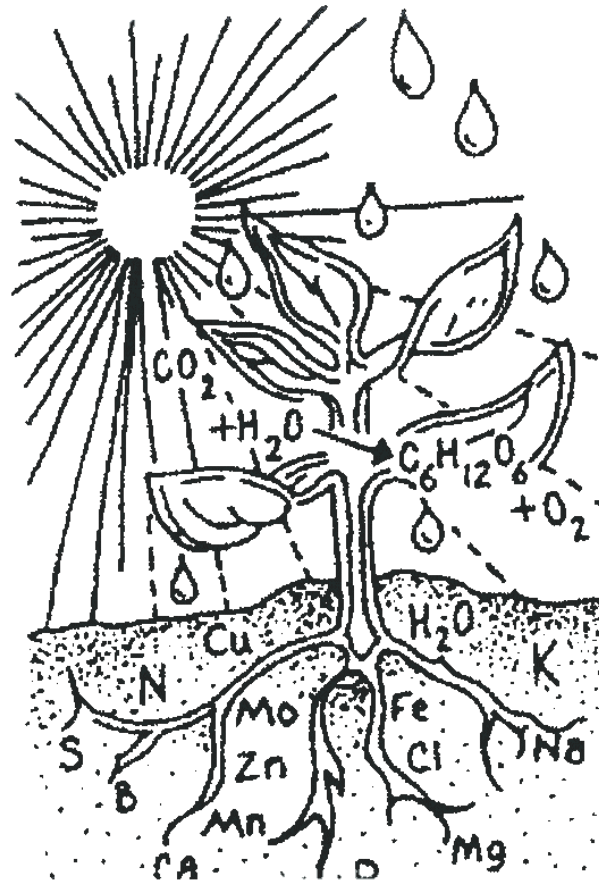


Τ.Ε.Ι ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

Αντικείμενα εργαστηρίου
Θρέψης φυτών -
Γονιμότητας εδαφών

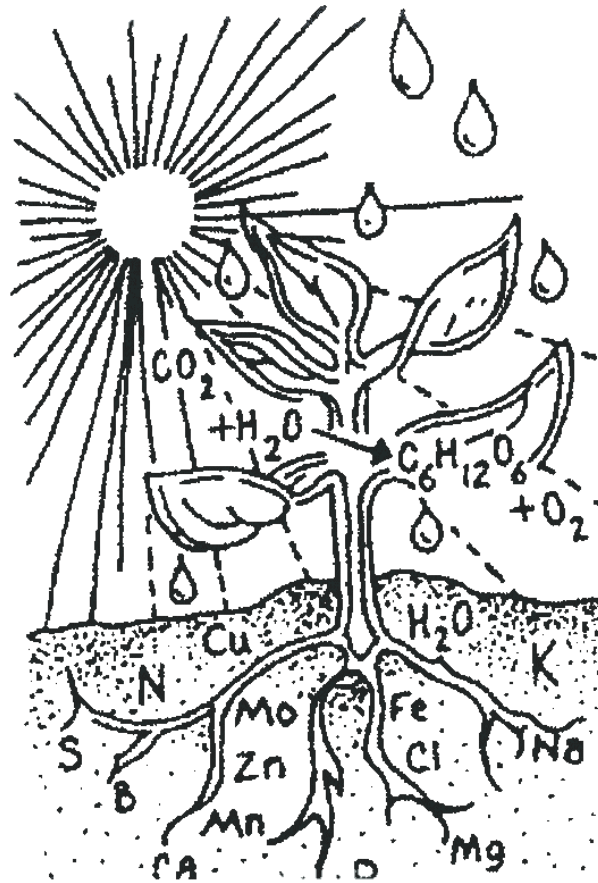


Δρ. Πλούταρχος Τσικαλός
Καθηγητής

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2003

Τ.Ε.Ι ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

Αντικείμενα εργαστηρίου
Θρέψης φυτών -
Γονιμότητας εδαφών



Δρ. Πλούταρχος Τσικαλός
Καθηγητής

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2003

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	7
2. ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ “ΘΡΕΨΗ ΦΥΤΩΝ ΓΟΝΙΜΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΩΝ”	8
ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ	8
3. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	12
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	12
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	15
ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	16
Προετοιμασία στο εργαστήριο.....	16
Πλύσιμο φυτικών ιστών.....	17
Ξήρανση φυτικών ιστών.....	17
Άλεσμα φυτικών ιστών.....	18
ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΖΥΓΟΣ	22
Ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός.....	22
Ηλεκτρονικός Αναλυτικός ζυγός.....	24
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	25
Υλικά και όργανα.....	25
Τρόπος εργασίας.....	25
Υπολογισμός αποτελεσμάτων.....	26
ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	27
Καταστροφή της οργανικής ουσίας.....	27
Χρόνος και θερμοκρασία καύσης.....	30
Καύσεις του δείγματος.....	30
Ξερή καύση.....	31
Υλικά και όργανα.....	31
Αντιδραστήρια.....	31
Τρόπος εργασίας.....	31
Υγρή καύση.....	33
Υλικά και όργανα.....	33
Αντιδραστήρια.....	33
Τρόπος εργασίας.....	33
Αναλυτικές μέθοδοι.....	34
Έκφραση Αποτελεσμάτων	35
4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	36
ΓΕΝΙΚΑ.....	36

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	36
ΜΕΘΟΔΟΣ KJELDAHL (MACROKJELDAHL)	36
Υλικά και όργανα.	37
Αντιδραστήρια.	37
Καύση αζώτου	38
Απόσταξη αζώτου	39
Υπολογισμός αποτελεσμάτων.	40
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	40
ΜΕΘΟΔΟΣ ΦΑΙΝΟΛΔΙΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	41
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ	41
ΑΝΑΓΩΓΗ ΜΕ DEVARDA'S ALLOY	41
Υλικά και όργανα.	41
Αντιδραστήρια.	41
Τρόπος εργασίας.	42
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ.....	43
ΜΕΘΟΔΟΣ MICROKJELDAHL (ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΑΤΜΟ).....	43
Υλικά και όργανα.	43
Αντιδραστήρια.	43
Τρόπος ενέργειας.....	43
5. ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ	44
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ CA ΜΕ ΤΟ ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	44
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ CA ΜΕ Φ.Α.Α	44
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΜΕ EDTA	45
ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	45
Υλικά και όργανα.	45
Αντιδραστήρια.	45
Τρόπος εργασίας	46
Υπολογισμός αποτελεσμάτων	47
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΜΕ EDTA	48
ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	48
Υλικά και όργανα.	49
Αντιδραστήρια.	49
Τρόπος εργασίας	49
Υπολογισμός αποτελεσμάτων.....	50
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ	
ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ.....	51
Αντιδραστήρια.....	51
Τρόπος εργασίας.	52
Υπολογισμός των αποτελεσμάτων.....	52
6. ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ.....	54
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	54
Φλογοφωτόμετρο	56

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	58
ΓΕΝΙΚΑ	58
ΑΡΧΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	58
Αντιδραστήρια	59
Τρόπος εργασίας	59
Υπολογισμός αποτελεσμάτων	59
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΤΡΙΟΥ	61
ΓΕΝΙΚΑ	61
Υλικά και όργανα	61
Αντιδραστήρια	61
Τρόπος εργασίας	61
Υπολογισμός αποτελεσμάτων	61
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ Ca ΜΕ ΤΟ ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	61
ΓΕΝΙΚΑ	61
Υλικά και όργανα	61
Αντιδραστήρια	62
Τρόπος εργασίας	62
Υπολογισμός αποτελεσμάτων	62
7. ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ	63
ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ	63
Πορεία εφαρμογής της χρωματομετρικής ανάλυσης	68
Επιλογή της ουσίας που χρησιμοποιείται για απορρόφηση	69
Επιλογή του μήκους κύματος	69
Σχεδιασμός της καμπύλης αναφοράς	69
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	70
ΓΕΝΙΚΑ	70
Μέθοδος Βαναδομολυβδαινικού Αμμωνίου	70
Αρχή της μεθόδου	70
Υλικά και όργανα	70
Αντιδραστήρια	70
Τρόπος εργασίας	71
Υπολογισμός των αποτελεσμάτων	71
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	72
ΓΕΝΙΚΑ	72
Μέθοδος ορθοφαινανθρολίνης	73
Αρχή της μεθόδου	73
Υλικά και όργανα	73
Αντιδραστήρια	73
Τρόπος εργασίας	73
Υπολογισμός των αποτελεσμάτων	74
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ	74
ΓΕΝΙΚΑ	74

Αρχή της μεθόδου	75
Υλικά και όργανα.....	75
Αντιδραστήρια.....	75
Τρόπος εργασίας	75
Υπολογισμός των αποτελεσμάτων.....	76
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΑ.....	76
Εκχύλιση δειγμάτων φυτικών ιστών.....	76
Μέθοδος φαινολδισουλφονικού οξέος.....	76
Υλικά και όργανα.....	76
Αντιδραστήρια.....	77
Τρόπος εργασίας.....	77
Παρασκευή της καμπύλης αναφοράς.....	78
Ανάπτυξη του χρώματος.....	78
Υπολογισμός των αποτελεσμάτων.....	78
8. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΟΟΦΗΣΗΣ	80
ΓΕΝΙΚΑ.....	80
ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ	
ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΟΟΦΗΣΗΣ.....	82
Το σύστημα φλόγας.....	83
Το σύστημα εξαέρωσης (Nebulizer).....	84
Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος.....	84
Το σύστημα επιλογής του εύρους του μήκους κύματος (Slit width).....	85
Το σύστημα μέτρησης της ενέργειας.....	85
Αλλα βοηθητικά συστήματα.....	85
Όργανα Απλής ή Διπλής δέσμης.....	86
Διορθωτής θορύβου (Background Corrector).....	86
ΠΑΡΕΜΒΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΗΝ Α.Α.....	87
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	89
Ακρίβεια (Accuracy).....	89
Ακρίβεια οργάνου (Precision).....	90
Ευαισθησία (Sensitivity).....	90
Όριο ανίχνευσης (detection limit).....	91
Χρόνος Ολοκλήρωσης (Integration time).....	91
ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ Α.Α.....	92
Πορεία μέτρησης.....	92
ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ	93
Επιλογή και ρύθμιση λυχνίας.....	93
Επιλέγεται το μήκος κύματος του στοιχείου που θα μετρηθεί.....	94
Ρύθμιση του λύχνου.....	94
Άναμμα της φλόγας και προθέρμανση του λύχνου.....	95
Βαθμονόμηση του οργάνου	95
ΕΠΙΛΟΓΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	98

ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΟΥ Α.Α ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ.....	99
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ.....	100
Αντιδραστήρια.....	100
Τρόπος εργασίας.....	100
Υπολογισμός αποτελεσμάτων.....	101
ΦΟΥΡΝΟΣ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	102
Περιγραφή.....	102
Αρχή Λειτουργίας.....	104
Μέτρηση με φούρνο γραφίτη.....	104
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΛΙΠΑΝΣΗΣ.....	107
Απλά πειράματα.....	107
ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΛΙΠΑΝΣΗΣ.....	113
Πολλαπλή Παλινδρόμηση.....	118
ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.....	120
Εναλλακτικές μορφές υδροπονικής καλλιέργειας.....	122
Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα.....	122
10. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....	124
ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....	124
Ανάλυση ενός λιπάσματος.....	124
Αναλογία ενός λιπάσματος.....	124
Άλλα χαρακτηριστικά.....	124
Εφαρμογή των λιπασμάτων.....	126
Διασκορπισμός.....	126
Λίπανση κατά λωρίδες.....	126
Λίπανση με ενέσεις.....	127
Τοποθέτηση σε τρύπες.....	127
Λίπανση με το σύστημα άρδευσης (Fertigation).....	127
Διαφυλλική λίπανση.....	127
Εφαρμογή κατά ειδικές θέσεις (Site-specific application).....	127
ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	128
Ανοργανοποίηση (Mineralization).....	128
Ακινητοποίηση (Immobilization).....	128
Κατιονική εναλλαγή. (Cation exchange).....	128
Διήθηση (Leaching).....	128
Επιφανειακή απορροή (Surface Runoff).....	128
Απώλειες στοιχείων με αέριες μορφές (Gaseous Losses of Nutrients).....	129
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ.....	129
Διαθεσιμότητα (Availability).....	129
Περιεκτικότητα σε στοιχεία.....	129
Κόστος και ευκολία εφαρμογής.....	129

Διαθεσιμότητα στοιχείων και χημική δραστηριότητα	129
Μέγεθος και μορφή κόκκων	129
Αντίδραση του λιπάσματος	129
Διαλυτότητα λιπασμάτων.....	129
Δείκτης αλατότητας λιπασμάτων (Salt index)	130
11. ΑΣΚΗΣΕΙΣ	132
ΓΕΝΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ	132
Παραδείγματα ασκήσεων για το ολικό N.	132
Υπολογισμός αποτελεσμάτων για Νιτρικό Αζωτο.....	133
Υπολογισμός των αποτελεσμάτων για το Αμμωνιακό Αζωτο.	133
Παραδείγματα ασκήσεων για το P.	134
Παραδείγματα ασκήσεων για το Cl.	135
Παραδείγματα ασκήσεων για το Mg.....	135
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	136
Παράδειγμα 1: Προσδιορισμός Cl.	136
Παράδειγμα 2: Προσδιορισμός Ca.....	137
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....	138
Παρασκευή τύπου	138
Προσθήκη στοιχείου	139
Παρασκευή διαλύματος στοιχείων.....	140
12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	147
13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	148
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΒΑΡΩΝ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	148
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	149
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ	152
INDEX ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΡΩΝ	153
INDEX ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ	157

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι σημειώσεις αυτές προορίζονται για τους σπουδαστές της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας του Τ.Ε.Ι Κρήτης. Σκοπό έχουν να δώσουν βασικές γνώσεις στον κάθε σπουδαστή ώστε να μπει στο νόημα και στην πρακτική του εργαστηρίου της “θρέψης φυτών-γονιμότητας εδαφών”. Οι τρόποι κατεργασίας ενός δείγματος είναι πολλοί καθώς και οι μέθοδοι με τις οποίες μπορούν να προσδιοριστούν τα διάφορα στοιχεία. Έτσι τα θέματα αυτά δεν είναι δυνατόν να αντιμετωπιστούν μ’ αυτές τις σημειώσεις. Όμως μ’ αυτές αντιμετωπίζονται προβλήματα ανάλυσης των κυριότερων στοιχείων που αφορούν τη θρέψη των φυτών και που για το σκοπό αυτό κυρίως αναπτύχθηκε η Φυλλοδιαγνωστική και εφαρμόστηκαν οι εδαφολογικές αναλύσεις.

Για την ανάλυση των φυτικών ιστών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι κατεργασίας του δείγματος και για τον προσδιορισμό του κάθε στοιχείου μπορεί να χρησιμοποιηθούν πολλές μέθοδοι. Το ίδιο περίπου συμβαίνει και με τις αναλύσεις εδάφους. Ακόμη με την ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν αυτοματοποιηθεί πολλές αναλύσεις και έτσι σήμερα γίνονται γρήγορα, με μεγάλη ακρίβεια και σε μεγάλο αριθμό. Όλα βέβαια αυτά δεν μπορούν να συμπεριληφθούν σε σημειώσεις δεδομένου ότι τα βιβλία οδηγιών πολλών οργάνων που χρησιμοποιούνται, είναι πολλές φορές τόμοι ολόκληροι. Ακόμη το κόστος εξοπλισμού ενός εργαστηρίου με σύγχρονα μηχανήματα παραμένει μεγάλο. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν κλασσικοί τρόποι προσδιορισμού των διαφόρων στοιχείων και σε πολλά σημεία γίνεται απλή αναφορά στη σύγχρονη τεχνολογία.

Με τις σημειώσεις αυτές δίνεται ακόμη η ευκαιρία στο σπουδαστή να αντιμετωπίσει τα προβλήματα εκείνα που έχουν σχέση με τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων και την έκφρασή τους. Πραγματικά ένα από τα σημεία εκείνα που απασχολεί αυτούς που ασχολούνται με τις αναλύσεις στο εργαστήριο, είναι η μεθοδολογία και η ταξινόμηση των ενεργειών τους προκειμένου από μια μέτρηση να υπολογίσουν το τελικό αποτέλεσμα. Αυτή η διεργασία είναι δύσκολη επειδή παρεμβαίνουν πολλοί παράγοντες όπως π.χ. η υγρασία, οι αραιώσεις κ.λ.π.

Με σκοπό λοιπόν να εφοδιαστεί ο κάθε σπουδαστής με τις βασικές γνώσεις της ανάλυσης του εδάφους για τον προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων καθώς και των φυτικών ιστών, γράφτηκαν αυτές οι σημειώσεις με τη βεβαιότητα ότι εκείνος που θα θελήσει να ασχοληθεί με αυτό το αντικείμενο, θα μπορέσει ευκολότερα να ενημερωθεί από τη σχετική βιβλιογραφία και θα μπορέσει να εφαρμόσει τις γνώσεις που απέκτησε.

2. ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ “ΘΡΕΨΗ ΦΥΤΩΝ ΓΟΝΙΜΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΩΝ”

ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Παρά το γεγονός ότι οι γενικές αρχές λειτουργίας τόσο του εργαστηρίου όσο και των συνηθών εργασίας μέσα σ’ αυτό έχουν αναφερθεί σε άλλα μαθήματα, οι αρχές αυτές αναφέρονται και εδώ επειδή έχουν άμεση σχέση με την ομαλή λειτουργία του καθώς και με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Πιο κάτω αναφέρονται συνοπτικά οι αρχές αυτές.

1. Ο χώρος του εργαστηρίου πρέπει να επιτρέπει την άνετη εργασία εκείνων που εργάζονται σ’ αυτό.
2. Το εργαστήριο πρέπει να αερίζεται καλά και να φωτίζεται καλά.
3. Μηχανήματα και μεταλλικά σκεύη πρέπει να βρίσκονται μακριά από αναθυμιάσεις αντιδραστηρίων.
4. Τα αντιδραστήρια πρέπει να τοποθετούνται σε ειδικά δωμάτια που να αερίζονται καλά.
5. Οι απαγωγοί εστίες, το σύστημα αποχέτευσης και το ηλεκτρικό δίκτυο πρέπει να λειτουργούν άριστα.
6. Ειδικά για τα σπουδαστικά εργαστήρια η διάταξη των πάγκων πρέπει να επιτρέπει την εύκολη και γρήγορη έξοδο των σπουδαστών σε περίπτωση ατυχήματος.
7. Αντιδραστήρια που βγάζουν αναθυμιάσεις τοποθετούνται σε ειδική απαγωγό εστία.
8. Σχετικά με την εργασία μέσα στο εργαστήριο πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα.
9. Οι πάγκοι του εργαστηρίου, τα διάφορα σκεύη και όργανα πρέπει να διατηρούνται πάντα καθαρά.
10. Τα γυαλικά πρέπει να είναι πλυμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παρέχουν την εγγύηση ότι είναι καθαρά και στεγνά κατά τη χρησιμοποίησή τους.
11. Τα διαλύματα πρέπει να παρασκευάζονται με αρκετά μεγάλη προσοχή και να αναγράφονται πάνω στα μπουκάλια τόσο ο τίτλος του διαλύματος όσο και η ημερομηνία παρασκευής του.
12. Αντιδραστήριο που βγήκε από το δοχείο του δεν επιστρέφεται ποτέ πίσω στο δοχείο έστω και αν δεν χρησιμοποιήθηκε.
13. Οι αραιώσεις που γίνονται σε διαλύματα πρέπει να γίνονται με μεγάλη ακρί-

- βεια επειδή το τυχόν λάθος επηρεάζει σοβαρά τα αποτελέσματα.
14. Μετά από κάθε χρήση του εργαστηρίου τα σκεύη και τα γυαλικά πλένονται, στεγνώνονται και τοποθετούνται ξανά στη θέση τους.
 15. Οι φιάλες των αντιδραστηρίων πρέπει να είναι πάντοτε κλειστές όταν δεν χρησιμοποιούνται.
 16. Τα αντιδραστήρια δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται απ' ευθείας από τη φιάλη τους.
 17. Για τη χρησιμοποίηση πυκνών διαλυμάτων οξέων ή βάσεων χρησιμοποιούμε ογκομετρικούς κυλίνδρους και όχι πιπέτες ή σιφώνια. Πολλές φορές μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε πιπέτες ή σιφώνια για τη λήψη πυκνών διαλυμάτων με τη χρήση ειδικών εξαρτημάτων για το γέμισμα και το άδειασμα (pipette fillers).
 18. Ποτέ δεν ρίχνουμε νερό σε οξύ αλλά πάντοτε το οξύ σε νερό και μάλιστα με μεγάλη προσοχή και σιγά-σιγά.
 19. Η διήθηση πρέπει να γίνεται πάντοτε με τον κατάλληλο ηθμό.
 20. Όταν ρίχνουμε ένα υγρό πάνω σε ηθμό πρέπει να χρησιμοποιείται γυάλινη ράβδος για να αποφύγουμε κάποια απώλεια υγρού που θα μπορούσε να πέσει έξω από τον ηθμό.
 21. Η ποιότητα του απιονισμένου ή απεσταγμένου νερού πρέπει να ελέγχεται τακτικά.
 22. Τα αντιδραστήρια που είναι δηλητήρια πρέπει να τα χειριζόμαστε με μεγάλη προσοχή καθώς και εκείνα που προκαλούν εγκαύματα.
 23. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούμε πρέπει να είναι διαυγή. Αν κάποιο από αυτά δεν είναι διαυγές, πρέπει να ελεγχθεί και να διηθηθεί πριν από τη χρησιμοποίησή του.
 24. Αντιδραστήρια που είναι ευπαθή στο φως πρέπει να φυλάσσονται σε σκοτεινές φιάλες ή σε σκοτεινό μέρος.
 25. Πριν από τη χρήση οποιουδήποτε αντιδραστηρίου διαβάζουμε προσεκτικά την ονομασία και τον τύπο του ώστε να αποφύγουμε σοβαρά σφάλματα.
 26. Για την διενέργεια των επί μέρους αναλύσεων πρέπει να έχει επιλεγεί η μέθοδος ή οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για κάθε προσδιορισμό. Όσο ακριβής όμως και αν είναι η μέθοδος ενός προσδιορισμού η ανάλυση γίνεται δυο ή τρεις φορές και τα αποτελέσματα καταγράφονται ώστε να μπορούν να ελεγχθούν από τον αναλυτή αν κάποια αποτελέσματα δεν συμφωνούν και να διαπιστώσει την αιτία της ασυμφωνίας. Σ' αυτή την περίπτωση εκείνος που κάνει την ανάλυση ελέγχει την ακρίβεια (precision) του οργάνου, δηλαδή τη συμφωνία των αποτελεσμάτων για μια σειρά αναλύσεων του ίδιου δείγματος.
 27. Εκτός από τα παραπάνω ο αναλυτής ελέγχει και την ακρίβεια (Accuracy)

της μεθόδου δηλαδή την απόκλιση μιας τιμής που βρίσκει ο αναλυτής με τη συγκεκριμένη μέθοδο από την πραγματική τιμή της ουσίας την οποία προσδιορίζει.

28. Καταγραφή των μετρήσεων καθώς και των διάφορων άλλων χαρακτηριστικών για κάθε δείγμα. Σ' αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούμε συνήθως τα φύλλα εργασίας για κάθε ανάλυση. Υποδείγματα τέτοιων φύλλων παρουσιάζονται στις εικόνες 2-1 και 2-2.

SOIL SAMPLE INFORMATION SHEET
SOIL AND PLANT ANALYSES LABORATORY – COOPERATIVE EXTENSION

139 KEIM HALL
UNIVERSITY OF NEBRASKA-LINCOLN, LINCOLN, NE 68583-0916
TEL: (402) 472 – 1571

NAME: _____
RFD or ST.: _____
CITY: _____ ST: _____ ZIP: _____
TELEPHONE NO.: (____) _____ - _____
COUNTY: _____

SEND EXTRA COPY OF RESULTS (IF NEEDED) TO:
NAME: _____
RFD or ST.: _____
CITY: _____ ST: _____ ZIP: _____
DATE SAMPLED: ____/____/____

COMMENTS:

SAMPLE NOTES:

LEGAL DISC: ____ OF ____ OF SEC ____ TN ____ RG ____

MAKE CHECKS PAYABLE TO:
UNL SOIL TESTING LABORATORY

LABORATORY USE ONLY			
LABORATORY NO			
TEST CODE			
LABORATORY NO			
LABORATORY NO			
LABORATORY NO			
LABORATORY NO			
DATE RECEIVED: ____/____/____	AMOUNT PAID: \$ _____		
NO. OF SAMPLES: ____	DIST: ____	RECEIPT NO. _____	
SOIL AND SAMPLE INFORMATION			
TOPSOIL IDENTITY			
SAMPLE DEPTH (IN)			
SUBSOIL DEPTH (IN)			
SUBSOIL DEPTH (IN)			
SUBSOIL DEPTH (IN)			
CHECK TOPO-GRAPHY	LEVEL UPLAND SLOPING UPLAND BOTTOM LAND		
Acres/ sample			
No. Cores/sample			
IF IRRIGATED, Inches / A / Yr			
IRRG WATER NO3-N ppm			
IRRG WATER SO4-S ppm			
CROP AND FERTILIZER INFORMATION			
LAST CROP GROWN			
YIELD (BU, CWT, OR TONS)			
FERTILIZER APPLIED FOR LAST CROP	N P205 K20 Zn		
TONS / A	MANURE		
THREE RECS CAN BE MADE FOR EACH SAMPLE	1. CROP EXPECTED YIELD		
	2. CROP EXPECTED YIELD		
	3. CROP EXPECTED YIELD		

TEST DESCRIPTION AND FEE INFORMATION	CHECK BOX FOR DESIRED ANALYSES			
1. \$10.00 BASIC TEST = pH, Excess Lime or Lime Need, Bray, P-1, Potassium and Organic Matter				
2. \$13.00 BASIC TEST and RESIDUAL NITRATE on topsoil.				
3. \$15.00 BASIC TEST on the topsoil + RESIDUAL NITRATE on the topsoil and up to 2 subsoils; (ADDITIONAL SUBSOILS will be analyzed for a fee of \$4.00 each)				
4. \$11.00 SALINE ALKALI TEST = pH, Excess Lime, Conductivity (salts), SAR (Sodium Absorption Ratio)				
5. \$7.50 RESIDUAL NITRATE TEST on the topsoil + RESIDUAL NITRATE on the topsoil and up to 2 subsoils; (ADDITIONAL SUBSOILS will be analyzed for a fee of \$4.00 each)				
\$4.00 HANDLING FEE to be added if any of the following tests are requested without a BASIC TEST.				
A. \$4.00 DTPA EXTRACTABLE - Zinc				
B. \$6.00 DTPA EXTRACTABLE - Zinc + IRON				
C. \$11.00 DTPA EXTRACTABLE - Zinc + IRON + MANGANESE + COPPER				
D. \$5.75 SULFATE-SULFUR Soil Test (Extractant = Calcium Phosphate) is intended only for sandy soils.				
E. \$5.00 BORON (Hot Water Extractable)				
F. \$3.75 SODIUM BICARBONATE PHOSPHORUS (OLSEN P) recommended for highly calcareous soils (over 4% Calcium Carbonate)				

Εικόνα 2-1. Πληροφοριακό έντυπο δείγματος εδάφους

**IOWA STATE UNIVERSITY SOIL & PLANT ANALYSIS LABORATORY
INFORMATION SHEET FOR NON-SOIL, PRIVATE SAMPLES**

SUBMITTER _____

ADDRESS _____

CITY, ZIP _____

CLIENT _____

TOTAL NUMBER OF SAMPLES _____

Office Space - Do Not Use

PRIOR TO SUBMITTING SAMPLES:

Group samples according to analyses requested, and **list** on a separate sheet. Please **use simple, consecutive sample numbers** to reduce confusion when your samples are assigned lab numbers, and **allow sufficient sample material** for all analyses requested. **Please note that there will be no recommendations included with the data reported back to you.**

WHEN SUBMITTING SAMPLES:**CHECK DESIRED TESTS** (ALL samples are assessed a \$2.00 handling fee)**Combustion Analyses:**

(\$8.00/ea, \$9.00/both)

_____ Organic Carbon (\$8.00)

_____ Total Nitrogen (\$8.00)

Inorganic-N (colorimetric)

(\$8.00/ea, \$9.00/both)

_____ NO₃⁻-N (\$8.00)_____ NH₄⁺-N (\$8.00)**Other Analyses**

(Prices available on request)

_____ other (list)

_____ other (list)

Microwave Digestion: Please contact lab personnel for additional information on digested samples.

(Single analysis: \$10/digestion, \$.50/analyte. Duplicate analysis: \$20/digestion, \$1.00/analyte)

_____ single analysis

_____ duplicate analysis

_____ P

_____ K

_____ Zn

_____ Cu

_____ Fe

_____ Mn

_____ Al

_____ Ca

_____ Mg

_____ Na

_____ other

_____ other

(LAB SPACE- DO NOT USE)

Additional analyses and special handling techniques can be pre-arranged with the lab. Fees will be determined based on request(s) made. All prices are subject to change.

(August 2001 - WEB)

Εικόνα 2-2. Πληροφοριακό έντυπο δείγματος φυτικών ιστών

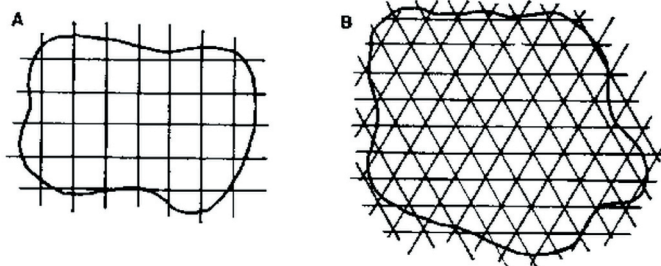
3. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία είναι το πρώτο στάδιο λήψεως πληροφοριών για τη διάγνωση της θρεπτικής κατάστασης των φυτών με τη βοήθεια τόσο των εδαφολογικών αναλύσεων όσο και της φυλλοδιαγνωστικής. Επειδή όμως υπάρχουν αρκετά βοηθήματα σχετικά με τη δειγματοληψία του εδάφους και δεδομένου ότι η δειγματοληψία διδάσκεται σε άλλα εδαφολογικά μαθήματα της σχολής, θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει αναφορά μόνο για τη δειγματοληψία των φυτικών ιστών. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι πολλές αρχές και πρακτικές της που αναφέρονται εδώ βρίσκουν εφαρμογή και στη δειγματοληψία εδάφους. Περισσότερες πληροφορίες για τη δειγματοληψία εδάφους μπορεί κανείς να βρει στις σημειώσεις «Θρέψη φυτών – Γονιμότητα εδαφών» καθώς και σε άλλα βοηθήματα που υπάρχουν στη βιβλιοθήκη.

Σε γενικές γραμμές η αποτελεσματικότητα της δειγματοληψίας προσδιορίζει την αντιπροσωπευτικότητα των πληροφοριών και τη μέγιστη ακρίβεια τους. Για να καθοριστεί ο τρόπος δειγματοληψίας θα πρέπει κατ' αρχήν να προσδιοριστεί το θέμα το οποίο ερευνάται. Έτσι μπορεί π.χ. να εξετάζεται ένα δέντρο, ένας οπωρώνας, ένα πειραματικό τεμάχιο, ο πληθυσμός των φυτών σε μια περιοχή, δέντρα με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (π.χ. με συμπτώματα έλλειψης Κ) κ.λ.π. Όμως σε κάθε περίπτωση πρέπει να τηρηθούν ορισμένες αρχές ώστε να είναι δυνατή η ακριβής ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Οι αρχές αυτές είναι:

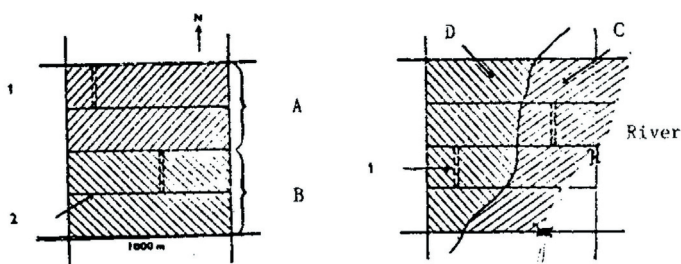
- Να είναι γνωστές οι λεπτομέρειες της διαδικασίας της δειγματοληψίας.
- Το δείγμα πρέπει να ληφθεί ή εντελώς τυχαία οπότε εφαρμόζεται η τυχαιοποίηση ή συστηματικά οπότε λαμβάνεται δείγμα από κάθε δεύτερο ή τρίτο ή νιοστό φυτό. Στην πράξη εφαρμόζεται συνήθως ο συνδυασμός τυχαιοποίησης και συστηματικότητας επειδή εξασφαλίζει καλύτερα αποτελέσματα όταν αυτοί που κάνουν τη δειγματοληψία δεν είναι εξειδικευμένοι (Εικ. 3-1 και 3-2).
- Κατά τη δειγματοληψία συλλέγεται συγκεκριμένο φυτικό τμήμα π.χ έλασμα, μίσχος, βλαστός, ρίζα κ.λ.π. από ειδική θέση του φυτού (Εικ. 3-3).
- Λαμβάνεται υπόψη το στάδιο ανάπτυξης του φυτού ή



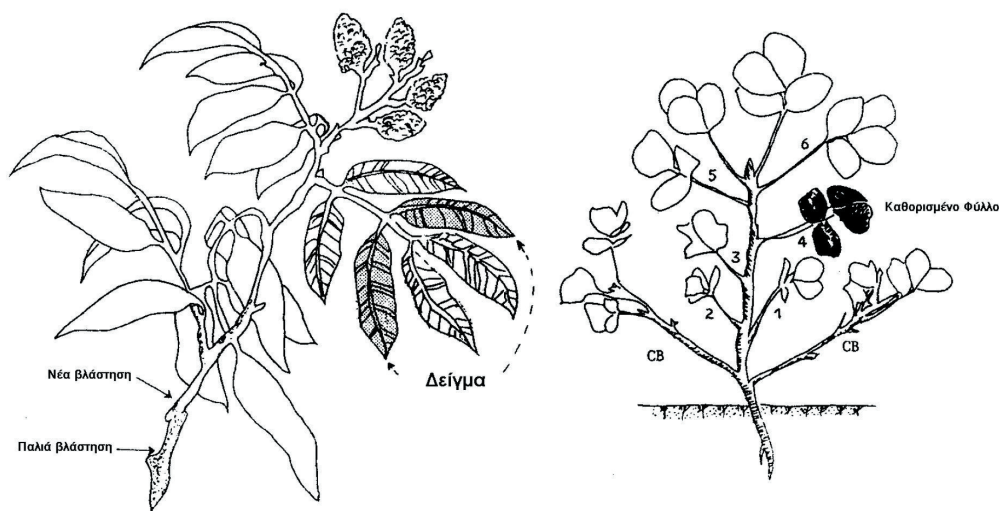
Εικόνα 3-1. Τρόποι χωρισμού τεμαχίων για δειγματοληψία.

