

Μαρίνα Ν. Δεσποτίδου
Χημικός, Μ.Sc.
Υποψήφιος Διδάκτορας Ε.Μ.Π.
ΚΕΡΕΦΥΤ - ΕΥΔΑΠ



ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

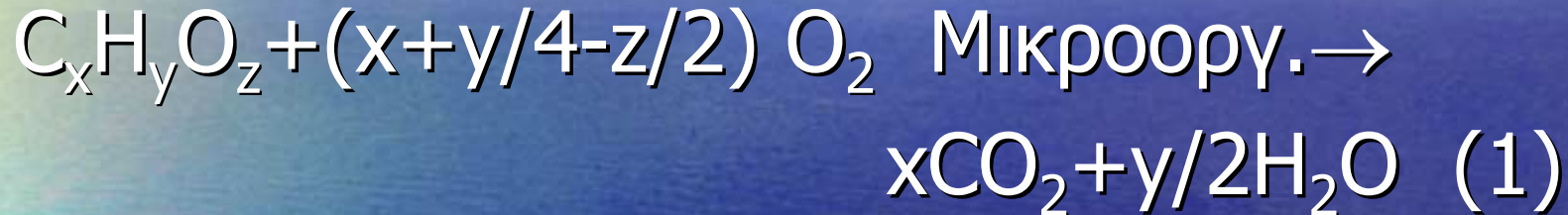
ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ

(Biochemical Oxygen Demand)

- Μέτρο του **οργανικού φορτίου** των αποβλήτων
- Σαν BOD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από μικροοργανισμούς για την οξειδωτική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα απουσία φωτός και σε θερμοκρασία 20°C
- Η βιοχημική οξείδωση είναι βραδεία. Σε χρόνο 20 ημερών έχει οξειδωθεί το 95-99% της οργανικής ύλης των λυμάτων. Δεδομένου ότι ο χρόνος αυτός είναι πολύ μεγάλος, συνήθως μετράται το BOD των πρώτων 5 ημερών (BOD5) όπου έχει διασπαστεί το 70-80% των οργανικών ενώσεων που περιέχουν μόνο C, H, O (αντίδραση 1), ενώ δεν έχει αρχίσει ακόμη η νιτροποίηση των αζωτούχων οργανικών ενώσεων (αντίδραση 2).

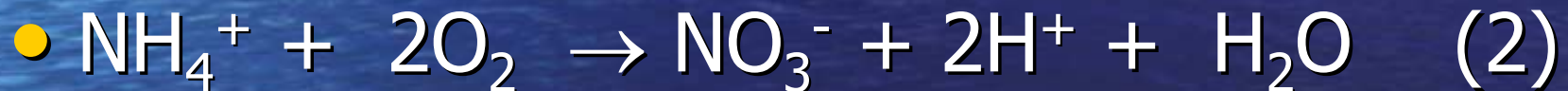
BOD

- Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



(απλές οργανικές ενώσεις)

και επιπλέον :



(αζωτούχες οργανικές ενώσεις).

BOD

- Η σημασία του BOD έγκειται στο ότι αποτελεί μέτρο της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση της οργανικής ύλης που είναι το κυριότερο ρυπαντικό αποτέλεσμα των αποβλήτων στους αποδέκτες
- Είναι όμως προσδιορισμός ιδιαίτερα ευαίσθητος. Η παρουσία τοξικών ουσιών (π.χ. βαρέων μετάλλων) καταστρέφει το σύνολο ή μέρος των μικροοργανισμών και παρεμποδίζει τον παραπάνω προσδιορισμό.
- Στο καθαρό νερό η τιμή του BOD5 είναι 1ppm. Όταν η τιμή του BOD5 προσεγγίζει τα 5ppm, το νερό έχει ρυπανθεί. Τα ακατέργαστα λύματα μιας πόλης έχουν συνήθως τιμές BOD5 100 - 400mg/l . Στα βιομηχανικά απόβλητα οι τιμές του BOD5 μπορεί και να ξεπερνούν τα 10.000mg/l.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

1. Αρχή της μεθόδου

- Είναι ένας εμπειρικός προσδιορισμός στον οποίο ακολουθούνται πρότυπες εργαστηριακές διαδικασίες.
- Γίνεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου DO πριν και μετά την πενθήμερη επώαση του δείγματος.
- Η μέτρηση του DO μετά τις κατάλληλες αρχικές αραιώσεις που θα εξασφαλίζουν αρκετό οξυγόνο για όλη τη διάρκεια της επώασης γίνεται με την τροποποιημένη μέθοδο Winkler, όπως αυτή περιγράφεται στη συνέχεια.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

2. Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων

- Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες με εσφυρισμένο πώμα, που γεμίζονται μέχρι υπερχείλισης και πωματίζονται με προσοχή ώστε να μην κρατήσουν φυσαλίδες αέρα.
- Μεταφέρονται με προσοχή, ώστε να μην είναι εκτεθειμένα στο φως και τη θερμότητα.
- Αν η ανάλυση δεν γίνει εντός δύο ωρών, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C για 24 ώρες.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

3. Απαιτούμενος εξοπλισμός

- Φιάλες επώασης, γυάλινες , με εσφυρισμένο πώμα, γνωστού όγκου (περίπου 300ml), κατάλληλες για προσδιορισμό BOD. Κάθε φιάλη και το πώμα της θα πρέπει να έχουν τον ίδιο αριθμό αναγνώρισης.
- Επωαστικός κλίβανος, σταθερής θερμοκρασίας $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, σκοτεινός, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής DO με το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

4. Βασικά στάδια της πορείας προσδιορισμού

- Παρασκευή νερού αραίωσης

Το νερό αραίωσης είναι απεσταγμένο νερό στο οποίο έχουν προστεθεί τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και έχει ρυθμιστεί το ΡΗ του σε ένα εύρος κατάλληλο για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που βιοαποικοδομούν την οργανική ύλη.

Αν το προς εξέταση δείγμα είναι φτωχό σε μικροοργανισμούς, τότε πρέπει να γίνει εμβολιασμός του με πληθυσμό μικροοργανισμών ικανό να οξειδώσει τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σ' αυτό.

Πρέπει να έχει θερμοκρασία 20 ± 3 °C και να έχει κορεσθεί σε οξυγόνο με ισχυρή ανατάραξη της φιάλης στην οποία παρασκευάζεται.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- **Αραίωση των δειγμάτων**

Είναι αναγκαία η αραίωση των δειγμάτων γιατί κατά την πενθήμερη επώαση απαιτείται περισσότερο οξυγόνο από αυτό που βρίσκεται διαλυμένο στο δείγμα.

Η αραίωση γίνεται σε ογκομετρική φιάλη του 1l με νερό αραίωσης που είναι ήδη έτοιμο.

Η αραίωση που θα γίνει καθορίζεται από την τιμή του αναμενόμενου BOD, όπως αυτή υπολογίζεται από τη σχέση COD/BOD (περίπου 2.5 στα αστικά λύματα)

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- Επώαση των δειγμάτων

Από την ογκομετρική φιάλη το αραιωμένο δείγμα μεταφέρεται στις τρεις φιάλες επώασης οι οποίες γεμίζονται μέχρι υπερχείλισης.

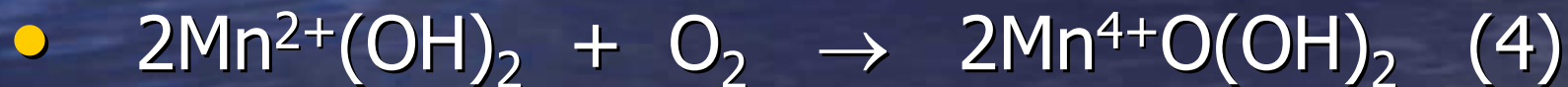
Από αυτές οι δύο τοποθετούνται στον επωαστικό κλίβανο των 20°C για 5 ημέρες ενώ στην τρίτη προσδιορίζεται το αρχικό DO.

