτόμετρο)

Δίσκος του Secchi



Μετράει τη διαπερατότητα του νερού
Άσπρος ή ασπρόμαυρος δίσκος
Μετράμε το βάθος στο οποίο χάνεται



Μέτρηση της ηλιακής ακτινοβολίας



Σημασία

- Φωτοσύνθεση και πρωτογενής παραγωγή
- Ποιότητα του νερού
 - Ευτροφισμός
 - Ρύπανση

Δειγματολήπτες για αιωρούμενα

- **Niskin, GO-FLO – στιγμιαίοι**
- **Παγίδα ιζήματος - Ολοκληρωτικοί**
 - ○ **Συλλέγει νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα**
 - ○ **Το κωνικό σχήμα βοηθάει στην καθίζηση των αιωρουμένων**

Αιωρούμενα

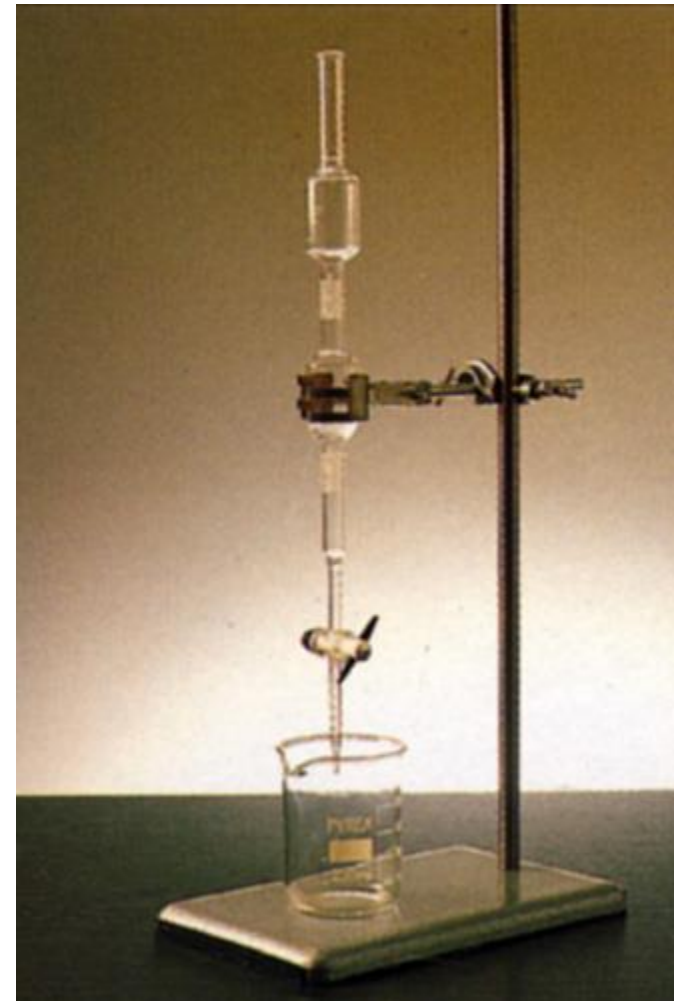


Διαλυμένο Οξυγόνο

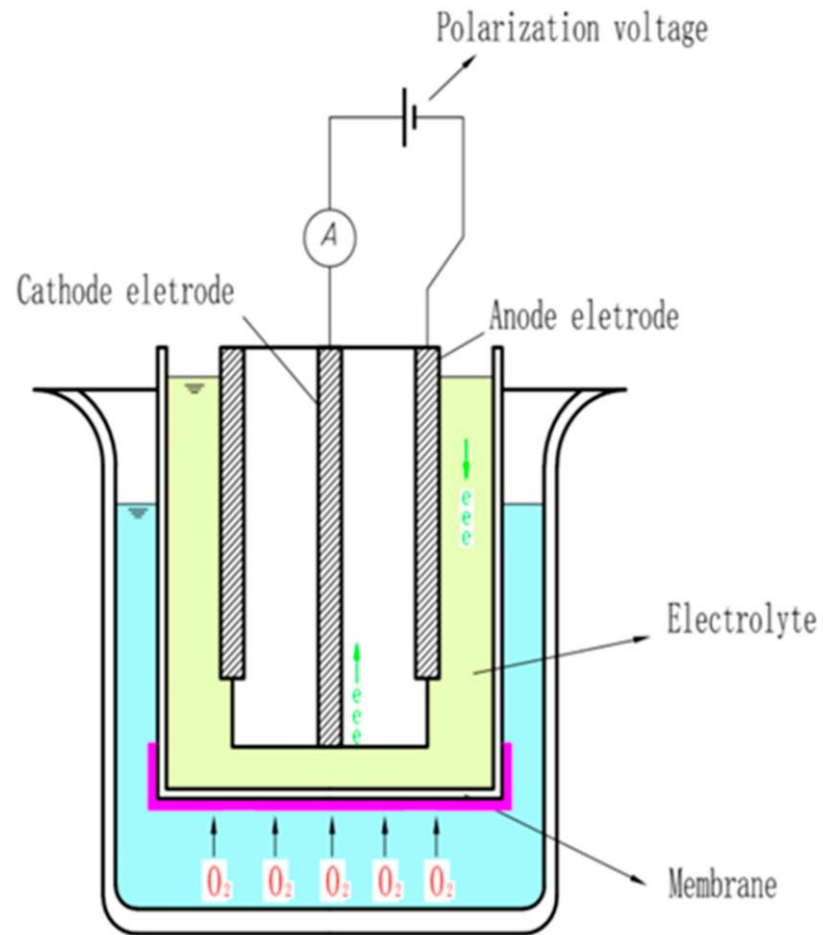
- Ανταλλαγή οξυγόνου μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού
- Παραγωγή οξυγόνου από φωτοσύνθεση
- Κίνηση υδατίνων μαζών