το χρονικό διάστημα (εποχή) που θα γίνει η δειγματοληψία σύμφωνα με τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για ανάλυση.

- Ο αριθμός των στοιχείων (τεμαχίων) που θα ληφθούν από κάθε φυτό καθώς και ο αριθμός των φυτών από τα οποία θα ληφθεί δείγμα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να παρέχει αντιπροσωπευτικότητα καθώς και μικρή παραλλακτικότητα.
- Η ομοιογένεια τόσο της περιοχής όσο και των ερευνούμενων φυτών από τα οποία θα ληφθεί ένα δείγμα.



Εικόνα 3-2. Τρόποι χωρισμού αγροτεμαχίων για δειγματοληψία σε ανομοιογενείς συνθήκες.



Εικόνα 3-3. Παραστατική παρουσίαση καθαρισμένου φυτικού τμήματος.

Ειδικά, το μέρος του φυτού που παίρνεται για ανάλυση καθώς και ο χρόνος δειγματοληψίας έχουν πολύ μεγάλη σημασία επειδή σχετίζονται άμεσα με τον τρόπο ερμηνείας των αποτελεσμάτων. Όταν δεν υπάρχουν ειδικές οδηγίες για τη δειγματοληψία τότε εφαρμόζεται σαν γενικός κανόνας να παίρνεται το πρώτο ώριμο φύλλο αρχίζοντας από την κορυφή του βλαστού προς τα κάτω. Σε περιπτώσεις που δεν καθορίζεται από τη μέθοδο δειγματοληψίας η θέση του φύλλου τότε παίρνεται το φύλλο που πρόσφατα ωρίμασε δηλαδή απέκτησε πρόσφατα το μέγιστο μέγεθος του.

Εκτός των πιο πάνω οδηγιών υπάρχουν και διάφορα άλλα σημεία που λαμβάνονται υπόψη κατά τη διενέργεια της δειγματοληψίας. Έτσι π.χ. δεν παίρνεται δείγμα από φυτά που βρέθηκαν πρόσφατα σε έντονο στρες είτε λόγω κλιματολογικών συνθηκών είτε λόγω κακής λιπαντικής αγωγής. Φυτά που έχουν στην επιφάνειά τους σκόνες, ή υπολείμματα φαρμάκων πρέπει να αποφεύγονται για τη

δειγματοληψία εκτός αν ληφθούν δραστικά μέτρα για την απομάκρυνση αυτών των ξένων υλών ή ουσιών. Από περιθωριακά φυτά καλλιεργειών ή πειραμάτων, αποφεύγεται να γίνεται λήψη δειγμάτων. Ακόμη δεν παίρνεται δείγμα από νεκρά φυτά.

Ένα βασικό σημείο που λαμβάνεται υπόψη κατά τη διενέργεια της δειγματοληψίας είναι ο αριθμός των στοιχείων (στοιχείο=μέρος του φυτού, τεμάχιο) που πρέπει να ληφθεί όπως επίσης και από πόσα φυτά θα πρέπει να γίνει η συλλογή προκειμένου να εξασφαλιστεί ένα σύνθετο δείγμα ή ακόμη πόσα σύνθετα δείγματα θα πρέπει να ληφθούν ώστε να υπάρχει ένας ικανός αριθμός επαναλήψεων που να εξασφαλίζει μικρή παραλλακτικότητα. Για το θέμα αυτό έχουν γίνει αρκετές μελέτες που δείχνουν ότι ο αριθμός των φυτικών τμημάτων ή των φυτών σχετίζεται με την παραλλακτικότητα που επιτυγχάνεται. Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των φύλλων ή των φυτών τόσο μικρότερη παραλλακτικότητα υπάρχει. Βέβαια ο αριθμός αυτών των στοιχείων καθορίζεται τόσο από την παραλλακτικότητα όσο και από το κόστος της δειγματοληψίας.

Με βάση τα παραπάνω αν σε μια περιοχή, στην οποία υπάρχει μια καλλιέργεια, εμφανίζονται διαφορές στο μέγεθος και στην κατάσταση των φυτών, στο χρώμα και στην πυκνότητα του φυλλώματος, στην παραγωγικότητα και στις εδαφικές συνθήκες, η περιοχή αυτή πρέπει να χωρίζεται σε μικρότερα τεμάχια όσο το δυνατό ομοιόμορφα από τα οποία θα συλλέγονται και θα εξετάζονται χωριστά δείγματα.

Η λήψη ενός σύνθετου δείγματος είναι απαραίτητη επειδή η κατανομή των στοιχείων στους ιστούς του φυτού δεν είναι ομοιόμορφη. Καθώς οι φυτικοί ιστοί ωριμάζουν υπάρχουν αλλαγές στη σύνθεση των ιστών για τους παρακάτω λόγους:

- Γίνεται συγκέντρωση στοιχείων που δεν κινούνται εύκολα σε ορισμένους ιστούς.
- Γίνεται μετακίνηση των εύκολα μετακινούμενων στοιχείων από τους παλιότερους ιστούς σε νεότερους και
- Γίνεται ελάττωση της ξηρής ουσίας των φυτικών ιστών.

Σαν παράδειγμα αναφέρεται η συμπεριφορά των στοιχείων Ca και Mg που συγκεντρώνονται στους πλέον ώριμους ιστούς ενώ η συγκέντρωση του N και του P μειώνεται. Η συγκέντρωση των στοιχείων διαφοροποιείται σε πολλές περιπτώσεις μεταξύ του μεσαίου νεύρου του φύλλου και του ελάσματος. Η σχέση αυτή πολλές φορές επηρεάζει τη συγκέντρωση του στοιχείου όπως συμβαίνει με το K. Η σχετική επίσης αναλογία του στοιχείου που βρίσκεται στην περιφέρεια του ελάσματος σε σχέση με το μεσαίο τμήμα του φύλλου επηρεάζει την τελική συγκέντρωση του στοιχείου στο φύλλο. Τέτοιες σχέσεις παρουσιάζονται συνήθως για τα στοιχεία B και Mn που συγκεντρώνονται στην περιφέρεια των φύλλων διαφόρων καλλιεργειών.

Στην περίπτωση που τα εξεταζόμενα δέντρα μιας περιοχής φέρουν συμπτώ-

ματα έλλειψης στα φύλλα και υπάρχει άμεση ανάγκη για τον προσδιορισμό και διόρθωση του προβλήματος, επιτρέπεται κατά την δειγματοληψία η χωριστή συλλογή φύλλων με συμπτώματα και χωρίς συμπτώματα, της ίδιας ηλικίας τα οποία να βρίσκονται σε ανάλογες θέσεις σε δέντρα της ίδιας ποικιλίας και πάνω στο ίδιο υποκείμενο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των θρεπτικών συστατικών στα δύο είδη φύλλων οπότε είναι περισσότερο εύκολος ο εντοπισμός του προβλήματος.

Πάντως σχετικά με την όλη διαδικασία της δειγματοληψίας θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη δυο προϋποθέσεις. Η πρώτη προϋπόθεση είναι ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης του φυτικού τμήματος που επιλέγεται πρέπει να συσχετίζονται με την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα του φυτού. Η δεύτερη προϋπόθεση αφορά το φυτικό τμήμα που επιλέγεται το οποίο πρέπει να καθορίζεται εύκολα χωρίς να χρειάζονται ειδικές γνώσεις και περίπλοκη διαδικασία για την επιλογή του. Έτσι σαν γενική αρχή μπορεί να θεωρηθεί ότι στις δεντρώδεις καλλιέργειες λαμβάνεται το φύλλο από τη μέση ενός ετήσιου ξυλώδους βλαστού, ενώ για τις ετήσιες λαμβάνονται τα φύλλα που πρόσφατα ωρίμασαν.

Κατά τη δειγματοληψία λαμβάνονται υπόψη και διάφορες άλλες πληροφορίες που έχουν σχέση με την καλλιέργεια όπως π.χ. λιπάνσεις που έγιναν, προηγούμενες καλλιέργειες, ασθένειες που παρουσιάστηκαν, ψεκασμοί που έγιναν κ.λ.π. Οι πληροφορίες αυτές μαζί με τα στοιχεία του δείγματος δηλαδή ιδιοκτήτης, τοποθεσία, καλλιέργεια, ημερομηνία κ.λ.π καταγράφονται σε ειδικά έντυπα (Εικ. 3-4) και βοηθούν στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.

Κατά τη συλλογή και μεταφορά του δείγματος στο εργαστήριο πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια ώστε το δείγμα να μη μολυνθεί από διάφορα υλικά όπως εργαλεία, δοχεία συσκευασίας κ.λ.π όπως επίσης να μη μεταβληθεί η χημική σύνθεση του δείγματος και να μην υπάρξει απώλεια ξηρού βάρους. Για το λόγο αυτό τα δείγματα τοποθετούνται σε χάρτινες ή πάνινες κατά προτίμηση σακούλες, προκειμένου να αποσταλούν στο εργαστήριο. Η χρησιμοποίηση πλαστικών σακουλών πρέπει να αποφεύγεται εκτός αν η διατήρηση του δείγματος μέσα σ' αυτές, θα γίνει για πολύ μικρό χρονικό διάστημα και σε θερμοκρασία περίπου 4°C. Η μεταφορά του δείγματος στο εργαστήριο πρέπει να γίνει σε σύντομο χρονικό διάστημα που να μην υπερβαίνει τις 12 ώρες.

Όταν δεν υπάρχει δυνατότητα γρήγορης μεταφοράς του δείγματος στο εργαστήριο καλό είναι να γίνεται ξήρανση του δείγματος σε θερμοκρασία 75°C περίπου για 12 έως 24 ώρες και στη συνέχεια να αποστέλλεται στο εργαστήριο. Σ' άλλες περιπτώσεις είναι δυνατή η διατήρηση του δείγματος σε ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C και η μεταφορά του στη συνέχεια στο εργαστήριο μέσα σε ειδικό δοχείο που να διατηρείται η θερμοκρασία χαμηλή.

A&L Analytical Laboratories, Inc.

2790 Whitten Rd • Memphis • TN • 38133 • 901-213-2400 • Fax 901-213-2440

**PLANT TISSUE SAMPLE INFORMATION SHEET**

CUSTOMER INFORMATION				GROWER INFORMATION			
Account #				Grower ID			

Please check samples in column provided if Herbicide analysis requested. If Herbicide, please indicate name of Herbicide in Add'l Info box below.

Lab Number (Lab Use Only)	Sample ID (6 chars. max)	PT2	Individual Analysis													Nitrate-N	Chloride	Crop Name	Disease	Herbicide
			N	P	K	Mg	Ca	Na	S	Fe	Al	Mn	B	Cu	Zn					

PT2 - Nitrogen, Phosphorus, Potassium, Magnesium, Calcium, Sodium, Sulfur, Iron, Aluminum, Manganese, Boron, Copper, Zinc - \$18.00
 Individual Analysis - \$7.00 each Element
 Chloride - \$15.00
 Nitrate-N - \$10.00
 Herbicide and Disease Analysis - Inquire

DO NOT SUBMIT PLANT SAMPLES IN PLASTIC BAGS!**Additional Tests or Other Information**

Symptoms:

PLANT TISSUE SAMPLE INFORMATION SHEET

Submittal of information sheet to A&L Analytical Laboratories, Inc. is acceptance of our terms and conditions. All prices are subject to change without notice.
 Additional fees may be charged to client if sample requires additional preparation procedures.

Εικόνα 3-4. Πληροφοριακό έντυπο ανάλυσης φυτικών ιστών.

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ

Προετοιμασία στο εργαστήριο.

Το δείγμα των φυτικών ιστών που προορίζεται για ανάλυση μεταφέρεται μετά τη δειγματοληψία στο εργαστήριο προκειμένου να γίνουν οι διάφορες επί μέρους εργαστηριακές αναλύσεις. Στο εργαστήριο το δείγμα κατεργάζεται αμέσως ή παραμένει σε ψυγείο, σε θερμοκρασία 4°C ή λίγο πιο κάτω μέχρι να κατεργαστεί, χωρίς όμως να φτάσει κοντά στους 0°C. Όμως το δείγμα δεν μπορεί να παραμείνει στο ψυγείο πέρα από 24 ή το πολύ 48 ώρες συνολικά δηλαδή από τη στιγμή της συλλογής του μέχρι την έναρξη της κατεργασίας του. Η κατεργασία του δείγματος γίνεται για δυο βασικούς λόγους που είναι:

- Το δείγμα πρέπει να πάρει την κατάλληλη μορφή προκειμένου να γίνουν οι εργαστηριακές αναλύσεις και
- Το δείγμα πρέπει να γίνει ομοιογενές ώστε να παρέχει τόσο αντιπροσωπευτικότητα όσο και δυνατότητα επανάληψης της ανάλυσης.

Πλύσιμο φυτικών ιστών.

Το δείγμα των φυτικών ιστών προκειμένου να ετοιμαστεί για ανάλυση πρέπει να καθαριστεί ώστε να μην υπάρχει μόλυνση και κατά συνέπεια ανακρίβεια στις αναλύσεις. Σκοπός του καθαρισμού είναι να απομακρυνθούν από την επιφάνεια των φυτικών ιστών σκόνη, διάφορες ακαθαρσίες, υπολείμματα φυτοφαρμάκων κ.λ.π. που ενδεχόμενα θα επηρέαζαν το αποτέλεσμα της ανάλυσης. Αν το δείγμα λήφθηκε από κάποια καλλιέργεια μετά από συνεχείς βροχοπτώσεις δεν χρειάζεται πλύσιμο. Ακόμη αν δεν είχε γίνει κάποιος ψεκασμός με φυτοφάρμακα ή λιπάσματα, το πλύσιμο δεν είναι απαραίτητο. Αν όμως στα στοιχεία που πρόκειται να προσδιοριστούν συμπεριλαμβάνεται ο Fe ή το Al τότε είναι απαραίτητο το πλύσιμο των φυτικών ιστών.

Για το πλύσιμο χρησιμοποιούνται συνήθως 5-6 μεγάλες λεκάνες σχήματος παραλληλόγραμμου που κάθε μια να χωράει 10-15 L νερού. Οι λεκάνες αυτές τοποθετούνται στη σειρά και μέσα σ' αυτές μπαίνει νερό ως εξής: Στην πρώτη μπαίνει νερό της βρύσης με διάλυμα απορρυπαντικού περίπου 2%. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται αραιό διάλυμα οξέος. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο επιλέγεται με βάση το είδος των ουσιών που έχουν κάνει τη ρύπανση, την παρουσία κηρωδών ουσιών, την επιφάνεια των φυτικών ιστών αν είναι δηλαδή ομαλή ή ανώμαλη κ.λ.π. Στις υπόλοιπες λεκάνες μπαίνει απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό εκτός από την τελευταία που μένει άδεια και χρησιμοποιείται για να τοποθετούνται οι πλυμένοι φυτικοί ιστοί για να στραγγίσουν. Για το σκοπό αυτό πολλές φορές τοποθετείται σ' αυτή τη λεκάνη μια πλαστική σήτα ή μια ξύλινη σχάρα.

Το πλύσιμο των φυτικών ιστών (κυρίως φύλλα) γίνεται με μούσκεμα των φύλλων στην πρώτη λεκάνη και ελαφρό βούρτσισμα με ειδική βούρτσα ώστε να μη σπάζουν οι φυτικοί ιστοί αλλά ταυτόχρονα να φεύγουν τα προσκολλημένα τεμαχίδια των ξένων υλών. Μετά απ' αυτό ακολουθεί το ξέπλυμα των φύλλων στις υπόλοιπες δύο λεκάνες. Το ξέπλυμα συμπληρώνεται βάζοντας τα φύλλα κάτω από την βρύση ώστε να φύγουν όλα τα υπολείμματα των ξένων υλών καθώς και του απορρυπαντικού. Τελικά τα φύλλα ξεπλένονται με απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό στις άλλες δύο λεκάνες, τινάζονται για να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού και τοποθετούνται πάνω στη σήτα που βρίσκεται στην τελευταία λεκάνη για να στραγγίσουν.

Ξήρανση φυτικών ιστών.

Οι πλυμένοι και στραγγισμένοι φυτικοί ιστοί ή οι άπλυτοι φυτικοί ιστοί, τοποθετούνται στη συνέχεια σε ειδικό χαρτί στεγνώματος (διηθητικό) που σε κάποιο σημείο του τοποθετείται μια πινακίδα ή γράφεται ο αριθμός μητρώου του δείγματος. Το δείγμα μπαίνει σε ειδικό πυριαντήριο με μηχανικό αερισμό για ξήρανση (Εικ. 3-5). Η ξήρανση γίνεται σε θερμοκρασία συνήθως 65-75°C για 48 ώρες ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές στους 80°C. Η θερμοκρασία γενικά καθορίζεται αφ' ενός από το γεγονός ότι πρέπει να φύγει το νερό που περιέχουν οι

φυτικοί ιστοί και αφ' ετέρου από τη θερμική αποσύνθεση που συμβαίνει στους φυτικούς ιστούς όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή. Το πυριαντήριο με αερισμό χρησιμοποιείται επειδή τις πρώτες ώρες ξήρανσης η θερμοκρασία είναι χαμηλή και σε συνδυασμό με την υγρασία που υπάρχει, δημιουργούνται θαυμάσιες συνθήκες για την ανάπτυξη μυκήτων (μούχλα) που αλλοιώνουν τη σύνθεση των φυτικών ιστών. Για το λόγο αυτό το δείγμα δεν πρέπει να περιτυλίγεται στο χαρτί αλλά να παραμένει ανοικτό από πάνω ώστε να επιτρέπει τον εύκολο αερισμό που είναι απαραίτητος για να φεύγει η υγρασία. Η ξήρανση των φυτικών ιστών γίνεται προκειμένου να διακοπούν οι διάφορες ενζυματικές δραστηριότητες αλλά και για να μπορεί να αλεστεί εύκολα το δείγμα. Σε πολλές περιπτώσεις είναι πολύ καλύτερη η ξήρανση των φυτικών ιστών με τη χρήση πολύ χαμηλών θερμοκρασιών (freeze-drying). Η ξήρανση αυτή ενδείκνυται στην περίπτωση των φυτικών ιστών που περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αμύλου και ζαχάρων. Με μεγάλη προσοχή μπορεί επίσης να γίνει ξήρανση των φυτικών ιστών με τη χρήση ειδικών φούρνων μικροκυμάτων (microwave drying).



Εικόνα 3-5. Πυριαντήριο ξήρανσης φυτικών ιστών.

Άλεσμα φυτικών ιστών.

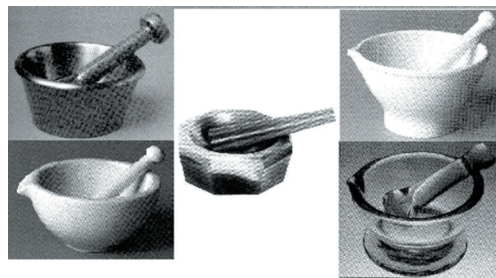
Το άλεσμα των φυτικών ιστών γίνεται με στόχο την ομογενοποίηση του δείγματος. Έτσι μπορεί να παίρνεται αντιπροσωπευτικό μέρος του δείγματος κάθε φορά που υπάρχει ανάγκη να διενεργηθεί μια ανάλυση.

Το άλεσμα των φυτικών ιστών γίνεται με διάφορους τρόπους και μέσα. Άλεσμα μπορεί να γίνει με το χέρι τρίβοντας τα φύλλα ή άλλα τεμάχια φυτικών ιστών με τα χέρια πάνω σ' ένα καθαρό φύλλο χαρτιού. Με τον τρόπο αυτό δεν γίνεται μόλυνση του δείγματος αλλά υπάρχει το μειονέκτημα ότι το δείγμα δεν ομογενοποιείται. Για να αποφευχθεί αυτό το μειονέκτημα πρέπει να παίρνεται όλο το δείγμα για ανάλυση και όχι μόνο μέρος αυτού λόγω της ανομοιομορφίας του. Άλλο σοβαρό μειονέκτημα αυτού του τρόπου άλεσης είναι η μεγάλη διάρκεια του χρόνου που χρειάζεται για να αλεστεί το δείγμα. Ακόμη με αυτό τον τρόπο άλεσης περιορίζεται η δυνατότητα επανάληψης της ανάλυσης στο ίδιο δείγμα.

Άλλος τρόπος άλεσης του δείγματος των φυτικών ιστών είναι η άλεση με γουδί. Το γουδί όσο και το γουδοχέρι μπορεί να είναι κατασκευασμένα από διάφορα υλικά όπως π.χ πορσελάνη, αχάτη, πλαστικό, ανοξείδωτο ατσάλι κ.λ.π. (Εικ.3-6). Έτσι επιλέγεται ο κατάλληλος τύπος γουδιού ανάλογα με την περίπτωση, ώστε να μη μολύνεται το δείγμα από στοιχεία που περιέχει το υλικό κατασκευής του

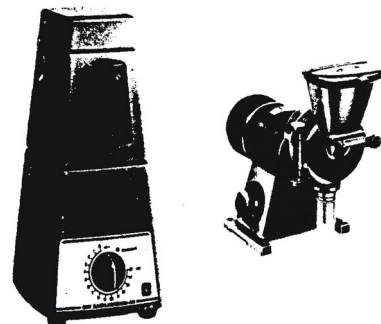
γουδιού.

Ο τρόπος αυτός άλεσης έχει το πλεονέκτημα ότι δεν μολύνεται το δείγμα όταν χρησιμοποιηθεί ο κατάλληλος τύπος γουδιού. Όμως μειονεκτεί σχετικά με την ταχύτητα προπαρασκευής του δείγματος επειδή είναι πολύ αργός τρόπος αλέσματος, επίπονος και δεν μπορεί να επιτύχει μεγάλη λεπτότητα στο δείγμα των φυτικών ιστών.



Εικόνα 3-6. Διάφοροι τύποι γουδιών

Για την άλεση δειγμάτων φυτικών ιστών χρησιμοποιούνται πολλές φορές και διάφορα άλλα όργανα που χρησιμοποιούν μεταλλικά μαχαίρια και είναι τα γνωστά Blender (Εικ. 3-7). Τα όργανα αυτά εξασφαλίζουν ταχύτητα στο άλεσμα και ικανοποιητική λεπτότητα αλέσματος αλλά παράλληλα μολύνουν σοβαρά το δείγμα με στοιχεία που περιέχει το υλικό κατασκευής των μαχαιριών.

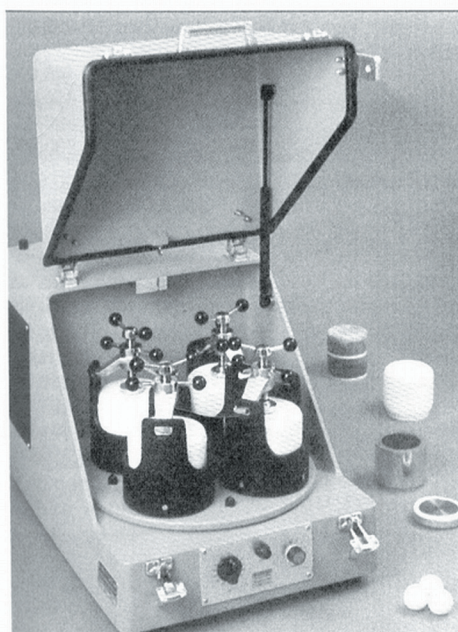


Εικόνα 3-7. Μύλοι με μαχαίρια.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος προπαρασκευής του δείγματος των φυτικών ιστών είναι το άλεσμα σε μύλο με σφαιρίδια (ball mill). Τα σφαιρίδια (μπίλιες) είναι κατασκευασμένα από διάφορα υλικά όπως π.χ. ανοξείδωτο ατσάλι, πορσελάνη, αχάτης κ.λ.π. Ο μύλος άλεσης με σφαιρίδια αποτελείται από το κυρίως μηχανήμα και από τα κύπελλα με τα σφαιρίδια (Εικ. 3-8 και 3-10).

Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στο γεγονός ότι οι φυτικοί ιστοί λειοτριβούνται τόσο μεταξύ των σφαιριδίων όσο και μεταξύ σφαιριδίων και τοιχωμάτων του κυπέλλου. Για το άλεσμα τοποθετούνται οι φυτικοί ιστοί μέσα στο κύπελλο ή στα κύπελλα, προστίθενται μερικά σφαιρίδια μέσα σε κάθε κύπελλο και σκεπάζονται. Στη συνέχεια τα κύπελλα τοποθετούνται στις θέσεις τους πάνω στο μηχανήμα, στερεώνονται με ειδικούς μηχανισμούς (Εικ. 3-9) και αρχίζει η κίνηση των κυπέλλων.

Η κίνηση αυτή μπορεί να είναι παλινδρομική (πάνω-κάτω ή αριστερά-δεξιά), ελλειψοειδής (οβάλ) ή περιστροφική. Στην περίπτωση της παλινδρομικής κίνησης οι παλινδρομήσεις ανά λεπτό κυμαίνονται συνήθως από 600-800. Στην περίπτωση που η κίνηση είναι περιστροφική οι μπίλιες επηρεάζονται από δύο δυνάμεις. Τη φυγόκεντρο που ωθεί τις μπίλιες προς τα έξω και την περιστροφική που τις αναγκάζει να περιστρέφο-



Εικόνα 3-8. Μύλος άλεσης φυτικών ιστών με μπίλιες

νται κατά αντίστροφη φορά από εκείνη του δίσκου (Εικ. 3-11).

Με τον τρόπο αυτό οι μπίλιες τρίβονται μεταξύ τους και μεταξύ των τοιχωμάτων του κάθε κυπέλλου και πολλές φορές συγκρούονται αντί να τρίβονται. Έτσι οι φυτικοί ιστοί λειοτριβούνται ανάμεσα στις μπίλιες και στα τοιχώματα. Στους μύλους με μπίλιες υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης σφαιριδίων και κυπέλλων κατασκευασμένων από τέτοιο υλικό όπως και στην περίπτωση των γουδιών, ώστε να μη μολύνουν το δείγμα. Ακόμη στον τύπο άλεσης ball mill υπάρχει η δυνατότητα σε διάφορα μοντέλα να χρησιμοποιηθούν κύπελλα τα οποία ψύχονται με νερό κατά την ώρα της λειτουργίας τους. Με το σύστημα αυτό δεν ανεβαίνει η θερμοκρασία του δείγματος και έτσι δεν παρουσιάζονται αλλοιώσεις στο δείγμα λόγω αύξησης της θερμοκρασίας.

Άλλος τύπος μύλου άλεσης είναι ο τύπος Willey mill. Ο μύλος αυτός χρησιμοποιεί ειδικά ανοξείδωτα μαχαίρια που είναι τοποθετημένα κατάλληλα πάνω σ' ένα άξονα καθώς και μαχαίρια που είναι τοποθετημένα στα τοιχώματα του θαλάμου άλεσης (Εικ. 3-12). Η απόστα-

ση μεταξύ των μαχαιριών του άξονα και των μαχαιριών του θαλάμου είναι ρυθμιζόμενη. Το δείγμα μπαίνει από μια χοάνη πάνω από το θάλαμο και καθώς περιστρέφεται ο άξονας τα μαχαίρια το τεμαχίζουν. Στο κάτω μέρος του θαλάμου υπάρχει μια σήτα (κόσκινο) που υποχρεωτικά περνά το δείγμα και συλλέγεται σ' ένα δοχείο. Κατά την άλεση του δείγματος απαραίτητη προϋπόθεση είναι να περάσει όλο το δείγμα μέσα από τη σήτα. Διαφορετικά υπάρχει σοβαρός κίνδυνος λάθους αν ληφθεί δείγμα για ανάλυση μόνο από ένα μέρος του δείγματος που αλέστηκε και πέρασε από τη σήτα. Στην εικόνα 3-13 φαίνεται ο θάλαμος κοπής των φυτικών ιστών και ο τρόπος διάταξης των μαχαιριών (λεπίδων).

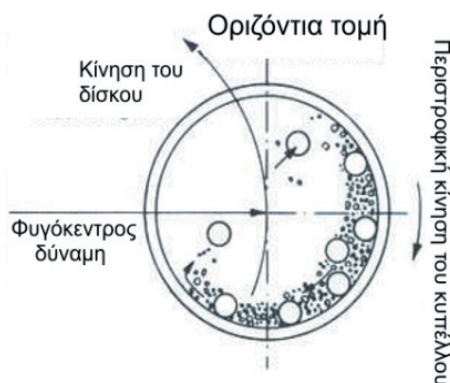
Κατά την άλεση ενός δείγματος είναι ενδεχόμενο να γίνει διαχωρισμός του δείγματος σε μικρά και μεγάλα τεμάχια ή ανάλογα με το μέρος του φυτικού ιστού π.χ νεύρο ή έλασμα.



Εικόνα 3-9. Τρόπος στερέωσης των κύπελων.



Εικόνα 3-10. Κύπελα και μπίλιες.



Εικόνα 3-11. Μηχανισμός λειτουργίας στο μύλο άλεσης με μπίλιες.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ειδικά όταν το μέσο άλεσης έχει στατικό ηλεκτρισμό. Για το λόγο αυτό το άλεσμα πρέπει να γίνεται με προσοχή και να αλέθεται ομοιόμορφα ολόκληρο το δείγμα.

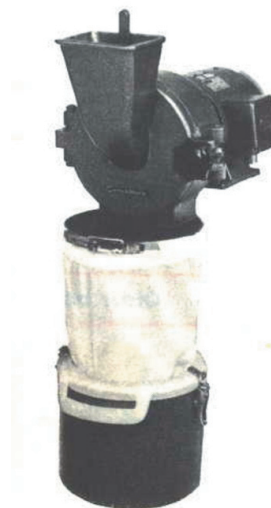
Κατά την άλεση των δειγμάτων είναι δυνατόν να μολυνθούν αυτά με στοιχεία που υπάρχουν στα υλικά κατασκευής των συσκευών άλεσης. Ο Fe είναι το στοιχείο που κυρίως μολύνεται από τα μέσα άλεσης που χρησιμοποιούν μεταλλικά μέρη. Για το λόγο αυτό πολλές φορές παίρνεται ένα άλλο δείγμα που αλέθεται με διαφορετικό μέσο π.χ. με γουδί από αχάτη που αποδεδειγμένα δεν μολύνει το δείγμα και αναλύεται ταυτόχρονα με το δείγμα που αλέστηκε με το κυρίως μέσο άλεσης. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται η μόλυνση των δειγμάτων.

Άλλος τρόπος ελέγχου της μόλυνσης είναι η άλεση και ανάλυση διαφόρων δειγμάτων ελέγχου (test samples) των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή για το στοιχείο που εξετάζεται.

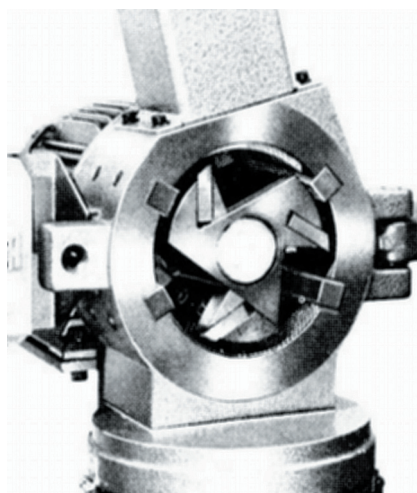
Μετά το άλεσμα το αλεσμένο δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δοχείο συνήθως πλαστικό που να κλείνει αεροστεγώς. Το δοχείο με το δείγμα τοποθετείται πριν να σκεπαστεί μέσα σε πυριαντήριο σε θερμοκρασία 65°C για 24 ώρες και στη συνέχεια σκεπάζεται ενώ ακόμη είναι ζεστό. Αυτό γίνεται προκειμένου να φύγει ο αέρας από το δοχείο και να δημιουργηθεί κατά κάποιο τρόπο κενό ώστε να μπορεί να διατηρηθεί το δείγμα περισσότερο χρόνο. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα μπορεί να διατηρηθεί για αρκετό καιρό, σε σκοτεινό και ξηρό μέρος, χωρίς να χρειαστεί να γίνουν οι αναλύσεις αμέσως. Όμως ο χρόνος που μπορεί να διατηρηθεί δεν μπορεί να είναι πάνω από δύο έως τρεις μήνες. Πολλές φορές τα δείγματα μπαίνουν στην κατάψυξη προκειμένου να διατηρηθούν για περισσότερο χρόνο (3-4 μήνες). Στο δοχείο πάνω γράφεται ο αριθμός του δείγματος.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΖΥΓΟΣ

Ένα από τα όργανα που χρησιμοποιούμε συχνά στο εργαστήριο είναι ο αναλυτικός ζυγός για τον οποίο θα γίνει μια σχετικά αναλυτική περιγραφή χωρίς όμως να περιγράφεται κάποιος συγκεκριμένος τύπος ζυγού. Το όργανο αυτό είναι απαραίτητο τόσο για τη ζύγιση αντιδραστηρίων όσο και δειγμάτων σε περι-



Εικόνα 3-12. Μύλος με μαχαίρια.



Εικόνα 3-13. Θάλαμος κοπής και τρόπος διάταξης των μαχαίριών

πτώσεις που χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια όπως στην περίπτωση της ανάλυσης των φυτικών ιστών.

Υπάρχουν δύο κυρίως τύποι αναλυτικών ζυγών: ο ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός και ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός. Ηλεκτροοπτικός ζυγός είναι εκείνος που λειτουργεί με φάλαγγα αλλά η παρουσία των αποτελεσμάτων γίνεται με την προβολή πάνω σ' ένα τζάμι φωτεινών ενδείξεων των αριθμών που αναφέρονται στο βάρος ενός αντικειμένου. Αντίθετα ο ηλεκτρονικός ζυγός λειτουργεί με βάση τα πιεζοηλεκτρικά φαινόμενα.

Παλαιότερα αλλά ακόμη και σήμερα χρησιμοποιούνται και οι γνωστοί ζυγοί φαρμακείου (Εικ. 3-14) που είναι όμως αρκετά δύσχρηστοι για αναλύσεις ρουτίνας. Ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός μπήκε πρόσφατα σε εφαρμογή και σήμερα η χρησιμοποίησή του έχει γενικευτεί επειδή και φθηνότερος είναι έναντι του αντίστοιχου ηλεκτροοπτικού αλλά και απλούστερος και ταχύτερος στη χρησιμοποίησή του.

Ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός.

Αναλυτικοί ηλεκτροοπτικοί ζυγοί υπάρχουν σήμερα διαφόρων τύπων (μοντέλων) που κατασκευάζονται από διάφορους οίκους του εξωτερικού. Πιο συνηθισμένοι οίκοι είναι ο SAUTER, ο SARTORIUS, ο METTLER κ.λ.π. Ο αναλυτικός ζυγός (Εικ. 3-15) έχει τη δυνατότητα να ζυγίζει μέχρι 0,0001 ή ακόμη και μέχρι 0,00001 g. Για το λόγο αυτό είναι όργανο ευαίσθητο και πρέπει να παίρνονται διάφορα μέτρα προφύλαξης όπως είναι η τοποθέτησή του σε μέρος που να μην έχει ρεύματα αέρα, η τοποθέτησή του σε πολύ σταθερή βάση κ.λ.π.