Μετά την πάροδο των 5 ημερών προσδιορίζεται το διαλυμένο οξυγόνο και στις άλλες δύο φιάλες επώασης.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

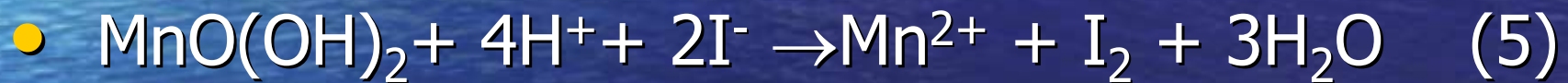
- Μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου DO
Αρχή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός του DO βασίζεται στην προσθήκη στο αραιωμένο δείγμα θειικού μαγγανίου $MnSO_4$ σε αλκαλικό περιβάλλον ($NaOH$) οπότε το διαλυμένο οξυγόνο αντιδρά με το σχηματιζόμενο υδροξείδιο του μαγγανίου $Mn(OH)_2$



ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

Το άλας του μαγγανίου με το μεγαλύτερο σθένος που σχηματίζεται από την αντίδραση 4 αντιδρά σε όξινο περιβάλλον με το ιωδιούχο άλας και παράγεται ιώδιο το οποίο στη συνέχεια ογκομετρείται με το πρότυπο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ με χρήση δείκτη αμύλου για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου (εξαφάνιση του μπλε χρώματος)



- Η παρουσία NaN_3 παρεμποδίζει την επίδραση των νιτρωδών στον προσδιορισμό του DO.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- Η τιτλοδότηση του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025N πραγματοποιείται με ογκομέτρηση με διάλυμα $\text{KI}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σε όξινο περιβάλλον παρουσία δείκτη αμύλου.

- Ο συντελεστής διόρθωσης Σ.Δ. του διαλύματος δίνεται από τον τύπο :

$$\text{Σ.Δ.} = 20\text{ml} / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

- και η συγκέντρωση του διαλύματος από τον τύπο :

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.025 \times \text{Σ.Δ.}$$

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

5. Υπολογισμοί

- Αν ο συντελεστής διόρθωσης του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ είναι διάφορος της μονάδας, τότε :

$$DO = \Sigma.\Delta. \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

- Ο υπολογισμός του BOD γίνεται βάσει του τύπου :

$$\text{BOD (mg/l)} = (V1 \times \Sigma\Delta1 - V2 \times \Sigma\Delta2) / A$$

όπου : $V1$ = αρχική κατανάλωση θειοθειικού νατρίου

$V2$ = κατανάλωση θειοθειικού νατρίου μετά την επώαση

$\Sigma\Delta1$ = αρχικός συντελεστής διόρθωσης

$\Sigma\Delta2$ = τελικός συντελεστής διόρθωσης

A = συντελεστής αραιώσης.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- Μερικές φορές για πρακτικούς λόγους γίνεται επώαση του δείγματος για χρόνο 6 ή 4 ημερών. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο υπολογισμός του BOD_5 γίνεται από τη σχέση :

$$BOD_t = L (1 - 10^{-k_1 t})$$

όπου : t = χρόνος επώασης

L = ολική απαίτηση οξυγόνου

k_1 = σταθερά εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση, το PH και τη θερ/σία

- και προκύπτει τελικά : $BOD_5 = 0.9 \times BOD_6$
και $BOD_5 = 1.2 \times BOD_4$

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

6. Ελεγχος μεθόδου

- 6.1 Ελεγχος νερού αραιώσης

Η τιμή του BOD για το νερό αραιώσης πρέπει να είναι αμελητέα, γι' αυτό κατά διαστήματα αυτό ελέγχεται με την εξής μέθοδο : Γεμίζονται 3 φιάλες επώασης με νερό αραιώσης και μετράται αμέσως το DO στη μία από αυτές και μετά από επώαση 5 ημερών στις άλλες δύο.

Η κατανάλωση DO δεν πρέπει να υπερβαίνει τα **0.2 mg/l**.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- **6.2** Δοκιμασία γλυκόζης - γλουταμινικού οξέος

Για προσδιορισμούς BOD όπου δεν απαιτείται εμβολιασμός του δείγματος χρησιμοποιείται σαν πρότυπο διάλυμα ελέγχου ένα διάλυμα από 150mg γλυκόζης και 150mg γλουταμινικού οξέος ανά λίτρο (ζύγιση μετά από ξήρανση επί 1 ώρα στους 103oC). Το διάλυμα παρασκευάζεται αμέσως πριν τον προσδιορισμό. Προσδιορίζεται το BOD σε ένα διάλυμα 2%. **Η τιμή του πρέπει να είναι μεταξύ 198 ± 30 mg/l.**

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- 6.3 Παρατηρήσεις

- Είναι αναγκαίος ο έλεγχος του ΡΗ του δείγματος, το οποίο πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6.5-7.5 η οποία είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Αν η τιμή του ΡΗ είναι μικρότερη από 6.5 ή μεγαλύτερη από 7.5 προστίθεται 0.1N NaOH ή 0.1N H₂SO₄ αντίστοιχα.
- Ο προσδιορισμός δε θεωρείται αξιόπιστος όταν η τιμή της τελικής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου DO₂ είναι μικρότερη από 1 mg/l γιατί η αραιώση είναι ανεπαρκής και όταν η διαφορά DO₁ - DO₂ είναι μικρότερη από 2 mg/l γιατί η αραιώση είναι πολύ μεγάλη.

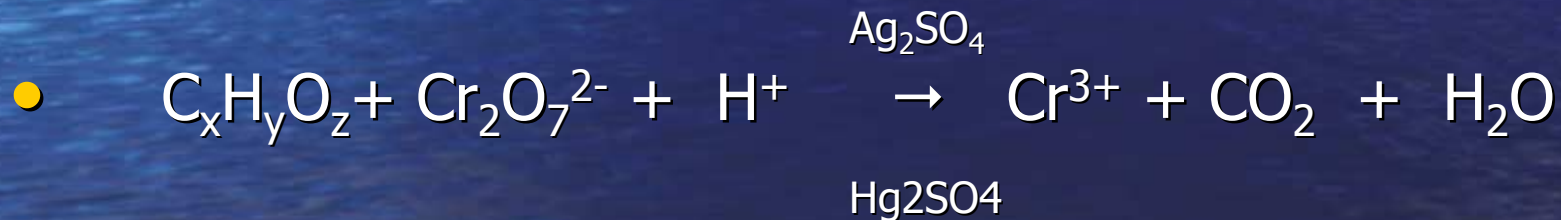
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ BOD

- **7. Παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις**

- Στα δείγματα από δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης όπου μπορεί να υπάρχει ικανός αριθμός νιτροποιητικών μικροοργανισμών και άρα κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου ικανή να επηρεάσει τις μετρήσεις του BOD, συνιστάται η προσθήκη ανασχετικού της νιτροποίησης.
- Δείγματα τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες, όπως ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα επιμεταλλωτηρίων) συχνά απαιτούν ειδική μελέτη και επεξεργασία.

ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (Chemical Oxygen Demand)

- Άλλο μέτρο του οργανικού φορτίου των αποβλήτων είναι το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο COD
- Σαν COD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σ' ένα δείγμα με προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (συνήθως $K_2Cr_2O_7$) σε ισχυρά όξινο περιβάλλον το οποίο επιτυγχάνεται με προσθήκη θειικού οξέος



COD

- Το COD αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενο μέτρο του οργανικού φορτίου των λυμάτων.
- Έχει το **πλεονέκτημα** της ταχύτητας (η μέτρηση ολοκληρώνεται σε 2-3 ώρες ενώ η μέτρηση του BOD απαιτεί 5 ημέρες), αλλά έχει το **μειονέκτημα** ότι μετρά όχι μόνο τη βιοδιασπάσιμη αλλά και τη μη βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη.
- Έχει ιδιαίτερη αξία για τα απόβλητα που περιέχουν τοξικές ουσίες οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του BOD. Το ποσό όμως των συνοξειδούμενων ανόργανων ενώσεων πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα ώστε να μην αλλοιώνουν σημαντικά τα αποτελέσματα.

COD

- Ο λόγος COD/BOD είναι πάντα μεγαλύτερος από τη μονάδα, είναι δε τόσο μεγαλύτερος όσο λιγότερο βιοαποικοδομήσιμα είναι τα απόβλητα.
- Σε δείγματα από συγκεκριμένες πηγές γνωρίζουμε από εμπειρία την τιμή του λόγου COD/BOD. Στα αστικά λύματα ισχύει $COD/BOD \sim 2.5$.

COD

1. Αρχή της μεθόδου

- Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων προσδιορίζεται με οξείδωσή τους από το $K_2Cr_2O_7$ σε ισχυρά όξινο περιβάλλον.
- Με τη μέθοδο αυτή οξειδώνεται περισσότερο από 95% των οργανικών ενώσεων.
- Το δείγμα ζέεται με μίγμα γνωστής ποσότητας $K_2Cr_2O_7$ και H_2SO_4 .
- Η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα Fe^{2+}
- Η ποσότητα $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώθηκε είναι ανάλογη με την υπάρχουσα ποσότητα οργανικών ενώσεων.

COD

2. Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων

- Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες. Αν η ανάλυση δεν γίνει την ίδια ημέρα, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν σε $\text{pH} \leq 2$ με προσθήκη πυκνού H_2SO_4 .

3. Απαιτούμενος εξοπλισμός

- Θερμαντικό στοιχείο με κατάλληλες θέσεις για τους σωλήνες (αμπούλες) πέψης και θερμοστάτη στους $150 \pm 2^\circ\text{C}$.

COD

- Η τιτλοδότηση των διαλυμάτων εναμμώνιου θειικού σιδήρου πραγματοποιείται με ογκομέτρηση με διάλυμα διχρωμικού καλίου $K_2Cr_2O_7$ παρουσία δείκτη φερροΐνης έως ότου το διάλυμα από κυανοπράσινο γίνει καστανέρυθρο.
- Η συγκέντρωση των διαλυμάτων υπολογίζεται από τον τύπο :

$$N = \frac{ml (K_2Cr_2O_7)}{ml F.A.S.} \times 0.1002$$

COD

4. Υπολογισμοί

- Οι τιμές του COD υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$\text{COD (mg/l)} = \frac{(A - B) \times N \times 8.000}{\text{ml δείγματος}}$$

- όπου : A = ml F.A.S. που καταναλώθηκαν για τον λευκό προσδιορισμό

B = ml F.A.S. που καταναλώθηκαν για το δείγμα

N = κανονικότητα διαλύματος F.A.S.

COD

5. Έλεγχος μεθόδου

- Για τον έλεγχο της μεθόδου παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα γνωστού COD.
- Συνήθως χρησιμοποιείται όξινο φθαλικό κάλιο $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ το οποίο έχει θεωρητικά τιμή COD ίση προς $1,176 \text{ mg O}_2/\text{mg O.Φ.Κ.}$
- Με βάση την τιμή αυτή παρασκευάζεται ένα πρότυπο διάλυμα O.Φ.Κ. με $\text{COD} = 500 \text{ mg/l}$

COD

6. Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις

- Το δείγμα δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από 2 g/l **χλωριούχων ιόντων** γιατί αυτά παρουσία $K_2Cr_2O_7$ οξειδώνονται προς στοιχειακό χλώριο. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις η προσθήκη $HgSO_4$ δεσμεύει τα χλωριούχα με σχηματισμό ευδιάλυτων χλωριοσυμπλόκων του τύπου $HgCl_4^{2-}$. Υπάρχουν ειδικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του COD παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριούχων ιόντων.
- Δεν οξειδώνονται πλήρως οι **αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και οξέα με ευθεία αλυσίδα**. Γι' αυτό προστίθεται Ag_2SO_4 ο οποίος δρα καταλυτικά στις παραπάνω αντιδράσεις. Η προσθήκη όμως αυτή οδηγεί στον σχηματισμό ιζημάτων παρουσία ιόντων χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου.

COD

6. Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις (συνέχεια)

- Δεν οξειδώνονται πλήρως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και η πυριδίνη.
- Τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με το $K_2Cr_2O_7$ και δίνουν τιμή COD ίση με 1.4 mg ανά mg N-NO₂. Αν η επίδραση αυτή είναι σημαντική, γίνεται προσθήκη σουλφαμικού οξέος (NH_2SO_3H) σε ποσότητα 10 mg για κάθε mg N-NO₂.

ΣΤΕΡΕΑ

- Η παρουσία των στερεών στους υδάτινους αποδέκτες δημιουργεί ανεπιθύμητες καταστάσεις ανεξάρτητα από τα ειδικότερα χημικά χαρακτηριστικά τους.
- Τα **αιωρούμενα και κολλοειδή** στερεά προκαλούν θολότητα και μειώνουν τη διαπερατότητα του φωτός με αποτέλεσμα την ολική ή μερική αναστολή της φωτοσύνθεσης και τη δημιουργία δυσμενών συνθηκών για τους υδρόβιους οργανισμούς.
- **Επιπλέοντα στερεά** επηρεάζουν δυσμενώς την αισθητική των υδάτινων αποδεκτών, όπως και τα αιωρούμενα και κολλοειδή και επιπλέον μπορούν να παρεμποδίσουν την μεταφορά οξυγόνου μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού.
- Τα **καθιζάνοντα στερεά** σχηματίζουν πυθμενική ιλύ.

ΣΤΕΡΕΑ

Ορισμοί

- Ολικά στερεά Total Solids TS : Είναι το στερεό υπόλειμμα μετά από εξάτμιση στους 103-105°C και ζύγισμα. Διακρίνονται ανάλογα με το μέγεθός τους σε :
- Αιωρούμενα στερεά Suspended Solids SS με διάμετρο μεγαλύτερη από 1μm.
- Κολλοειδή με διάμετρο 1nm-1μm. Για να επιτευχθεί η απομάκρυνση των κολλοειδών από τα απόβλητα απαιτείται προσθήκη κροκιδωτικών ακολουθούμενη από καθίζηση.
- Διαλυμένα στερεά Dissolved Solids DS με διάμετρο μικρότερη από 1nm. Τα διαλυμένα στερεά αποτελούνται από οργανικά και ανόργανα μόρια και ιόντα που είναι διαλυμένα στο νερό.

ΣΤΕΡΕΑ

Τα αιωρούμενα στερεά διακρίνονται σε καθιζάνοντα και μη καθιζάνοντα.