- Μειώνεται με το βάθος λόγω κατανάλωσης από τους οργανισμούς
- >800 m συγκέντρωση σταθερή ασήμαντη βιολογική δραστηριότητα

Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου

- Με ηλεκτρόδιο
 - Ηλεκτροχημικό
 - Οπτικής μέτρησης
- Τιτλοδότηση Winkler



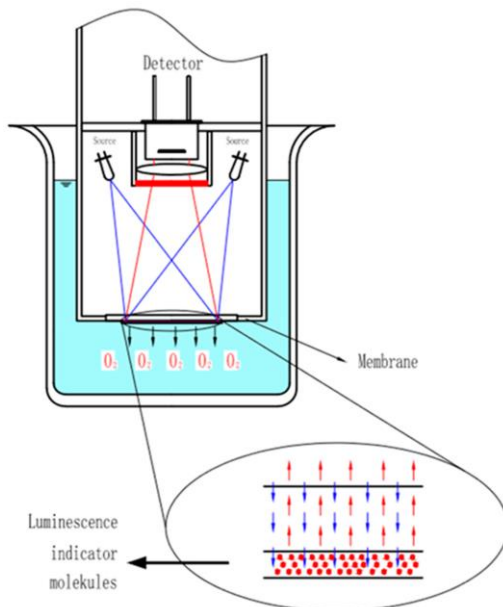
Ηλεκροχημικό ηλεκτρόδιο



Αισθητήριο Οπτικής Μέτρησης



- Αισθητήριο για βύθιση ή σε τοποθέτηση με διάταξη συνεχούς ροής με οπτική μέθοδο μέτρησης (φωταύγεια), χωρίς βαθμονόμηση και χωρίς ολίσθηση.
- Δεν απαιτείται ηλεκτρολυτής και αλλαγή μεμβρανών χάρη στην οπτική μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου.
- Το νέο αισθητήριο LDO έχει ελάχιστες απαιτήσεις συντήρησης. με την οπτική μέτρηση δεν υπάρχουν παρεμποδίσσεις.