Κάθε ζυγός πριν χρησιμοποιηθεί πρέπει να οριζοντιώνεται. Η οριζοντίωση γίνεται με τη βοήθεια των τριών ποδιών του ζυγού που είναι κοχλιωτά (βιδωτά) καθώς και με μια αεροστάθμη (αλφάδι) που είναι ενσωματωμένη στη βάση του ζυγού.

Κατά την οριζοντίωση η φουσαλίδα της αε-



Εικόνα 3-14. Παλαιότεροι τύποι αναλυτικών ζυγών.



Εικόνα 3-15. Ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός

ροστάθμης φέρεται μέσα στον κύκλο που είναι σχεδιασμένος πάνω στην αεροστάθμη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να είναι ομόκεντρη με τον κύκλο. Ο ζυγός έχει τη δυνατότητα να ζυγίζει μέγιστο βάρος 150-200 g ανάλογα με τον τύπο του ζυγού. Πριν από κάθε ζύγιση ο ζυγός πρέπει να είναι οριζοντιωμένος και μηδενισμένος. Η οριζοντίωση γίνεται όπως πιο πάνω αναφέρθηκε. Για το μηδενισμό χρησιμοποιούμε διάφορους μοχλούς που ελέγχουν σχετικά ψηφία του βάρους.

Συνήθως υπάρχει ένας μοχλός για τις εκατοντάδες των γραμμαρίων, ένας για τις δεκάδες και ένας για τις μονάδες. Ένας μοχλός υπάρχει επίσης για το τρίτο και τέταρτο δεκαδικό ψηφίο. Ο μηδενισμός αυτών των ψηφίων γίνεται με το χέρι και ρυθμίζονται όλα ώστε να δείχνουν 0 (μηδέν) πριν ακόμη ανοίξουμε το ζυγό. Ο κάθε ζυγός έχει επίσης δυο σκάλες που χρησιμοποιούνται για τη ζύγιση. Η σκάλα της προζύγισης και η σκάλα της ζύγισης. Η σκάλα της προζύγισης χρησιμοποιείται για να προσδιορίσουμε το βάρος κάποιου αντικειμένου με ακρίβεια ενός γραμμαρίου ενώ στη σκάλα της ζύγισης γίνεται η τελική ζύγιση. Ο μηδενισμός συμπληρώνεται αφού ανοίξουμε το ζυγό και επιλέξουμε τη θέση της ζύγισης. Τότε κανονικά ο ζυγός πρέπει να δείχνει 000,0000.

Αν δεν δείχνει αυτή την ένδειξη η απόκλιση πρέπει να υπάρχει στο πρώτο και το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο επειδή τα υπόλοιπα έχουν ρυθμιστεί με το χέρι. Τα δύο αυτά δεκαδικά ψηφία παρουσιάζονται σε μία φωτεινή κλίμακα και γι' αυτό και ο ζυγός λέγεται ηλεκτροοπτικός. Αν τα ψηφία αυτά δεν δείχνουν 0 τότε με ένα ειδικό κοχλία τα ρυθμίζουμε ώστε και αυτά να δείχνουν 0. Μετά τη ρύθμιση αυτή ο ζυγός είναι έτοιμος για ζύγιση.

Για να κάνουμε μια ζύγιση ανοίγουμε τη μια πλευρική πόρτα του ζυγού και τοποθετούμε στη χούφτα το βάρος που θέλουμε να ζυγίσουμε. Αφού κλείσουμε στη συνέχεια την πόρτα του ζυγού, τοποθετούμε το μοχλό ζύγισης - προζύγισης στη θέση της προζύγισης. Βάζουμε προοδευτικά βάρη αρχίζοντας από τις εκατοντάδες των γραμμαρίων μέχρι να παρουσιαστεί κάποια ένδειξη στη φωτεινή κλίμακα του ζυγού, ότι υπερβήκαμε το βάρος του αντικειμένου. Η ένδειξη αυτή μπορεί να είναι μια παύλα (-) ή βέλη που όταν το βάρος του αντικειμένου που ζυγίζουμε είναι μικρότερο από το αντίβαρο που τοποθετούμε στο ζυγό δείχνουν αριστερά και μόλις υπερβούμε το βάρος δείχνουν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η ένδειξη εξαρτάται από τον τύπο του ζυγού. Στο σημείο αυτό γυρίζουμε το σχετικό μοχλό ένα βήμα προς τα κάτω. Αν π.χ βάζαμε προοδευτικά 1, 2 εκατοντάδες γραμμαρίων και στο 2 παρουσιάστηκε η σχετική ένδειξη τότε επιστρέφουμε στο 1*. Το ίδιο κάνουμε και με τις δεκάδες των γραμμαρίων καθώς και με τις μονάδες. Όταν τελειώσουμε και με τις μονάδες έχουμε πετύχει το βάρος του αντικειμένου με ακρίβεια 1 g.

Όταν φτάσουμε στο παραπάνω στάδιο γυρίζουμε το μοχλό στη θέση της ζύγισης. Τότε στη φωτεινή κλίμακα του ζυγού εμφανίζονται τα δύο πρώτα δεκαδικά ψηφία του βάρους που όμως ακόμη δε δείχνουν το ακριβές βάρος. Στο σημείο αυτό μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι σε κάθε ζευγάρι αριθμών δηλαδή 00 01 02 κ.λ.π μέχρι το 99 υπάρχει μία γραμμή που προεκτείνεται δίπλα από κάθε αριθμό

δηλαδή 00-11- 22- κ.λ.π. Με τη βοήθεια του μοχλού που ρυθμίζει την τοποθέτηση των δυο τελευταίων δεκαδικών ψηφίων φέρνουμε τη γραμμή του αριθμού που παρουσιάζεται στην οθόνη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να συμπέσει με μια σταθερή γραμμή που φέρει ο ζυγός στο παραθυράκι των φωτεινών ενδείξεων. Με την προσπάθειά μας όμως αυτή άθελά μας τοποθετήσαμε τα δύο τελευταία ψηφία του βάρους. Όταν πετύχουμε να συμπέσει η γραμμή του αριθμού με τη γραμμή του ζυγού τότε απλά έχουμε τελειώσει τη ζύγιση και διαβάζουμε το βάρος του αντικειμένου. Κλείνουμε το ζυγό, τον μηδενίζουμε και είναι έτοιμος για νέα ζύγιση.

Ηλεκτρονικός Αναλυτικός ζυγός

Ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός (Εικ. 3-16) χρησιμοποιείται σήμερα ευρύτατα και τείνει να αντικαταστήσει τον ηλεκτροοπτικό αναλυτικό ζυγό. Οι διαφορές που έχουν οι ζυγοί αυτοί από τους ηλεκτροοπτικούς είναι ότι οι ενδείξεις παρουσιάζονται πάνω σε μικρή οθόνη με φωτεινούς αριθμούς ή σε οθόνη υγρού κρυστάλλου. Ακόμη η αρχή λειτουργίας τους δεν βασίζεται στους μοχλούς αλλά σε πιεζοηλεκτρικά φαινόμενα. Οι ζυγοί αυτοί που ονομάζονται και ψηφιακοί έχουν τη δυνατότητα σύνδεσης με Printer ή Computer για την αυτόματη καταγραφή των ζυγίσεων. Τέτοιοι αναλυτικοί ζυγοί κατασκευάζονται από διάφορους οίκους του εξωτερικού σε πολλούς τύπους ώστε να καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα αναγκών των εργαστηρίων.

Πιο συνηθισμένοι οίκοι είναι οι SAUTER, SARTORIUS, METTLER κ.λ.π. Οι ζυγοί αυτοί, όπως και οι ηλεκτροοπτικοί, έχουν τη δυνατότητα να ζυγίζουν μέχρι 0,0001 ή ακόμη και μέχρι 0,00001 g ανάλογα με τον τύπο του κάθε ζυγού. Ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός είναι απλούστερος στη χρήση του και η προεργασία για τη ζύγιση είναι ευκολότερη. Στους περισσότερους τύπους αρκεί η οριζοντίωση, η προθέρμανση και ο αυτοέλεγχος ή η αυτορύθμιση (αυτόματη ρύθμιση του ζυγού με το πάτημα ενός πλήκτρου).

Ο ζυγός αυτός αποτελείται από τη βάση που είναι και το κυρίως σώμα του ζυγού και από το θάλαμο. Η βάση στηρίζεται σε τρία συνήθως ρυθμιζόμενα πόδια ώστε να μπορεί να οριζοντιωθεί ο ζυγός με τη βοήθεια της αεροστάθμης που φέρει συνήθως στο πίσω μέρος. Η ρύθμιση αυτή γίνεται όπως και στην περίπτωση του ηλεκτροοπτικού αναλυτικού ζυγού. Στο επάνω μέρος της βάσης και μέσα στο θάλαμο μπορεί κανείς να παρατηρήσει το δίσκο υποδοχής του βάρους (χούφτα) του ζυγού. Ο θάλαμος του ζυγού είναι συνήθως γυάλινος και



Εικόνα 3-16. Ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός.

έχει δύο πλευρικές γυάλινες πόρτες.

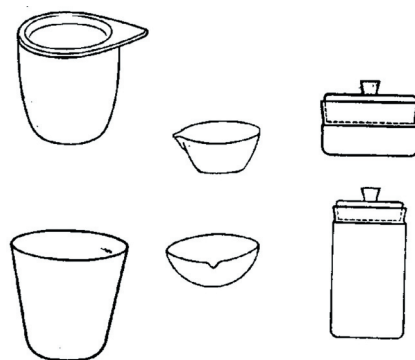
Ο μηδενισμός του ζυγού γίνεται αυτόματα με το πάτημα ενός πλήκτρου. Για τη ζύγιση ανοίγεται η μία πλευρική πόρτα, τοποθετείται το βάρος που θέλουμε να ζυγίσουμε στη χούφτα του ζυγού και κλείνεται η πόρτα. Το βάρος του αντικειμένου παρουσιάζεται αυτόματα στην οθόνη του ζυγού.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

Ένας από τους κυριότερους προσδιορισμούς ενός δείγματος είναι ο προσδιορισμός της υγρασίας του. Και είναι αυτό σημαντικό επειδή πρέπει να γνωρίζουμε ακριβώς το βάρος των φυτικών ιστών που πήραμε προκειμένου να γίνουν οι διάφορες αναλύσεις. Η γνώση του ακριβούς βάρους ενός δείγματος είναι αναγκαία επειδή πάνω σ' αυτή τη βάση (ξηρή ουσία) εκφράζονται συνήθως τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Για τον προσδιορισμό της υγρασίας χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά και όργανα που περιγράφονται πιο κάτω.

Υλικά και όργανα.

- Αναλυτικός ζυγός.
- Χωνευτήρια πορσελάνης ή κάψες ή ειδικά δοχεία με εσμήρισμα. (Εικ. 3-17)
- Σπάτουλα απλή ή Vibro spatula (σπάτουλα που λειτουργεί με δονήσεις)
- Ξηραντήρας. (Εικ. 3-18)
- Πυριαντήριο ακριβείας. (Εικ. 3-19)
- Διάφορα άλλα υλικά και σκεύη εργαστηρίου.

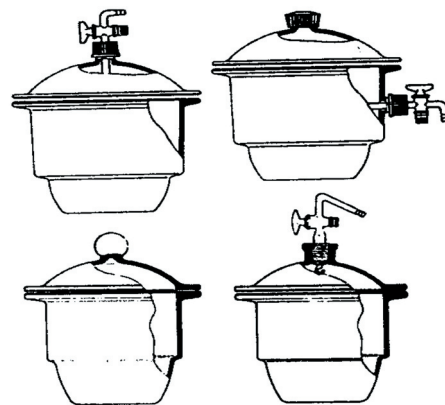


Εικόνα 3-17. Δοχεία προσδιορισμού υγρασίας.

Τρόπος εργασίας.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η υγρασία των φυτικών ιστών μια μικρή ποσότητα αλεσμένων φυτικών ιστών περίπου 1 έως 2 g τοποθετείται μέσα σε χωνευτήριο ή κάψα πορσελάνης. Πριν την τοποθέτηση των φυτικών ιστών έχει ληφθεί το βάρος του χωνευτηρίου με αναλυτικό ζυγό και το βάρος αυτό σημειώνεται σαν (BX= Βάρος Χωνευτηρίου) προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

Μετά την προσθήκη στο χωνευτήριο των φυτικών ιστών ζυγίζεται ξανά και το βάρος σημειώνεται σαν βάρος μικό (BM). Το χωνευτήριο τοποθετείται στη συνέχεια σε πυριαντήριο στους 104°C για 24 ή 48 ώρες ή “μέχρι σταθερού βάρους”. “Μέχρι σταθερού βάρους” σημαίνει ότι το βάρος που δείχνουν δύο διαδοχικές ζυγίσεις του δείγματος, σε διάστημα τουλάχιστον 24 ωρών,



Εικόνα 3-18. Διάφοροι τύποι ξηραντήρων.

δείχνουν το ίδιο αποτέλεσμα. Μετά απ' αυτό, το χωνευτήριο τοποθετείται σε ξηραντήρα για να κρύνει χωρίς να πάρει υγρασία από το περιβάλλον και μετά ζυγίζεται ξανά για τρίτη φορά. Το βάρος καταγράφεται αυτή τη φορά σαν βάρος μικτό ξηρό (BMΞ). Με βάση τις πιο πάνω ζυγίσεις προσδιορίζεται η % υγρασία ως εξής:

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

Από τις ζυγίσεις που έγιναν για τον προσδιορισμό της % υγρασίας έχουμε:

BM-BX = Βάρος φυτικών ιστών μαζί με την υγρασία που περιέχουν.

BM-BMΞ = Υγρασία που είχε το δείγμα (απόλυτη).

Τα (BM-BX) g των Φ.Ι. είχαν (BM-BMΞ) g υγρασία.

Τα 100 g “ “ “ X “.

Υγρασία % = (BM-BMΞ) x 100 / (BM-BX).

Πολλές φορές υπάρχει ανάγκη να προχωρήσουμε στην ανάλυση του δείγματος χωρίς προηγουμένως να το έχουμε ξηράνει.

Αυτό μπορεί να γίνει στην περίπτωση που επείγει να προχωρήσει η ανάλυση χωρίς να περιμένουμε την ξήρανση του δείγματος που η κανονική πορεία (της προηγούμενης ξήρανσης) θα την καθυστερούσε τουλάχιστον 24 ώρες ή και περισσότερο. Μια δεύτερη περίπτωση είναι εκείνη κατά την οποία δεν επιτρέπεται η ξήρανση του δείγματος επειδή λαμβάνουν χώρα βιολογικές διεργασίες που μεταβάλουν την ποσότητα της ουσίας στη μορφή που θέλουμε να την προσδιορίσουμε. Επειδή όμως το δείγμα που παίρνεται τότε για ανάλυση έχει υγρασία,



Εικόνα 3-19. Πυριαντήριο

αν χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς το βάρος που ζυγίστηκε για ανάλυση, το τελικό αποτέλεσμα θα εξαρτάται πλήρως από την περιεκτικότητα σε υγρασία. Πρέπει λοιπόν να προσδιοριστεί το πραγματικό ξηρό βάρος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση. Για να το πετύχουμε αυτό εργαζόμαστε ως εξής:

Παίρνουμε ένα μέρος του δείγματος και προσδιορίζουμε την % υγρασία όπως πιο πάνω αναφέρθηκε. Την ίδια στιγμή παίρνουμε και το δείγμα στο οποίο θα κάνουμε τις αναλύσεις. Για το δείγμα αυτό έχουμε το βάρος και πάλι του χωνευτηρίου (BX) και το μικτό βάρος (BM). Από τη διαφορά BM-BX υπολογίζουμε το βάρος των φυτικών ιστών που πήραμε για ανάλυση που όμως το βάρος αυτό περιέχει υγρασία. Για να υπολογίσουμε το πραγματικό βάρος εργαζόμαστε ως εξής:

Έστω ότι έχουμε τα παρακάτω δεδομένα:

- Υγρασία που προσδιορίστηκε κατά τα γνωστά 12,3245 %
- Βάρος χωνευτηρίου BX = 21,3456 g.
- Βάρος μικτό MB = 22,4568 g.

Ζητείται το πραγματικό βάρος.

Εχουμε τότε:

Βάρος φυτικών ιστών με υγρασία = BM-BX.

$22,4568 - 21,3456 = 1,1112 \text{ g}$.

Τα 100 g περιέχουν 12.3245 g υγρασία.

Τα 1,1112 g περιέχουν X “ “

$X = 1,1112 \times 12,3245 / 100 = 0,1369 \text{ g υγρασία}$.

Αφαιρώντας την υγρασία αυτή από το βάρος που την περιέχει προκύπτει το πραγματικό βάρος.

$1,1112 - 0,1369 = 0,9743 \text{ g}$.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Καταστροφή της οργανικής ουσίας.

Για τη διαδικασία της ανάλυσης απαραίτητη προϋπόθεση είναι η καταστροφή της οργανικής ουσίας του δείγματος που γίνεται με τη διαδικασία της καύσης. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει η δυνατότητα παραλαβής ενός στοιχείου από φυτικούς ιστούς χωρίς την παραπάνω διαδικασία αλλά αυτό είναι η εξαίρεση και όχι ο κανόνας. Είναι δηλαδή δυνατόν να παραληφθούν διάφορα στοιχεία από τους φυτικούς ιστούς όχι με καύση αλλά με εκχύλιση με κατάλληλο εκχυλιστικό όπως π.χ οξικό οξύ 2% που χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις στις Η.Π.Α. Με τέτοιες μεθόδους η ποσότητα του στοιχείου που εκχυλίζεται μπορεί να συμπίπτει με την ολική ποσότητα του στοιχείου όπως συμβαίνει π.χ με το στοιχείο Κ. Όμως σε άλλες περιπτώσεις η ποσότητα που εκχυλίζεται είναι διαφορετική από την ολική αλλά παρέχει όμως περισσότερο αξιόπιστες πληροφορίες. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι το στοιχείο Ca.

Την καύση των φυτικών ιστών την διακρίνομε σε ξερή (Dry ashing) και σε υγρή (Wet oxidation). Κατά την ξερή καύση των φυτικών ιστών το δείγμα καίγεται σε φούρνο αποτέφρωσης σε θερμοκρασία συνήθως 480°C για δύο μέχρι οκτώ ώρες ενώ κατά την υγρή το δείγμα οξειδώνεται (καίγεται) με οξέα. Τελικό προϊόν της κατεργασίας ενός δείγματος φυτικών ιστών μετά την καύση είναι η παραλαβή ενός διαλύματος (stock) μέσα στο οποίο είναι διαλυμένα τα στοιχεία που περιείχαν οι φυτικοί ιστοί του συγκεκριμένου δείγματος. Στο διάλυμα αυτό προσδιορίζονται τα επί μέρους στοιχεία που ενδιαφέρουν τον αναλυτή που για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί διάφορες αναλυτικές μεθόδους.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πολλές φορές για προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων δεν εφαρμόζεται η τυπική μορφή της υγρής ή της ξερής καύσης αλλά διάφορες παραλλαγές αυτών. Οι παραλλαγές των καύσεων αφορούν κυρίως το χρόνο καύσης, τη θερμοκρασία, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, την ποσότητα του δείγματος κ.λ.π. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση προσδιορισμού του ολικού N με τη μέθοδο Kjeldahl κατά την οποία χρησιμοποιείται ειδική υγρή καύση. Οι συγκριτικές διαφορές μεταξύ της ξερής και της υγρής καύσης μπορούν να συ-

νοψιστούν στον πίνακα 3-1.

Οι παραλλαγές της υγρής καύσης είναι πολλές και έχουν προταθεί από πολλούς ερευνητές. Έτσι έχει προταθεί η υγρή καύση μόνο με νιτρικό οξύ κατά την οποία το οξύ εφαρμόζεται για 12 - 16 ώρες (μια νύκτα) στους φυτικούς προκειμένου να αντιδράσουν και την επομένη γίνεται η πέψη σε θερμοκρασία περίπου 125°C (Halvin and Soltanpour, 1980). Έχει επίσης δοκιμαστεί και η υγρή καύση των φυτικών ιστών υπό πίεση σε ειδικές συσκευές ή τοποθετώντας σφραγισμένες αμπούλες σε autoclave στους 125°C υπό πίεση (Sung et al., 1984). Διάφορες παραλλαγές υγρής καύσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3-2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1. Διαφορές μεταξύ ξηράς και υγρής καύσης

Υγρή καύση	Ξερή καύση
Είναι ταχύτερη	Είναι μάλλον αργή
Χαμηλότερες θερμοκρασίες: Λιγότερη εξάχνωση και κατακράτηση	Ψηλότερες θερμοκρασίες: Περισσότερη εξάχνωση και κατακράτηση.
Γενικά λιγότερο ευαίσθητη στη φύση του δείγματος.	Γενικά περισσότερο ευαίσθητη στη φύση του δείγματος.
Χρειάζεται σχετικά περισσότερη επίβλεψη.	Χρειάζεται σχετικά λιγότερη επίβλεψη.
Μεγαλύτερο τυφλό	Μικρότερο τυφλό
Ακατάλληλα μεγάλα δείγματα	Μεγάλα δείγματα εύκολα μεταχειριζόμενα.

Η ξερή καύση των φυτικών ιστών για να γίνει κανονικά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφορες προϋποθέσεις οι κυριότερες από τις οποίες είναι: α) οι ιδιότητες του δείγματος, β) οι ιδιότητες του δοχείου μέσα στο οποίο γίνεται η καύση, γ) η τοποθέτηση του δοχείου μέσα στο φούρνο, δ) η θερμοκρασία που θα γίνει η καύση και ε) ο χρόνος καύσης.

Σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος του δοχείου δεν υπάρχουν σοβαροί περιορισμοί. Έχει όμως επικρατήσει η καύση του δείγματος να γίνεται σε ειδικά δοχεία τα λεγόμενα χωνευτήρια. Το μέγεθος των δοχείων αυτών πρέπει να είναι ικανοποιητικό για την καύση και να είναι σχετικά πολύ μεγάλο σε σχέση με τη στάχτη που θα παραμείνει μετά την καύση. Πρέπει επίσης τα τοιχώματα του δοχείου να είναι σχετικά ψηλά ώστε να αποφεύγονται απώλειες του δείγματος από διάφορους λόγους.

Το δοχείο που γίνεται η καύση δεν είναι απαραίτητο να σκεπάζεται. Εν τούτοις σε περιπτώσεις που χρησιμοποιείται φούρνος με ρεύμα αέρος τα δείγματα πρέπει να σκεπάζονται για να αποφεύγονται απώλειες. Τα υλικά κατασκευής των χωνευτηρίων διαφέρουν αλλά και η χρησιμοποίηση του ενός ή του άλλου είδους χωνευ-

τηρίου εξαρτάται κυρίως από τους προσδιορισμούς που πρόκειται να γίνουν στο δείγμα. Τα πλέον κατάλληλα υλικά είναι το πυρίτιο (quartz), η πλατίνα, το νικέλιο, η πορσελάνη κ.λ.π. Σχετικά με τα υλικά κατασκευής των χωνευτηρίων έχουν γίνει αρκετές εργασίες κατά πόσο επηρεάζουν τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-2. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ανάλογα με το φυτικό είδος και το στοιχείο κατά την υγρή καύση.

Χρησιμοποιούμενα οξέα	Είδος φυτικού υλικού	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα
H ₂ SO ₄ /HNO ₃	Λαχανικά	Πλέον χρησιμοποιούμενη: Κίνδυνος εξάχνωσης του As, Se, Hg κ.λ.π
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	Λαχανικά	Απώλειες Pb με συγκαθίζηση με CaSO ₄ : Απώλειες Ge, As, Ru, Se κ.λ.π
HNO ₃	Βιολογικά υλικά	Εύκολα καθαριζόμενο αντιδραστήριο. Θερμοκρασία πέψης 350°C. Μικρός χρόνος πέψης. Διαλυτά νιτρικά μέταλλα.
HClO ₄	Βιολογικά υλικά	Καταλύτες (NH ₄) ₂ MoO ₄ , κ.λ.π
H ₂ SO ₄ /HClO ₄	Βιολογικά υλικά	Κατάλληλο μόνο για μικρά δείγματα: Κίνδυνος εκρήξεως
HNO ₃ /HClO ₄	Πρωτείνες, υδρογονάνθρακες (όχι λίπη)	Λιγότερο εκρηκτικό: Οχι απώλειες Pb.
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HClO ₄	Για όλα γενικά τα υλικά	Δεν υπάρχει κίνδυνος με ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας: Το As, Sb, Au, Fe κ.λ.π μπορούν να εξαχνωθούν κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Κατά την καύση των φυτικών ιστών παρουσιάζονται διάφορα προβλήματα μεταξύ των οποίων είναι και η μη πλήρης καύση του άνθρακα και κατά συνέπεια η μη πλήρης καταστροφή της οργανικής ουσίας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά τα οποία ονομάζονται βοηθητικά υλικά καύσης. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι αραιόθεικό οξύ (10%) ή 7% νιτρικό Mg σε αναλογία 10ml για κάθε 5 g φυτικών ιστών (Gorsuch, 1970). Ακόμη σαν βοηθητικό καύσης μπορεί να είναι το νιτρικό οξύ (Horwitz, 1980). Εν τούτοις με τη μεταχείριση της στάχτης με νιτρικό οξύ, τη θέρμανση του δείγματος μέχρι ξηρού και την καύση του ξανά στο φούρνο, μπορεί να παρατηρηθεί απώλεια B. Η χρησιμοποίηση βοηθητικών καύσης είναι απαραίτητη σε πολλές περιπτώσεις και κυρίως σε υλικά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες άνθρακα. Προκειμένου όμως να εφαρμοστεί ή όχι η χρήση βοηθητικών καύσης ο αναλυτής πρέπει να πειραματιστεί με τα δείγματα που πρόκειται να αναλύσει για να δει αν έχει θετικά αποτελέσματα ή όχι.

Κατά τη διαδικασία της ξηρής καύσης τα δείγματα πρέπει να μπαίνουν σε κρύο φούρνο και η θερμοκρασία να αυξάνει σιγά σιγά μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία που συνήθως είναι 480°C. Κατά το στάδιο αυτό δεν πρέπει να ανοίγεται η πόρτα του φούρνου γιατί διαφορετικά θα έχουμε απότομη ανάφλεξη των δειγμάτων.

των πράγμα το οποίο είναι ανεπιθύμητο.

Χρόνος και θερμοκρασία καύσης.

Ο χρόνος που διαρκεί κάθε καύση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες οι κυριότεροι από τους οποίους είναι το στοιχείο που πρόκειται να προσδιοριστεί, το φυτικό είδος ή ακόμη και το φυτικό τμήμα. Οι παράγοντες αυτοί έχουν σαν αποτέλεσμα την μη πλήρη καταστροφή της οργανικής ουσίας που πρακτικά σημαίνει κατακράτηση στοιχείων που δεν μεταφέρονται στο διάλυμα. Όσον αφορά τη θερμοκρασία έχει αποδειχτεί ότι σε θερμοκρασίες άνω των 500°C υπάρχει απώλεια διαφόρων στοιχείων εξ αιτίας της εξάχνωσης. Αντίθετα σε θερμοκρασίες κάτω των 490°C δεν γίνεται πλήρης καταστροφή της οργανικής ουσίας με αποτέλεσμα τη συγκράτηση στοιχείων. Κατά την ξερή καύση ο χρόνος διαρκεί από 2 έως 8 ή ακόμη και 10 ώρες. Όμως τόσο η θερμοκρασία όσο και ο χρόνος καύσης εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες και πρέπει να καθορίζονται με γνώμονα την πλήρη καταστροφή της οργανικής ουσίας και την μη απώλεια στοιχείων είτε λόγω εξάχνωσης είτε λόγω κατακράτησης.

Στην τυπική μορφή της ξερής καύσης, σύμφωνα με τις τελευταίες απόψεις που έχουν επικρατήσει, το δείγμα (0,5 - 2 g) τοποθετείται μέσα σε χωνευτήριο ή μικρό ποτήρι Pyrex και στη συνέχεια μπαίνει στο φούρνο αποτέφρωσης πάνω σε ειδική σχάρα. Ο φούρνος πρέπει να είναι κρύος και να αναπτύξει θερμοκρασία 500°C σε δύο ώρες. Δεν επιτρέπεται σ' αυτό το χρονικό διάστημα να ανοίξει ο φούρνος. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται στο φούρνο για 6 ακόμη ώρες οπότε συμπληρώνεται η καύση του δείγματος. Αν κατά τον έλεγχο που γίνεται διαπιστωθεί ότι το δείγμα δεν έχει πλήρως καεί τότε χρησιμοποιούνται διάφορα βοηθητικά αντιδραστήρια της καύσης σύμφωνα με τις οδηγίες και τις προφυλάξεις που η χρήση τους προϋποθέτει.

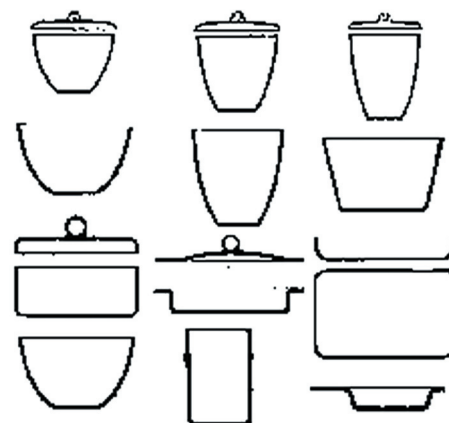
Αυτά που παραπάνω αναφέρθηκαν αποτελούν την τυπική διαδικασία. Όμως υπάρχουν πολλές διαφοροποιήσεις που γίνονται ανάλογα με τους παράγοντες που παραπάνω αναφέρθηκαν καθώς και με τις διάφορες ανακοινώσεις που γίνονται σχετικά με το θέμα αυτό. Στη συνέχεια αναφέρονται παραδείγματα παραλλαγών υγρής και ξερής καύσης όπως αυτές χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο Φυλλοδιαγνωστικής του Τ.Ε.Ι. Κρήτης.

Καύσεις του δείγματος

Για να γίνουν προσδιορισμοί των διαφόρων στοιχείων στους φυτικούς ιστούς είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και οι δυο τρόποι καύσης των φυτικών ιστών. Κάθε μια απ' αυτές έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που είναι ανάλογα με το στοιχείο που προσδιορίζεται. Πολλά στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν και με τους δυο τρόπους καύσης. Έτσι, το N προσδιορίζεται με υγρή, ενώ το B με ξερή καύση (Τσιτσίας, 1980). Αλλά στοιχεία χρειάζονται ειδικές μεθόδους προσδιορισμού. Πιο κάτω περιγράφονται οι τυπικές παραλλαγές της ξερής και της υγρής καύσης.

Ξερή καύση.Υλικά και όργανα.

- Αναλυτικός ζυγός.
- Χωνευτήρια πορσελάνης ή λευκόχρυσου (πλατίνας) ή νικελίου (Εικ. 3-20).
- Σπάτουλα απλή ή Vibro spatula.
- Πλάκα θέρμανσης (Εικ. 3-21).
- Φούρνος αποτέφρωσης (Εικ. 3-22).
- Γυαλικά, ηθμοί κ.λ.π.



Εικόνα 3-20. Διάφοροι τύποι χωνευτηρίων.

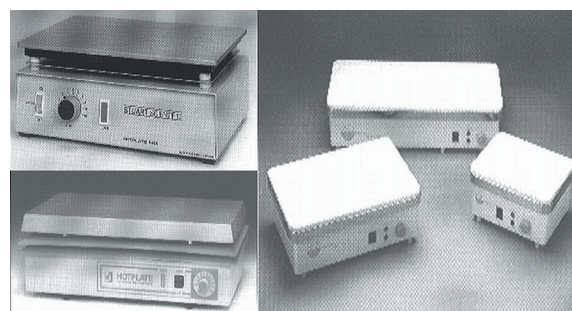
Αντιδραστήρια.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην ξερή καύση είναι κυρίως διαλύματα οξέων ανάλογα με το στοιχείο ή τα στοιχεία που πρόκειται να προσδιοριστούν. Για την τυπική παραλλαγή της ξερής καύσης χρησιμοποιείται κυρίως διάλυμα 6N HCl. Πολλές φορές χρειάζεται και διάλυμα νιτρικού Mg ή οξικού Mg (Jackson 1962).

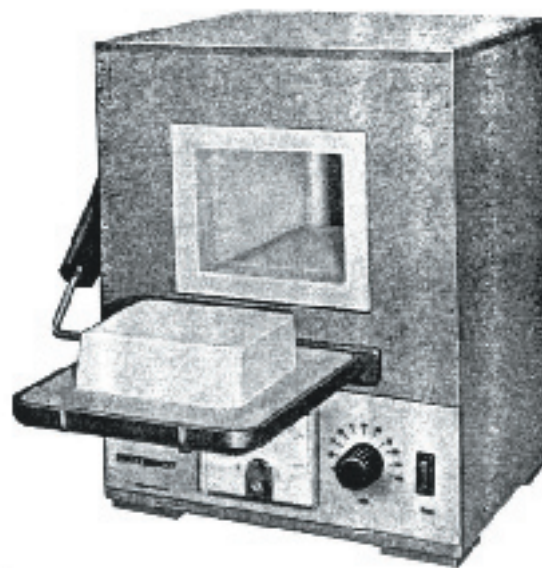
Τρόπος εργασίας.

Σε χωνευτήριο πορσελάνης φέρεται, όπως πιο πάνω αναφέρθηκε, μια μικρή ποσότητα ξηρών αλεσμένων φυτικών ιστών. Το χωνευτήριο τοποθετείται στη συνέχεια σε φούρνο αποτέφρωσης με θερμοκρασία 480°C για δυο έως οκτώ ώρες ή σε 550°C για δυο ώρες ή και περισσότερο. Και στις δυο περιπτώσεις το δείγμα καίγεται μέχρι η στάχτη να αποκτήσει ένα καθαρό σταχτί χρώμα.

Πολλές φορές οι φυτικοί ιστοί δεν καίγονται εντελώς με αποτέλεσμα να μη γίνεται εύκολα η διαλυτοποίηση της στάχτης. Στις περιπτώσεις αυτές συνεχίζεται η καύση για 2 ακόμη ώρες στους 480°C. Αν και πάλι δεν έχουν καεί πλήρως τότε αφήνονται να κρυώσουν και στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα 1N HNO₃ ώστε να διαβρεχτεί αρκετά η στάχτη. Γίνεται εξάτμιση του HNO₃ σε πλάκα θέρμανσης μέχρι να φύγει εντελώς το οξύ και στη συνέχεια ξαναμπαίνει το χωνευτήριο στο φούρνο στους 400°C ± 10°C για 10 λε-



Εικόνα 3-21. Διάφοροι τύποι πλακών θέρμανσης.



Εικόνα 3-22. Φούρνος αποτέφρωσης.

πά. Η στάχτη γίνεται σ' αυτή την περίπτωση άσπρη (Jackson 1962).