- **Καθιζάνοντα** είναι αυτά τα οποία κατακάθονται στον πυθμένα ενός κωνικού δοχείου (κώνος Imhoff) κατά τη διάρκεια μιας ώρας. Τα καθιζάνοντα είναι μία κατά προσέγγιση μέτρηση της ποσότητας λάσπης που θα απομακρυνθεί κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων
- **Πτητικά στερεά Volatile Solids VS** : Προσδιορίζονται με καύση του στερεού υπολείμματος στους 550°C. Κατά την καύση οξειδώνονται πρακτικά όλες οι οργανικές ουσίες, επομένως η απώλεια βάρους η οποία προσδιορίζει τα πτητικά στερεά αποτελεί μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα, αν και κατά την καύση απομακρύνονται και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά.

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ SS

1. Αρχή της μεθόδου

- Μία ποσότητα δείγματος διέρχεται από προζυγισμένο φίλτρο ινών υάλου και το υπόλειμμα το οποίο συγκρατείται στο φίλτρο ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους στους 103 - 105°C. Η αύξηση του βάρους του φίλτρου είναι τα ολικά αιωρούμενα στερεά.
- Το δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό, γι' αυτό απαιτείται καλή ανάδευση και αποκλεισμός τυχόν μεγάλων σωματιδίων επιπλεόντων ή συσσωματωμάτων. Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το στερεό υπόλειμμα να μην ξεπερνά τα 200 mg και να εξασφαλίζεται η πλήρης απομάκρυνση του ύδατος από αυτό.

SS

2. Δειγματοληψία - Συντήρηση δειγμάτων

- Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες ή πλαστικές φιάλες. Αν η ανάλυση δεν γίνει αμέσως τα δείγματα διατηρούνται στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C για 24 ώρες.

3. Απαιτούμενος εξοπλισμός

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Ηθμοί ινών υάλου (Millipore AP40 ή αντίστοιχα)
- Ξηραντήριο σε θερμοκρασία 103 - 105 °C

SS

5. Υπολογισμοί

- Οι τιμές των αιωρούμενων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$SS \text{ (mg/l)} = \frac{(B - A) \times 1000}{\text{ml δείγματος}}$$

- όπου : B = βάρος ηθμού μετά την διήθηση σε mg

A = αρχικό βάρος ηθμού σε mg

ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ DS

1. Αρχή της μεθόδου

- Μία ποσότητα δείγματος διέρχεται από φίλτρο ινών υάλου και ορισμένος όγκος από το διήθημα ξηραίνεται σε προζυγισμένη κάψα στους 180 ± 2 °C μέχρι σταθερού βάρους.
- Η αύξηση του βάρους της κάψας είναι τα ολικά διαλυμένα στερεά.
- Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το στερεό υπόλειμμα να μην ξεπερνά τα 200 mg ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης απομάκρυνση του ύδατος από αυτό.

DS

2. Πιθανές παρεμποδίσεις

- Δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} είναι υγροσκοπικά και πιθανόν να απαιτούν παρατεταμένη ξήρανση για την πλήρη απομάκρυνση του ύδατος, προσεκτική ψύξη και άμεση ζύγιση.

3. Απαιτούμενος εξοπλισμός

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Ηθμοί ινών υάλου (Millipore AP40 ή αντίστοιχα)
- Υδατόλουτρο
- Ξηραντήριο σε θερμοκρασία $180 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$

DS

4. Υπολογισμοί

- Οι τιμές των διαλυμένων στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο:

$$DS \text{ (mg/l)} = \frac{(B - A) \times 1000}{\text{ml δείγματος}}$$

- όπου : B = βάρος κάψας και στερεού υπολείμματος, σε mg
A = αρχικό βάρος κάψας, σε mg

ΠΤΗΤΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ VSS

1. Αρχή της μεθόδου

- Το υπόλειμμα το οποίο λαμβάνεται κατά τον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών καίγεται στους 550 °C μέχρι σταθερού βάρους. Η απώλεια βάρους είναι τα πτητικά αιωρούμενα στερεά .

2. Απαιτούμενος εξοπλισμός

- Συσκευή διήθησης γυάλινη με αντλία κενού
- Ηθμοί ινών υάλου (Millipore AP40 ή αντίστοιχα)
- Φούρνος σε θερμοκρασία 550 °C

VSS

3. Υπολογισμοί

- Οι τιμές των πτητικών στερεών υπολογίζονται με βάση τον τύπο :

$$VSS \text{ (mg/l)} = \frac{(B - C) \times 1000}{\text{ml δείγματος}}$$

- όπου : B = βάρος κάψας και στερεού υπολείμματος πριν την καύση (mg)
C = βάρος κάψας και στερεού υπολείμματος μετά την καύση (mg)

ΚΑΘΙΖΑΝΟΝΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

1. Αρχή της μεθόδου

- Τα καθιζάνοντα στερεά προσδιορίζονται ογκομετρικά σε κώνους Imhoff όπου αφήνονται να κατακαθίσουν επί μία ώρα. Μετρώνται σε ml/l.

2. Απαιτούμενος εξοπλισμός

- Κώνοι Imhoff (1λίτρου)

ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

- Κατά τον προσδιορισμό λιπών και ελαίων, δεν γίνεται μέτρηση της ποσότητας μιας συγκεκριμένης χημικής ουσίας, αλλά ποσοτικός προσδιορισμός ομάδων ουσιών με παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά, βάσει της κοινής τους διαλυτότητας σε ένα οργανικό διαλύτη.
- Ο όρος "λίπη και έλαια" επομένως, αναφέρεται στο σύνολο των ουσιών που ανακτώνται μετά από εκχύλιση σε συγκεκριμένο διαλύτη.

ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

1. Αρχή της μεθόδου

- Τα διαλυμένα ή γαλακτωματοποιημένα λίπη και έλαια εκχυλίζονται από την υδατική φάση με κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση και το υπόλειμμα (λίπη και έλαια) προσδιορίζεται σταθμικά.

2. Εξοπλισμός

- Διαχωριστικές χοάνες 0,5 l.
- Ηθμοί διήθησης, Whatman 40 ή ισοδύναμοι.
- Φυγόκεντρος
- Σωλήνες φυγοκέντρωσης, γυάλινοι.
- Υδατόλουτρο
- Ξηραντήρας
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1l.
- Γυάλινα χωνιά.

ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

3. Συντήρηση δείγματος.

- Όταν η ανάλυση πρόκειται να καθυστερήσει για περισσότερο από 2 ώρες, το δείγμα οξινίζεται με 1:1 θειϊκό οξύ σε pH 2 ή μικρότερο και τοποθετείται σε ψυγείο. Στο εργαστήριο το δείγμα δεν πρέπει να χωρίζεται σε υποδείγματα.

ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

4. Υπολογισμοί

- Η περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια (Λ+Ε), δίνεται από τον τύπο :

$$mg(\Lambda+E)/l = \frac{(A-B) \times 1000}{ml \text{ δείγματος}}$$

ml δείγματος

- όπου το Α και Β το τελικό και αρχικό βάρος της κάψας πορσελάνης αντίστοιχα.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

1. Συντήρηση δείγματος

- Τα δείγματα θα πρέπει να έχουν ληφθεί με ικανοποιητικό τρόπο ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά.
- Αμεση συντήρηση των δειγμάτων μετά τη δειγματοληψία, οξινίζοντας με πυκνό HNO_3 σε $\text{pH} < 2$. (Συνήθως προσθήκη 1,5 ml π. HNO_3 στο δείγμα είναι επαρκής).
- Μετά την οξίνιση το δείγμα συντηρείται στο ψυγείο στους 4°C προς αποφυγή αλλαγής του όγκου εξαιτίας της εξάτμισης.
- Με αυτές τις προϋποθέσεις τα δείγματα παραμένουν σταθερά για περισσότερο από 6 μήνες (εκτός του Hg για τον οποίο το όριο συντήρησης είναι 5 εβδομάδες).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