Προσθέτουμε θειικό μαγγάνιο



Προσθέτουμε διάλυμα ιωδιούχων



Προσθέτουμε πυκνό θειικό διάλυμα



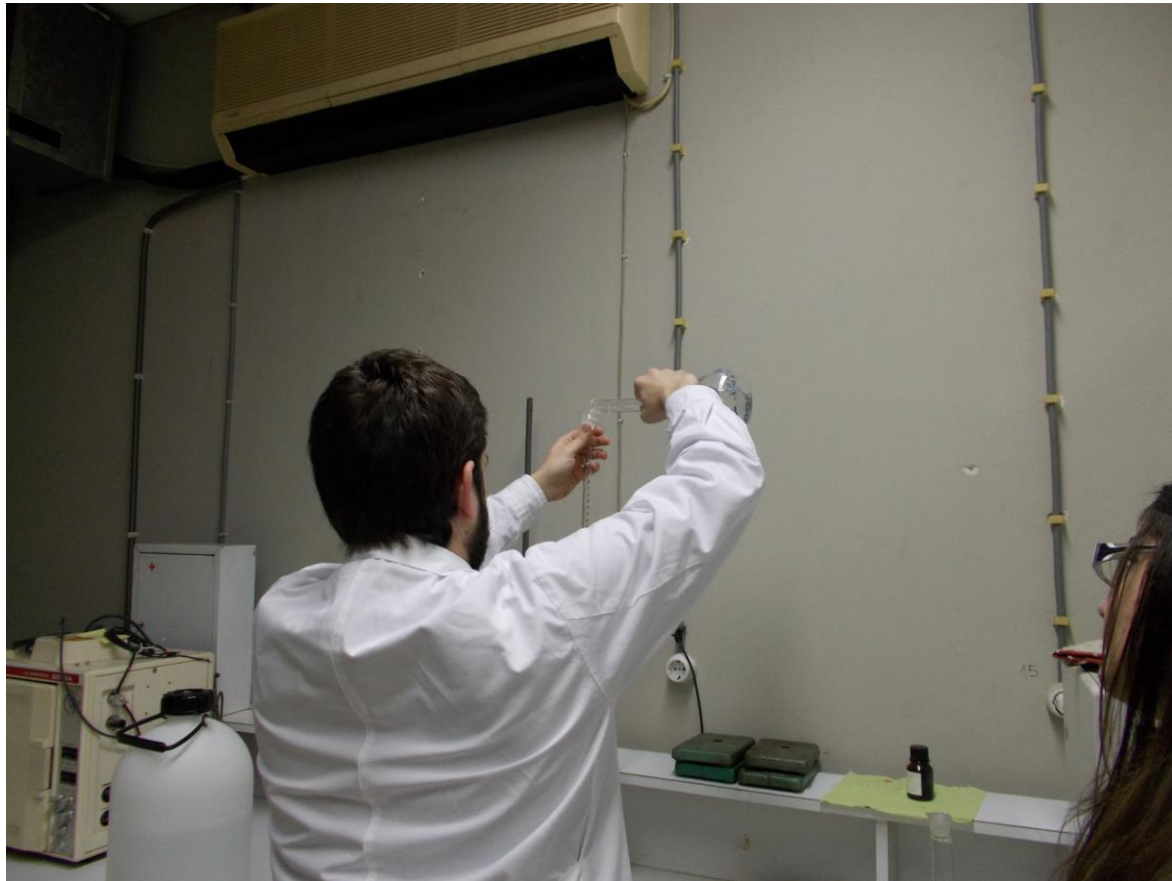
Ανακινούμε ώστε να διαλυθεί το ίζημα που έχει δημιουργηθεί στα προηγούμενα βήματα