Μετά την καύση και αφού κρυώσει το χωνευτήριο διαλύεται η στάχτη σε υδροχλωρικό ή άλλο οξύ ανάλογα με το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε 5 ml διαλύματος 6N HCl για κάθε γραμμάριο φυτικών ιστών που ζυγίσαμε. Την ποσότητα αυτή του οξέος τη ρίχνουμε προσεκτικά στο χωνευτήριο από ένα κύλινδρο αφού πιο μπροστά έχουμε διαβρέξει τη στάχτη με μερικές σταγόνες νερό. Η διαβροχή είναι απαραίτητη για να αποφύγουμε την εκτίναξη της στάχτης που γίνεται με την προσθήκη του οξέος. Μετά τη διάλυση της στάχτης στο οξύ, φέρνουμε το χωνευτήριο σε πλάκα θέρμανσης και το ζεσταίνουμε ελαφρά μέχρι να αρχίσουν να βγαίνουν ατμοί από το χωνευτήριο. Η θέρμανση γίνεται για να διαλυθούν ευκολότερα τα διάφορα άλατα.

Σ' ένα ογκομετρικό φιαλίδιο συνήθως των 200 ml έχουμε τοποθετήσει ένα χωνί με ηθμό συνήθως Whatman No 1 ή 41 ή άλλο παρόμοιο. Τον ηθμό αυτό τον έχουμε ξεπλύνει πιο μπροστά με το ίδιο διάλυμα οξέος με εκείνο που προσθέσαμε στο χωνευτήριο. Για το ξεπλύμα του ηθμού τοποθετούμε το χωνί με τον ηθμό πάνω σε κάποια ογκομετρική φιάλη. Ρίχνουμε μια ποσότητα διαλύματος οξέος συνήθως 10 ml και όταν η ποσότητα αυτή περάσει από τον ηθμό παίρνουμε το χωνί και το τοποθετούμε στο κανονικό φιαλίδιο. Παίρνουμε τα απαραίτητα μέτρα ώστε το χωνί να μην εφάπτεται ακριβώς με το λαιμό του φιαλιδίου γιατί υπάρχει κίνδυνος να χυθεί έξω από το φιαλίδιο το διάλυμα. Για το σκοπό αυτό παρεμβάλλουμε μεταξύ του στελέχους του χωνιού και του στομίου του φιαλιδίου κάποιο ξυλάκι ή σπίρτο ή οτιδήποτε άλλο κατάλληλο υλικό.

Με τη βοήθεια υδροβολέα μεταφέρουμε το περιεχόμενο του χωνευτηρίου στο χωνί με τον ηθμό και ξεπλένουμε αρκετά καλά το χωνευτήριο πάνω στον ηθμό. Αφού περάσει το διάλυμα της στάχτης από τον ηθμό ρίχνουμε 30-40 ml ζεστό νερό πάνω στον ηθμό για να διαλυθούν τα άλατα που έχουν σταματήσει πάνω σ' αυτόν και να περάσουν στο φιαλίδιο. Μετά απ' αυτό ρίχνουμε και πάλι νερό και όταν και αυτό περάσει αφαιρούμε το χωνί από το φιαλίδιο. Στη συνέχεια συμπληρώνουμε το φιαλίδιο με νερό μέχρι τη χαραγή, το ανακινούμε αρκετά καλά, το πωματίζουμε αεροστεγώς και γράφουμε μια ετικέτα με τον αριθμό μητρώου του δείγματος πάνω στο φιαλίδιο. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται διάλυμα Α ή stock διάλυμα και φυλάσσεται για να παίρνουμε ποσότητες απ' αυτό για συγκεκριμένες αναλύσεις.

Κατά την ξηρή καύση υπάρχουν διάφορα προβλήματα όπως είναι π.χ η απώλεια μέρους της ποσότητας διαφόρων στοιχείων, η χρήση τρόπων και μέσων για τη συγκράτηση όλης της ποσότητας των στοιχείων που διαφορετικά μέρος αυτών θα χανόταν κ.λ.π που όμως ξεφεύγουν από το σκοπό αυτών των σημειώσεων.

Η ξηρή καύση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των στοιχείων Ca, Mg, K, Na, Cu, Zn, Fe, Al, Mo κ.λ.π. Εκτός των πιο πάνω στοιχείων μπορούν με την ξηρή καύση να προσδιοριστούν και ορισμένα άλλα στοιχεία αλλά χρειάζεται να ληφθούν ειδικά μέτρα κατά την καύση προκειμένου τα στοιχεία αυτά να δεσμευτούν με τη δημιουργία κάποιας ένωσης. Χαρακτηριστικό παρά-

δειγμα είναι το Cl.

Υγρή καύση.

Υλικά και όργανα.

- Όλα τα υλικά και όργανα που χρησιμοποιούνται στην ξηρή καύση και που αναφέρονται στο σχετικό κεφάλαιο εκτός του φούρνου αποτέφρωσης και επί πλέον μια απαγωγός εστία καλής ποιότητας.

Αντιδραστήρια.

- ® Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3)
- ® Πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4)
- ® Υπερχλωρικό οξύ (HClO_4)

Στην τυπική παραλλαγή της υγρής καύσης παρασκευάζεται ένα μίγμα των τριών πιο πάνω οξέων σε αναλογία 10:1:4 αντίστοιχα (Jackson 1962). Όμως σ' άλλες περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα οξέα χωριστά και σε διαφορετικές αναλογίες όπως αναφέρουν οι Charman and Pratt (1961).

Τρόπος εργασίας.

Κατά την υγρή καύση μία ποσότητα αλεσμένων ξηρών φυτικών ιστών φέρεται σε ποτήρι των 100 ή 150 ml ψηλού τύπου (tall form). Στο ποτήρι προσθέτουμε 20 ml ενός μίγματος πυκνού νιτρικού, πυκνού θειϊκού και 60-62 % υπερχλωρικού οξέος που γίνεται με αναλογία 5:1:2 αντίστοιχα. Εδώ διαφοροποιείται η ποσότητα του θειϊκού σε σχέση με όσα πιο πάνω αναφέρονται (Charman and Pratt, 1961). Η προσθήκη αυτή γίνεται μέσα σε απαγωγό εστία. Το ποτήρι που περιέχει το δείγμα με το μίγμα των οξέων τοποθετείται σε πλάκα θερμάνσεως μέσα στην απαγωγό εστία και θερμαίνεται στην αρχή ελαφρά για να μη σχηματιστεί αφρός και χυθεί το δείγμα. Όταν καθαρίσει κάπως το δείγμα και εκλείψει ο κίνδυνος αφρίσματος αυξάνουμε τη θερμοκρασία μέχρι να βγαίνουν ατμοί του θειϊκού οξέος. Η καύση συνεχίζεται μέχρι ο όγκος του διαλύματος μέσα στο ποτήρι ελαττωθεί σε 3-5 ml. Στο σημείο αυτό κατεβάζουμε το ποτήρι από την πλάκα θέρμανσης και όταν κρυώσει προσθέτουμε λίγο νερό για αραίωση του διαλύματος και στη συνέχεια διηθούμε το διάλυμα σε ογκομετρικό φιαλίδιο των 100 ή 200 συνήθως ml όπως και στην περίπτωση της ξηρής καύσης. Έτσι και με τον τρόπο αυτό παρασκευάζεται το διάλυμα Α όπως και στην περίπτωση της ξηρής καύσης.

Η απ' ευθείας προσθήκη υπερχλωρικού οξέος στους φυτικούς ιστούς είναι δυνατόν να προκαλέσει ανάφλεξη και έκρηξη. Για το σκοπό αυτό πολλές φορές γίνεται πρόκαυση (predigestion) με μόνο πυκνό νιτρικό οξύ. Σ' αυτή την περίπτωση στο ποτήρι ή στη φιάλη που περιέχει το δείγμα των φυτικών ιστών μπαίνουν 5 ml πυκνού νιτρικού οξέος για κάθε γραμμάριο φυτικών ιστών. Ανακινείται το ποτήρι ή η φιάλη ώστε να διαβραχεί η σκόνη των φυτικών ιστών με το οξύ. Η πρόκαυση γίνεται τοποθετώντας το ποτήρι ή τη φιάλη σε ατμόλουτρο για 30 λεπτά και συνεχίζεται σε πλάκα θέρμανσης σε χαμηλή θερμοκρασία (κάτω των 200°C) μέχρι το περιεχόμενο της φιάλης μειωθεί πάρα πολύ χωρίς όμως να ξεραθεί. Τότε

διακόπτεται η πρόκαυση και όταν κρυώσει το ποτήρι ή η φιάλη, προσθέτουμε 5 ml μίγματος οξέων για κάθε γραμμάριο φυτικών ιστών και συνεχίζουμε την καύση σύμφωνα με την πρώτη περίπτωση. Πολλές φορές χρειάζεται να ληφθούν και στην περίπτωση της υγρής καύσης διάφορα μέτρα προκειμένου να προσδιορίσουμε ορισμένα στοιχεία. Χρειάζεται π.χ. να εξατμίσουμε το μίγμα των οξέων μέχρι ξηρού για τον προσδιορισμό του χαλκού και του ψευδαργύρου ή χρειάζεται να διαφοροποιηθεί η υγρή καύση για τον προσδιορισμό του αζώτου.

Αναλυτικές μέθοδοι

Τελικό προϊόν της κατεργασίας ενός δείγματος φυτικών ιστών μετά τη διαδικασία της καύσης είναι η παραλαβή ενός διαλύματος (stock) μέσα στο οποίο είναι διαλυμένα τα στοιχεία που οι φυτικοί ιστοί του συγκεκριμένου δείγματος περιείχαν. Στο διάλυμα αυτό προσδιορίζονται τα επί μέρους στοιχεία που ενδιαφέρουν τον αναλυτή που για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί διάφορες αναλυτικές μεθόδους.

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι πολλές φορές για προσδιορισμό μερικών στοιχείων δεν εφαρμόζεται η τυπική μορφή της υγρής ή της ξερής καύσης αλλά διάφορες παραλλαγές αυτών. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση προσδιορισμού του ολικού N με τη μέθοδο Kjeldahl κατά τον οποίο χρησιμοποιείται ειδική υγρή καύση.

Παλαιότερα οι χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των διαφόρων στοιχείων στο stock διάλυμα και την έκφρασή των αποτελεσμάτων στη συνέχεια επί ξερής βάσης των φυτικών ιστών, γινόταν με τις κλασσικές μεθόδους όπως αυτές είχαν αναφερθεί λεπτομερώς από τον Piper το 1942. Με την πρόοδο της τεχνολογίας ειδικά τις δυο τελευταίες δεκαετίες οι μέθοδοι αυτές αντικαταστάθηκαν από διάφορα όργανα με πολύ μεγάλες δυνατότητες και από αυτόματους αναλυτές. Έτσι σήμερα χρησιμοποιούνται όργανα όπως είναι τα φλογοφωτόμετρα, τα φασματοφωτόμετρα, τα φασματοφωτόμετρα Ατομικής Απορρόφησης, τα φασματοφωτόμετρα πλάσματος, οι αυτόματοι αναλυτές, κ.λ.π.

Σε εργαστήρια που είναι εφοδιασμένα με φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης ο προσδιορισμός των Ca, Mg, Fe, Mn, Zn γίνεται συνήθως με αυτό το όργανο ενώ για τον προσδιορισμό του K και του Na χρησιμοποιείται συνήθως φλογοφωτόμετρο. Σε πολλές περιπτώσεις με το φλογοφωτόμετρο προσδιορίζεται και το Ca αν το όργανο διαθέτει φίλτρο Ca. Ο P στους φυτικούς ιστούς προσδιορίζεται συνήθως φασματοφωτομετρικά με τη μέθοδο του βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου. Ακόμη ο Fe προσδιορίζεται συχνά με τη μέθοδο της ορθοφαινανθρολίνης. Οι παραπάνω τρόποι προσδιορισμού των στοιχείων δηλαδή με ενόργανη χημική ανάλυση είναι οι πλέον διαδεδομένοι σήμερα στα διάφορα εργαστήρια χωρίς όμως να παραγνωρίζονται και άλλες χημικές μέθοδοι προσδιορισμού των στοιχείων που στηρίζονται στην ογκομέτρηση (τιτλοδότηση), τον σταθμικό προσδιορισμό κ.λ.π

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι με την πρόοδο της τεχνολογίας σήμερα έχει

αναπτυχθεί η φασματοφωτομετρία πλάσματος που πολλές φορές αναφέρεται σαν ICP ή ICAP. Τα φασματοφωτόμετρα πλάσματος έχουν τέτοια χαρακτηριστικά που τα κάνουν τα πλέον κατάλληλα όργανα για αναλύσεις φυτικών ιστών. Οι μετρήσεις με τα όργανα αυτά επηρεάζονται ελάχιστα από το θόρυβο του διαλύματος (Matrix effect) και έχουν αρκετά μεγάλη ευαισθησία ώστε να μπορούν να μετρήσουν συγκεντρώσεις στοιχείων της τάξης των ολίγων ppb. Ακόμη μπορούν να μετρούν αρκετά στοιχεία ταυτόχρονα και να έχουν πολύ μεγάλη γραμμική κλίμακα με αποτέλεσμα να μη χρειάζονται αραιώσεις τα δείγματα που μετρούνται.

Έκφραση Αποτελεσμάτων

Η περιεκτικότητα των διαφόρων στοιχείων στους φυτικούς εκφράζεται συνήθως επί τοις % για τα μακροστοιχεία και σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) για τα ιχνοστοιχεία, επί της ξηράς ουσίας των φυτικών ιστών. Πολλές φορές η έκφραση σε ppm αντικαθίσταται με μικρογραμμάρια ανά γραμμάριο (μg/g). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι για στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις τα αποτελέσματα εκφράζονται σε μέρη στο δισεκατομμύριο επί της ξηράς ουσίας (ppb).

4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

ΓΕΝΙΚΑ.

Το άζωτο προσδιορίζεται τόσο στο έδαφος όσο και στους φυτικούς ιστούς με διάφορους τρόπους ανάλογα με τη μορφή που βρίσκεται και που ενδιαφέρει αυτόν που διενεργεί την ανάλυση. Όμως παρά τις προσπάθειες που έγιναν κατά καιρούς να αντικατασταθεί ή κλασική μέθοδος Kjeldahl εν τούτοις δεν κατέστη αυτό δυνατόν αλλά έγιναν μόνο μερικές βελτιώσεις που αφορούν κυρίως τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του N στο έδαφος, σε οργανικά υλικά, σε composts, σε λιπάσματα, σε εκχυλίσματα κ.λ.π.

Το ολικό άζωτο στους φυτικούς ιστούς κυμαίνεται από 0,2 μέχρι 4% και αυτό εξαρτάται από το είδος του φυτού, το μέρος του φυτού, την ηλικία κ.λ.π. Σημασία έχει πολλές φορές ο προσδιορισμός όχι μόνο του ολικού N αλλά του νιτρικού ή αμμωνιακού ή νιτρώδους N. Οι μορφές αυτές του N βρίσκονται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις στους φυτικούς ιστούς αλλά πολλές φορές η γνώση της περιεκτικότητας αυτών των μορφών μας δίδει πολύτιμες πληροφορίες. Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται συνοπτικά κλασικές μέθοδοι προσδιορισμού του ολικού, του νιτρικού και του αμμωνιακού N.

Ο προσδιορισμός του ολικού N γίνεται κατά κανόνα με τη μέθοδο Kjeldahl και για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές καύσης και απόσταξης. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες άλλες συσκευές για αυτοματοποίηση του προσδιορισμού του ολικού N αλλά τα αποτελέσματα αυτών των προσπαθειών δεν είναι και τόσο ικανοποιητικά. Για το λόγο αυτό περιγράφεται πιο κάτω η κλασική μέθοδος Kjeldahl, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται και διάφορες άλλες ημιαυτοματοποιημένες συσκευές όπως αυτή που υπάρχει στο εργαστήριο της Φυλλοδιαγνωστικής (Εικ. 4-1). Για περισσότερες πληροφορίες πρέπει κανείς να ανατρέξει στη βιβλιογραφία.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

ΜΕΘΟΔΟΣ KJELDAHL (MACROKJELDAHL)

Η μέθοδος που περιγράφεται παρακάτω αναφέρεται με τον όρο MacroKjeldahl που σημαίνει ότι το δείγμα που χρησιμοποιείται για ένα προσδιορισμό είναι σχετικά μεγάλο. Στην προκειμένη περίπτωση το δείγμα μπορεί να είναι 0,5 έως 1 g. Όμως η χρησιμοποίηση μεγάλου δείγματος σημαίνει ότι τόσο οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για ένα προσδιορισμό όσο και τα διά-

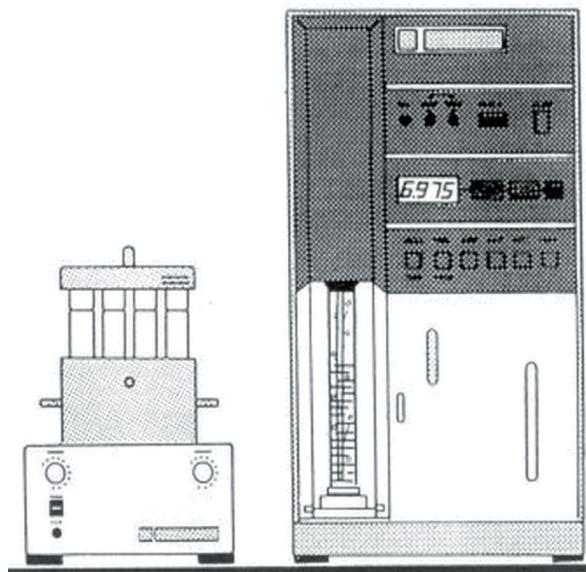
φορα μέρη της συσκευής είναι σχετικά μεγάλα σε σχέση με άλλες συσκευές που χρησιμοποιούνται για μικρές ποσότητες δείγματος και για το λόγο αυτό οι συσκευές αυτές ονομάζονται μικροσυσκευές. Στην περίπτωση του Ν η μέθοδος που χρησιμοποιείται για μικρές ποσότητες δείγματος καλείται MicroKjeldahl.

Υλικά και όργανα.

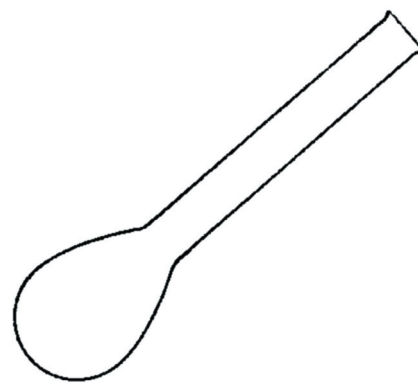
- Φιάλες Kjeldahl των 500 ml. (Εικ. 4-2)
- Μια συσκευή καύσης Ν για φιάλες των 500 ml. (Εικ. 4-3).
- Μία συσκευή απόσταξης Ν για φιάλες των 500 ml. (Εικ. 4-3).
- Ένας μαγνητικός αναδευτήρας.
- Τα συνηθισμένα σκεύη και γυαλικά του εργαστηρίου.

Αντιδραστήρια.

- Ⓡ Θεϊκό οξύ πυκνό (H_2SO_4).
- Ⓡ Θεϊκό κάλι (K_2SO_4).
- Ⓡ Θεϊικός χαλκός ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).
- Ⓡ Σελήνιο σε σκόνη (Se).
- Ⓡ Διάλυμα καυστικού νατρίου περίπου 10 N. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται συνήθως σε μεγάλη ποσότητα. Για την παρασκευή του διαλύουμε 40 g NaOH ανά λίτρο νερού και συνήθως παρασκευάζουμε 10 L. Για τη διάλυση του καυστικού νατρίου ανακατεύουμε το διάλυμα δυνατά. Μετά τη διάλυση αφήνουμε το διάλυμα σε ηρεμία για μερικές μέρες ώστε να κατακαθίσει οποιαδήποτε ποσότητα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) υπάρχει μέσα σ' αυτό. Κατά το διάστημα αυτό διατηρούμε τη φιάλη κλειστή αεροστεγώς. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα μεταφέρουμε με σιφωνισμό το διαυγές διάλυμα σε άλλη φιάλη. Στη συνέχεια με ειδικό σύστημα σιφωνισμού παίρνουμε το διάλυμα για να το χρησιμοποιήσουμε χωρίς όμως ο σωληνίσκος του συστήματος να ακουμπά στον πυθμένα της φιάλης αλλά να βρίσκεται 1-2 cm πάνω απ' αυτόν (Εικ. 4-4). Για να λειτουργήσει το σύστημα σιφω-



Εικόνα 4-1. Ημιαυτόματη συσκευή πέψης και απόσταξης αζώτου.



Εικόνα 4-2. Φιάλη Kjeldahl.

νισμού ανοίγουμε μια τρύπα στο πώμα της φιάλης και τοποθετούμε σ' αυτή ένα σωληνίσκο που επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα μέσα από μια παγίδα CO_2 (Εικ. 4-4).

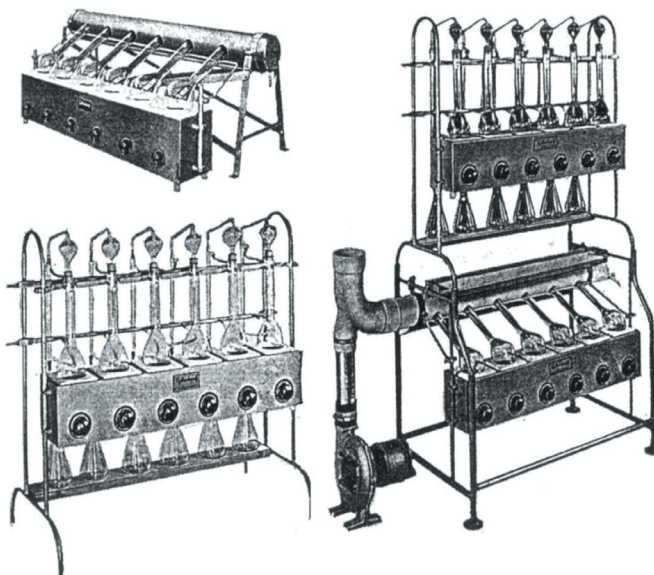
- ⓐ Μικτός δείκτης πράσινου βρωμοκρεσόλης - ερυθρού μεθυλίου. Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,099 g πράσινου βρωμοκρεσόλης και 0,066 g ερυθρού μεθυλίου σε 100 ml αιθανόλης.

- ⓑ Διάλυμα βορικού οξέος-δείκτου. Παρασκευάζεται διαλύοντας 80 g βορικού οξέος (H_3BO_3) σε 3,8 L νερό με ισχυρή ανάδευση και με ελαφρά θέρμανση. Μετά από ψύξη προσθέτονται στο διάλυμα 80 ml μικτού δείκτη και το διάλυμα ανακατεύεται. Στη συνέχεια προσθέτουμε με προσοχή μερικές σταγόνες διαλύματος NaOH 0,1 N υπό ανάδευση μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει ένα κοκκινοπορφυρό χρώμα. Στο σημείο αυτό το pH του διαλύματος κυμαίνεται γύρω στο 5. Το διάλυμα αυτό πρέπει να ανακατεύεται πριν από κάθε χρήση του.

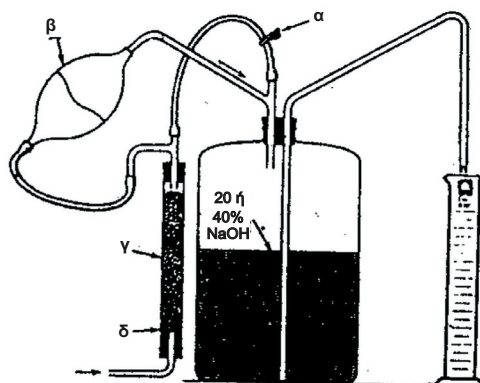
- ⓓ Διάλυμα 0,05 N θειϊκού ή υδροχλωρικού οξέος.

Καύση αζώτου

Σε φιάλη Kjeldahl φέρεται ποσότητα 0,5-1 g ξηρών αλεσμένων φυτικών ιστών ή 0,5-1 g αεροξηρανθέντος εδάφους. Η τοποθέτηση των φυτικών ιστών ή του εδάφους γίνεται με ειδική σπάτουλα ώστε να μη προσκολληθούν φυτικοί ιστοί ή έδαφος στα τοιχώματα του λαιμού της φιάλης. Οι φυτικοί ιστοί διαβρέχονται στη συνέχεια με λίγο νερό συνήθως 1-2 ml. Μετά απ' αυτό προσθέτονται στη φιάλη 10 g θειϊκού καλίου, 1 g θειϊκού χαλκού και 0,1 g Se με προσοχή ώστε να μην προσκολληθούν τα αντιδραστήρια στο λαιμό της φιάλης. Στη συνέχεια προσθέτονται 30 ml πυκνού θειϊκού οξέος, τοποθετείται η φιάλη στη συσκευή καύσης και θερμαίνεται ελαφρά για λίγη ώρα μέχρι να σταματήσει το



Εικόνα 4-3. Αριστερά: Χωριστές συσκευές. Δεξιά: Πέψη και απόσταξη μαζί.



Εικόνα 4-4. Τρόπος διατήρησης διαλύματος NaOH για τον προσδιορισμό του N.

δείγμα να αφρίζει. Μετά απ' αυτό αυξάνεται η θερμοκρασία και διατηρείται σταθερή μέχρι το υγρό μέσα στη φιάλη να γίνει διαυγές. Στο σημείο αυτό χαμηλώνεται η θερμοκρασία σε τέτοιο σημείο ώστε οι ατμοί του θειϊκού οξέος να καλύπτουν το 1/3 του λαιμού της φιάλης. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι το δείγμα να πάρει ένα διαυγές χρώμα και να έχει καεί πλήρως.

Στη συνέχεια κλείνεται η συσκευή θέρμανσης αλλά όχι το σύστημα απαγωγής των ατμών και αφήνεται η φιάλη πάνω στη συσκευή μέχρι να κρυώσει. Όταν κρυώσει προσθέτονται σιγά σιγά 200 ml νερό με μεγάλη προσοχή προσθέτοντας κάθε φορά λίγη ποσότητα νερού και στροβιλίζοντας τη φιάλη. Με τη διαδικασία αυτή αυξάνεται και πάλι η θερμοκρασία της φιάλης και γι' αυτό αφήνεται να κρυώσει ή κρυώνεται γρηγορότερα τοποθετώντας την κάτω από συνεχή ροή νερού βρύσης προκειμένου να ακολουθήσει μετά η απόσταξη.

Απόσταξη αζώτου

Στη φιάλη που περιέχει το διάλυμα των φυτικών ιστών προστίθεται ένα κουταλάκι κονιοποιημένη ελαφρόπετρα (Pumice Stone) ή γυάλινες χάντρες (Glass beads). Η προσθήκη αυτή έχει σκοπό να εμποδίσει το άφρισμα του περιεχομένου της φιάλης κατά την απόσταξη. Στον υποδοχέα της συσκευής απόσταξης τοποθετείται μια κωνική φιάλη των 250 ml μέσα στην οποία έχουν προστεθεί 50 ml διαλύματος βορικού οξέος-δείκτου. Κατά την τοποθέτηση αυτή δίδεται προσοχή ώστε η άκρη του υποδοχέα της συσκευής να είναι βυθισμένη στο βορικό οξύ έτσι ώστε κατά την απόσταξη η αμμωνία που παράγεται να εξουδετερώνεται από το οξύ.

Η φιάλη Kjeldahl τοποθετείται πάνω στην εστία της συσκευής απόσταξης κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο λαιμός της να σχηματίζει γωνία 45° με ένα κατακόρυφο άξονα. Με προσοχή προσθέτονται από ένα κύλινδρο σιγά-σιγά 150 ml διαλύματος καυστικού νατρίου 10 N προσέχοντας το καυστικό νάτριο να τρέχει ομαλά στο λαιμό της φιάλης και να πηγαίνει στον πυθμένα της χωρίς να αναταράσσει το περιεχόμενό της. Μετά την προσθήκη του καυστικού νατρίου η φιάλη πωματίζεται γρήγορα με το ειδικό πώμα που φέρει η συσκευή (splash head) και ανοίγεται η εστία για να αρχίσει η απόσταξη. Παράλληλα ανοίγεται και το νερό του ψυκτήρα της συσκευής. Κατά τη διάρκεια της απόσταξης δίδεται προσοχή ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος στον υποδοχέα της συσκευής να κυμαίνεται γύρω στους 35°C.

Η απόσταξη σταματά όταν η ποσότητα του υγρού μέσα στον υποδοχέα της συσκευής φθάσει τα 200 ml περίπου, οπότε πρακτικά έχει δεσμευτεί το σύνολο της αμμωνίας που περιείχε το δείγμα. Για να κλείσουμε τη συσκευή αποσυνδέουμε πρώτα τη φιάλη από τη συσκευή και μετά κλείνουμε την εστία. Το αντίθετο μπορεί να προκαλέσει αναρρόφηση του διαλύματος στη φιάλη και να προκληθεί έκρηξη. Στη συνέχεια πριν πάρουμε τη φιάλη κάτω από τον ψυκτήρα ξεπλένουμε με υδροβολέα το άκρο του ψυκτήρα ώστε το νερό ξεπλύματος να πέσει και αυτό μέσα στη φιάλη. Μετά απ' αυτό παίρνουμε τη φιάλη από τον υποδοχέα της συ-

σκευής και ογκομετρούμε με διάλυμα θειϊκού οξέος 0,05 N μέχρι το χρώμα από πράσινο να γίνει ροζ. Στο σημείο αυτό καταγράφουμε την ένδειξη για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

Παράλληλα με την εκτέλεση του προσδιορισμού στο άγνωστο δείγμα, διενεργείται και ένας άλλος προσδιορισμός κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο χωρίς όμως δείγμα (τυφλό, Blank). Με τον τρόπο αυτό παίρνουμε την ένδειξη του τυφλού για να δούμε πόσο άζωτο περιέχουν τα διάφορα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούμε. Καταγράφουμε και την ένδειξη του τυφλού για να τη χρησιμοποιήσουμε στον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

Με βάση την πιο πάνω διαδικασία είναι δεδομένο ότι 1 ml διαλύματος θειϊκού ή υδροχλωρικού οξέος 0,05 N ισοδυναμεί προς 0,0007 g αζώτου. Ισχύει δε αυτό δεδομένου ότι το ένα ml του διαλύματος θειϊκού ή υδροχλωρικού οξέος 0,05 N εξουδετερώνει 1 ml διαλύματος αμμωνιακού αζώτου 0,05 N. Το δεύτερο όμως διάλυμα περιέχει στα 1000 ml 0,7 g N και κατά συνέπεια στο 1 ml 0,0007 g N. Έχοντας αυτό υπόψη μπορεί να υπολογιστεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα του N στο έδαφος, στους φυτικούς ιστούς ή εν πάσει περιπτώσει σε οποιοδήποτε δείγμα έγινε ο προσδιορισμός. Πολλαπλασιάζοντας τα ml του διαλύματος του οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για την εξουδετέρωση της αμμωνίας, αφού πρώτα αφαιρεθούν τα ml του τυφλού, επί 0,0007 mg, βρίσκονται τα mg του N που υπάρχουν στην ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε. Με βάση αυτή την τιμή υπολογίζεται η συγκέντρωση του N στο δείγμα. Παραδείγματα τέτοιων υπολογισμών παρουσιάζονται στο παράρτημα “ασκήσεις”.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Ο προσδιορισμός του νιτρικού N στους φυτικούς ιστούς, το έδαφος αλλά και σε διάφορα άλλα εκχυλίσματα ή υλικά γίνεται με πολλές μεθόδους. Κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματά της και μπορεί να χρησιμοποιείται με επιτυχία για κάποιο συγκεκριμένο προσδιορισμό αλλά να μην αποδίδει για άλλο. Η μέθοδος του φαινολδισουλφονικού οξέος έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία από πολλούς ερευνητές. Η μέθοδος αυτή δοκιμάστηκε και στο εργαστήριο Φυλλοδιαγνωστικής με άριστα αποτελέσματα. Σχετικά πρόσφατα άρχισε να χρησιμοποιείται και η μέθοδος του σαλικυλικού οξέος με επιτυχία στους προσδιορισμούς. Στο εργαστήριο Φυλλοδιαγνωστικής που δοκιμάστηκε θεωρήθηκε ότι είναι καλύτερη από την παραπάνω δεδομένου ότι δεν χρησιμοποιεί αμμωνία που είναι πολύ δύσκολη στο χειρισμό της κατά το τελευταίο στάδιο της μεθόδου.

Σ’ αυτές τις σημειώσεις περιγράφεται η μέθοδος του φαινολδισουλφονικού οξέος ενώ για παραπέρα διερεύνηση των μεθόδων προσδιορισμού του νιτρικού N ο κάθε ενδιαφερόμενος θα πρέπει να καταφύγει στη σχετική βιβλιογραφία. Περιγράφεται ακόμη η μέθοδος της απόσταξης επειδή είναι κλασική μέθοδος και δεν χρειάζεται ακριβός εξοπλισμός για την εφαρμογή της.

ΜΕΘΟΔΟΣ ΦΑΙΝΟΛΛΙΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.

Ο προσδιορισμός του νιτρικού N στους φυτικούς ιστούς με τη μέθοδο αυτή γίνεται χρωματομετρικά σύμφωνα με όσα αναφέρονται στο σχετικό κεφάλαιο (ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ**ΑΝΑΓΩΓΗ ΜΕ DEVARDA'S ALLOY**

Τα νιτρικά μπορούν να αναχθούν σε αμμωνία με devarda's alloy η οποία στη συνέχεια μπορεί να αποσταχτεί σε 2% βορικό οξύ (H_3BO_3) και να μετρηθεί ογκομετρικά. Η αμμωνία, τα νιτρικά και τα νιτρώδη μπορούν να μετρηθούν με απόσταξη με διάφορες τροποποιήσεις. Οι επιδράσεις στον προσδιορισμό από οργανικό N μπορούν να ελαττωθούν αν γίνει απόσταξη με ατμό για λίγο χρόνο και να χρησιμοποιηθεί το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) σαν βάση. Τα νιτρώδη προσδιορίζονται με τον τρόπο αυτό σαν νιτρικά εκτός αν απομακρυνθούν πριν από τον προσδιορισμό των νιτρικών με ειδική κατεργασία.

Υλικά και όργανα.

- Τα συνηθισμένα υλικά και όργανα του εργαστηρίου.
- Μια συσκευή προσδιορισμού αζώτου με ατμό (Micro Kjeldahl - Steam distillation) για μικροποσότητες. (Εικ. 4-5).