2. Πέψη δειγμάτων Σκοπός

- Μείωση παρεμποδίσεων οργανικών ουσιών και μετατροπή των ενώσεων των μετάλλων σε κατάλληλη μορφή ώστε να μπορούν να προσδιοριστούν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

3. Εξοπλισμός

- 1. Θερμαντική πλάκα
- 2. Ποτήρια ζέσεως των 150 ή 200 ml
- 3. Ογκομετρικές φιάλες των 100 ml
- 4. Υαλοι ωρολογίου

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

- 3. Προσδιορισμός μετάλλων με τη μέθοδο της φλογοφασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης

Αρχή μεθόδου

- Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου, που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση.
- Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται συνήθως με φλόγα η οποία όμως δε διαδραματίζει κανένα ρόλο στη διέγερση των ατόμων.
- Η διέγερση των ατόμων επιτελείται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή, διαβιβάζεται μέσω της φλόγας και αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για μία ηλεκτρονική μετάπτωση απ' τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διηγερμένη κατάσταση.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

- *Επειδή μας ενδιαφέρει ο αριθμός N_0 των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος και αντιπροσωπεύει τη μεγάλη πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα, και όχι ο αριθμός N_u των διηγερμένων ατόμων, η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατόν χαμηλότερη, υπό την προϋπόθεση όμως ότι η ενέργεια της φλόγας επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου.*

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

- *Η απορρόφηση A ακολουθεί το νόμο του Beer*
$$A = \log P_0/P = 0,434Kvb = \kappa bN_0 = \kappa c$$

όπου

- *A = απορρόφηση*
- *P_0 = ισχύς της προσπίπτουσας στη φλόγα ακτινοβολίας*
- *P = ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη δίοδο από τη φλόγα*
- *K_v = συντελεστής ατομικής απορρόφησης*
- *b = μήκος της διανυθείσης διαδρομής μέσα στη φλόγα (η φλόγα επιτελεί και το ρόλο κυψελίδας)*

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Εξοπλισμός

- Πλήρες σύστημα φασματοφωτομέτρου A.A.
- Λυχνίες στοιχείων (Cr, Cu, Fe, Zn, Ni, Cd, Pb, Al)

Παρατηρήσεις

- Ο Hg είναι το μοναδικό μέταλλο που προσδιορίζεται με την τεχνική της άφλογης φασματοφωτομετρίας A.A. (φούρνο γραφίτη).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

(Μέθοδος V-Mo αμμωνίου, φωτομετρική)

1. Προκαταρκτικό στάδιο χώνευσης

- Στον ολικό φώσφορο περιλαμβάνονται ο διαλυμένος και ο αιωρούμενος φώσφορος (δηλ. όλες οι μορφές του φωσφόρου: ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά ιόντα και οργανικός φώσφορος).
- Ο δεσμευμένος φώσφορος (σε οργανικές ή ανόργανες ενώσεις) αποδεσμεύεται υπό τη μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων, με χώνευση σε όξινο περιβάλλον και σε υψηλή θερμοκρασία.
- Η συνηθέστερη μέθοδος χώνευσης πραγματοποιείται με νιτρικό και θειικό οξύ και είναι αρκετά δραστική, λιγότερο χρονοβόρα και συνιστάται για τα περισσότερα δείγματα.

ΤΡ

2. Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών με τη μέθοδο βαναδομολυβδαινοφωσφορικού οξέος

- Τα διαλυμένα ορθοφωσφορικά, σε όξινο περιβάλλον, αντιδρούν με το μολυβδαινικό αμμώνιο σχηματίζοντας φωσφορομολυβδαινικό σύμπλοκο, από το οποίο, παρουσία βαναδικού αμμωνίου, παράγεται βαναδομολυβδαινοφωσφορικό οξύ, με χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα (η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών).
- Με την αντίδραση φωσφόρου και μολυβδαινικών (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{32}^{4-}$) σε όξινο περιβάλλον, σχηματίζονται τα παρακάτω σύμπλοκα:
- $$\text{PO}_4^{3-} + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 12\text{H}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12} + 21\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{PO}_4^{3-} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$$

ΤΡ

- Ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών επιτυγχάνεται μέσω σχηματισμού ετεροπολυοξέων ή αλάτων τους, αλλά η ευαισθησία της μεθόδου του φωσφομολυβδαινικού αμμωνίου είναι μικρή. Συνεπώς, συνιστάται η προσθήκη βαναδικού αμμωνίου, που σχηματίζει το παρακάτω τελικό προϊόν :
- $$\text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4\text{VO}_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PO}_4\text{VO}_3\text{Mo}_{16}\text{O}_{48}^{4-}$$

(Οι δύο τελευταίες αντιδράσεις δεν είναι ισοσταθμισμένες).

ΤΡ

3. Παρεμποδίσεις

- Θετικό σφάλμα δημιουργείται από την παρουσία **πυριτικών** και **αρσενικικών ιόντων**. Συγκεκριμένα, τα πυριτικά ιόντα δρούν όπως τα φωσφορικά, παράγοντας κίτρινο πυριτιομολυβδαινικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, το οποίο όμως, είναι ευδιάλυτο. Όταν η συγκέντρωση του οξέος είναι μεγαλύτερη από 0,2N, τα πυριτικά δε δρούν παρεμποδιστικά. Τα **αρσενικικά** ιόντα παράγουν παρεμφερή σύμπλοκα, τα οποία παρεμποδίζουν σοβαρά τον προσδιορισμό των φωσφορικών. Για το λόγο αυτό, σε δείγματα με συγκεντρώσεις αρσενικικών πάνω από 0,05 mg/l, επιβάλλεται η απομάκρυνσή τους με ιονανταλλακτική στήλη ή με εκχύλιση.
- Αρνητικά σφάλματα δημιουργούνται και από την παρουσία **φθοριούχων, θορίου, βισμούθιου, θειωδών, θειοθειικών, θειοκυανιούχων ιόντων και περίσσειας μολυβδαινίου**.
- Η παρουσία ιόντων **σιδήρου**, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 100 mg/l, δημιουργεί κυανό χρώμα στο διάλυμα.
- Αν χρησιμοποιηθεί **HNO_3** στη διαδικασία, **η παρουσία χλωριόντων** σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 75 mg/l, επηρεάζει τη μέτρηση των ορθοφωσφορικών.

ΤΡ

4. Εργαστηριακός εξοπλισμός

- α) Φασματοφωτόμετρο. Χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο σε μήκη κύματος 400 – 490 nm (η επιλογή του μήκους κύματος εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση ορθοφωσφορικών και την επιθυμητή ευαισθησία).
- β) Γυάλινα σκεύη. Χρησιμοποιούνται γυάλινα σκεύη αποκλειστικά για τη μέτρηση αυτή, τα οποία πλένονται με χλιαρό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και ξεπλένονται καλά με απεσταγμένο νερό, ενώ, μετά από τη χρησιμοποίησή τους, φυλάσσονται καλυμμένα και πληρωμένα με νερό.