Το δείγμα φυλάσσεται στο
σκοτάδι για 10 λεπτά



Η προχοΐδα πληρώνεται με θειοθειικό νάτριο



Το δείγμα μεταφέρεται σε κωνική
και προστίθεται δείκτης αμύλου



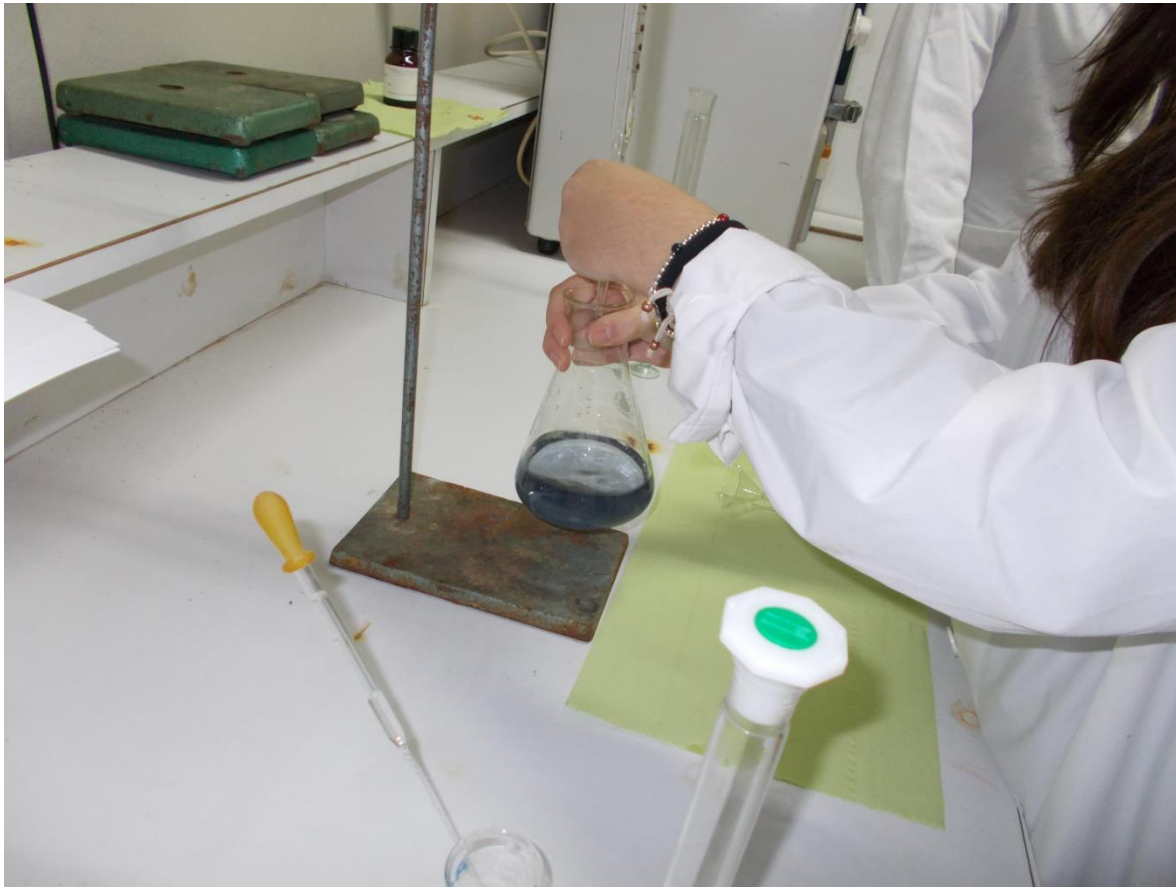
Με την προσθήκη του δείκτη το
χρώμα αλλάζει από κίτρινο σε
σκούρο μπλε



Ξεκινάει η τιτλοδότηση



Το χρώμα ανοίγει σε ανοικτό μπλε



Σημειώνουμε τον όγκο όταν το διάλυμα γίνεται διάφανο



Σημασία

- Απαραίτητο για τη ζωή των αερόβιων οργανισμών
- Κατανάλωση
 - Οργανισμός
 - Θερμοκρασία