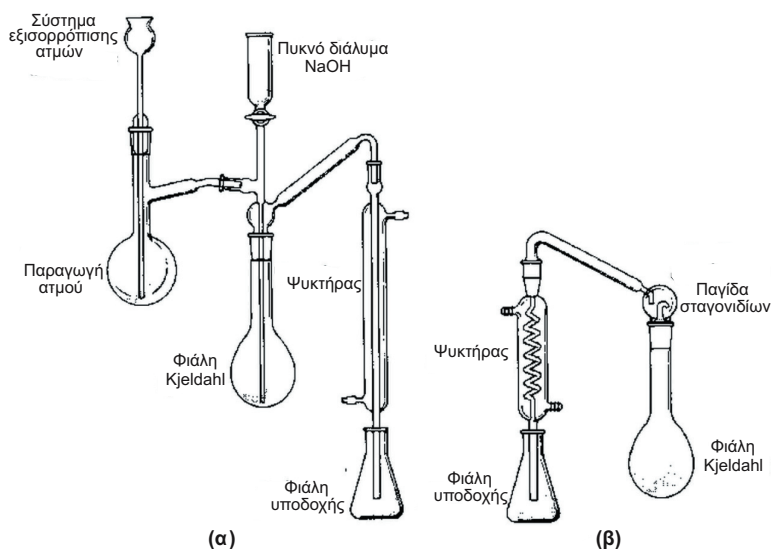
Αντιδραστήρια.

- ⓐ MgO. Θερμαίνουμε σκόνη MgO σε φούρνο στους 600°C για 2 ώρες. Ψύχουμε το MgO σε ξηραντήρα με KOH. Φυλάσσουμε τη σκόνη σε δοχείο που κλείνει ερμητικά.
- ⓐ Devarda's alloy. Η λεπτότητα του αντιδραστηρίου πρέπει να είναι τέτοια ώστε το 75% πρέπει να περνά από κόσκινο 300 mesh και το 100% από κόσκινο 100 mesh.
- ⓐ Sulfamic acid. Διαλύουμε 2 g ακατέργαστου sulfamic acid σε 100 ml νερού και το βάζουμε στο ψυγείο. Διηθούμε και ξηραίνουμε τους κρυστάλλους. Διατηρούμε το διάλυμα σε φιάλη που κλείνει αεροστεγώς.
- ⓐ Standard διάλυμα 0,05 N H_2SO_4 .
- ⓐ Εκχυλιστικό διάλυμα. Νερό σε αναλογία 1:125 W/V (Βάρος/Όγκο).
- ⓐ Διάλυμα βορικού οξέος-δείκτη. Παρασκευάζουμε διάλυμα βορικού οξέος 2% σε νερό διαλύοντας 20 g H_3BO_3 σε 1 L απιονισμένου ή απεσταγμένου νερού. Για να διαλυθεί το βορικό οξύ ζεσταίνουμε λίγο το διάλυμα. Στη συνέχεια προσθέτουμε 10 ml μικτού δείκτη ανακατεύουμε δυνατά και φυλάσσουμε το διάλυμα σε σκοτεινό μέρος. Η παρασκευή του μικτού δείκτη γίνεται ως εξής: Διαλύουμε 200 mg methyl red σε 100 ml νερού και 100 mg methylene blue σε 50 ml νερού. Ανακατεύουμε τα διαλύματα και προσθέτουμε 10 ml ανά λίτρο βορικού οξέος.

Τρόπος εργασίας.

Παίρνουμε με πιπέτα 10 ή 20 ml δείγματος στη φιάλη αποστάξεως. Προσθέτουμε 1 ml sulfamic acid και ανακατεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα. Προσθέτουμε 0,2 g MgO στη φιάλη και τη συνδέουμε στη συσκευή.

Αρχίζουμε την απόσταξη αμέσως και συνεχίζουμε μέχρι να πάρουμε 30 ml αποστάγματος. Σταματάμε τη συσκευή. Για να τη σταματήσουμε ανοίγουμε τη φιάλη εξισορρόπησης της πίεσης των ατμών (Εικ. 4-5) ώστε να μην έχουμε αναρρόφηση από τον υποδοχέα της συσκευής. Πλύνουμε το άκρο του ψυκτήρα και αποχύνουμε το απόσταγμα. Αυτό το απόσταγμα περιέχει το $\text{NH}_4\text{-N}$ και αν θέλουμε το συλλέγουμε από την αρχή της απόσταξης σε 10 ml βορικού οξέος για να προσδιορίσουμε τη μορφή αυτή του N. Σε φιαλίδιο των 50 ml προσθέτουμε 10 ml βορικού οξέος και το βάζουμε κάτω από τον ψυκτήρα. Σηκώνουμε τη φιάλη ώστε μόλις να εισέρχεται το διάλυμα. Προσθέτουμε από τον πλαϊνό λαιμό της φιάλης 0,2 g devarda's alloy και κλείνουμε αμέσως τη φιάλη. Συλλέγουμε 30 ml αποστάγματος δηλαδή περίπου 40 ml συνολικά μέσα στο φιαλίδιο. Σταματάμε την απόσταξη και ξεπλύνουμε το άκρο του ψυκτήρα μέσα στη φιάλη. Ογκομετρούμε με standard διάλυμα 0,05 N θειϊκού οξέος μέχρι το χρώμα από πράσινο να γίνει απαλό μοβ. Αφαιρώντας τη μέτρηση του τυφλού από τη μέτρηση του δείγματος βρίσκεται η πραγματική τιμή μέτρησης του δείγματος. Στη συνέχεια πολλαπλασιάζοντας την πραγματική μέτρηση με το συντελεστή 0,0007 g βρίσκεται



Εικόνα 4-5. Συσκευή απόσταξης αζώτου με ατμό.

η περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε νιτρικό N που χρησιμοποιήθηκε κατά τον προσδιορισμό. Η τιμή αυτή ανάγεται σε όλη την ποσότητα του εκχυλίσματος που πρακτικά σημαίνει ότι υπολογίζεται το νιτρικό N που περιέχει η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε. Με βάση αυτή την τιμή υπολογίζεται στη συνέχεια η συγκέντρωση του νιτρικού N στο δείγμα. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή η συγκέντρωση του νιτρικού N εκφράζεται επί της ξηρής ουσίας του δείγματος θα πρέπει να υπολογιστεί πρώτα η ξερή ουσία που χρησιμοποιήθηκε. Πα-

ράδειγμα τέτοιων υπολογισμών παρατίθεται στο παράρτημα των ασκήσεων.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕΘΟΔΟΣ MICROKJELDAHL (ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΑΤΜΟ)

Το αμμωνιακό Ν προσδιορίζεται στους φυτικούς ιστούς με απόσταξη με ατμό σε ειδική συσκευή που φαίνεται στην εικόνα 4-5. Οι φυτικοί ιστοί μπαίνουν απ' ευθείας στη συσκευή και εκεί γίνεται η εκχύλιση του Ν και η έκλυσή του με τη μορφή αμμωνίας που συλλέγεται στον υποδοχέα της συσκευής επειδή δεσμεύεται από το βορικό οξύ που αυτός περιέχει.

Υλικά και όργανα.

- Τα συνηθισμένα υλικά και όργανα του εργαστηρίου και
- Μια συσκευή προσδιορισμού αζώτου με ατμό για μικροποσότητες (Εικ. 4-5). MicroKjeldahl - Steam distillation).

Αντιδραστήρια.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του νιτρικού αζώτου με απόσταξη, χρησιμοποιούνται και για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου.

Τρόπος ενέργειας.

Στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής τοποθετούμε ποσότητα φυτικών ιστών συνήθως 100 mg. Στη συνέχεια προσθέτουμε στη φιάλη με κάποιο χωνί που έχει μακρύ λαιμό ώστε να φτάνει σχεδόν στον πάτο της φιάλης 0,1 g MgO. Προσθέτουμε ακόμη 10 ml διαλύματος 2N KCl και συνδέουμε τη συσκευή ώστε να αρχίσει η απόσταξη. Πριν αρχίσει η απόσταξη βάζουμε σ' ένα κωνικό φιαλίδιο των 50 ml ποσότητα 10 ml διαλύματος βορικού οξέος δείκτη και το τοποθετούμε κάτω από τον ψυκτήρα της συσκευής. Κατά την τοποθέτηση αυτή πρέπει το άκρο του ψυκτήρα της συσκευής να είναι βυθισμένο μέσα στο διάλυμα ώστε να δεσμεύεται η αμμωνία που εκλύεται κατά την απόσταξη. Όταν ο συνολικός όγκος στον υποδοχέα της συσκευής φτάσει τα 30 ml τότε σταματάμε τη συσκευή. Για να τη σταματήσουμε ανοίγουμε τη φιάλη εξισορρόπησης της πίεσης των ατμών (Εικ. 4-5) ώστε να μην έχουμε αναρρόφηση από τον υποδοχέα και στη συνέχεια αφαιρούμε τη φιάλη της συσκευής αφού ξεπλύνουμε το άκρο του ψυκτήρα μέσα στον υποδοχέα. Ογκομετρούμε με standard διάλυμα 0,05 N θειϊκού οξέος μέχρι το χρώμα από πράσινο να γίνει απαλό μοβ (πορφυρούν). Ο υπολογισμός των αποτελεσμάτων γίνεται όπως στην περίπτωση του νιτρικού Ν. Παράδειγμα παρατίθεται στο παράρτημα των ασκήσεων.

5. ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

Το Ca στους ξηρούς φυτικούς ιστούς κυμαίνεται από 0,1% μέχρι 10% και εξαρτάται από το είδος του φυτού, την ποικιλία, το φυτικό τμήμα που λήφθηκε π.χ φύλλα, καρποί, ρίζες κ.λ.π., την εποχή που έγινε η δειγματοληψία καθώς και από άλλους παράγοντες που έχουν σχέση με το έδαφος και με το κλίμα.

Για τον προσδιορισμό του Ca στους φυτικούς ιστούς χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι που επιλέγονται ανάλογα με τα μέσα που διαθέτει το εργαστήριο, τον χρόνο διενέργειας της ανάλυσης, την ακρίβεια της μεθόδου, το κόστος προμήθειας του εξοπλισμού κ.λ.π. Για ερευνητικούς σκοπούς το Ca μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή τη μέθοδο του οξαλικού ασβεστίου.

Για αναλύσεις ρουτίνας το Ca προσδιορίζεται συνήθως με τη μέθοδο του EDTA ή με το φλογοφωτόμετρο αν αυτό έχει τη δυνατότητα, δηλαδή αν διαθέτει το κατάλληλο φίλτρο και τον κατάλληλο καυστήρα (burner). Πιο κάτω περιγράφεται η μέθοδος του EDTA ενώ η μέθοδος του φλογοφωτομέτρου αναφέρεται στο σχετικό κεφάλαιο αναλυτικά (ΚΕΦ. ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ). Τέλος στο κεφάλαιο που αναλύεται το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Φ.Α.Α) (ΚΕΦ. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ) αναφέρεται συνοπτικά η μεθοδολογία για τον προσδιορισμό του Mg που είναι περίπου η ίδια και για τον προσδιορισμό του Ca.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ Ca ΜΕ ΤΟ ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ

Ο προσδιορισμός του Ca με το φλογοφωτόμετρο περιγράφεται αναλυτικά στο σχετικό κεφάλαιο περί φλογοφωτομετρίας και εξετάζεται συνολικά μαζί με άλλα στοιχεία που προσδιορίζονται μ' αυτό τον τρόπο.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ Ca ΜΕ Φ.Α.Α

Ο προσδιορισμός του Ca με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης γίνεται σχετικά εύκολα χωρίς να παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Ο προσδιορισμός γίνεται κατά τον ίδιο τρόπο όπως και του Mg που περιγράφεται αναλυτικά στο σχετικό κεφάλαιο (ΚΕΦ. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΜΕ EDTA

ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Για τον προσδιορισμό του ασβεστίου με τη μέθοδο του EDTA χρησιμοποιείται η τεχνική της ογκομέτρησης με διάλυμα EDTA που είναι το μετά νατρίου

άλας του αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικού-οξέος (Disodium dihydrogen Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid). Από το όνομα του αντιδραστηρίου πήρε και η μέθοδος το όνομά της. Πολλές φορές όμως η μέθοδος αυτή ονομάζεται και μέθοδος versenate. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται με πάρα πολύ καλά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό του Ca και Mg σε νερά άρδευσης και ύδρευσης καθώς και σε υδατικά κυρίως εκχυλίσματα εδάφους. Χρησιμοποιείται ακόμη σε εργαστήρια που δεν διαθέτουν φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή φλογοφωτόμετρο. Η ακρίβεια της μεθόδου μειώνεται σημαντικά όταν το διάλυμα στο οποίο πρόκειται να προσδιοριστεί το Ca περιέχει διάφορα άλλα ιόντα που παρεμβαίνουν στον προσδιορισμό. Τέτοιο διάλυμα είναι και το stock διάλυμα των φυτικών ιστών και για το λόγο αυτό πρέπει να αποφεύγεται η μέθοδος αυτή.

Υλικά και όργανα.

- Σιφόνια των 5 και 10 ml.
- Προχοΐδα των 10 ml.
- Κωνικά και ογκομετρικά φιαλίδια των 50 και 100 ml.
- Σταγονόμετρα και σταγονομετρικά φιαλίδια.
- Μαγνητικός αναδευτήρας.
- Υδροβολείς.
- Λοιπά εργαστηριακά σκεύη και γυαλικά.

Αντιδραστήρια.

- ⓐ Διάλυμα 4N NaOH. Παρασκευάζεται διαλύοντας 160 g NaOH σε 1 L νερού. Το διάλυμα φυλάσσεται σε πλαστικό μπουκάλι.
- ⓑ Διάλυμα CaCl_2 0,01 N. Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,5005 g ξηρού στους 104°C καθαρού CaCO_3 σε 11 ml 3N HCl. Το διάλυμα βράζεται για να φύγει το CO_2 και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Τελικά το διάλυμα συμπληρώνεται με νερό μέχρι 1 λίτρο ακριβώς.
- ⓐ Διάλυμα 0,01 N EDTA (versenate). Παρασκευάζεται διαλύοντας 2 g EDTA και 0,05 g χλωριούχου μαγνησίου ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε 1 L νερού. Η κανονικότητα του διαλύματος ελέγχεται με διάλυμα 0,01 N CaCl_2 . Για τον έλεγχο αυτό εργαζόμαστε ως εξής:

Σε κωνική φιάλη των 100 ml παίρνουμε 10 ml διαλύματος CaCl_2 . Προσθέτουμε όλα τα αντιδραστήρια που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του Ca και που αναφέρονται πιο κάτω και ογκομετρούμε με το διάλυμα του EDTA. Αν υποθέσουμε ότι το διάλυμα του CaCl_2 έχει τη σωστή κανονικότητα δηλαδή 0,01 N τότε υπολογίζουμε το Συντελεστή Διορθώσεως (Σ.Δ) του διαλύματος ως εξής:

Εστω ότι κατά την ογκομέτρηση καταναλώθηκαν 9,7 ml διαλύματος EDTA. Κάνουμε τότε τον ακόλουθο συλλογισμό.

Τα 9,7 ml EDTA συμπλοκοποιούν 10 ml διαλύματος CaCl_2

1 ml EDTA “ X ml διαλύματος CaCl_2

$X=10/9,7=1,03$ Δηλ. Σ.Δ=1,03

Αυτό σημαίνει ότι το διάλυμα που παρασκευάσαμε είναι πυκνότερο από εκείνο που έπρεπε να είναι. Ο Σ. Δ. ακολουθεί το διάλυμα σ' όλους τους υπολογισμούς. Έτσι αν π.χ. για μια ογκομέτρηση καταναλώσαμε 4,5 ml απ' αυτό το διάλυμα είναι σαν να καταναλώσαμε $4,5 \times 1,03 = 4,635$ ml κανονικού διαλύματος 0,01 N EDTA.

- Ⓜ Διάλυμα 1% κυανιούχου καλίου (KCN). Παρασκευάζεται διαλύοντας 1 g KCN σε 100 ml νερού.
- Ⓜ Διάλυμα 5% υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης. Παρασκευάζεται διαλύοντας 5g υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (I) σε 100 ml νερού.
- Ⓜ Τριαιθανολαμίνη (triethanolamine).
- Ⓜ Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3).
- Ⓜ Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl).
- Ⓜ Δείκτης calcon. Παρασκευάζεται διαλύοντας 200 mg δείκτη calcon σε 50 ml μεθυλικής αλκοόλης (methanol). Ο δείκτης διατηρεί τη δύναμη του για 5-6 μέρες και καλό είναι να παρασκευάζεται νέος κάθε μέρα.

Τρόπος εργασίας

Ποσότητα stock διαλύματος συνήθως 10 ml, παίρνεται με σιφόνιο και μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 100 ml συνήθως. Προσθέτουμε στη φιάλη 10 ml νερό και από 10 σταγόνες από τα αντιδραστήρια. κυανιούχο κάλι, υδροχλωρική υδροξυλαμίνη και τριαιθανολαμίνη. Στη συνέχεια προσθέτουμε 2 ml 4N NaOH για αύξηση του pH του διαλύματος περίπου σε 12,5 καθώς και περίπου 5-7 σταγόνες δείκτη calcon. Ογκομετρούμε με 0,01 N EDTA σιγά-σιγά και με συνεχή ανάδευση του διαλύματος μέχρι το χρώμα του διαλύματος από κόκκινο που ήταν, να αλλάξει σε μπλε. Στο σημείο αυτό σταματούμε την ογκομέτρηση και καταγράφουμε την ένδειξη για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

Είναι αυτονόητο ότι αν κατά την προσθήκη του δείκτη το διάλυμα πάρει απ' ευθείας μπλε χρώμα αντί κόκκινο τότε δεν υπάρχουν ιόντα Ca στο διάλυμα.

Πολλές φορές κατά την ογκομέτρηση η αλλαγή του χρώματος από κόκκινο σε μπλε δεν είναι απότομη και έτσι δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί με ακρίβεια σε πιο σημείο της ογκομέτρησης εξουδετερώθηκε το Ca ώστε να ληφθεί η σωστή μέτρηση. Σε μια τέτοια περίπτωση εφαρμόζουμε την εξής τεχνική:

Στο σημείο που το χρώμα αρχίζει να αλλάζει από κόκκινο σε μπλε, παίρνουμε την ένδειξη και αμέσως προσθέτουμε ακόμη 2 ή 3 ml διαλύματος EDTA. Το χρώμα τότε υποχρεωτικά θα αλλάξει σε μπλέ λόγω της περίσσειας του EDTA που προσθέσαμε. Στο σημείο αυτό παίρνουμε την ένδειξη της προχοΐδας και την καταγράφουμε. Στη συνέχεια με μια άλλη προχοΐδα που περιέχει διάλυμα 0,01N CaCl_2 ογκομετρούμε το διάλυμά μας που τώρα είναι μπλε μέχρι να ξαναγίνει κόκκινο. Καταγράφουμε και αυτή την ένδειξη. Στη συνέχεια αφαιρώντας από την πρώτη ένδειξη τη δεύτερη παίρνουμε τη σωστή μέτρηση.

Παρατηρήσεις:

Το νιτρικό και το HCl οξύ χρειάζονται για την καταστροφή και απομάκρυνση

της οργανικής ουσίας όταν πρόκειται να προσδιοριστεί το Ca σε άλλα διαλύματα, όπως π.χ εκχυλίσματα εδάφους, νερό κ.λ.π.

Τα αντιδραστήρια κυανιούχο κάλι, υδροχλωρική υδροξυλαμίνη και τριαιθανολαμίνη, χρησιμοποιούνται για να δεσμεύσουν διάφορα μέταλλα που διαφορετικά θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα επειδή όταν είναι ελεύθερα παρεμβαίνουν στον προσδιορισμό.

Αν κατά την ογκομέτρηση του διαλύματος καταναλωθούν πάνω από 8,5 ml διαλύματος EDTA τότε επαναλαμβάνουμε τον προσδιορισμό με μικρότερη ποσότητα stock διαλύματος. Αν όμως χρειαστεί να καταφύγουμε σε πολύ μικρή ποσότητα stock διαλύματος τότε είναι προτιμότερο να καταφύγουμε σε αραίωση του stock. Για το σκοπό αυτό παίρνουμε μια ποσότητα stock έστω π.χ 10 ml και την αναμιγνύουμε με μια ποσότητα νερού έστω 40 ml. Σ' αυτή την περίπτωση έχουμε συνολικά 50ml νέου αραιωμένου διαλύματος και έχουμε κάνει αραίωση 1 προς 4. Έτσι στους υπολογισμούς μας θα πρέπει να λάβουμε υπόψη το συντελεστή αραίωσης (dilution factor = df) που στην προκειμένη περίπτωση είναι 5 δηλαδή(1+4).

Ένα ml διαλύματος 0,01 N EDTA ισοδυναμεί προς 0,0002 g Ca ή 0,01 me Ca.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων

Έστω ότι έγινε ένας προσδιορισμός Ca για τον υπολογισμό της επί τοις % περιεκτικότητας των φυτικών ιστών σε Ca και κατά τον προσδιορισμό αυτό είχαμε τα πιο κάτω υποθετικά δεδομένα:

- ⊕ Πραγματικό ξηρό βάρος φυτικών ιστών: 1,2154 g
- ⊕ Ποσότητα stock διαλύματος 100 ml.
- ⊕ Αραίωση του Stock 1:4 δηλαδή Σ.Α = 5.
- ⊕ Ποσότητα αραιωμένου stock που έγινε ο προσδιορισμός 10 ml.
- ⊕ Αποτέλεσμα ογκομέτρησης 2,4 ml 0,01 N EDTA
- ⊕ Συντελεστής Διορθώσεως του διαλύματος EDTA 1,02.
- ⊕ 1 ml EDTA 0,01 N ισοδυναμεί με 0,0002 g Ca.

Ζητείται η % περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Ca.

Για την εξουδετέρωση του Ca που περιείχαν τα 10 ml του αραιωμένου stock χρησιμοποιήσαμε 2,4 ml 0,01 N EDTA.

Επειδή όμως το διάλυμα 0,01 N EDTA δεν έχει την κανονικότητα που πρέπει να έχει πολλαπλασιάζουμε με τον Σ.Δ για να βρούμε πόση ποσότητα διαλύματος EDTA θα καταναλώναμε αν ήταν με κανονικότητα 0,01 N.

Έχουμε τότε $2,4 \times 1,02 = 2,448$ ml

Άρα θα χρησιμοποιούσαμε 2,448 ml διαλύματος 0,01 N EDTA για την εξουδετέρωση του Ca που περιείχαν τα 10 ml του αραιωμένου stock.

Ακόμη το stock διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε για τον προσδιορισμό δεν ήταν το αρχικό αλλά ήταν αραιωμένο, πολλαπλασιάζουμε λοιπόν με τον συντελεστή αραίωσης 5 για να βρούμε πόσα ml διαλύματος 0,01 N EDTA θα καταναλώναμε αν παίρναμε ίσο όγκο αναραιώτου stock.

Έχουμε τότε $2,448 \times 5 = 12,24 \text{ ml}$

Άρα θα χρησιμοποιούσαμε 12,24 ml διαλύματος EDTA κανονικότητας 0,01 για την εξουδετέρωση του Ca που περιέχουν 10 ml αναραίωτου stock.

Με τις παραπάνω διαδικασίες επιδιώκουμε να διορθώσουμε τη μέτρηση που πήραμε και να κάνουμε αναγωγή της μέτρησης αυτής για ίσο όγκο αναραίωτου stock. Αυτό μπορεί να γίνει αρκετά εύκολα εφαρμόζοντας τον τύπο:

$$\Delta M = M \times \Sigma A \times \Sigma \Delta.$$

Στον τύπο αυτό είναι:

$$\Delta M = \text{Διορθωμένη μέτρηση.}$$

$$M = \text{Μέτρηση.}$$

$$\Sigma A = \text{Συντελεστής αραίωσης του stock.}$$

$$\Sigma \Delta = \text{Συντελεστής Διόρθωσης του διαλύματος EDTA.}$$

Το 1 ml του 0,01 N EDTA ισοδυναμεί με 0,0002 g Ca

Τα 12,24 ml του 0,01 N EDTA ισοδυναμούν με X “ “

$$X = 0,002448 \text{ g Ca}$$

Τα 10 ml του stock περιέχουν 0,002448 g Ca

Τα 100 ml “ “ “ “ “ “ “

$$X = 0,02448 \text{ g Ca}$$

Τα 1,2154 g των ξηρών Φ.Ι περιέχουν 0,02448 g Ca

Τα 100 g των ξηρών Φ.Ι περιέχουν X “

$$X = 2,012 \text{ g}$$

Άρα η περιεκτικότητα σε Ca των φυτικών ιστών είναι 2,012%

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΜΕ EDTA

ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Το ολικό μαγνήσιο κυμαίνεται στους φυτικούς ιστούς από 0,05 μέχρι πάνω από 1% . Η περιεκτικότητα αυτή εξαρτάται από το φυτικό είδος, από το τμήμα του φυτού από την ηλικία κ.λ.π όπως εξ άλλου συμβαίνει και για τα άλλα στοιχεία. Ο προσδιορισμός του μαγνησίου γίνεται κυρίως με φλογοφωτομετρικές μεθόδους μεταξύ των οποίων περιλαμβάνεται και ο προσδιορισμός με τη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης που μπορεί να βρει κανείς στο σχετικό κεφάλαιο. Όταν όμως δεν υπάρχει ο κατάλληλος εξοπλισμός, ο προσδιορισμός του μαγνησίου γίνεται με χημικές μεθόδους όπως π.χ. η μέθοδος του φωσφορικού αμμωνίου. Η μέθοδος που περιγράφεται στις σημειώσεις χρησιμοποιείται με πολλές επιφυλάξεις και μόνο για αναλύσεις ρουτίνας. Ο λόγος που χρησιμοποιείται είναι η απλότητα και η ευκολία της μεθόδου που όμως στην προκειμένη περίπτωση δεν έχει μεγάλη ακρίβεια.

Το μαγνήσιο προσδιορίζεται σχετικά εύκολα σαν άθροισμα Ca+Mg με EDTA. Έτσι αν είναι γνωστό το Ca μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε το Mg. Πιο κάτω περιγράφεται ο προσδιορισμός αυτός.

Υλικά και όργανα.

- Σιφώνια των 5 και 10 ml.
- Προχοΐδα των 10 ml.
- Κωνικά και ογκομετρικά φιαλίδια των 50 και 100 ml.
- Σταγονόμετρα και σταγονομετρικά φιαλίδια.
- Μαγνητικός αναδευτήρας.
- Υδροβολείς.

Αντιδραστήρια.

Τα αντιδραστήρια που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του Ca+Mg αναφέρονται πιο κάτω και μερικά απ' αυτά είναι ίδια με εκείνα που χρησιμοποιούνται και για τον προσδιορισμό του Ca.

- Ⓜ Διάλυμα EDTA (versenate) 0,01 N.
- Ⓜ Διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) 1%.
- Ⓜ Διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 5%.
- Ⓜ Τριαιθανολαμίνη (triethanolamine).

Τα πιο πάνω διαλύματα παρασκευάζονται όπως και εκείνα που αναφέρθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca.

Εκτός από τα πιο πάνω αντιδραστήρια απαιτούνται και τα εξής:

- Ⓜ Διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου γνωστής συγκέντρωσης (0,01 N $MgCl_2$). Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,1216 g μεταλλικού Mg σε 15 ml διαλύματος 1 N HCl. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό συμπληρώνεται με νερό μέχρι 1 L ακριβώς. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της κανονικότητας του διαλύματος 0,01 N EDTA σε σχέση με το Mg.
- Ⓜ Διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου 4%. Παρασκευάζεται διαλύοντας 4 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ σε 100 ml νερού.
- Ⓜ Ρυθμιστικό διάλυμα (buffer) χλωριούχου αμμωνίου-αμμωνίας pH $10 \pm 0,2$. Παρασκευάζεται διαλύοντας 67,5 g NH_4Cl σε 570 ml αμμωνίας και συμπληρώνοντας το διάλυμα μέχρι 1 λίτρο ακριβώς με νερό.
- Ⓜ Δείκτης eriochrome black T (EBT). Παρασκευάζεται διαλύοντας 500 mg δείκτη eriochrome black T (EBT) σε 100 ml αιθυλικής αλκοόλης 95% (καθαρό οινόπνευμα). Το διάλυμα του δείκτη αυτού μπορεί να διατηρηθεί μέχρι 2 μήνες.

Τρόπος εργασίας

Σε κωνική φιάλη συνήθως των 100 ml βάζουμε με σιφώνιο ποσότητα διαλύματος, από το ίδιο διάλυμα που πήραμε για τον προσδιορισμό του Ca (αραιωμένο stock ή αναραίωτο), τόση όση χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό του Ca. Στο φιαλίδιο προσθέτουμε 20 ml νερό και 10 ml ρυθμιστικού διαλύματος.

Στη συνέχεια προσθέτουμε από 10 σταγόνες από τα αντιδραστήρια κυανιούχο κάλι, υδροχλωρική υδροξυλαμίνη, τριαιθανολαμίνη και σιδηροκυανιούχο

κάλλι. Μετά από παρέλευση λίγης ώρας (10') προσθέτουμε μερικές (5-10) σταγόνες δείκτη eriochrome και ογκομετρούμε με διάλυμα 0,01 N EDTA μέχρι το χρώμα του διαλύματος από κόκκινο να γίνει μπλε. Στο σημείο αυτό σταματάμε την ογκομέτρηση και καταγράφουμε την ένδειξη για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Οι περιορισμοί που αναφέρονται στον προσδιορισμό του Ca και αφορούν την κατανάλωση του EDTA καθώς και την αραιώση, ισχύουν και στην περίπτωση του Ca+Mg.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

Εστω ότι κάναμε ένα προσδιορισμό προκειμένου να υπολογίσουμε την επί τοις % περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Mg και για τον υπολογισμό αυτό είχαμε τα πιο κάτω υποθετικά δεδομένα:

- ⊕ Πραγματικό ξηρό βάρος φυτικών ιστών 1,2154 g.
- ⊕ Ποσότητα stock διαλύματος 100 ml.
- ⊕ Αραιώση του Stock 1:4 δηλ Σ.Α = 5.
- ⊕ Ποσότητα αραιωμένου stock που έγινε ο προσδιορισμός του Ca 10 ml
- ⊕ Αποτέλεσμα ογκομέτρησης Ca: 2,4 ml 0,01 N EDTA.
- ⊕ Ποσότητα αραιωμένου stock που έγινε ο προσδιορισμός του Ca+Mg 10 ml
- ⊕ Συντελεστής διορθώσεως του διαλύματος EDTA 1,02.
- ⊕ Αποτέλεσμα ογκομέτρησης Ca+Mg: 3,8 ml 0,01 N EDTA.
- ⊕ 1 ml 0,01 N EDTA ισοδυναμεί με 0,0001216 g Mg.

Ζητείται η % περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Mg.

Προκειμένου να προχωρήσουμε στον υπολογισμό των αποτελεσμάτων θα πρέπει να διορθώσουμε τις μετρήσεις που πήραμε τόσο κατά τον προσδιορισμό του Ca όσο και κατά τον προσδιορισμό του Ca+Mg. Η διόρθωση των μετρήσεων γίνεται με βάση το γνωστό τύπο $\Delta M = M \times \Sigma A \times \Sigma \Delta$ που εφαρμόσαμε και στην περίπτωση υπολογισμού του Ca.

Επειδή οι ποσότητες του stock διαλύματος που λήφθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca και του Ca+Mg είναι ίσες δηλαδή 10 ml μπορούμε αμέσως να υπολογίσουμε πόση ποσότητα EDTA καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του Mg αν αφαιρέσουμε από τα ml του EDTA που καταναλώθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca+Mg τα ml του EDTA που καταναλώθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca. Αν οι ποσότητες του stock διαλύματος που λήφθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca και Mg δεν ήταν ίσες τότε πρέπει να κάνουμε αναγωγή στον όγκο του Ca ή του Mg πριν προχωρήσουμε στην αφαίρεση και να λάβουμε από τώρα και στο εξής υπόψη τον όγκο στον οποίο κάναμε την αναγωγή.

Αναλύοντας τις επί μέρους ενέργειες που κάνουμε, έχουμε:

ml για τον προσδιορισμό μόνο του Mg: $3,8 - 2,4 = 1,4$ ml.

Άρα στα 10 ml αραιωμένου stock χρειάζονται 1,4 ml EDTA για την εξουδετέρωση του Mg που υπάρχει στο δείγμα. Επειδή τώρα το διάλυμα αυτό είναι αραιωμένο θα χρειαστεί ποσότητα EDTA:

$1,4 \times 5 (\Sigma.Α) = 7$ ml για την εξουδετέρωση του Mg που περιέχουν 10 ml ανα-

ραίωτου stock.

Επειδή, όπως προκύπτει από το συντελεστή διόρθωσης, το EDTA δεν έχει την κανονικότητα που πρέπει, πολλαπλασιάζουμε με τον συντελεστή διόρθωσης για να διορθώσουμε τα ml του EDTA.

Εχουμε τότε $7 \times 1,02 = 7,14$ ml EDTA.

Αρα θα χρησιμοποιούσαμε 7,14 ml διαλύματος EDTA κανονικότητας 0,01 για την εξουδετέρωση του Mg που περιέχουν 10 ml αναραίωτου stock.

Στο ίδιο αποτέλεσμα θα φθάναμε αν εφαρμόζαμε τη διαδικασία της διόρθωσης των μετρήσεων ως εξής:

ΣΤΑΔΙΟ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ

Διόρθωση μέτρησης Ca : $2,4 \times 5 \times 1,02 = 12,24$ ml EDTA

Διόρθωση μέτρησης Ca+Mg: $3,8 \times 5 \times 1,02 = 19,38$ ml EDTA

ΣΤΑΔΙΟ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

Στην προκειμένη περίπτωση δεν χρειάζεται αναγωγή επειδή τόσο το Ca όσο και το Ca+Mg προσδιορίστηκαν σε ίδιο όγκο stock διαλύματος (10 ml).

ΣΤΑΔΙΟ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ

$19,38 - 12,24 = 7,14$ ml EDTA όπως και πιο πάνω βρήκαμε.

Το 1 ml του 0,01 N EDTA ισοδυναμεί με 0.0001216 g Mg

Τα 7,14 ml του 0,01 N EDTA ισοδυναμούν με X “

$X=0,000868224$ g Mg.

Τα 10 ml του stock περιέχουν 0,000868224 g Mg.

Τα 100 ml του stock περιέχουν X “ “

$X=0,00868224$ g Mg.

Τα 1,2154 g των ξηρών Φ.Ι περιέχουν 0,00868224 g Mg.

Τα 100 g των ξηρών Φ.Ι περιέχουν X “ “

$X=0,714$ g Mg.

Αρα η περιεκτικότητα σε mg των Φυτικών ιστών είναι 0,714 %

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΕ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ

Αντιδραστήρια

® Διάλυμα 0,1 N Na_2CO_3

® Διάλυμα 0,01 N H_2SO_4

® Διάλυμα 30% H_2O_2 (Υπεροξειδίου του Υδρογόνου, Οξυζενέ)

® Διάλυμα 0,01 N NaOH.

® Διάλυμα 0,05 N νιτρικού αργύρου. Παρασκευάζεται διαλύοντας 8,494 g AgNO_3 σε ένα λίτρο νερό. Το διάλυμα αυτό φυλάσσεται σε φιάλη σκοτεινού χρώματος ή σε σκοτεινό μέρος και η κανονικότητα του ελέγχεται με διάλυ-

μα γνωστής συγκέντρωσης χλωρίου.