ΤΡ

5. Υπολογισμοί

- Φωτομετρούμε στα 470 nm μετά από τουλάχιστον 10 λεπτά και κάνουμε τη γραφική παράσταση $A = f(C)$.
- Δεν είναι απαραίτητο να γίνεται καμπύλη αναφοράς κάθε φορά. Πρέπει να γίνεται τουλάχιστον ένα standard με κάθε set δειγμάτων.
- Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται ως εξής:

$$\text{mg P/l} = [\text{mg P (στα 50 ml δείγματος)}] / (\text{ml δείγματος}) \times 1000$$

Προσδιορισμός ολικού αζώτου (μέθοδος μακρο-Kjeldahl)

- Με τη μέθοδο προσδιορισμού ολικού αζώτου κατά Kjeldahl μετρείται η ελεύθερη αμμωνία και η αμμωνία που σχηματίζεται κατά τη διάσπαση των αζωτούχων οργανικών ενώσεων (όπως πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα κ.α.).
- Ως ολικό άζωτο κατά Kjeldahl ορίζεται το άθροισμα της ελεύθερης αμμωνίας και του οργανικού αζώτου. Με τη μέθοδο αυτή δεν προσδιορίζονται τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα, η υδραζίνη, τα νιτρίλια και οι πυριδίνες. Η μέθοδος μακρο- Kjeldahl εφαρμόζεται σε δείγματα με υψηλή ή χαμηλή συγκέντρωση οργανικού αζώτου.

ΤΝ

1. Αρχή μεθόδου

- Το δείγμα θερμαίνεται σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον θειικού οξέος και θειικού καλίου παρουσία καταλύτη για τη μετατροπή του οργανικού αζώτου σε θειικό αμμώνιο.
- Ο καταλύτης είναι άλας Cu και κατά τη διάρκεια της καύσης σχηματίζεται αμμωνιακός χαλκός που διαλυτοποιείται με την προσθήκη θειοθειικού νατρίου.
- Η θέρμανση του δείγματος με το οξειδωτικό μίγμα συνεχίζεται μισή ώρα μετά τη στιγμή που θα εμφανιστούν λευκοί ατμοί τριοξειδίου του θείου και το διάλυμα γίνει διαυγές.

TN

1. Αρχή μεθόδου (συνέχεια)

- Στη συνέχεια με προσθήκη θειοθειικού νατρίου και περίσσειας υδροξειδίου του νατρίου αποσπάζεται η ελεύθερη αμμωνία και δεσμεύεται σε βορικό οξύ.
- Τέλος η αμμωνία προσδιορίζεται ογκομετρικά με οξύ ή ηλεκτροχημικά. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

TN

2. Εργαστηριακός εξοπλισμός

- Φιάλες μακρο- Kjeldahl χωρητικότητας 800 ή 1000 ml
- Συσκευή πέψης. Η πέψη πραγματοποιείται σε συσκευή με ρύθμιση θερμοκρασίας και σύστημα απομάκρυνσης και εξουδετέρωσης των παραγόμενων ατμών τριοξειδίου του θείου (απαγορεύεται η εισπνοή τους).
- Συσκευή απόσταξης

TN

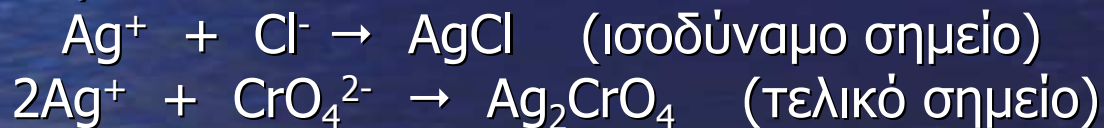
3. Παρεμποδίσεις

- Συγκεντρώσεις **νιτρικών** μεγαλύτερες από 10 mg/l μπορούν να οξειδώσουν μέρος της αμμωνίας που απελευθερώνεται από την υγρή καύση του οργανικού αζώτου προς υποξείδιο του αζώτου, δημιουργώντας αρνητικό σφάλμα.
- Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά την υγρή καύση του οργανικού αζώτου προς αμμωνία είναι 380 °C περίπου. Αν όμως το δείγμα έχει **μεγάλη περιεκτικότητα σε άλατα ή ανόργανα διαλυτά στερεά** η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 400 °C. Στη θερμοκρασία αυτή πυρολύεται το άζωτο δημιουργώντας αρνητικό σφάλμα στη μέτρηση. Για να περιοριστεί το σφάλμα προστίθεται περίσσεια θειικού οξέος (1ml π. H₂SO₄ /g άλατος) ώστε η αναλογία οξέος – αλάτων στο οξειδωτικό μείγμα να διατηρηθεί σταθερή και η θερμοκρασία να παραμείνει στο επιθυμητό επίπεδο. Μεγάλη προσθήκη θειικού οξέος μπορεί να προκαλέσει ταπείνωση της θερμοκρασίας του μείγματος και η καύση του δείγματος να είναι ελλιπής.
- Τέλος η ύπαρξη **υψηλού οργανικού φορτίου** μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση μέρους του θειικού οξέος για την οξείδωσή του (προς CO₂ και H₂O) και να προκληθεί αύξηση της θερμοκρασίας καύσης, δημιουργώντας αρνητικό σφάλμα. Για να περιοριστούν τα σφάλματα αυτά προηγείται ο προσδιορισμός του COD του δείγματος και προστίθενται 10 ml π. H₂SO₄ ανά 3g COD.
- Ορισμένα από τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια μπορεί να περιέχουν **ίχνη αμμωνίας**. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η προετοιμασία τυφλού, στο οποίο προστίθενται οι ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων με το δείγμα.

ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ

1. Αρχή μεθόδου

- Η μέθοδος αυτή επιλέγεται για δείγματα σχετικά διαυγή και με περιεκτικότητα 0,15 – 10 mg Cl⁻ στο προς τιτλοδότηση δείγμα.
- Σε ουδέτερα ή ελαφρά αλκαλικά διαλύματα, το χρωμικό κάλιο (K₂CrO₄) μπορεί να δείξει το τελικό σημείο στην ογκομέτρηση ιόντων χλωρίου (Cl⁻) με νιτρικό άργυρο (AgNO₃). Ο χλωριούχος άργυρος (AgCl) καταβυθίζεται ποσοτικά πριν σχηματιστεί ο κόκκινος χρωμικός άργυρος (Ag₂CrO₄).
- Λόγω του ότι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης αυτής είναι πριν από το τελικό σημείο, απαιτείται να γίνει "τυφλός" προσδιορισμός χρησιμοποιώντας απεσταγμένο νερό στη θέση του δείγματος.



ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ

2. Συντήρηση δείγματος

- Δεν απαιτούνται ειδικές συνθήκες συντήρησης όταν το δείγμα χρειάζεται να παραμείνει.

3. Παρεμποδίσεις

- Η ποσότητα Cl^- στα λύματα είναι πάντα υψηλότερη από ότι στο καθαρό νερό, αφού το NaCl είναι συστατικό των τροφών που περνάει αυτούσιο στα οικιακά λύματα ή επίσης παράγεται σε βιομηχανικές διαδικασίες.

ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ

3. Παρεμποδίσεις (συνέχεια)

- Ουσίες που φυσιολογικά βρίσκονται στο πόσιμο νερό σε συκεκριμένες συγκεντώσεις δεν παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό Cl^- . Τα ιόντα Br^- , I^- , CN^- προσδιορίζονται επίσης με την ίδια μέθοδο με αποτέλεσμα, η ύπαρξή τους στο δείγμα, να προκαλεί θετικό σφάλμα.
- Τα ιόντα S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} παρεμποδίζουν τη μέτρηση αλλά μπορούν να απομακρυνθούν με κατεργασία με H_2O_2 .
- Τα **ορθο- PO_4** , σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 25mg/l , παρεμποδίζουν γιατί καταβυθίζονται σαν Ag_3PO_4 .
- Ο **σίδηρος** σε συγκέντρωση πάνω από 10mg/l παρεμποδίζει γιατί καλύπτει το τελικό σημείο.

ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ

4. Εξοπλισμός

- Κωνικές φιάλες των 250ml
- Προχοϊδα από σκούρο γυαλί των 50 ml

5. Υπολογισμοί

$$\text{mg Cl}^- / \text{L} = \frac{(A-B) \times N \times 35.450}{\text{ml δειγματος}}$$

- όπου :
A = ml για ογκομέτρηση δείγματος
B = ml για ογκομέτρηση “τυφλού”

N-NO₃

1. Αρχή μεθόδου

- Τα NO₃⁻ αντιδρούν με σουλφοσαλικυλικό οξύ και δίνουν έγχρωμη ένωση.
- Προσδιορίζονται φασματοφωτομετρικά σε $\lambda=415\text{nm}$.
- Η μέθοδος χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις πάνω από 0,05mg/l σαν NO₃⁻.
- Το δείγμα πρέπει να είναι διηθημένο και διαυγές.

N-NO₃

2. Εξοπλισμός

- Υδατόλουτρο για εξάτμιση
- Φωτόμετρο για μέτρηση σε $\lambda=415\text{nm}$

3. Υπολογισμοί

- Αφού φτιάξουμε την καμπύλη αναφοράς (απορρόφηση= $f(c)$), υπολογίζουμε τα ppm NO₃ στο δείγμα και
- $\text{ppm NO}_3 \times 0,226 = \text{ppm N-NO}_3$

N-NO₃

4. Παρατηρήσεις

- Πριν από την ανάπτυξη του χρώματος σε ένα δείγμα θα πρέπει να ελεγχθεί η περιεκτικότητά του σε Cl⁻ και αν είναι [Cl⁻] > 100ppm, θα πρέπει να απομακρυνθούν ως εξής: Ρυθμίζεται το pH = 6 με CH₃COOH, καταβυθίζονται τα Cl⁻ με Ag₂SO₄ (15 min στους 40°C) και διηθείται ο AgCl από ηθμό 0,45μm. Στο διήθημα γίνεται κανονικά ο προσδιορισμός NO₃

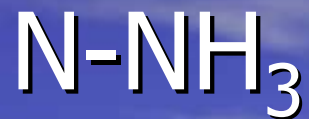
N-NO₂

1. Αρχή μεθόδου

- Σε όξινο διάλυμα, τα NO₂⁻ αντιδρούν με σουλφαναμίδιο και δίνουν έγχρωμο προϊόν διαζώτωσης. Το χρώμα είναι κατάλληλο για φωτομετρία και η έντασή του μετριέται σε $\lambda=537\text{nm}$.
- Η αντίδραση είναι ειδική και ευαίσθητη και είναι δυνατός ο προσδιορισμός 1 μg NO₂ /l (1 ppb).

N-NH₃

- Ο προσδιορισμός γίνεται αμέσως σε φρέσκα δείγματα. Αν χρειάζεται να μείνουν, προστίθενται 0,8 ml π. H₂SO₄/l δείγματος και μπαίνουν στο ψυγείο. Πριν από τον προσδιορισμό εξουδετερώνεται το οξύ με NaOH ή KOH.
 - Εξοπλισμός
- Συσκευή Kjeldahl με τις ανάλογες φιάλες, για απόσταξη



Μέθοδος

- Ο προσδιορισμός γίνεται με απόσταξη και κατόπιν ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη

ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ

Μέθοδος ανίχνευσης και αρίθμησης

- Μέθοδος : Διήθηση από μεμβράνες
- Υλικό: Chromocult Coliform Agar, MERCK
- Επώαση: 35⁰C, 24 ώρες
- Επιβεβαίωση: Tryptone water, MERCK
(Τεστ ινδόλης για E.Coli)
- Επώαση : 44 ± 0,5⁰C, 21 ± 3 ώρες

ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ

1. Εισαγωγή

- Το Chromocult Coliform Agar είναι ένα εκλεκτικό υλικό, το οποίο επιτρέπει τη ταυτόχρονη ανίχνευση των ολικών κολοβακτηριδίων και της E.Coli.
- Η παρουσία και η έκταση κοπρανώδους μόλυνσης στα υγρά, αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα εκτίμησης της ποιότητάς τους. Ο έλεγχος της παρουσίας της E.Coli, η οποία φυσιολογικά ζει στο έντερο του ανθρώπου και άλλων θερμόαιμων ζώων, δίνει μια ένδειξη τέτοιας μόλυνσης.
- Η παρουσία των ολικών κολοβακτηριοειδών είναι δυσκολότερο να ερμηνευτεί σαν ένδειξη κοπρανώδους μόλυνσης, επειδή κάποια στελέχη ζουν στο χώμα ή σε επιφανειακά νερά και δεν είναι πάντα εντερικής προέλευσης. Δίνουν όμως σημαντικές πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας.

ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ

2. Αρχή της Μεθόδου

- Το Chromocult Coliform Agar λόγω της σύστασης του (επιλεγμένες πεπτόνες, σορβιτόλη, φωσφορικό ρυθμιστικό) ευνοεί την γρήγορη ανάπτυξη των αποικιών των κολ/δων, ακόμα και των στρεσαρισμένων. Η ανάπτυξη των gram(+) και μερικών gram (-) βακτηρίων παρεμποδίζεται με το συστατικό Tergitol 7, το οποίο δεν επηρεάζει καθόλου την ανάπτυξη των κολ/δών.
- Ο συνδυασμός των δύο χρωμογόνων υποστρωμάτων επιτρέπει την ταυτόχρονη ανίχνευση των ολικών κολ/δων και της E.Coli. Το χαρακτηριστικό ένζυμο για τα κολ/δη, η β-D-γαλακτοσιδάση, δρα στο χρωμογόνο υπόστρωμα (Salmon-GAL) με αποτέλεσμα η αποικία να έχει χρώμα σωμόν ως κίτρινο.

ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ

- Το χαρακτηριστικό για την E.Coli ένζυμο, η β-D-γλυκουρανιδάση, που τη διαχωρίζει από τα άλλα κολ/δη ανιχνεύεται με το χρωμογόνο υπόστρωμα x-glucuronide. Η δράση και των δύο ενζύμων για την E.Coli έχει σαν αποτέλεσμα η αποικία να έχει χρώμα μπλε-μωβ ώστε να διαχωρίζεται εύκολα από αυτές των υπόλοιπων κολ/δών.
- Επίσης λόγω της περιεκτικότητας του υλικού σε τρυπτοφάνη είναι δυνατή η άμεση δοκιμή ινδόλης. Αν ρίχνοντας μια σταγόνα αντιδραστηρίου Kovacs πάνω στην ύποπτη αποικία σχηματιστεί κόκκινος δακτύλιος γύρω της, τότε είναι θετική E.Coli.
- Άλλοι gram(-) μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στο υλικό σχηματίζοντας άχρωμες αποικίες, εκτός ορισμένων στελεχών (Shigella, Yersinia, Salmonella), που διαθέτουν το ένζυμο β-D-γλυκουρονιδάση, των οποίων οι αποικίες έχουν χρώμα γαλάζιο ως τυρκουάζ.

ΟΛΙΚΑ ΚΟΛΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΑ

3. Αποτελέσματα

- Μετά την επώαση χαρακτηρίζονται σαν θετικές για ολικά κολοβακτηριοειδή όλες οι αποικίες με χρώμα σωμό-κίτρινο και μπλε-μωβ, ενώ οι αποικίες με χρώμα μπλε-μωβ σαν θετικές E.Coli.

4. Επιβεβαίωση

- Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παρουσία των ολικών κολ/δών πραγματοποιείται έλεγχος οξειδάσης και για την E.Coli επιπλέον, έλεγχος παραγωγής ινδόλης. Απαιτούνται ολικά κολ/δή οξειδάση (-), ινδόλη (+).