ΟΡΓΑΝΙΚΑ

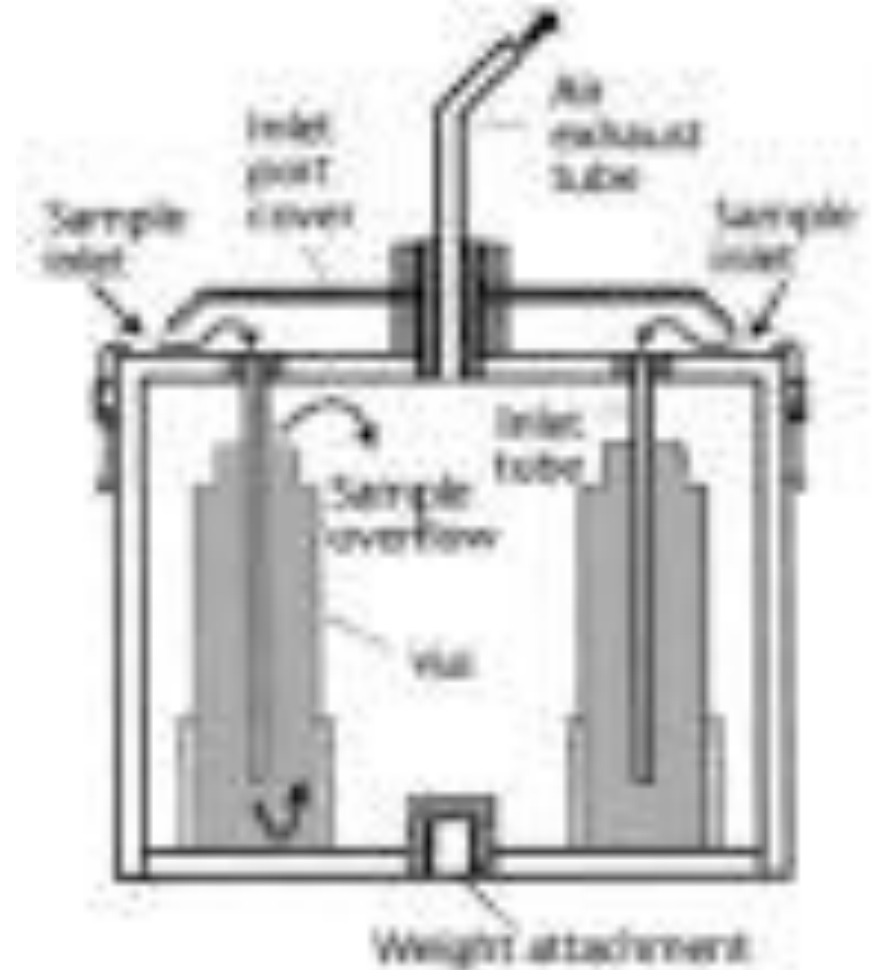
- Πηγές:
 - Η χέρσος
 - Πρωτογενής παραγωγή
 - Αποσύνθεση οργανισμών
 - Εκκρίσεις των οργανισμών

Οργανικός άνθρακας

- Οργανικός άνθρακας στη θάλασσα μπορεί να χωριστεί ή να μετρηθεί σε μία από τις ακόλουθες μορφές:
 - Διαλυμένος (DOC <math>< 1\mu\text{m}</math>)
 - Σωματιδιακός (POC > 1 μm)
 - Πτητικός (VOC)
 - Ολικός (TOC)

VOC

- Δειγματολήπτες για τη μέτρηση πτητικών
- Από ανοξείδωτο ατσάλι και γυαλί
- Διώχνει τα αέρια πριν μπει το νερό
- Κλείνει τις εισόδους του νερού



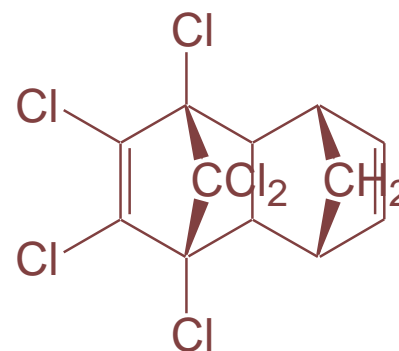
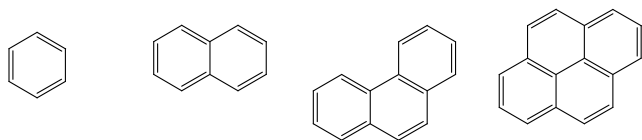
Πετρελαιοκηλίδα