- Ⓜ Διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης χλωρίου Cl^- 0,05 N NaCl. Παρασκευάζεται διαλύοντας 2,923 g χλωριούχου νατρίου σε νερό και συμπλήρωσης του όγκου μέχρι ένα λίτρο ακριβώς. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της κανονικότητας του διαλύματος του νιτρικού αργύρου.
- Ⓜ Δείκτης χρωμικού καλίου. 5 g K_2CrO_4 διαλύονται σε 100ml νερό. Προσθέτονται μερικές σταγόνες διαλύματος νιτρικού αργύρου μέχρι την εμφάνιση μόνιμου κόκκινου ιζήματος Ag_2CrO_4 . Το διάλυμα αυτό διηθείται μετά από 24 ώρες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αόριστο χρονικό διάστημα.
- Ⓜ Δείκτης φαινολοφθαλείνης. Παρασκευάζεται διαλύοντας 500mg Phenolphthalein σε 50 ml αιθυλικής αλκοόλης (οινόπνευμα) και στη συνέχεια αραίωσης αυτού του διαλύματος με 50 ml νερό με πολύ καλή ανάδευση. Στο τέλος γίνεται διήθηση για τον καθαρισμό του διαλύματος αν αυτό δεν είναι καθαρό. Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση ασθενών οξέων Σε pH πάνω από 8,2 προσδίδει στο διάλυμα ένα ανοικτό κόκκινο χρώμα και κάτω από 8,2 δεν προδίδει κανένα χρώμα.

Τρόπος εργασίας.

Σε κωνική φιάλη των 50 ή 100 ml μεταφέρονται 10-50 ml νερού ή άλλου υδατικού εκχυλίσματος. Προστίθενται δύο τρεις σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλείνης. Αν το χρώμα του διαλύματος παραμείνει άχρωμο τότε προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος 0,1 N NaCO_3 μέχρι εμφάνισης ρόδινου χρώματος. Στη συνέχεια προστίθεται μια σταγόνα διαλύματος 0,1 H_2SO_4 . Αν με τη σταγόνα αυτή αποχρωματιστεί το διάλυμα αυτό σημαίνει ότι το pH έχει ρυθμιστεί καλώς. Καλή είναι η ρύθμιση όταν με μια σταγόνα διαλύματος 0,1 N NaCO_3 αλλάζει το χρώμα από άχρωμο σε ρόδινο ή όταν το διάλυμα έχει ρόδινο χρώμα και με μια σταγόνα διαλύματος το χρώμα αλλάζει από ρόδινο σε άχρωμο. Μετά τη ρύθμιση του pH του διαλύματος στο 8,2 προστίθενται τρεις σταγόνες δείκτη χρωμικού καλίου και ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα 0,05 N νιτρικού αργύρου. Η ογκομέτρηση γίνεται υπό συνεχή ανάδευση και σταματά όταν το διάλυμα αποκτήσει ένα ανοικτό κεραμιδί χρώμα.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων

Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων λαμβάνεται υπόψη ότι 1 ml διαλύματος 0,05 N νιτρικού αργύρου είναι ισοδύναμο με 1,77285 mg ή 0,05 me χλωρίου.

Σημείωση: Σε περίπτωση που το υπό ογκομέτρηση διάλυμα περιέχει ιόντα S^{2-} , SO_3^{2-} και $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, τότε πριν από τη ρύθμιση του pH του διαλύματος προστίθεται αραιό διάλυμα NaOH μέχρι ελαφρώς ρόδινου χρώματος. Στη συνέχεια προστίθεται 1 ml διαλύματος 30% H_2O_2 υπό καλή ανάδευση και μετά ακολουθείται κα-

νονικά η ρύθμιση του pH και η ογκομέτρηση σύμφωνα με όσα έχουν περιγραφεί παραπάνω.

6. ΦΛΟΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

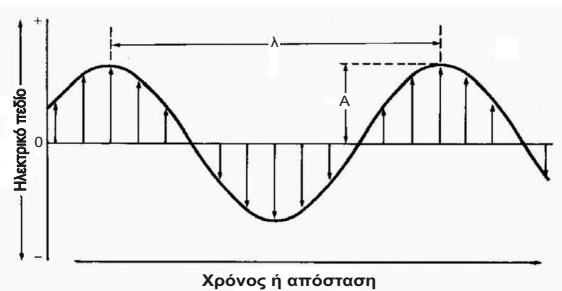
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φλοογοφωτομετρία βασίζεται στην αρχή ότι πολλά στοιχεία όταν εκτεθούν σε φλόγα εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος που είναι συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο. Μήκος κύματος όπως είναι γνωστό είναι η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών κορυφών όπως παραστατικά φαίνεται στην εικόνα 6-1 και παρίσταται με το ελληνικό γράμμα λ (λάμδα). Η ακτινοβολία του στοιχείου είναι δυνατόν να εκπέμπεται σ' ένα μόνο μήκος κύματος ή σε περισσότερα (Εικ. 6-2 και 6-3). Στη δεύτερη αυτή περίπτωση έχουμε την ακτινοβολία του κύριου μήκους κύματος καθώς και τις ακτινοβολίες στα εναλλακτικά μήκη κύματος. Ο τρόπος με τον οποίο γίνονται οι φυσικές και χημικές μεταβολές, προκειμένου ένα στοιχείο να εκπέμψει ακτινοβολία, περιγράφεται συνοπτικά πιο κάτω και το φαινόμενο παρουσιάζεται στην εικόνα 6-4.

Όταν ένα στοιχείο βρίσκεται διαλυμένο σε διαλύτη (υγρό) μπορεί να εξαερωθεί με κάποιο τρόπο (συνήθως με τη χρησιμοποίηση πεπιεσμένου αέρα με την εφαρμογή του φαινομένου Bernoulli) και να γίνει νεφέλωμα (αεροζόλ).

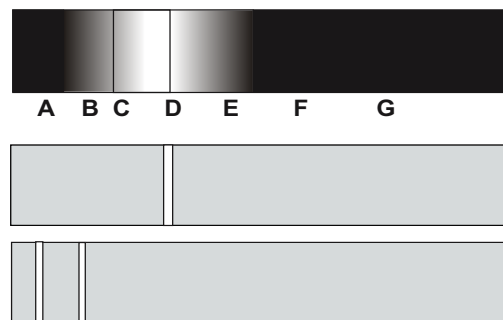
Το αεροζόλ αυτό κατευθύνεται μέσα στο περιβάλλον μιας φλόγας που αναπτύσσει αρκετά ψηλή θερμοκρασία. Στο περιβάλλον αυτό ο διαλύτης εξατμίζεται σε ελάχιστο χρόνο με αποτέλεσμα να παραμείνουν στη φλόγα τα στερεά συστατικά του διαλύματος που είναι κυρίως άλατα των στοιχείων. Τα συστατικά αυτά με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας τήκονται (λιώνουν) και εξαερώνονται. Στη συνέχεια τα μόρια διασπώνται σε άτομα που πολλά από αυτά διεγείρονται με τη θερμότητα και περιέρχονται όπως λέγεται σε κατάσταση διέγερσης (excited state). Από τα άτομα αυτά ένα μικρό ποσοστό διεγείρεται με την ενέργεια της φλόγας ή και ιονίζεται το δε υπόλοιπο ποσοστό παραμένει στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state).

Τα άτομα αυτά που παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση απορροφούν τη χα-



Εικόνα 6-1. Μήκος κύματος

μείνουν στη φλόγα τα στερεά συστατικά του διαλύματος που είναι κυρίως άλατα των στοιχείων. Τα συστατικά αυτά με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας τήκονται (λιώνουν) και εξαερώνονται. Στη συνέχεια τα μόρια διασπώνται σε άτομα που πολλά από αυτά διεγείρονται με τη θερμότητα και περιέρχονται όπως λέγεται σε κατάσταση διέγερσης (excited state).



Εικόνα 6-2. Περιοχές φάσματος του φωτός

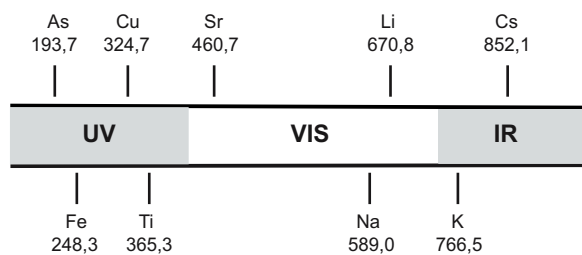
ρακτηριστική ακτινοβολία του στοιχείου και γι' αυτό η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται στην ατομική απορρόφηση που θα εξεταστεί σε άλλο κεφάλαιο των σημειώσεων. Όταν ένα άτομο βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας (θεμελιώδη κατάσταση) τότε τα ηλεκτρόνια του είναι στο χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας. Κατά τη διέγερση του ατόμου τα ηλεκτρόνια μετακινούνται σε ψηλότερο επίπεδο ενέργειας και για να γίνει αυτό το άτομο απορροφά ενέργεια που στην προκειμένη περίπτωση (φλογοφωτομετρία) είναι με τη μορφή θερμότητας. Ακόμη τα άτομα αυτά μπορούν να χάσουν εντελώς ηλεκτρόνια και τότε έχουμε ιονισμό. Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων από στιβάδα σε στιβάδα παρουσιάζεται παραστατικά στην εικόνα 6-4.

Κατά την μετάπτωση ενός διεγερμένου ατόμου στην κατάσταση ηρεμίας εκπέμπεται ακτινοβολία η οποία χρησιμοποιείται κατάλληλα για τον προσδιορισμό των στοιχείων. Το φαινόμενο της διέγερσης των ατόμων παρουσιάζεται παραστατικά στην εικόνα 6-5.

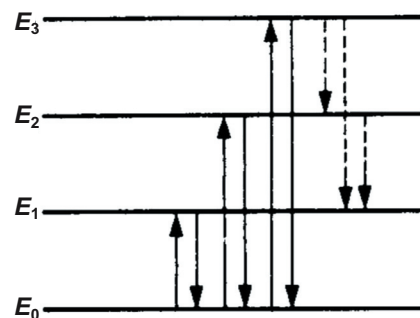
Κατά την εφαρμογή της φλογοφωτομετρίας πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη οι παρακάτω δύο παράγοντες:

1. Τα άτομα που διεγείρονται μέσα στη φλόγα με την επίδραση της θερμοκρασίας είναι πάρα πολύ λίγα σε σχέση με τα άτομα που δεν διεγείρονται.
2. Ο αριθμός των ατόμων που διεγείρονται εξαρτάται από το ύψος της θερμοκρασίας που επηρεάζεται τόσο από τη ρύθμιση της πίεσης όσο και από την ταχύτητα ροής των αερίων.

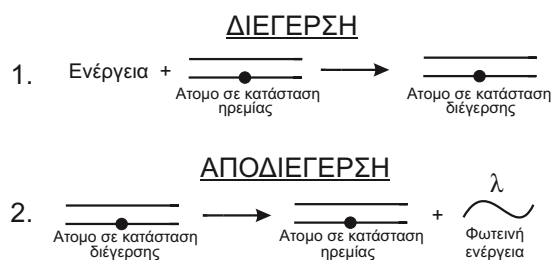
Κατά την εφαρμογή της φλογοφωτομετρίας λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα που προκαλούν μεταβολή της σχέσης μεταξύ της ισχύος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται σε σχέση με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα. Τα φαινόμενα αυτά ονομάζονται παρεμπόδισεις και μιλούμε γι' αυτές όταν συμβαίνουν μέσα σε μια συγκεκριμένη περιοχή συγκεντρώσεων. Αποτέλεσμα των παρεμπόδισεων είναι η διατάραξη του σήματος που στέλνεται από τη φλόγα και που φτάνει στο φωτοκύττα-



Εικόνα 6-3. Χαρακτηριστικά μήκη κύματος διαφόρων στοιχείων.



Εικόνα 6-4. Παραστατική παρουσίαση διέγερσης ατόμων.

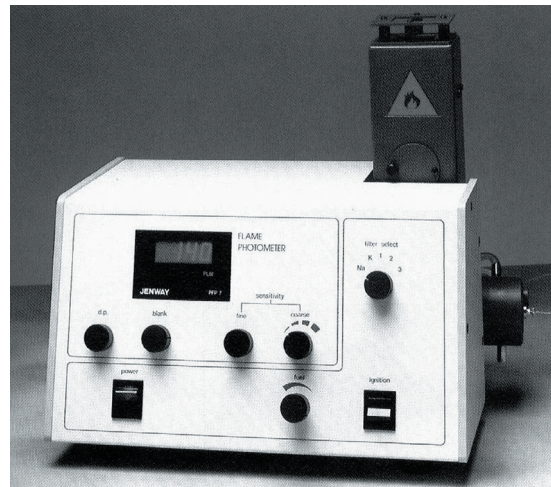


Εικόνα 6-5 Παραστατικό διάγραμμα της αρχής της φλογοφωτομετρίας.

ρο. Οι παρεμποδίσεις αυτές μπορεί να έχουν σχέση με τις ακτινοβολίες που παράγονται στη φλόγα ή με οποιαδήποτε άλλη ακτινοβολία που φτάνει στο φωτοκύτταρο οπότε ονομάζονται φασματικές.

Όμως πολλές φορές ο προσδιορισμός κάποιου στοιχείου επηρεάζεται από τις ιδιότητες του διαλύματος μέσα στο οποίο βρίσκεται. Η επίδραση του διαλύματος οφείλεται στην αλλαγή διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων όπως π.χ το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η πυκνότητα, η παρουσία οργανικών ουσιών κ.λ.π. Οι παρεμποδίσεις τέτοιας μορφής ονομάζονται φυσικές παρεμποδίσεις ή παρεμποδίσεις φέροντος υλικού (matrix effects). Ακόμη μπορεί να σχηματιστούν δύστηκτες ενώσεις μέσα στη φλόγα με την επίδραση των συνθηκών του περιβάλλοντος και να δημιουργηθούν παρεμποδίσεις που ονομάζονται χημικές παρεμβάσεις. Τέλος έχουμε τις παρεμποδίσεις ιονισμού που παρατηρούνται όταν άτομα του στοιχείου που προσδιορίζεται ιονίζονται με αποτέλεσμα να μειώνεται η ισχύς της ακτινοβολίας.

Ενα άλλο φαινόμενο που πολλές φορές λαμβάνει χώρα μέσα στη φλόγα είναι η αυτοαπορρόφηση. Με τον όρο αυτό εννοούμε ότι άτομα του στοιχείου που προσδιορίζεται και που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση απορροφούν ακτινοβολία που εκπέμπουν τα άτομα του ίδιου στοιχείου που έχουν διεγερθεί. Αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης είναι η μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας που φτάνει στο φωτοκύτταρο.

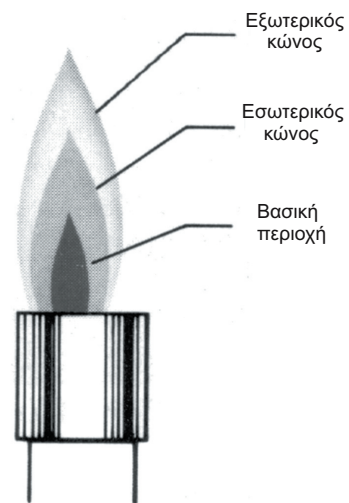


Εικόνα 6-6. Φλογοφωτόμετρο τύπου Jenway

Φλογοφωτόμετρο

Για τον προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων όπως είναι το K το Na, το Ca κ.λ.π. χρησιμοποιούμε το φλογοφωτόμετρο. Φλογοφωτόμετρα υπάρχουν διαφόρων τύπων αλλά όλα βασίζονται στην ίδια αρχή και διαφέρουν μόνο στα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά. Στην εικόνα 6-6 παρουσιάζεται το φλογοφωτόμετρο JEENWAY με το οποίο είναι εφοδιασμένο το εργαστήριο Φυλλοδιαγνωστικής. Γενικά ένα φλογοφωτόμετρο αποτελείται από τα εξής κυρίως συστήματα:

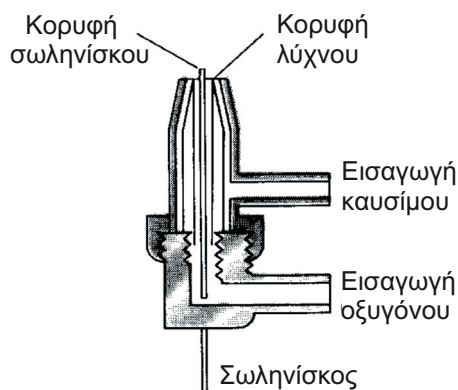
Το σύστημα καύσης που αποτελείται από το λύχνο και από το μηχανισμό αναρρόφησης και εξαέρωσης του διαλύματος. Στην εικόνα 6-7 φαίνονται και οι διάφορες περιοχές της φλόγας. Οι περιοχές αυτές διαφοροποιούνται αισθητά ως προς το ύψος της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό παίζει σπουδαίο ρόλο κατά τη



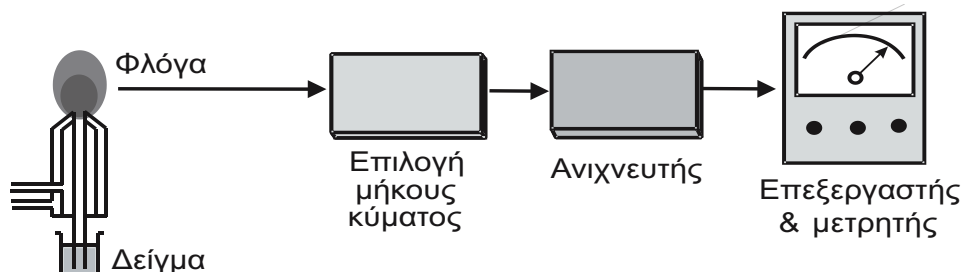
Εικόνα 6-7. Διάφορα μέρη της φλόγας

ρύθμιση της φλόγας. Συνήθως η φλόγα ρυθμίζεται έτσι ώστε να δίνει το μεγαλύτερο δυνατό αριθμό ατόμων σε θεμελιώδη κατάσταση. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι πρέπει να υπάρχει η μεγαλύτερη δυνατή ένδειξη του οργάνου όταν εξαερώνεται ένα διάλυμα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πεπιεσμένος αέρας τόσο για την καύση του αερίου καύσης όσο και για την αναρρόφηση και εξαέρωση του διαλύματος που βασίζεται στο φαινόμενο Bernoulli. Ένα τέτοιο σύστημα εξαέρωσης του διαλύματος φαίνεται στην εικόνα 6-8. Όμως συστήματα εξαέρωσης έχουν επινοηθεί πάρα πολλά με βασική επιδίωξη την κατά το δυνατόν ομοιομορφία των σταγονιδίων του νεφελώματος που εισέρχεται στη φλόγα με αποτέλεσμα τη σταθερότητα των μετρήσεων.

Σαν αέριο καύσης χρησιμοποιείται συνήθως προπάνιο (υγραέριο) αλλά για μερικά στοιχεία όπως είναι το Ca που ατομοποιούνται δύσκολα χρειάζεται πολύ υψηλή θερμοκρασία και τότε χρησιμοποιείται σαν καύσιμο η ασετιλίνη. Σαν οξειδωτικό στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται το οξυγόνο του αέρα που για να βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα ο αέρας είναι πεπιεσμένος. Στην εικόνα 6-9 δίνονται παραστατικά τα διάφορα μέρη και εξαρτήματα του φλογοφωτομέτρου ενώ στην εικόνα 6-10 φαίνονται αναλυτικότερα τα διάφορα εξαρτήματα.



Εικόνα 6-8. Διάγραμμα του συστήματος τροφοδοσίας του διαλύματος.

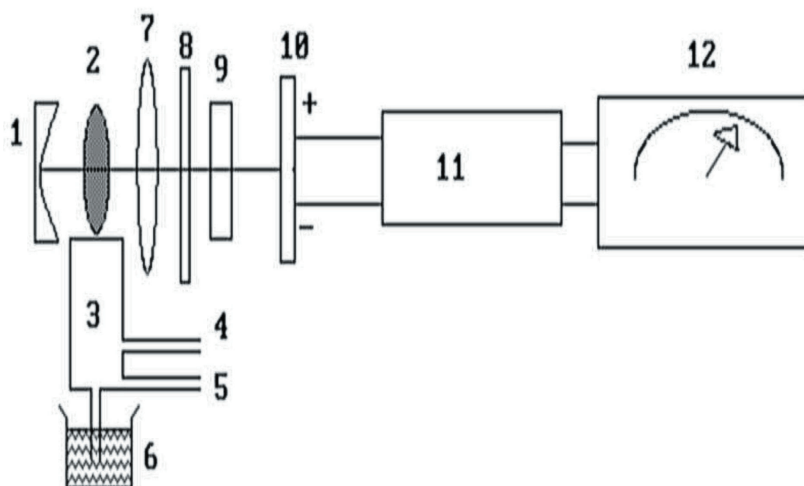


Εικόνα 6-9. Βασικά μέρη του φλογοφωτομέτρου

Το σύστημα επιλογής της ακτινοβολίας αποτελείται από ένα συγκεντρωτικό φακό σε συνδυασμό ή όχι με ένα κοίλο κάτοπτρο. Με τα εξαρτήματα αυτά συγκεντρώνεται η ακτινοβολία και κατευθύνεται προς ένα φωτοκύτταρο αφού πρώτα περάσει μέσα από ένα φίλτρο που έχει σαν σκοπό να απορροφήσει όλες τις ακτινοβολίες που δεν ενδιαφέρουν για τη μέτρηση και να αφήσει να περάσει μόνο η ακτινοβολία του προς μέτρηση στοιχείου.

Στην πραγματικότητα δεν περνά μόνο η ακτινοβολία του προς μέτρηση στοιχείου αλλά και οι γειτονικές ακτινοβολίες που εκπέμπονται από άλλα στοιχεία. Το γεγονός αυτό είναι ένα μειονέκτημα της μεθόδου και γι' αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη από τους αναλυτές.

Όταν πέσει η ακτινοβολία του στοιχείου πάνω στο φωτοκύτταρο, αναπτύσσεται ένα ασθενές ρεύμα στους ακροδέκτες του, το οποίο μετράται με το τελευταίο σύστημα του φλογοφωτομέτρου που είναι το σύστημα μέτρησης. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τον ενισχυτή που έχει σαν σκοπό την ενίσχυση του ασθενούς ρεύματος που παράγεται στο φωτοκύτταρο και τον μετρητή που μετρά το τελικό ρεύμα.



- 1.Κοίλο κάτοπτρο.
- 2.Φλόγα.
- 3.Λύχνος.
- 4.Αέρας.
- 5.Υγραέριο.
- 6.Διάλυμα για μέτρηση.
- 7.Συγκεντρωτικός φακός.
- 8.Διάφραγμα.
- 9.Φίλτρο.
- 10.Φωτοκύτταρο.
- 11.Ενισχυτής.
- 12.Μετρητής.

Εικόνα 6-10. Παραστατική παρουσίαση φλογοφωτομέτρου με τα διάφορα εξαρτήματα

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΛΙΟΥ ΜΕ ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ

ΓΕΝΙΚΑ

Με το φλογοφωτόμετρο είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το Κ σε εκχυλίσματα εδάφους, σε νερά, σε εκχυλίσματα οργανικών υλικών, σε stock διαλύματα φυτικών ιστών κ.λ.π. Η περιεκτικότητα του Κ στους φυτικούς ιστούς συνήθως κυμαίνεται από 0,2 έως 3,5%. Όμως δεν είναι σπάνιες οι περιπτώσεις που παρατηρούνται και μεγαλύτερες ή μικρότερες συγκεντρώσεις. Κατά την ξηρή καύση των φυτικών ιστών πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια ώστε η θερμοκρασία καύσης να μην υπερβαίνει τους 500°C επειδή ένα μέρος του Κ εξαχνώνεται και χάνεται.

ΑΡΧΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ.

Η χρησιμοποίηση της φλογοφωτομετρίας για ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων στηρίζεται στο γεγονός ότι η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ενός στοιχείου είναι ανάλογη με τον αριθμό των διεγερμένων ατόμων στη φλόγα που και αυτά είναι ανάλογα με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο υπό μέτρηση διάλυμα.

Υλικά και όργανα.

- Σιφόνια των 5, 10 και 20 ml.
- Ογκομετρική φιάλη των 1000 ml.

- Κωνικά και ογκομετρικά φιαλίδια των 50, 100 και 200 ml.
- Ποτήρια των 50 και 100 ml.
- Μαγνητικός αναδευτήρας.
- Υδροβολείς.
- Φλογοφωτόμετρο.

Αντιδραστήρια.

- ® Διάλυμα K 1000 ppm. Παρασκευάζεται διαλύοντας 1.9068 g KCl σε 1 L νερού. Το διάλυμα φυλάσσεται σε πλαστικό μπουκάλι.
- ® Διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως σε K που να καλύπτουν την κλίμακα από 0 έως 100 ppm. Συνιστάται η κλίμακα 0, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm. Η παρασκευή αυτών των διαλυμάτων γίνεται με αραιώση μερών του αρχικού διαλύματος των 1000 ppm σε όγκους που υπολογίζονται και καλύπτουν τις ανάγκες μας. Π.χ για την παρασκευή 100 ml διαλύματος 50 ppm παίρνουμε 5 ml διαλύματος 1000 ppm και το αραιώνουμε μέχρι συνολικού όγκου 100 ml.

Τρόπος εργασίας.

Ρυθμίζουμε το φλογοφωτόμετρο σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή κατά τέτοιο τρόπο ώστε όταν μετράται το 0 της κλίμακας ρύθμισης του οργάνου δηλαδή το τυφλό, το όργανο να δείχνει 0 και όταν μετράται το 100 της κλίμακας ρύθμισης το όργανο να δείχνει 100. Η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται μερικές φορές μέχρις ότου να παίρνονται οι ενδείξεις 0 και 100 μετρώντας τα σχετικά standards χωρίς καμιά παραπέρα ρύθμιση του οργάνου. Στο σημείο αυτό μετρώνται και τα υπόλοιπα standards και σημειώνονται οι ενδείξεις τους. Στη συνέχεια μετράται και το άγνωστο διάλυμα και σημειώνεται και αυτού η ένδειξη προκειμένου να υπολογιστούν τα αποτελέσματα. Αν έχουμε πολλά δείγματα μπορούμε να πάρουμε τις ενδείξεις τους μετρώντας τα στη σειρά το ένα μετά το άλλο. Σ' αυτή την περίπτωση κάνουμε περιοδικό έλεγχο του οργάνου, συνήθως κάθε 5 ή 10 δείγματα, χρησιμοποιώντας ένα standard (συνήθως το 100) και ξαναρυθμίζουμε το όργανο. Αν κατά τη μέτρηση κάποιου δείγματος η ένδειξη είναι μεγαλύτερη του 100 της κλίμακας καταφεύγουμε σε αραιώσή του, την οποία λαμβάνουμε υπόψη στους υπολογισμούς.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων

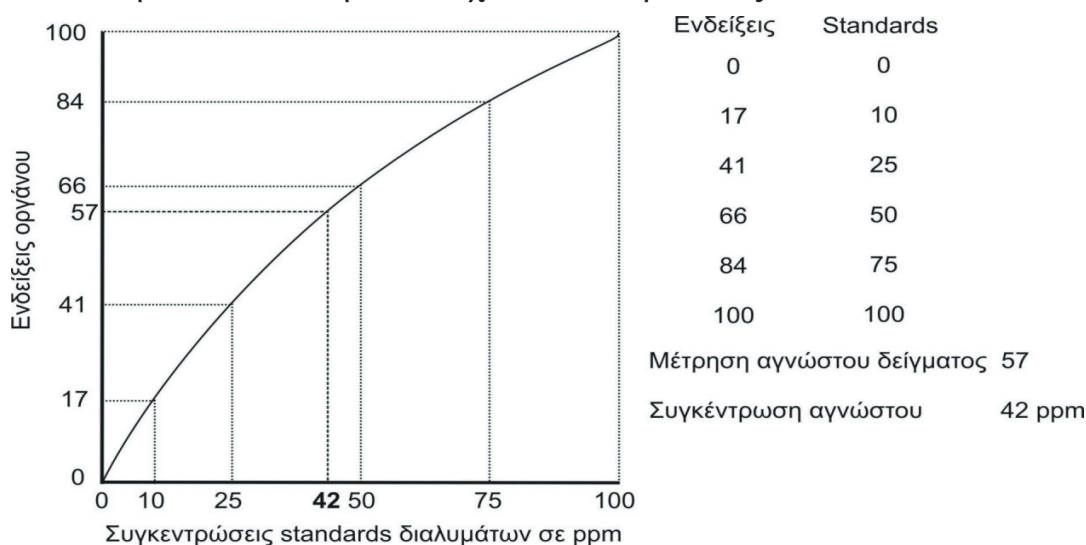
Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ενός προσδιορισμού με φλογοφωτόμετρο έστω ότι έχουμε τα πιο κάτω υποθετικά δεδομένα που στην προκειμένη περίπτωση αφορούν ένα δείγμα φυτικών ιστών. Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζονται και αποτελέσματα αναλύσεων που αφορούν δείγματα εδάφους κ.λ.π. αφού ληφθούν υπόψη οι διάφοροι παράμετροι που παίρνουν μέρος στον προσδιορισμό.

- Πραγματικό ξηρό βάρος φυτικών ιστών 1,2154 g
- Ποσότητα stock διαλύματος 100 ml.

- Αραίωση του Stock 1:4, δηλαδή Σ.Α = 5.
- Standards που χρησιμοποιήθηκαν 0, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm.
- Ενδείξεις standards 0, 18, 38, 64, 84 και 100
- Ενδειξη αγνώστου διαλύματος 57.

Ζητείται η % περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Κ.

Σ' ένα σύστημα αξόνων πάνω σε μιλιμετρικό χαρτί τοποθετούμε στον άξονα των X τις τιμές των standards και στον άξονα των Y τις ενδείξεις τους. Οι αντίστοιχες τιμές δηλαδή κάθε standard με την ένδειξή του είναι οι συντεταγμένες 6 συνολικά σημείων όσα και τα standards τα οποία και σημειώνουμε. Στη συνέχεια ενώνοντας τα σημεία αυτά σχηματίζουμε την καμπύλη του οργάνου. Μετά απ' αυτά στον άξονα των Y τοποθετούμε την ένδειξη του αγνώστου διαλύματος. Στο σημείο αυτό φέρνουμε κάθετο προς τον άξονα των Y έτσι ώστε η κάθετος αυτή θα κόψει την καμπύλη σε κάποιο σημείο. Από το σημείο αυτό φέρουμε κάθετο προς τον άξονα των X και στο σημείο τομής διαβάζουμε την συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος σε ppm. Στην εικόνα 6-11 φαίνεται παραστατικά η καμπύλη του οργάνου. Στην εικόνα αυτή τα στοιχεία που παρουσιάζονται είναι υποθετικά.



Εικόνα 6-11. Καμπύλη αναφοράς φλογοφωτόμετρου με standards από 0 έως 100 ppm.

Από το σύστημα των συντεταγμένων παίρνουμε την πληροφορία ότι η συγκέντρωση του διαλύματος που μετρήσαμε είναι 38 ppm. Επειδή όμως το διάλυμα έχει συντελεστή αραίωσης 5 αν μετρούσαμε αναραιώτο το διάλυμα (stock) θα είχαμε συγκέντρωση $38 \times 5 = 190$ ppm.

Τα 1000000 mg δηλαδή τα 1000 ml περιέχουν 190 mg Κ
Τα 100000 mg δηλαδή τα 100 ml (stock) περιέχουν X “ Κ;
X=19 mg.

Τα 1,2154 g δηλαδή τα 1215,4 mg των Φ.Ι περιέχουν 19 mg Κ
Τα 100 “ “ “ “ X; “ “
X=1,563.

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Κ είναι 1,563 % .

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΤΡΙΟΥ

ΓΕΝΙΚΑ

Παρά το γεγονός ότι το Na δεν θεωρείται ότι είναι απαραίτητο στοιχείο για τη θρέψη του φυτού εν τούτοις για μερικά φυτά το στοιχείο αυτό είναι ουσιώδες. Ακόμη σε πολλές περιπτώσεις το Na επηρεάζει την πρόσληψη διαφόρων άλλων στοιχείων και για το λόγο αυτό εξετάζεται σ' αυτές τις σημειώσεις ο τρόπος προσδιορισμού του.

Υλικά και όργανα.

Όλα εκείνα που χρειάζονται και για τον προσδιορισμό του Καλίου. Στο φλογοφωτόμετρο πρέπει να χρησιμοποιηθεί σ' αυτή την περίπτωση το κατάλληλο φίλτρο.

Αντιδραστήρια.

- ® Διάλυμα Na 1000 ppm. Παρασκευάζεται διαλύοντας 2,5422 g NaCl σε 1L νερού. Το διάλυμα φυλάσσεται σε πλαστικό μπουκάλι επ' αόριστον.
- ® Διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως σε Na που να καλύπτουν την κλίμακα από 0 έως 100 ppm. Συνιστάται η κλίμακα 0, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm. Η παρασκευή αυτών των διαλυμάτων γίνεται όπως ακριβώς και στην περίπτωση του καλίου.

Τρόπος εργασίας

Ο τρόπος εργασίας και ο σχεδιασμός της καμπύλης αναφοράς του οργάνου γίνεται κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στην περίπτωση του καλίου.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται % του ξηρού βάρους των φυτικών ιστών.

Ο τρόπος υπολογισμού των αποτελεσμάτων είναι ο ίδιος όπως και στην περίπτωση του K που έχει αναφερθεί πιο πάνω.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ Ca ΜΕ ΤΟ ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ

ΓΕΝΙΚΑ

Η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Ca κυμαίνεται από 0,1 έως και 10% και εξαρτάται από το φυτικό είδος αλλά και από το φυτικό τμήμα. Ο προσδιορισμός του Ca στους φυτικούς ιστούς γίνεται με ακρίβεια για ερευνητικούς σκοπούς με τη μέθοδο του σχηματισμού οξαλικού ασβεστίου και με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ενώ για αναλύσεις ρουτίνας χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι του EDTA και του φλογοφωτομέτρου. Η παραλαβή του Ca στο διάλυμα μέτρησης μπορεί να γίνει τόσο με τη μέθοδο της ξηρής καύσης, όσο και με τη μέθοδο της υγρής.

Υλικά και όργανα.

- Φλογοφωτόμετρο που να έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού του Ca.

➤ Ο συνηθισμένος εργαστηριακός εξοπλισμός.

Αντιδραστήρια.