5. Τελικό Αποτέλεσμα

- Τελικό αποτέλεσμα των ολικών κολ/δών του δείγματος αποτελεί το άθροισμα των επιβεβαιωμένων σωμό-κόκκινων και μπλε-μωβ αποικιών, ενώ για την E.Coli ο αριθμός των επιβεβαιωμένων μπλε-μωβ αποικιών.

Εντερικά κολοβακτηρίδια, FC

Μέθοδος πολλαπλών σωλήνων – στερεό υπόστρωμα

- Η ομάδα των εντερόκοκκων είναι υποομάδα των κοπρανώδων στρεπτόκοκκων. Οι εντερόκοκκοι διαφέρουν από άλλους στρεπτόκοκκους από την ικανότητα να αναπτύσσονται σε θρεπτικά υλικά με πυκνότητα 6,5%NaCl, σε pH 9,6 και στους 10⁰C και 45⁰C. Η αναλογία εντερόκοκκων στην ομάδα των κοπρανώδων στρεπτόκοκκων είναι ένας σημαντικός δείκτης βακτηρίων για να καθορίζεται το μέγεθος της κοπρανώδους μόλυνσης.

Εντερικά κολοβακτηρίδια, FC

- Όλοι οι σωλήνες με υπόστρωμα αζιδίου δεξτρόζης που εμφανίζουν θολότητα μετά από 24 - 48 h επώασης υποβάλλονται στην παρακάτω διαδικασία.
- Ένα μέρος από κάθε σωλήνα τοποθετείται σε PSE άγαρ. Επώαζεται στους $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ή $24 \pm 2\text{h}$.
- Οι καφέ-μαύρες αποικίες με καφέ halos επιβεβαιώνουν την παρουσία των εντερικών στρεπτόκοκκων. Αυτές οι αποικίες μπορεί να μεταφερθούν σε σωλήνα έγχυσης που περιέχει 6,5% NaCl.
- Η ανάπτυξη σε υπόστρωμα 6,5%NaCl και στους 45°C δείχνει ότι η αποικία ανήκει στην ομάδα των εντερόκοκκων.

Εντερικά κολοβακτηρίδια, FC

Υπολογισμοί

- Οι πυκνότητες των εντερικών στρεπτόκοκκων υπολογίζονται από τον αριθμό των σωλήνων σε κάθε σειρά αραίωσης που είναι θετικές στο PSE άγαρ. Υπολογίζονται οι πυκνότητες των εντερόκοκκων από τον αριθμό των σωλήνων σε κάθε σειρά αραίωσης που περιέχουν στρεπτόκοκκους που μπορούν να αναπτυχθούν σε υπόστρωμα 6,5%NaCl. Υπολογίζεται ο συνδυασμός των θετικών και καταγράφεται ως ο πιο πιθανός αριθμός (MPN).

ΣΤΡΕΠΤΟΚΟΚΚΟΙ ΚΟΠΡΑΝΩΝ

Μέθοδος Διήθησης, Επώαση και Αρίθμηση

- Περιγράφεται η μέθοδος για την απομόνωση των στρεπτόκοκκων που έχουν το αντιγόνο της ομάδας D.
- Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορεί να θεωρηθούν σαν δείκτες κοπρανώδους ρύπανσης.
- Η εκλεκτικότητα του υλικού που χρησιμοποιείται είναι τέτοια ώστε να επιτυγχάνεται μία αξιόπιστη μέτρηση της ομάδας D στρεπτόκοκκων για πρακτικούς λόγους. Επειδή δεν γίνεται ορρολογική ταυτοποίηση αυτών χρησιμοποιείται ο όρος κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι.

ΣΤΡΕΠΤΟΚΟΚΚΟΙ ΚΟΠΡΑΝΩΝ

Αρχή της μεθόδου

- Η αρίθμηση του κοπρανώδους στρεπτόκοκκου βασίζεται στη διήθηση ορισμένου όγκου δείγματος δια μέσου μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45μm ικανό να κρατάει μικρόβια.
- Η μεμβράνη τοποθετείται σε στερεό εκλεκτικό θρεπτικό υλικό που περιέχει αζίδιο του νατρίου (sodium azide) (για να αναστείλει την ανάπτυξη των gram αρνητικών μικροβίων) και 2,3,5 triphenyl-tetrazolium chloride, μια χρωστική που ανάγεται σε κόκκινο της φορμαζάνης από τον κοπρανώδη στρεπτόκοκκο.
- Μετά την επώαση όλες οι αναπτυχθείσες αποικίες που δείχνουν κόκκινο, ερυθρόφαιο ή ροζ χρώμα στο κέντρο της αποικίας ή σε ολόκληρη, μετριέται σαν προκαταρκτικός κοπρανώδης στρεπτόκοκκος.

ΣΤΡΕΠΤΟΚΟΚΚΟΙ ΚΟΠΡΑΝΩΝ

Επιβεβαίωση

- Η επιβεβαίωση, αν είναι αναγκαίο, μπορεί να γίνει σε ένα πιο εκλεκτικό θρεπτικό υλικό. Το υλικό επιβεβαίωσης, bile aesculin-azide agar επωάζεται στους 44°C για 48h. Ο κοπρανώδης στρεπτόκοκκος αναπτύσσεται σε αυτό το υλικό και υδρολύει την aesculin.
- Το τελικό προϊόν, 6,7-διυδροξυκυνομαρίνη, αντιδρά με ιόντα σιδήρου (III) και παράγεται μια ουσία χρώματος καφέ ως μαύρο που διαχέεται μέσα στο θρεπτικό υλικό.
- Επιπλέον γίνεται η δοκιμή καταλάσης στις ύποπτες αποικίες του υλικού επιβεβαίωσης. Αποικίες που δίνουν θετική την αντίδραση της aesculin και είναι αρνητικές στην καταλάση πρέπει να θεωρούνται σαν κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι.

ΕΞΑΣΦΑΛΙΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Αμεση μέτρηση των παραμέτρων για τις οποίες δεν ενδείκνυται συντήρηση των δειγμάτων
- Αμεση τοποθέτηση των δειγμάτων που ήδη έχουν υποστεί προσθήκη των κατάλληλων μέσων συντήρησης (αμέσως μετά τη δειγματοληψία) σε κατάλληλη θερμοκρασία (ψύξη) και διενέργεια των χημικών αναλύσεων μέσα στο χρονικό διάστημα που προβλέπεται για κάθε παράμετρο

ΕΞΑΣΦΑΛΙΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Για τον προσδιορισμό της τιμής κάθε παραμέτρου, η μέθοδος επαναλαμβάνεται τρεις έως τέσσερις φορές έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητά της.
- Η διενέργεια των αναλύσεων γίνεται από έμπειρο προσωπικό του εργαστηρίου. Σε κάθε περίπτωση υπήρχε επίβλεψη και από τον επικεφαλής της ομάδας εργασίας
- Οι αναλύσεις γίνονται με βάση πρότυπες μεθόδους

ΕΞΑΣΦΑΛΙΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

- Πριν από κάθε σειρά μετρήσεων γίνεται βαθμονόμηση του κάθε οργάνου σύμφωνα με τα προβλεπόμενα από την πρότυπη μέθοδο
- Πριν την έναρξη του προγράμματος γίνεται επανεκπαίδευση του προσωπικού στη διενέργεια των αναλύσεων
- Οι συσκευές και τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τις αναλύσεις υφίστανται συντήρηση από το αντίστοιχο τεχνικό προσωπικό
- Πραγματοποιείται διακρίβωση των οργάνων σύμφωνα με τις ανάγκες τους σε τακτά χρονικά διαστήματα