- Από πολυμερές
- 10 φορές πιο πολύ δείγμα από παραδοσιακές μεθόδους μετάγγισης



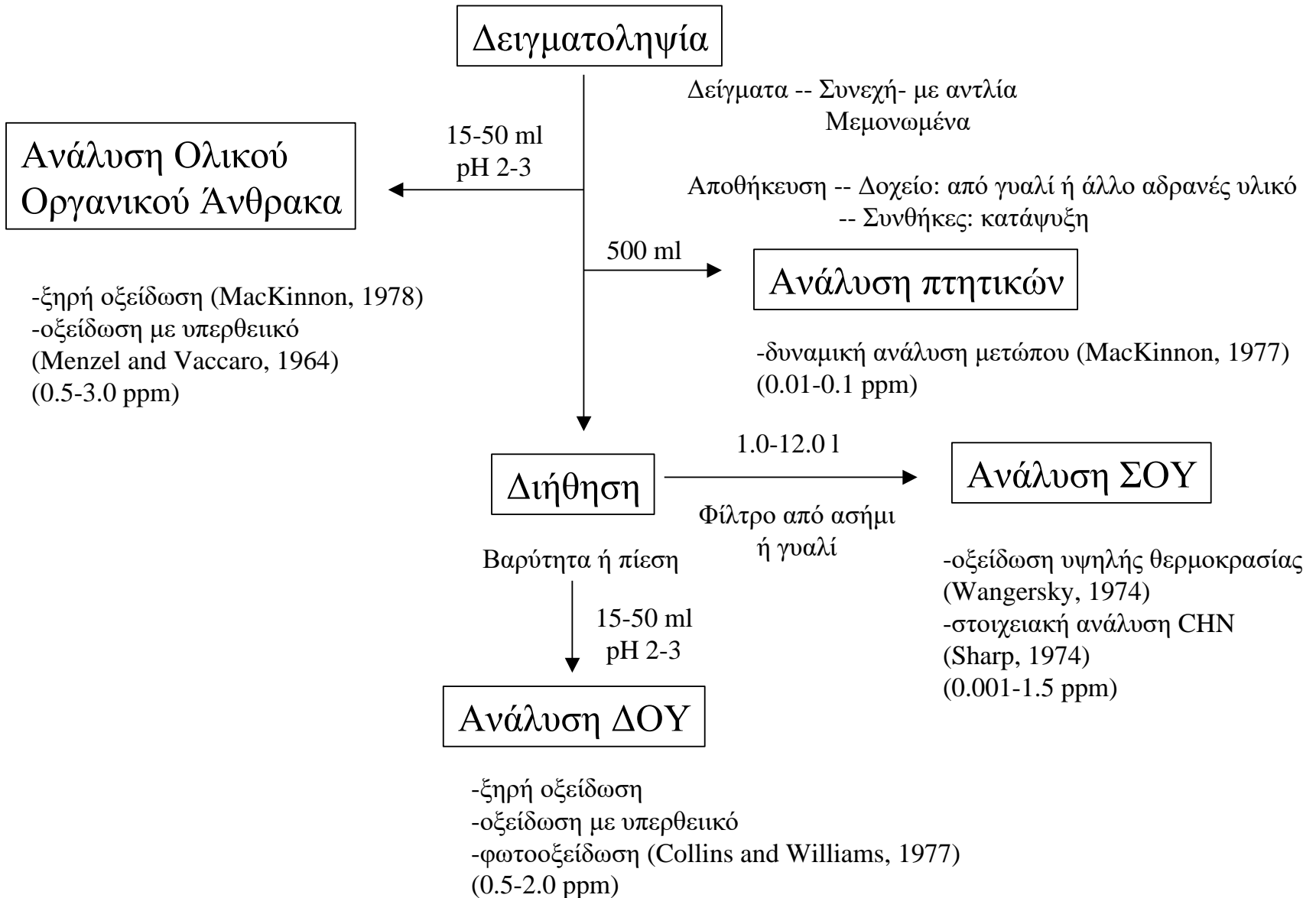
Μία άλλη προσέγγιση

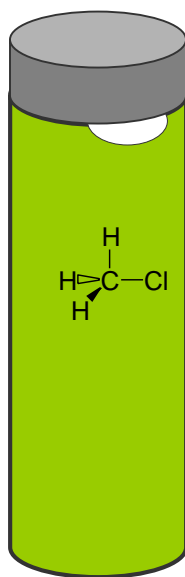
- είναι ο διαχωρισμός και η μέτρηση:
 - ομάδων ενώσεων (π.χ. Αλκοόλες, Υδρογονάνθρακες, κλπ.) ή
 - αυτόνομων ενώσεων (π.χ. οκτάνιο, επτανόλη, κλπ.)