- Ⓜ Διάλυμα Ca 1000 ppm. Το διάλυμα αυτό μπορεί να παρασκευαστεί με αμπούλα titrizol. Το περιεχόμενο της αμπούλας διαλύεται σ' ένα λίτρο νερό ακριβώς. Εναλλακτικά διάλυμα Ca 1000 ppm παρασκευάζεται διαλύοντας 2,5 g ξηρού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) σε όσο το δυνατόν μικρή ποσότητα διαλύματος νιτρικού οξέος και αραίωση στη συνέχεια του διαλύματος μέχρι 1L ακριβώς.
- Ⓜ Διαλύματα Ca για τη ρύθμιση του οργάνου που παρασκευάζονται από το αρχικό διάλυμα των 1000 ppm και που έχουν συνήθως συγκεντρώσεις 100 75-50-25-10 και 0 ppm σε Ca. Τα Standards αυτά είναι αυθαίρετα και μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει μικρότερα και λιγότερα standards όταν εργάζεται στο ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης του Ca.

Τρόπος εργασίας.

Για τον προσδιορισμό του Ca με το φλογοφωτόμετρο εργαζόμαστε όπως ακριβώς και στην περίπτωση του προσδιορισμού του K με μόνη διαφορά την τοποθέτηση του φίλτρου του Ca.

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα υπολογίζονται κατά τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση του K.

7. ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

Χρωματομετρία είναι η τεχνική εκείνη τόσο της ποιοτικής όσο και της ποσοτικής ανάλυσης που για τον προσδιορισμό ενός στοιχείου χρησιμοποιείται η ιδιότητα που έχουν ορισμένες ενώσεις του στοιχείου να αλληλεπιδρούν με ακτινοβολίες χαρακτηριστικών συχνοτήτων. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή οι ακτινοβολίες είναι δυνατόν να απορροφηθούν από τις ενώσεις των στοιχείων. Με τη μέτρηση της απορρόφησης ή της διέλευσης της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται ο ποιοτικός ή ποσοτικός προσδιορισμός του στοιχείου. Συνήθως οι ενώσεις αυτές προσδίδουν κάποιο χρώμα στο διάλυμα που βρίσκεται το στοιχείο. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του στοιχείου βασίζεται στο νόμο των Lambert-Beer που επικράτησε να λέγεται νόμος του Beer. Ο νόμος αυτός συνοπτικά διατυπώνεται ως εξής:

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = abcgl = \epsilon b c m l / l$$

Στον πιο πάνω τύπο έχουμε:

A = απορρόφηση του φωτός που περνά μέσα από το διάλυμα.

P_0 = ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω στο διάλυμα.

P = ισχύς της ακτινοβολίας κατά την έξοδό της από το διάλυμα.

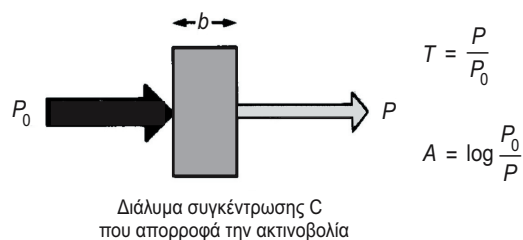
T = διαπερατότητα του διαλύματος (Transmittance) και εκφράζεται επί τοις %.

a = σταθερά αναλογίας που καλείται απορροφητικότητα στην περίπτωση που η συγκέντρωση c του διαλύματος εκφράζεται σε g/l.

b = το πάχος του καθαρού διαλύματος (χωρίς τα τοιχώματα της κυψελίδας) μέσα από το οποίο περνά το φως της συγκεκριμένης ακτινοβολίας.

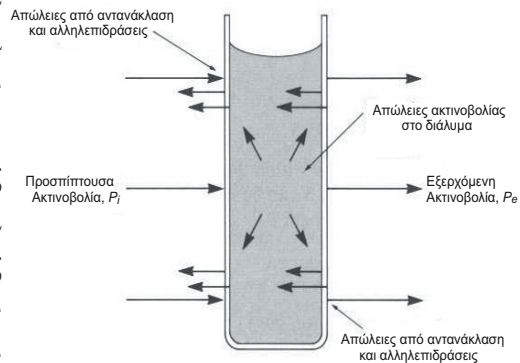
ϵ = σταθερά αναλογίας που ονομάζεται μοριακή απορροφητικότητα όταν η συγκέντρωση c του διαλύματος εκφράζεται σε moles/l ($\epsilon = a(MB)$ όπου MB =μοριακό βάρος της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία).

Στην εικόνα 7-1 φαίνεται πως η προσπίπτουσα ακτινοβολία P_0 απορροφάται από το διάλυμα με συγκέντρωση c με αποτέλεσμα να εξέρχεται με μειωμένη ένταση P . Στην εικόνα αυτή φαίνεται πως εκφράζεται τόσο η διέλευση T του φωτός καθώς και η απορρόφηση A . Βέβαια η εικόνα αυτή δείχνει απλουστευμένα την όλη διαδικασία της διέλευσης και απορρόφησης του φωτός που στην πραγματικότητα είναι πολύ περίπλοκη όπως παραστατικά φαίνεται στην εικόνα 7-2.



Εικόνα 7-1. Σχέσεις προσπίπτουσας και διερχόμενης ακτινοβολίας

Ο νόμος του Beer αναφέρει απλά, ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη με την ποσότητα του στοιχείου που περιέχεται στο διάλυμα. Όμως ο νόμος αυτός δεν ισχύει για οποιαδήποτε συγκέντρωση στοιχείου μέσα σ' ένα διάλυμα αλλά μόνο μέχρι κάποια ανώτατα όρια συγκέντρωσης που πρακτικά δίνουν μέχρι το πολύ 1 μονάδα απορρόφησης. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλούν απόκλιση της γραμμικής σχέσης μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης. Ακόμη είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και άλλου είδους αποκλίσεις που να οφείλονται στη λειτουργία των οργάνων και γι' αυτό ονομάζονται ενόργανες αποκλίσεις. Οι αποκλίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται στις διακυμάνσεις της έντασης της λυχνίας, σε διακυμάνσεις της τάσης τροφοδοσίας του οργάνου κ.λ.π.



Εικόνα 7-2. Ακτινοβολίες που υπάρχουν σε μια κυψελίδα με διάλυμα.

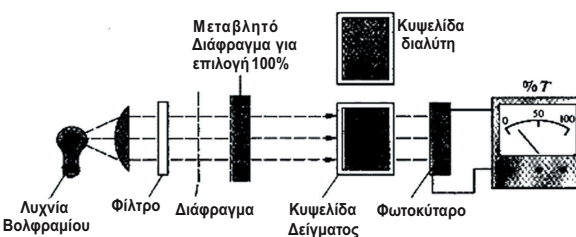
Εκτός των παραπάνω αποκλίσεων πολλές φορές παρουσιάζονται και διάφορες άλλες αποκλίσεις που έχουν σχέση με την πολυχρωματική ακτινοβολία (όχι μονοχρωματική δηλαδή μη πλήρως διαχωρισμένη) καθώς και με την παρασιτική ακτινοβολία που είναι κάθε άλλη ακτινοβολία που φτάνει στο φωτοπολλαπλασιαστή ή το φωτοκύτταρο. Τέλος έχουμε αποκλίσεις που οφείλονται σε χημικά φαινόμενα (χημικές αποκλίσεις).

Για την πραγματοποίηση μιας μέτρησης παρασκευάζονται διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης (standards) με τα οποία γίνεται η σύγκριση του αγνώστου διαλύματος. Η σύγκριση αυτή δεν είναι απλή και προϋποθέτει ειδικές προφυλάξεις και ειδικές γνώσεις πάνω στο αντικείμενο.

Η εφαρμογή της χρωματομετρίας στην πιο απλή της μορφή γίνεται με τη σύγκριση του χρώματος οπτικά (με το μάτι) του αγνώστου δείγματος με το χρώμα των standards. Στην περίπτωση αυτή φέρουμε το φιαλίδιο που περιέχει το άγνωστο δείγμα δίπλα από κάθε standard της κλίμακας προσδιορισμού και προσπαθούμε να εξακριβώσουμε με ποιο standard έχει το ίδιο χρώμα. Πολλές φορές συμβαίνει ένα άγνωστο δείγμα να έχει το ίδιο ή περίπου το ίδιο χρώμα με ένα από τα standards οπότε προσδιορίζουμε την συγκέντρωση του αγνώστου με κάποια μικρή απόκλιση που όμως την απόκλιση αυτή δεν μπορούμε να τη γνωρίζουμε σε κάθε περίπτωση. Άλλες φορές εκτιμούμε ότι η συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ της συγκέντρωσης δυο γειτονικών standards, επειδή εκτιμούμε ότι το χρώμα του βρίσκεται μεταξύ του χρώματος των δυο standards. Είναι βέβαια φανερό ότι με αυτόν τον τρόπο σύγκρισης, υπεισέρχεται ο υποκειμενικός παράγοντας του ατόμου που κάνει τον προσδιορισμό και μπορεί να επηρεαστεί το αποτέλεσμα κατά διάφορους τρόπους. Μπορεί π.χ το μάτι εκείνου που κάνει τον προσδιορισμό να κουραστεί και να μην εκτιμά με την ίδια ακρίβεια τα πρώτα και τα τελευταία δείγματα. Ακόμη μπορεί κάποιος να έχει αχρωματοψία

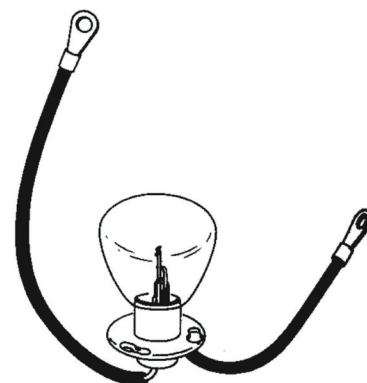
οπότε σε μερικές περιπτώσεις το αποτέλεσμα πιθανώς να μην είναι σωστό.

Για την αποφυγή των πιο πάνω σφαλμάτων χρησιμοποιούμε διάφορους τύπους οργάνων όπως είναι το φωτόμετρο (Photometer), το χρωματόμετρο (Colorimeter) ή πιο συχνά το φασματοφωτόμετρο (Spectrophotometer) για τα οποία θα γίνει αναφορά πιο κάτω. Οι διαφορές μεταξύ φωτόμετρου και χρωματόμετρου είναι ασήμαντες και βασική αρχή παραμένει πάντα η ίδια δηλαδή μετράμε την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Μεταξύ όμως των παραπάνω τύπων οργάνων και του φασματοφωτόμετρου υπάρχουν σοβαρές κατασκευαστικές διαφορές που έχουν σχέση με την ακρίβεια της ανάλυσης και την ταχύτητα προσδιορισμού και γι' αυτό επικράτησε να γίνεται διαχωρισμός μεταξύ αυτών των τεχνικών.



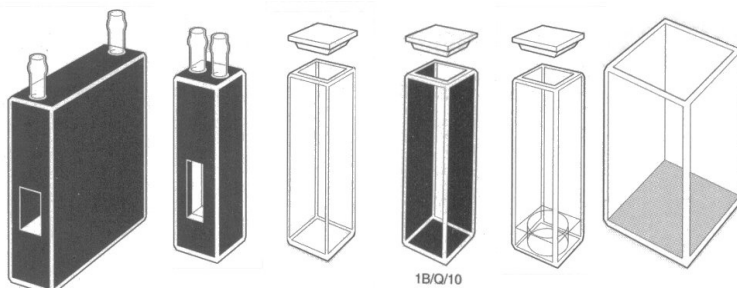
Εικόνα 7-3. Σχηματική παράσταση φωτόμετρου.

Στην περίπτωση του φωτόμετρου (Εικ. 7-3) υπάρχει η πηγή φωτός που είναι μια ειδική λυχνία συνήθως βολφραμίου (Εικ. 7-4) και το φως κατευθύνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να περάσει μέσα από το διάλυμα που θέλουμε να μετρήσουμε. Το προς μέτρηση διάλυμα τοποθετείται σε ειδικό δοχείο (κυψελίδα). Δείγματα τέτοιων δοχείων (κυψελίδων) παρουσιάζει η εικόνα 7-5. Πριν ή μετά από το διάλυμα το φως περνά από ένα φίλτρο που κόβει τις υπόλοιπες ακτινοβολίες και επιτρέπει να περάσει η ακτινοβολία εκείνη που εμείς θέλουμε και που είναι εκείνη που απορροφάται από το διάλυμα. Όταν χρησιμοποιείται φίλτρο για την επιλογή της ακτινοβολίας δεν είναι εύκολος ο διαχωρισμός της συγκεκριμένου μήκους ακτινοβολίας που θέλουμε αλλά συνήθως περνά ακτινοβολία μιας ολόκληρης περιοχής του φάσματος. Αυτό είναι και το κύριο σημείο της διαφοράς μεταξύ φωτόμετρου και φασματοφωτομέτρου.



Εικόνα 7-4. Λυχνία Βολφραμίου.

Το φως που περνά μέσα από το διάλυμα και το φίλτρο, πέφτει στη συνέχεια πάνω σε ένα φωτοκύτταρο με αποτέλεσμα να αναπτυχθεί ηλεκτρικό ρεύμα στους ακροδέκτες του φωτοκύτταρου. Το ρεύμα αυτό στη συνέχεια ενισχύεται με τον ενισχυτή του οργάνου και μετράται με ενσωματωμένο όργανο μέτρησης ή με ένα χωριστό όργανο μέτρησης που συνήθως είναι ένα γαλβανόμετρο (όργανο μέτρησης μεγάλης ευαισθησίας). Η κλίμακα του οργάνου μέτρησης ή του γαλβανόμετρου είναι



Εικόνα 7-5. Διάφοροι τύποι κυψελίδων.

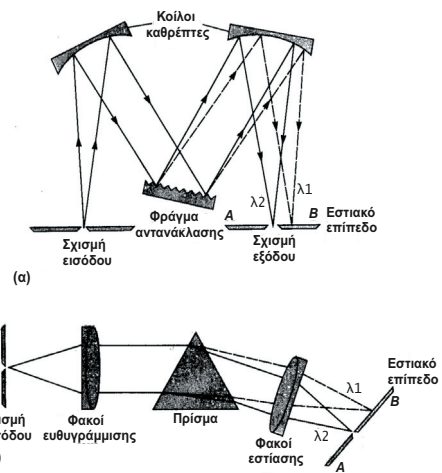
βαθμολογημένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μετράται η διέλευση (Transmittance) ή η απορρόφηση (Absorbance) ή η συγκέντρωση (Concentration) του διαλύματος που προσδιορίζεται. Οι επιλογές αυτές γίνονται ανάλογα με τον τύπο του οργάνου που χρησιμοποιείται. Το χρωματόμετρο είναι όμοιο με το φωτόμετρο αλλά έχει τη δυνατότητα εξίσωσης της διαπερατότητας δύο διαλυμάτων που επιτυγχάνεται ή με μείωση του πάχους της στιβάδας ή με εξισορρόπηση των δύο ακτινοβολιών. Πρακτικά η μείωση του πάχους της στιβάδας γίνεται με τη χρησιμοποίηση κυψελίδας μικρότερου πάχους μέσα στην οποία μπαίνει το διάλυμα για μέτρηση.

Στην περίπτωση του φασματοφωτομέτρου υπάρχει η πηγή φωτός που είναι συνήθως μια λυχνία Βολφραμίου. Το φως που παράγεται από τη λυχνία διασπάται στη συνέχεια με ένα ειδικό μηχανισμό προκειμένου να παραχθεί μονοχρωματικό φως δηλαδή συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία. Στην εικόνα 7-6(β) παρουσιάζεται η διάσπαση του φωτός με τη χρησιμοποίηση πρίσματος.

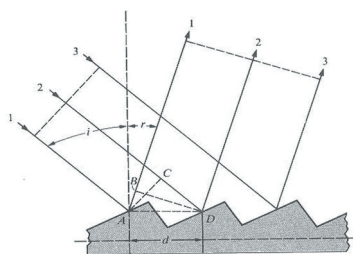
Όμως ο πιο διαδεδομένος τρόπος παραγωγής μονοχρωματικού φωτός είναι η χρησιμοποίηση του μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ειδικής κατασκευής κάτοπτρο που η επιφάνειά του παρουσιάζει πρισματικές γραμμώσεις (Εικ. 7-7). Μάλιστα όσο περισσότερες είναι οι γραμμώσεις αυτές ανά γραμμική ίντσα τόσο καλύτερος είναι ο μονοχρωμάτορας.

Ο αριθμός των γραμμώσεων κυμαίνεται από 300 έως 2000 ανά mm με συνηθισμένο αριθμό 1400-1500. Ο αριθμός των γραμμώσεων έχει άμεση σχέση με την ποιότητα του μονοχρωμάτορα. Ο διαχωρισμός του φωτός επιτυγχάνεται τόσο με τη μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης του φωτός όσο και από την ειδική επιφάνεια του κατόπτρου (πριονωτή) (Εικ. 7-6 (α) και 7-7).

Με τον τρόπο αυτό μπορούμε αλλάζοντας την γωνία πρόσπτωσης του φωτός να πάρουμε μια ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος.



Εικόνα 7-6. Τρόποι διάσπασης του φωτός.



i =Γωνία πρόσπτωσης

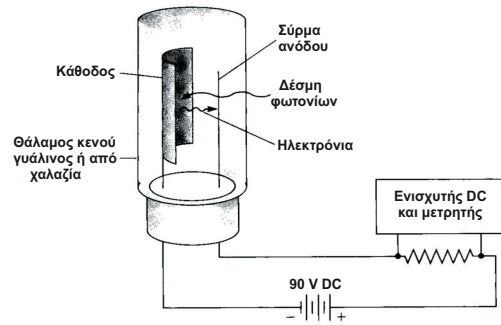
r =Γωνία ανάκλασης

d =Απόσταση ραβδώσεων.

Εικόνα 7-7. Παραστατικός τρόπος διάσπασης του φωτός με μονοχρωμάτορα

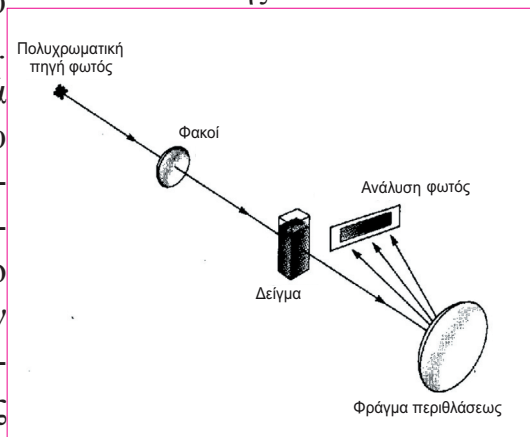
Η φωτεινή δέσμη του συγκεκριμένου πια μήκους κύματος περνά μέσα από το δείγμα (κυψελίδα) και στη συνέχεια πέφτει στον ανιχνευτή (detector) ή φωτο-

πολλαπλασιαστή (Εικ. 7-8) ο οποίος ανιχνεύει πόσο φως πέρασε μέσα από το δείγμα. Το σήμα που αναπτύσσεται στον ανιχνευτή μετράται και πάλι με κάποιο γαλβανόμετρο σε μονάδες διέλευσης (Transmittance) ή απορρόφησης (Absorbance) ή απ' ευθείας σε συγκέντρωση του στοιχείου (Concentration) ανάλογα με τον τύπο του οργάνου.



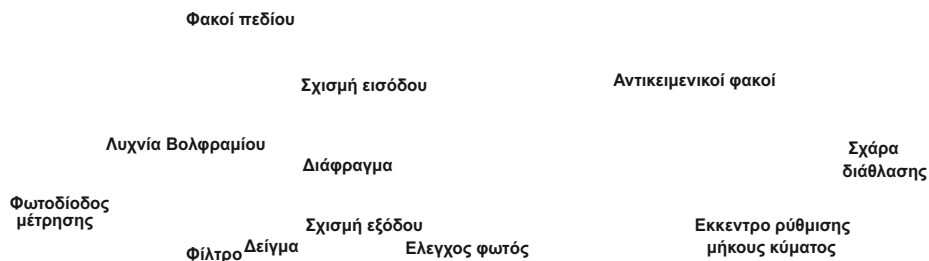
Εικόνα 7-8. Φωτοπολλαπλασιαστής.

Φασματοφωτόμετρα υπάρχουν διαφόρων τύπων όπως είναι τα απλής ή διπλής δέσμης, τα ορατού ή υπεριώδους φως, εκείνα που έχουν σύστημα σάρωσης (scanning) κ.λ.π. Στην εικόνα 7-9 παρουσιάζεται σχηματικά το οπτικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου απλής δέσμης και στην εικόνα 7-10 ο μηχανισμός επιλογής του μήκους κύματος. Στην εικόνα αυτή (7-9) η παρουσίαση είναι όσον το δυνατόν απλουστευμένη δεδομένου ότι στην πράξη τα όργανα αυτά είναι πάρα πολύ πολύπλοκα. Στην εικόνα (7-10) φαίνονται επίσης και πάλι απλουστευμένα τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου απλής δέσμης καθώς και ο τρόπος επιλογής του μήκους κύματος με την κίνηση του δίσκου που επιγράφεται “έκκεντρο ρύθμισης μήκους κύματος” (wavelength cam).



Εικόνα 7-9. Οπτικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου απλής δέσμης.

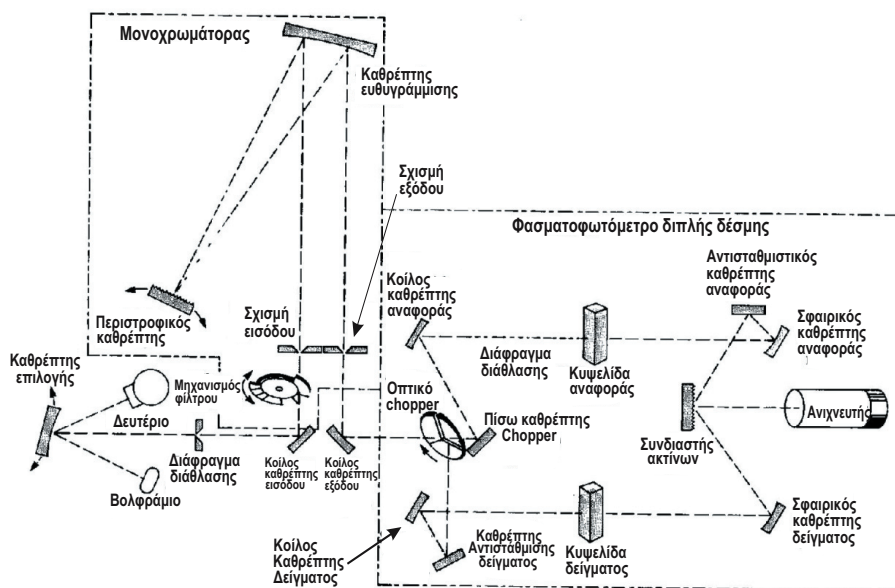
Ακόμη δυσκολότερο είναι το οπτικό διάγραμμα ενός φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης όπως φαίνεται παραστατικά στην εικόνα 7-11 όπου παρουσιάζεται το οπτικό διάγραμμα ενός τέτοιου οργάνου διπλή δέσμης, ορατού υπεριώδους φως της εταιρίας Perkin Elmer. Τέλος στην εικόνα 7-12 παρουσιάζεται ένα απλό φασματοφωτόμετρο παλαιού τύπου.



Εικόνα 7-10. Μηχανισμός επιλογής μήκους κύματος σε φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης.

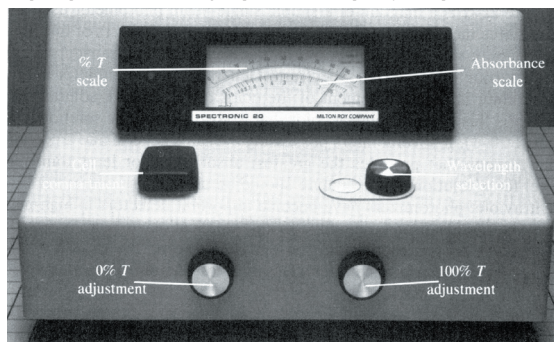
Στην περίπτωση των φασματοφωτομέτρων ορατού-υπεριώδους φως τα όργανα χρησιμοποιούν λυχνία βολφραμίου για την περιοχή 340-900 nm και λυχνία

δυτερίου για την περιοχή 200-340 nm. Τέλος τα όργανα αυτά διαθέτουν και άλλα χαρακτηριστικά που συνεχώς οι κατασκευάστριες εταιρίες τα βελτιώνουν όπως π.χ ηλεκτρονικούς υπολογιστές, εκτυπωτές, καταγραφείς κ.λ.π.



Εικόνα 7-11. Παραστατικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer διπλής δέσμης.

Τόσο στην περίπτωση του χρωματομέτρου όσο και του φασματοφωτομέτρου είναι απαραίτητο πριν από τις μετρήσεις που θέλουμε να κάνουμε να ρυθμίσουμε το όργανο. Η ρύθμιση αφορά στην τοποθέτηση των διαφόρων παραμέτρων του οργάνου όπως π.χ ο χρόνος προθέρμανσης, η επιλογή του κατάλληλου φίλτρου, η επιλογή της κατάλληλης λυχνίας κ.λ.π. Εκτός από αυτά παρασκευάζεται και μια κλίμακα για την βαθμολόγηση του οργάνου. Οι μετρήσεις της κλίμακας απαιτούνται για να σχεδιάσουμε την καμπύλη αναφοράς του οργάνου όταν παίρνουμε μετρήσεις διέλευσης ή απορρόφησης ή να ρυθμίσουμε τις ενδείξεις του οργάνου όταν μετράμε απ' ευθείας συγκέντρωση.



Εικόνα 7-12. Φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης Spectronic 20.

Πορεία εφαρμογής της χρωματομετρικής ανάλυσης.

Κατά την εφαρμογή της χρωματομετρίας για προσδιορισμό στοιχείων ακολουθείται μια συγκεκριμένη διαδικασία με διάφορα στάδια. Σε κάθε στάδιο πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι παράγοντες που επιδρούν στην πορεία της ανάλυσης δεδομένου ότι πολλές φορές ο ρόλος τους είναι καθοριστικός. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τόσο τα στάδια όσο και οι παράγοντες που επιδρούν στο κάθε στάδιο.

Επιλογή της ουσίας που χρησιμοποιείται για απορρόφηση.

Για κάθε χρωματομετρικό προσδιορισμό έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι. Επιλέγεται λοιπόν η μέθοδος εκείνη που παράγει κάποια ουσία που να απορροφά ισχυρά την συγκεκριμένη ακτινοβολία που χρησιμοποιείται στην ανάλυση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται όλα τα είδη χημικών αντιδράσεων. Π.χ για το Fe χρησιμοποιείται η αντίδραση συμπλοκοποίησης με 1,10-Φαινανθρολίνη ενώ για το Mn οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής της ουσίας που απορροφά πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια για τα εξής:

1. Χρησιμοποίηση του κατάλληλου αντιδραστηρίου.
2. Επιλογή και διατήρηση άριστων συνθηκών για την ανάλυση
3. Μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας που απορροφά.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην ακρίβεια της ανάλυσης είναι:

- ☞ Το pH
- ☞ Η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων.
- ☞ Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται.
- ☞ Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων.
- ☞ Ο χρόνος ανάπτυξης και διάρκειας της ουσίας που απορροφά.
- ☞ Η σταθερότητα της ουσίας που απορροφά.
- ☞ Η θερμοκρασία.

Επιλογή του μήκους κύματος.

Το μήκος κύματος επιλέγεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να απορροφάται η ακτινοβολία μόνο από την προσδιοριζόμενη ουσία και όχι και από άλλες ουσίες που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

Σχεδιασμός της καμπύλης αναφοράς.

Η κατασκευή της καμπύλης αναφοράς γίνεται με την παρασκευή κλίμακας (standards) διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Παρά το γεγονός ότι ένα και μόνο standard διάλυμα είναι αρκετό με βάση το νόμο του Beer για να υπολογιστεί η συγκέντρωση ενός αγνώστου διαλύματος χρησιμοποιώντας τον απλοποιημένο τύπο $C_x = (A_x/A_s)C_s$, εν τούτοις στην πράξη σχεδιάζεται καμπύλη αναφοράς και απ' αυτή υπολογίζεται η συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος. Στον παραπάνω τύπο έχουμε:

C_x =Συγκέντρωση αγνώστου δείγματος.

A_x =Απορρόφηση αγνώστου δείγματος.

A_s =Απορρόφηση standard

C_s =Συγκέντρωση standard.

Ο παραπάνω τύπος για να εφαρμοστεί προϋποθέτει ότι οι μετρήσεις γίνονται κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες τόσο του αγνώστου όσο και του standard. Δεδομένου όμως ότι πάντοτε υπάρχει η πιθανότητα λάθους γι' αυτό στην πράξη

παρασκευάζεται κλίμακα από την οποία θα προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

ΓΕΝΙΚΑ

Η φασματοφωτομετρία εί*ναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του P σε διάφορα εδαφικά εκχυλίσματα που όμως σ' αυτές τις περιπτώσεις επιλέγεται ειδική μέθοδος τόσο για την εκχύλιση του P όσο και για τη διαδικασία ανάπτυξης και μέτρησης του χρώματος. Συνήθως η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του P του εδάφους είναι η μέθοδος Olsen που έχει τη δυνατότητα να μετρά πολύ μικρές ποσότητες P στο εκχύλισμα. Αντίθετα για τον προσδιορισμό του ολικού P σε φυτικούς ιστούς χρησιμοποιείται η μέθοδος που πιο κάτω περιγράφεται που είναι σχετικά εύκολη και χρησιμοποιείται για μεγάλες συγκεντρώσεις σε εκχυλίσματα ή διαλύματα.

Η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε P κυμαίνεται συνήθως από 0,03 έως 0,3 %. Όμως η περιεκτικότητα αυτή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το φυτικό είδος, το φυτικό τμήμα, η εποχή κ.λ.π. Η περιεκτικότητα του P στους σπόρους είναι ιδιαίτερα αυξημένη και κυμαίνεται γύρω στο 1,5 %.

Μέθοδος Βαναδομολυβδαινικού Αμμωνίου.

Αρχή της μεθόδου.

Βαναδικές, μολυβδαινικές και ορθοφωσφορικές ενώσεις αντιδρούν μεταξύ τους σε όξινο περιβάλλον και δίνουν ένα σύμπλοκο με κίτρινο χρώμα. Η ένταση του χρώματος είναι πρακτικά ανάλογη με την περιεκτικότητα του P μέσα στο διάλυμα μέσα όμως σ' ορισμένα όρια. Η μέθοδος του βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου δεν συνιστάται σε περιπτώσεις που η περιεκτικότητα του P είναι πολύ μικρή, όπως συμβαίνει πολλές φορές σε εκχυλίσματα εδάφους. Όμως στην περίπτωση των φυτικών ιστών που η περιεκτικότητά τους σε P είναι αρκετά ψηλή η μέθοδος αυτή δίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Υλικά και όργανα.

- Ένα σπεκτροφωτόμετρο ή χρωματόμετρο.
- Τα συνηθισμένα γυαλικά και σκεύη του εργαστηρίου.

Αντιδραστήρια.

- ® Μολυβδαινικό αμμώνιο, $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$.
- ® Βαναδικό αμμώνιο.
- ® Δισόξινο φωσφορικό Κάλι, (KH_2PO_4) .
- ® Πυκνό Νιτρικό οξύ, (HNO_3) .

Για τον προσδιορισμό του P χρειάζεται ένα διάλυμα που παρασκευάζεται ως εξής: 22,5 g μολυβδαινικού αμμωνίου διαλύονται σε 400 ml νερό με ελαφρά θέρμανση. 1,25 g βαναδικού αμμωνίου διαλύονται σε 300 ml νερό που βράζει. Μετά από ψύξη προσθέτουμε το διάλυμα του βαναδικού αμμωνίου στο διάλυμα του μο-

λυβδαινικού αμμωνίου και το διάλυμα που προκύπτει το ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προσθέτουμε 250 ml πυκνό νιτρικό οξύ, ψύχουμε και πάλι σε θερμοκρασία δωματίου και συμπληρώνουμε το διάλυμα μέχρι 1 L ακριβώς με απεσταγμένο νερό.

® Διάλυμα P 50 ppm. Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,2195 g δισόξινο φωσφορικό κάλι (KH_2PO_4) σε ένα λίτρο νερό.

Τρόπος εργασίας.

Σε ογκομετρικό φιαλίδιο των 50 ml φέρουμε ποσότητα stock διαλύματος συνήθως 10 ml. Προσθέτουμε 10 ml αντιδραστηρίου βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου και ανακατεύουμε. Συμπληρώνουμε το φιαλίδιο με νερό και ανακατεύουμε ξανά. Αφήνουμε το διάλυμα για 30' και μετά μετράμε τη διέλευση (Transmittance) ή την απορρόφηση (Absorbance) του διαλύματος σε μήκος κύματος 470 nm. Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων πρέπει να έχουμε μια καμπύλη αναφοράς. Για την παρασκευή της καμπύλης αναφοράς δημιουργούμε μία κλίμακα παίρνοντας ποσότητες διαλύματος P 50 ppm 0-5-10-15 και 20 ml σε ογκομετρικά φιαλίδια των 50 ml. Τις ποσότητες αυτές τις χειριζόμαστε όπως ακριβώς και το άγνωστο δείγμα και παίρνουμε και στα standards αυτά τις ενδείξεις του οργάνου. Σύμφωνα με την πιο πάνω διαδικασία τα standards έχουν συγκεντρώσεις 0-5-10-15 και 20 ppm σε P.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων.

Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων πρέπει να φτιάξουμε την καμπύλη αναφοράς του οργάνου. Για το σκοπό αυτό σε ένα σύστημα αξόνων σε μιλλιμετρικό χαρτί τοποθετούμε στον άξονα των Y τις ενδείξεις του οργάνου και στον άξονα των X τις συγκεντρώσεις των standards διαλυμάτων. Αν έχουμε μετρήσει απορρόφηση τότε το μιλλιμετρικό χαρτί μας δίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αν όμως έχουμε μετρήσει τη διέλευση του φωτός τότε χρησιμοποιούμε ημιλογαριθμικό χαρτί προκειμένου να πάρουμε μια ευθεία γραμμή χωρίς σοβαρές αποκλίσεις.

Με τη βοήθεια της καμπύλης αναφοράς προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος που μετρήσαμε σε ppm. Για το σκοπό αυτό από το σημείο του άξονα των Y που είναι η ένδειξη του αγνώστου διαλύματος φέρουμε παράλληλο προς τον άξονα των X. Από το σημείο τομής της παραλλήλου αυτής με την καμπύλη αναφοράς φέρουμε κάθετο προς τον άξονα των X. Στο σημείο που τέμνει η κάθετος αυτή τον άξονα των X διαβάζουμε απλώς τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος.

Μετά την παραπάνω διαδικασία μπορούμε να υπολογίσουμε τα αποτελέσματα με στόχο τον υπολογισμό του P στο διάλυμα μέτρησης. Μετά από αυτό είναι δυνατόν να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του P στο αρχικό δείγμα λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε, τις ποσότητες των διαλυμάτων, τις αραιώσεις κ.λ.π. Για την κατανόηση του αρχικού σταδίου ας λάβουμε υπόψη το παρακάτω παράδειγμα

- ☞ Διάλυμα στο οποίο θέλουμε να μετρήσουμε τη συγκέντρωση του P: 200 ml.
- ☞ Ποσότητα διαλύματος που λήφθηκε για τον προσδιορισμό 10 ml.
- ☞ Φιαλίδιο που χρησιμοποιήθηκε 50 ml.
- ☞ Συγκέντρωση του P στο διάλυμα που μετρήθηκε και που βγήκε από την καμπύλη αναφοράς 4,2 ppm.