- Τα χαρακτηριστικά που καθιστούν δύσκολη τη μέτρηση των οργανικών ενώσεων στο θαλασσινό νερό είναι:
 - οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο νερό
 - ότι απαιτείται εξέλιξη της τεχνολογίας για μεγαλύτερη ευαισθησία των οργάνων

Μέθοδοι για την Ανάλυση του Οργανικού Άνθρακα στο Θαλασσινό Νερό





Μία άλλη προσέγγιση

- Μέτρηση άλλων παραμέτρων
- Όπως
 - COD
 - BOD
 - Χλωροφύλλη
 - ATP

COD θαλασσινού νερού

- Προσοχή για τη μέτρηση του COD στο θαλασσινό νερό υπάρχει πρόβλημα λόγω της ύπαρξης των ιόντων χλωρίου τα οποία οξειδώνονται.
- Χρειάζεται προεπεξεργασία με θειικό υδράργυρο ή θειικό άργυρο (?)

Σε κάθε κωνική προστίθενται τα αντιδραστήρια (πυκνό θειικό, θειικός άργυρος και το οξειδωτικό που είναι το διχρωμικό κάλιο) και 20 mL από το κάθε δείγμα



Οι κωνικές προσαρμόζονται σε σύστημα θέρμανσης και ψυκτών και βράζουν για 2 ώρες



Όταν κρυώσουν οι κωνικές αρχίζει τιτλοδότηση με FAS



Προστίθεται δείκτης φερροΐνης



Το χρώμα γίνεται λαδί



Το χρώμα γίνεται σμαραγδί



Το χρώμα γίνεται γαλάζιο



Η φερόϊνη φτιάχνει μαζί με το FAS ένα καστανοκόκκινο σύμπλοκο. Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ο όγκος του FAS που καταναλώθηκε.





BOD

- **Ανοίγουν σε ορισμένο βάθος**
- **Έχουν τα ειδικά αριθμημένα μπουκάλια BOD με το ειδικό καπάκι**

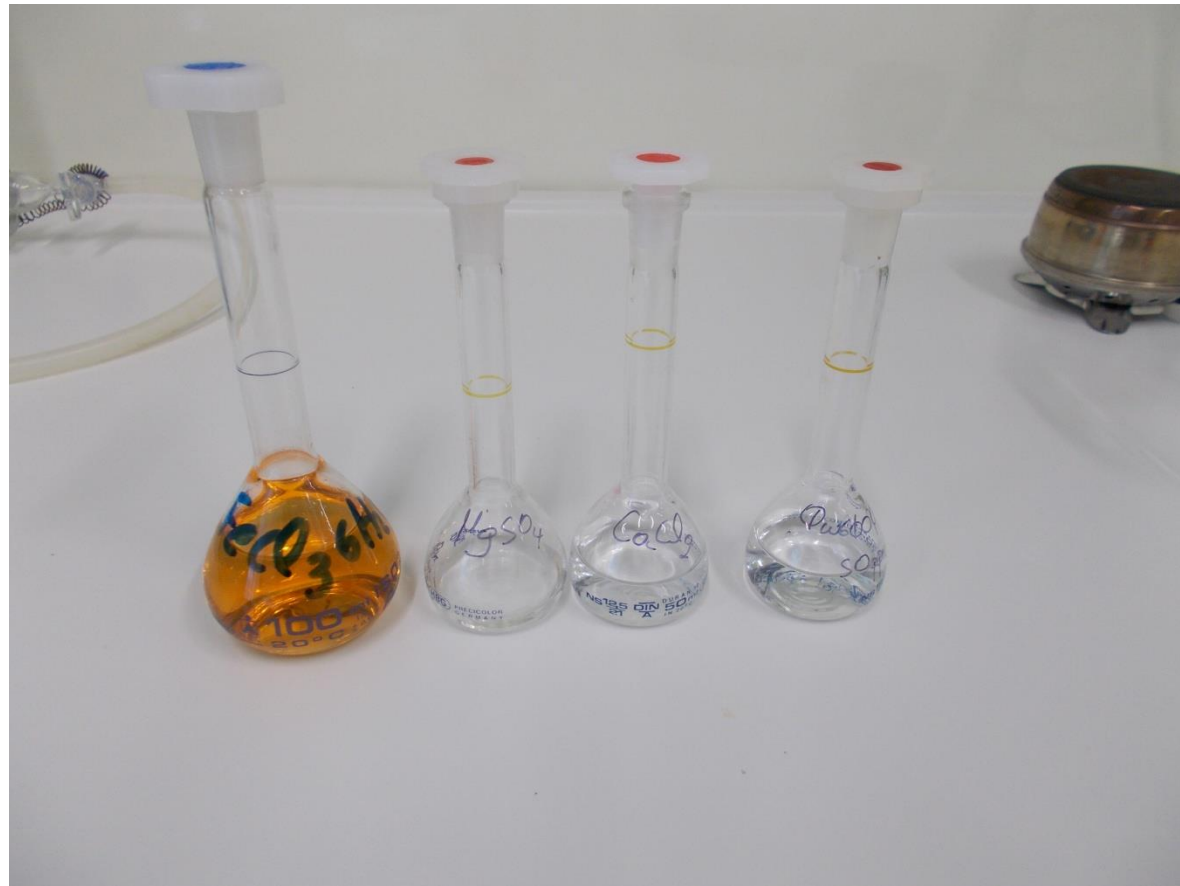
Τα δείγματα Είσοδος, Έξοδος και Ανάμεικτο Υγρό



Ετοιμάζουμε νερό κορεσμένο σε οξυγόνο



Ετοιμάζουμε τα θρεπτικά



Προσθέτουμε τα θρεπτικά στο νερό που από εδώ και πέρα ονομάζεται νερό αραίωσης



Εμβολιάζουμε το νερό αραίωσης με μαγιά από το βιολογικό σταθμό



Θα χρειαστούμε πρότυπο γλυκόζης



Ζυγίζουμε τη γλυκόζη



Γεμίζουμε ως τη χαραγή



Γεμίζουμε τα μπουκάλια του BOD χωρίς να αφήσουμε φυσαλίδες



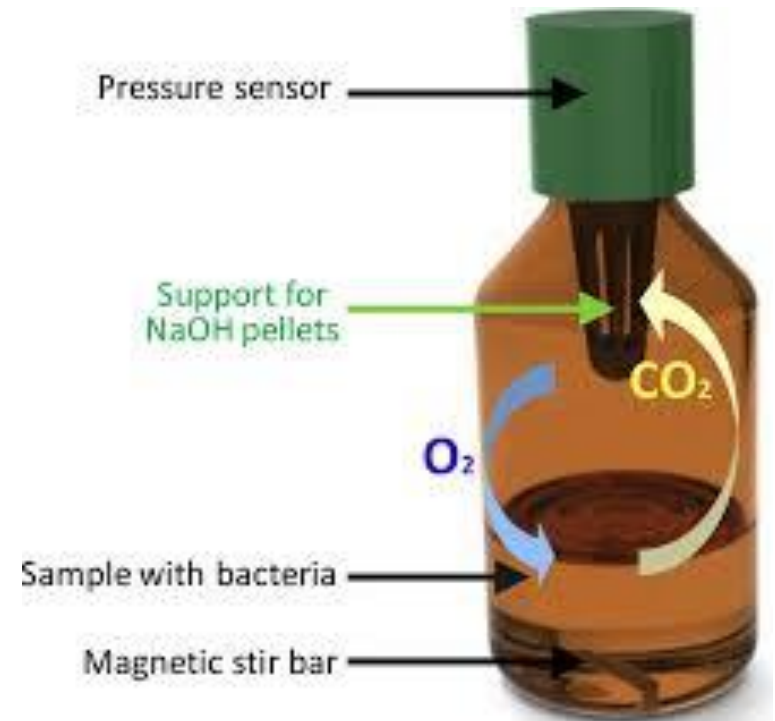
Μετράμε την περιεκτικότητα σε οξυγόνο επί τόπου σε ένα από τα διπλά δείγματα



BOD

- Χρησιμοποιούμε μία από τις παραπάνω μεθόδους για τη μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου
 - Τιτλοδότηση Winkler
 - Ή Ηλεκτρόδιο
- Ξαναμετράμε το διαλυμένο οξυγόνο στα δείγματα μετά από 5 μέρες
- Η διαφορά της περιεκτικότητας του οξυγόνου στα δύο δείγματα λαμβάνοντας υπόψη και την αραίωση του δείγματος είναι το BOD.

Μπορεί να μετρηθεί και με μανομετρική μέθοδο



Σημασία

- Ρύπανση – Κατανάλωση οξυγόνου
- Τροφή ετεροτρόφων οργανισμών
- Ενίσχυση ή παρεμπόδιση της ανάπτυξης
- Καταβύθιση της οργανικής ύλης στα ιζήματα