Τα 1000000 mg διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 4,2 mg P.

δηλαδή τα 1000 ml “ “ “ “ 4,2 “ “

Τα 50 ml που είναι το φιαλίδιο περιέχουν X “ “

$$X = 50 \times 4,2 / 1000 = 0,21 \text{ mg P.}$$

Τα 10 ml stock διαλύματος περιέχουν 0,21 mg P

Τα 200 ml “ “ “ X “ “

$$X = 200 \times 0,21 / 10 = 4,2 \text{ mg P.}$$

Τα 200 ml του διαλύματος περιέχουν 4,2 mg P

Τα 1000 ml του διαλύματος περιέχουν X; mg P

$$X = 4,2 \times 1000 / 200 = 21 \text{ mg P δηλαδή 21 ppm}$$

Αν υποθέσουμε τώρα ότι το αρχικό διάλυμα ήταν stock διάλυμα που προήλθε από την καύση 1,2365 g φυτικών ιστών και ζητούμε τη συγκέντρωση του P στους φυτικούς ιστούς, τότε θα έχουμε:

Ολόκληρη η ποσότητα του διαλύματος δηλαδή τα 200 ml περιέχει 4,2 mg P όπως βρέθηκε πιο πάνω. Όμως ο P που υπάρχει στο διάλυμα προήλθε από την καύση 1,2365 g φυτικών ιστών. Άρα

Τα 1,2365 g δηλαδή τα 1236,5 mg των Φ.Ι περιέχουν 4,2 mg P.

Τα 100 “ “ “ “ X “ “

$$X = 100 \times 4,2 / 1236,5 = 0,3396$$

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι σε P είναι 0,339 % .

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

ΓΕΝΙΚΑ

Ο προσδιορισμός του Fe στο έδαφος γίνεται με διάφορες μεθόδους που το αντικείμενο τους εστιάζεται κυρίως στην εκχύλιση του Fe από το έδαφος. Οι μέθοδοι αυτές είναι πολλές αλλά η πλέον κοινή είναι η μέθοδος του DTPA. Μετά την εκχύλιση του Fe ακολουθεί η μέτρησή του στο εκχύλισμα που μπορεί επίσης να γίνει με διάφορους τρόπους ή μεθόδους όπως είναι και αυτή, που περιγράφεται παρακάτω, της ορθο-φαινανθρολίνης.

Η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Fe κυμαίνεται από 20 μέχρι 1000 ppm ή ακόμη και περισσότερο. Για τον προσδιορισμό του Fe στους φυτικούς ιστούς χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως του Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης, της ορθο-φαινανθρολίνης κ.λ.π. Η μέθοδος της ορθο-φαινανθρολίνης είναι αρκετά ακριβής και μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε αναλύσεις ρουτίνας όσο και για ερευνητικές εργασίες. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται

στον προσδιορισμό του Fe στους φυτικούς ιστούς για αναλύσεις ρουτίνας επειδή έχει το πλεονέκτημα της διατήρησης της έντασης του χρώματος για μερικούς μήνες.

Μέθοδος ορθοφαινανθρολίνης.

Αρχή της μεθόδου.

Η ο-φαινανθρολίνη αντιδρά με το Fe και σχηματίζει ένα σύμπλοκο κόκκινου χρώματος. Η ένταση του χρώματος δεν επηρεάζεται από το pH μέσα στην περιοχή 2-9. Όμως για την αποφυγή ορισμένων παρεμποδίσεων το pH του διαλύματος ρυθμίζεται γύρω στο 3,5 ή περίπου στο 5 σύμφωνα με άλλους συγγραφείς. Το χρώμα παραμένει σταθερό για μερικούς μήνες.

Υλικά και όργανα

➤ Τα ίδια όπως και στην περίπτωση του P.

Αντιδραστήρια.

- Ⓡ Διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 10 % σε νερό.
- Ⓡ Διάλυμα ορθοφαινανθρολίνης. Διαλύουμε 0,3 g ορθοφαινανθρολίνης σε περίπου 80 ml νερό θερμοκρασίας 80°C. Ψύχουμε το διάλυμα και συμπληρώνουμε τον όγκο του μέχρι 100 ml ακριβώς.
- Ⓡ Διάλυμα οξικού αμμωνίου 5N.
- Ⓡ Standard διάλυμα Fe 100 ppm. Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,7022 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή 0,1 g καθαρού σύρματος Fe σε 3,6 N H_2SO_4 . Ζεσταίνουμε το διάλυμα για να διαλύσει ο Fe και στη συνέχεια συμπληρώνουμε τον όγκο του μέχρι 1 L ακριβώς.
- Ⓡ Standard διάλυμα Fe 5 ppm. Σε 50 ml standard διάλυμα Fe 100 ppm προσθέτουμε 10 ml 36 N θειϊκού οξέος. Αραιώνουμε το διάλυμα μέχρι 1L ακριβώς.

Τρόπος εργασίας.

Σε φιαλίδιο συνήθως των 50 ml παίρνουμε ποσότητα stock διαλύματος 10 ή 20 ml. Στο φιαλίδιο προσθέτουμε 1 ml διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και 1 ml διαλύματος ορθοφαινανθρολίνης. Στη συνέχεια προσθέτουμε μερικές σταγόνες 5N οξικού αμμωνίου μέχρι να εμφανιστεί κόκκινο χρώμα στο διάλυμα. Στο σημείο αυτό προσθέτουμε και 1 ml ακόμη οξικό αμμώνιο. Ανακατεύουμε το διάλυμα δυνατά και συμπληρώνουμε το φιαλίδιο με νερό μέχρι τη χαραγή. Ανακατεύουμε και πάλι το φιαλίδιο. Το χρώμα αναπτύσσεται αμέσως και είναι σταθερό για 6 μήνες.

Για την παρασκευή των standards της κλίμακας προκειμένου να γίνει η καμπύλη αναφοράς του οργάνου παίρνουμε σε ογκομετρικά φιαλίδια των 50 ml ποσότητες 0-5-10-15 και 20 ml από το διάλυμα Fe 5 ppm. Προσθέτουμε 1 ml από τα αντιδραστήρια υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και ορθοφαινανθρολίνης καθώς και 2 ml 5N οξικό αμμώνιο. Η ποσότητα του τελευταίου αρκεί προκειμένου να ανα-

πτυχθεί το χρώμα. Ανακατεύουμε δυνατά, συμπληρώνουμε τα φιαλίδια με νερό μέχρι τη χαραγή και ανακατεύουμε και πάλι. Με τον τρόπο αυτό οι συγκεντρώσεις των standards διαλυμάτων είναι 0-0,50-1,00-1,50 και 2,00 ppm αντίστοιχα. Μετράμε τη διέλευση ή απορρόφηση τόσο των standards όσο και των αγνώστων δειγμάτων σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 508 nm.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων.

Με βάση τις ενδείξεις των μετρήσεων των standards και τις συγκεντρώσεις τους, κατασκευάζουμε την καμπύλη αναφοράς του οργάνου όπως και στην περίπτωση του Ρ. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος με βάση την καμπύλη και μετά υπολογίζουμε την περιεκτικότητα του αρχικού δείγματος σε Fe και την εκφράζουμε σε ppm. Για την κατανόηση των υπολογισμών παρατίθεται πιο κάτω ένα παράδειγμα που αφορά τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των φυτικών ιστών σε Fe.

Δίνονται τα πιο κάτω θεωρητικά στοιχεία:

- Πραγματικό βάρος φυτικών ιστών 1,2365 g.
- Stock διάλυμα 200 ml.
- Ποσότητα stock διαλύματος που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του Fe 10 ml.
- Φιαλίδιο που χρησιμοποιήθηκε 50 ml.
- Συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα που μετρήθηκε και που βγήκε από την καμπύλη αναφοράς 0,84 ppm.

Πόση η περιεκτικότητα σε Fe των Φ.Ι %;

Τα 1.000.000 mg διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 0,84 mg Fe.

δηλαδή τα 1.000 ml “ “ “ “ 0,84 mg Fe.

Τα 50 ml που είναι το φιαλίδιο περιέχουν X; “ “

$X = 50 \times 0,84 / 1000 = 0,042 \text{ mg Fe.}$

Τα 10 ml stock διαλύματος περιέχουν 0,042 mg Fe

Τα 200 ml “ “ “ X; “ “

$X = 200 \times 0,042 / 10 = 0,84 \text{ mg Fe.}$

Τα 1,2365 g δηλαδή τα 1236,5 mg των Φ.Ι περιέχουν 0,84 mg Fe.

Τα 1.000.000 “ “ “ “ X; “ “

$X = 1.000.000 \times 0,84 / 1236,5 = 679,3$

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Fe είναι 679,3 ppm.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΟΥΣ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ

ΓΕΝΙΚΑ

Η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Mn κυμαίνεται από 5 έως 1000 ppm ανάλογα με το φυτικό είδος, το φυτικό τμήμα κ.λ.π. Σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να σημειωθούν και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από εκείνες που πιο πάνω αναφέρθηκαν. Το Mn μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα με φασματοφωτό-

μετρο ατομικής απορρόφησης αλλά και με τη μέθοδο του μεταπεριοδικού καλίου ή νατρίου όταν ληφθούν κατάλληλα μέτρα που να εμποδίζουν την παρουσία αναγωγικών ουσιών στο διάλυμα. Για τον προσδιορισμό του Mn στο έδαφος ισχύουν εκείνα που αναφέρονται και στην περίπτωση του Fe.

Μέθοδος μεταπεριοδικού καλίου.

Αρχή της μεθόδου

Σε θερμά διαλύματα που περιέχουν νιτρικό ή θειϊκό οξύ το μεταπεριοδικό K ή Na οξειδώνει το Mn σε μια χρωματισμένη υπερμαγγανική ένωση. Η ένταση του χρώματος είναι πρακτικά ανάλογη της περιεκτικότητας του διαλύματος σε Mn μέσα σε μια καθορισμένη περιοχή συγκεντρώσεων. Μετράται η απορρόφηση των διαλυμάτων που παρασκευάζονται καθώς και η απορρόφηση των standards που παρασκευάζονται κατά τον ίδιο τρόπο. Η οργανική ουσία καθώς και κάθε αναγωγική ένωση μέσα στο διάλυμα πρέπει να απομακρύνονται πριν από τον προσδιορισμό.

Υλικά και όργανα.

- Χρωματόμετρο ή φασματοφωτόμετρο.
- Ποτήρια tall form των 150 ml.
- Υαλοι ωρολογίου για τα ποτήρια των 150 ml.
- Πλάκες θερμάνσεως που να αναπτύσουν ψηλή θερμοκρασία.
- Ο συνηθισμένος εργαστηριακός εξοπλισμός
- Υδατόλουτρο.

Αντιδραστήρια.

- ® Πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4).
- ® Πυκνό φωσφορικό οξύ (H_3PO_4).
- ® Μεταπεριοδικό κάλι (KJO_4) ή μεταπεριοδικό νάτριο ($NaJO_4$).
- ® Standard διάλυμα Mn 1000 ppm. Διαλύουμε 0,288 g ξηρού υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$) σε 300 ml νερό σε ποτήρι του ενός λίτρου. Προσθέτουμε 20 ml H_2SO_4 και στη συνέχεια προσθέτουμε σιγά σιγά σε μικρές ποσότητες Na_2SO_3 μέχρι να αποχρωματιστεί το διάλυμα. Βράζουμε το διάλυμα για απομακρυνθεί η περίσσεια του SO_2 και στη συνέχεια το ψύχουμε και το μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου. Συμπληρώνουμε τη φιάλη μέχρι τη χαραγή με νερό και το διάλυμα αυτό έχει συγκέντρωση 100 ppm Mn.
- ® Από το πιο πάνω διάλυμα παρασκευάζουμε διάλυμα Mn 10 ppm παίρνοντας 100 ml σε φιάλη του 1 L και συμπληρώνοντάς την με νερό μέχρι τη χαραγή.

Τρόπος εργασίας

Σε ποτήρι των 150 ml tall form παίρνουμε μια ποσότητα stock διαλύματος

συνήθως 20 ml. Προσθέτουμε 2 ml H_3PO_4 και συμπληρώνουμε τον όγκο του υγρού μέσα στο ποτήρι στα 25 περίπου ml. Προσθέτουμε ακόμη 0,3 g KJO_4 και βράζουμε το διάλυμα για 5 λεπτά μέχρι να αναπτυχθεί το χρώμα (μώβ). Αφού κρυώσει το δείγμα το μεταφέρουμε ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml και συμπληρώνουμε τη φιάλη με νερό μέχρι τη χαραγή. Κατά τον προσδιορισμό αυτό το νερό δεν πρέπει να περιέχει αναγωγικές ουσίες γιατί αλλοιώνεται το χρώμα που αναπτύσσεται. Μετρούμε τη διέλευση, απορρόφηση ή συγκέντρωση σε μήκος κύματος 525 nm.

Παρασκευή της καμπύλης αναφοράς.

Σε ποτήρια των 150 ml tall form παίρνουμε ποσότητες 0-5-10-15 και 20 ml από το διάλυμα 10 ppm Mn. Σε κάθε ποτήρι προσθέτουμε 2 ml H_2SO_4 και 2 ml H_3PO_4 καθώς και νερό μέχρι να συμπληρωθεί ο όγκος του υγρού σε κάθε ποτήρι στα 25 περίπου ml. Καλύπτουμε τα ποτήρια με υάλους ωρολογίου και τα βράζουμε σε πλάκα θερμάνσεως για 5 λεπτά μέχρι να αναπτυχθεί το χρώμα. Ψύχουμε τα διαλύματα και τα μεταφέρουμε σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml. Συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με νερό και μετράμε τη διέλευση, απορρόφηση ή συγκέντρωση των δειγμάτων σε μήκος κύματος 525 nm. Με τον πιο πάνω τρόπο οι συγκεντρώσεις των standards σε Mn είναι 0 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 και 2,0 ppm.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων

Προκειμένου να υπολογίσουμε την περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Mn εκπεφρασμένη σε ppm χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις που έχουμε, εργαζόμαστε όπως ακριβώς και στην περίπτωση του Fe.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΑ

Εκχύλιση δειγμάτων φυτικών ιστών

Για τον προσδιορισμό του νιτρικού N στους φυτικούς ιστούς ή και σε άλλα εκχυλίσματα έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι. Ακόμη έχουν αναπτυχθεί αρκετές χρωματομετρικές μέθοδοι που κάθε μια από αυτές διαφέρει από τις άλλες τόσο στη διαδικασία της παραλαβής των νιτρικών στο διάλυμα όσο και στην ανάπτυξη του χρώματος ή τη μέτρηση της απορρόφησης έστω και χωρίς χρώμα στην περιοχή UV. Η μέθοδος που πιο κάτω περιγράφεται έχει δοκιμαστεί στο εργαστήριο Φυλλοδιαγνωστικής με πάρα πολύ καλά αποτελέσματα.

Μέθοδος φαινολδισουλφονικού οξέος

Το δείγμα των φυτικών ιστών καλό είναι να αναλύεται αμέσως μετά την κατεργασία του για τον προσδιορισμό των νιτρικών. Αν αυτό δεν μπορεί να γίνει οι φυτικοί ιστοί μπορούν να διατηρηθούν για λίγες μέρες στο ψυγείο προκειμένου να αποφευχθεί μικροβιακή και ενζυματική δραστηριότητα που επηρεάζουν την περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε νιτρικά. Για περισσότερο καιρό το δείγμα μπορεί να διατηρηθεί σε θερμοκρασία $-10^{\circ}C$.

Υλικά και όργανα.

- Χρωματόμετρο ή σπεκτροφωτόμετρο.
- Πιπέτες κατά προτίμηση αυτόματες των 5 και 10 ml.
- Ο συνηθισμένος εργαστηριακός εξοπλισμός.

Αντιδραστήρια.

- ® Διάλυμα νιτρικού N ($\text{NO}_3\text{-N}$) 100 ppm. Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,722 g νιτρικού καλίου (KNO_3) σε 1 L νερό.
- ® Εκχυλιστικό διάλυμα. Παρασκευάζεται διαλύοντας 25 g θειϊκού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) και 3,3 g θειϊκού αργύρου (Ag_2SO_4) σε 5 L νερό. Καλό είναι να διαλύεται ο Ag_2SO_4 σε λίγο ζεστό νερό.
- ® Φαινολδισουλφονικό οξύ. Παρασκευάζεται διαλύοντας 25 g καθαρής άσπρης φαινόλης σε 225 ml θειϊκού οξέος (H_2SO_4) ελεύθερου νιτρικών. (Το ελεύθερο νιτρικών θειϊκό οξύ παρασκευάζεται ρίχνοντας μια σταγόνα υδραργύρου (Hg) σε πυκνό θειϊκό οξύ και αφήνοντάς το σε ηρεμία για μια νύκτα). Ζεσταίνουμε το διάλυμα σε ατμόλουτρο για δυο ώρες και αφού κρυώσει το βάζουμε σε μπουκάλι που κλείνει αεροστεγώς και το διατηρούμε σε σκοτεινό μέρος.
- ® Διάλυμα αμμωνίας (NH_4OH υδροξειδίου του αμμωνίου) 1:1. Παρασκευάζεται διαλύοντας ένα όγκο πυκνής NH_4OH σε ίσο όγκο νερού.
- ® Διάλυμα EDTA. Διαλύουμε 1 g EDTA σε λίγο διάλυμα αμμωνίας 1:1 μέσα σε φιάλη του λίτρου. Συμπληρώνουμε τη φιάλη μέχρι τη χαραγή με νερό.
- ® Μίγμα $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3$. Παρασκευάζεται μίγμα με ένα μέρος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και με δύο μέρη MgCO_3 μέσα σε ένα γουδί με πάρα πολύ καλή ανάμιξη. Το κοπάνισμα και η ανάμιξη μπορεί να γίνει και με ειδικό μύλο άλεσης.
- ® Ενεργός άνθρακας (Charcoal activated). Χρησιμοποιείται για τον αποχρωματισμό των εκχυλισμάτων. Ο ενεργός άνθρακας πρέπει να ξεπλένεται με απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό και να ξηραίνεται πριν από τη χρησιμοποίησή του.

Τρόπος εργασίας.

Σε κωνική φιάλη των 100 ή 150 ml ζυγίζεται ποσότητα αλεσμένων φυτικών ιστών συνήθως 500 mg. Στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα εκχυλιστικού διαλύματος 50 ml. Στο φιαλίδιο προστίθεται ακόμη και ενεργός άνθρακας 0,25 g. Πωματίζεται η φιάλη και ανακατεύεται για 1 λεπτό με μηχανικό ανακινητήρα ή με το χέρι κατά διαστήματα για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται στη φιάλη ποσότητα 0,5 g μίγματος $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-MgCO}_3$, ανακινείται το δείγμα και αφήνεται στη συνέχεια σε ηρεμία για 20 λεπτά. Μετά από αυτά το διάλυμα διηθείται με ηθμό Whatman No 2 ή αντίστοιχο.

Από το καθαρό εκχύλισμα παίρνουμε μια ποσότητα συνήθως 1-5 ml σε ποτήρι των 100 ml και την εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ατμόλουτρο ή σε υδατό-

λουτρο. Η ανάπτυξη του χρώματος γίνεται ως εξής: Παίρνουμε το ποτήρι με το δείγμα και το αφήνουμε να κρυώσει. Στη συνέχεια προσθέτουμε 3 ml φαινολδισουλφονικό οξύ κατά τέτοιο τρόπο ώστε να καλύψει αμέσως το υπόλειμμα του εξατμισμένου δείγματος. Αφήνουμε το δείγμα για 10 λεπτά αλλά όχι περισσότερο και μετά προσθέτουμε 25 ml διαλύματος EDTA και ανακατεύουμε το διάλυμα με μια γυάλινη ράβδο. Προσθέτουμε ακόμη 15 ml 1:1 NH_4OH και ξαναανακατεύουμε. Ψύχουμε το διάλυμα και μετράμε τη διέλευση, απορρόφηση ή συγκέντρωση του διαλύματος σε μήκος κύματος 440 nm.

Παρασκευή της καμπύλης αναφοράς.

Από το διάλυμα 100 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ παίρνουμε ποσότητα 20 ml και την αραιώνουμε στα 100 ml. Το διάλυμα που παρασκευάζεται μ' αυτό τον τρόπο έχει συγκέντρωση 20 ppm. Από το διάλυμα αυτό παίρνουμε ποσότητες συνήθως 0 - 0,5 - 1 - 2 - 3 και 4 ml σε ποτήρια των 100 ml. Στη συνέχεια εφαρμόζεται η διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω για την ανάπτυξη του χρώματος. Όταν προστεθούν όλα τα απαιτούμενα διαλύματα, τότε ο τελικός όγκος σε κάθε ποτήρι είναι 43 ml και έχουμε συγκεντρώσεις 0 - 0,23 - 0,46 - 0,93 - 1,40 και 1,86 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$.

Ανάπτυξη του χρώματος.

Παίρνουμε εκχυλιστικό διάλυμα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ σε ποσότητα περίπου 40 ml. Προσθέτουμε 0,5 g μίγματος $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{MgCO}_3$ και ανακινούμε για λίγο. Διηθούμε με ηθμό WHATMAN No 42. Σε ποτήρια των 100 ml παίρνουμε από το διάλυμα 100 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ τις ποσότητες που αναφέρονται πιο πάνω. Προσθέτουμε σε όλα ίσο όγκο εκχυλιστικού διαλύματος που το έχουμε μεταχειριστεί όπως αναφέρεται πιο πάνω. Τα εξατμίζουμε μέχρι ξηρού και αναπτύσσουμε το χρώμα όπως και στην περίπτωση του αγνώστου δείγματος.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων

Δίνονται τα πιο κάτω θεωρητικά στοιχεία:

- ☛ Βάρος φυτικών ιστών που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του $\text{NO}_3\text{-N}$ 500 mg.
- ☛ Υγρασία των φυτικών ιστών 8,24 %
- ☛ Ποσότητα εκχυλίσματος 50 ml.
- ☛ Ποσότητα που λήφθηκε από το εκχύλισμα για τον προσδιορισμό 2,5 ml.
- ☛ Τελικός όγκος του διαλύματος μέτρησης 43 ml.
- ☛ Μέτρηση του δείγματος 0,21 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$.

Ζητείται η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε $\text{NO}_3\text{-N}$.

Τα 100 mg φυτικών ιστών περιέχουν 8,24 mg νερό

Τα 500 mg “ “ “ “ X; mg “

$X = 500 \times 8,24 / 100 = 41,2$ mg νερό.

Ξηρό βάρος φυτικών ιστών 500 mg - 41,2 mg = 458,8 mg.

Τα 1000 ml του διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 0,21 mg $\text{NO}_3\text{-N}$

Τα 43 ml του διαλύματος “ “ περιέχουν X; mg $\text{NO}_3\text{-N}$

$$X = 0,21 \times 43 / 1000 = 0,00903 \text{ mg NO}_3\text{-N}$$

Τα 2,5 ml του εκχυλίσματος περιέχουν 0,00903 mg NO₃-N

Τα 50 ml “ “ “ X; mg NO₃-N

$$X = 50 \times 0,00903 / 2,5 = 0,1806 \text{ mg NO}_3\text{-N}$$

Τα 458,8 mg φυτικών ιστών περιέχουν 0,1806 mg NO₃-N

Τα 1.000.000 mg “ “ “ X; mg NO₃-N

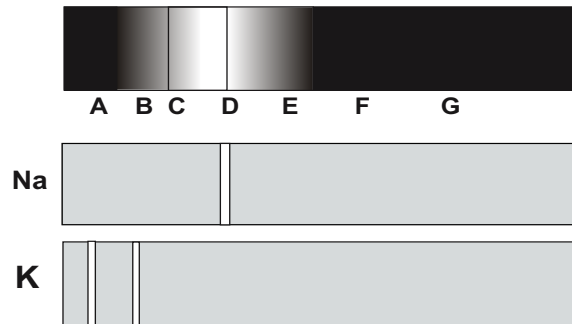
$$X = 1000000 \times 0,1806 / 458,8 = 393,63 \text{ mg}$$

Άρα η συγκέντρωση των φυτικών ιστών σε NO₃-N είναι 393,63 ppm.

8. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΓΕΝΙΚΑ.

Στο κεφάλαιο περί φλογοφωτομετρίας έχει αναφερθεί ο τρόπος με τον οποίο άτομα κάποιου στοιχείου απορροφούν ενέργεια με τη μορφή θερμότητας και μεταπίπτουν σε κατάσταση διέγερσης. Κατά την επάνοδο των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση τα άτομα αυτά αποδίδουν την ενέργεια που πήραν με τη μορφή φωτεινής ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η ακτινοβολία αυτή είναι δυνατόν να εκπέμπεται σε ένα και μόνο μήκος κύματος (κύριο μήκος κύματος) αλλά πιθανόν να εκπέμπεται και σε άλλα μήκη, ένα ή περισσότερα, οπότε έχουμε το κύριο και τα εναλλακτικά μήκη κύματος. Στην εικόνα 8-1 φαίνονται παραστατικά οι διάφορες περιοχές του φάσματος καθώς και περιοχές που εκπέμπουν ακτινοβολία τα στοιχεία Na και K ενώ στην εικόνα 8-2 φαίνονται οι τρεις κύριες περιοχές του φάσματος δηλαδή η υπεριώδης (UV=Ultra-violet), η περιοχή του ορατού φωτός (VIS= Visible) και η περιοχή του υπέρυθρου φωτός (IR=Infrared). Στην ίδια εικόνα (8-2) φαίνονται και τα μήκη κύματος διαφόρων στοιχείων.

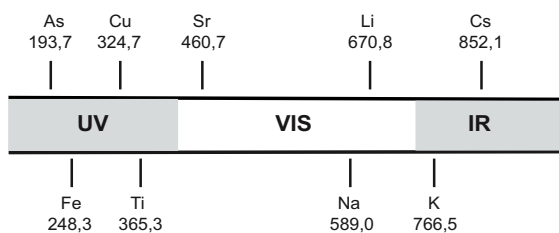


Εικόνα 8-1. Περιοχές φάσματος και εκπομπής ακτινοβολίας K και Na.

Η φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Α.Α = Ατομική Απορρόφηση) αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 1955 και βασίζεται στην αρχή ότι τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα κάποιου στοιχείου όταν βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state) απορροφούν την ακτινοβολία του χαρακτηριστικού μήκους κύματος που αναφέρθηκε παραπάνω και μεταπίπτουν σε κατάσταση διέγερσης (Εικ. 8-3).

Η χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία παράγεται με ειδικές καθοδικές λυχνίες που η κάθοδός τους αποτελείται από το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε ή από κάποια ένωση του.

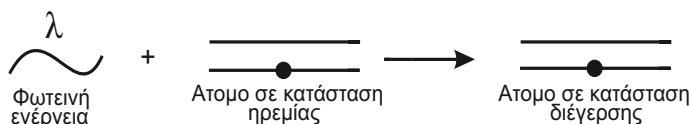
Η ένταση της ακτινοβολίας της λυχνίας είναι γνωστή πριν περάσει μέσα από τη φλόγα. Μετά το πέρασμα της ακτινοβολίας μέσα από τη φλόγα η ένταση αυτή μειώνεται επειδή μέρος της ακτι-



Εικόνα 8-2. Μήκη κύματος διαφόρων στοιχείων.

νοβολίας απορροφήθηκε.

Έτσι η διαφορά της έντασης αυτών των δύο τιμών δίνει την απορρόφηση που παρατηρήθηκε από το υπό μέτρηση στοιχείο. Βέβαια όλη η παραπάνω διαδικασία είναι αρκετά περίπλοκη, αλλά σε γενικές γραμμές σ' αυτή τη

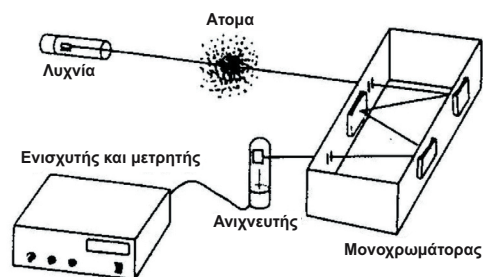


Εικόνα 8-3. Παραστατική παρουσίαση της αρχής της Ατομικής Απορρόφησης.

διαδικασία στηρίζεται η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

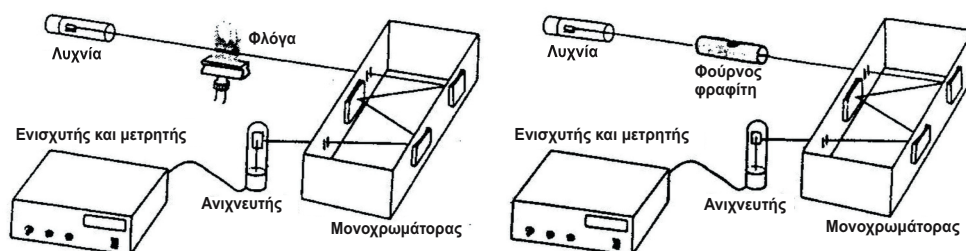
Στην εικόνα 8-4 παρουσιάζεται παραστατικά η ακτινοβολία η οποία περνά μέσα από ένα νέφος ατόμων ενώ στην εικόνες 8-5 παρουσιάζονται οι δύο κυρίως τρόποι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ατόμων σε θεμελιώδη κατάσταση. Οι τρόποι αυτοί αφορούν τη χρήση φλόγας και τη χρήση φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη.

Ο μηχανισμός που εφαρμόζεται προκειμένου τα άτομα του υπό μέτρηση στοιχείου να βρεθούν στην πιο πάνω κατάσταση είναι η εξαέρωση του διαλύματος που περιέχει το στοιχείο. Το εξαερωμένο πλέον διάλυμα περνά μέσα από κάποια φλόγα. Με τη θερμοκρασία της φλόγας άτομα του υπό μέτρηση στοιχείου καθώς επίσης και άλλων στοιχείων που βρίσκονται στο περιβάλλον της φλόγας, περιέρχονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Εκείνη ακριβώς τη στιγμή διέρχεται μέσα από τη φλόγα η χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία, μέρος της οποίας απορροφάται από τα άτομα του στοιχείου.



Εικόνα 8-4. Λειτουργία Α.Α.

Η απορρόφηση που γίνεται από τα άτομα του υπό μέτρηση στοιχείου εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που υπάρχουν στη φλόγα και βρίσκονται στην κατάσταση που αναφέρθηκε παραπάνω. Τα άτομα αυτά είναι ανάλογα της συγκέντρωσης του στοιχείου στο υπό μέτρηση διάλυμα. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας σ' αυτή την περίπτωση υπακούει στον νόμο του Beer που όμως στην προκειμένη περίπτωση υπεισέρχονται διαφορετικοί παράγοντες από εκείνους που έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο περί χρωματομετρίας. Οι παράγοντες όμως αυτοί δεν αναλύονται εδώ επειδή ξεφεύγουν από το σκοπό των σημειώσεων.



Εικόνα 8-5. Φ.Α.Α. με χρήση φλόγας (αριστερά) και χρήση φούρνου γραφίτη (δεξιά).

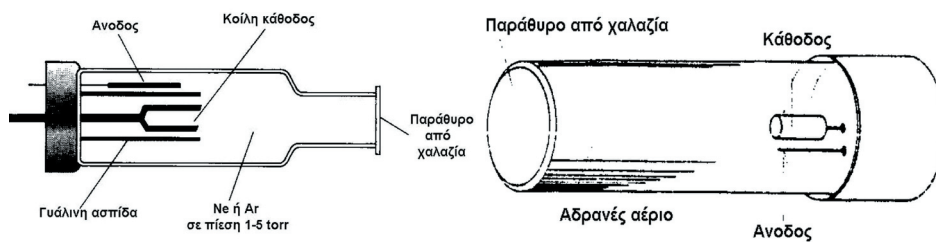
Με τη Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης κάνουμε ποιοτική αλλά συνήθως ποσοτική ανάλυση των στοιχείων με αρκετά μεγάλη ακρίβεια και τα όργανα που χρησιμοποιούμε για τους προσδιορισμούς είναι τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης. Πιο κάτω περιγράφονται συνοπτικά τα διάφορα μέρη ενός τέτοιου οργάνου.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Τα κυριότερα μέρη ενός ΦΦΑ (Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης) είναι τα εξής:

Η καθοδική λυχνία (HCL =Hollow cathode lamp).

Η καθοδική λυχνία (Εικ.8-6) εκπέμπει ακτινοβολία του χαρακτηριστικού μήκους κύματος του στοιχείου που μετράται. Οι καθοδικές λυχνίες ή διαφορετικά λυχνίες κοίλης καθόδου είναι κατασκευασμένες κατά τέτοιο τρόπο ώστε η κάθοδος τους να εκπέμπει τη χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία του συγκεκριμένου στοιχείου. Για το λόγο αυτό η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το μέταλλο του στοιχείου ή από κάποια ένωση του. Οι καθοδικές λυχνίες είναι δύο τύπων: Οι απλές και οι πολλαπλές.



Εικόνα 8-6. Τύποι καθοδικών λυχνιών

Με τις απλές μπορεί να προσδιοριστεί ένα μόνο στοιχείο. Σ' αυτή την περίπτωση η κάθοδος αποτελείται από το μέταλλο του στοιχείου που προσδιορίζεται μ' αυτή τη λυχνία ή από κάποια ένωση του. Στην περίπτωση των πολλαπλών λυχνιών είναι δυνατόν να προσδιορίζονται με την ίδια λυχνία περισσότερα από ένα στοιχεία. Η κάθοδος στις λυχνίες αυτές είναι κατασκευασμένη από ειδικό μίγμα ώστε να εκπέμπονται κατά τη λειτουργία της λυχνίας, ακτινοβολίες χαρακτηριστικών μηκών κύματος των στοιχείων που μπορούν να προσδιοριστούν με τις λυχνίες αυτές. Μ' αυτές τις λυχνίες η ένταση της ακτινοβολίας των επί μέρους στοιχείων είναι κάπως ασθενέστερη παρά στις απλές λυχνίες.

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων με την ατομική απορρόφηση, εκτός από τις καθοδικές λυχνίες, μπορεί για ορισμένα στοιχεία να χρησιμοποιηθεί ένας άλλος τύπος λυχνιών που ονομάζονται λυχνίες εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίου (EDL=Electrodeless discharge lamps). Οι λυχνίες αυτές (Εικ. 8-7) παρέχουν μεγαλύτερη ενέργεια, παρέχουν σχεδόν διπλάσια ευαισθησία, εξασφαλίζουν πολύ καλύτερα όρια ανιχνεύσεως και η διάρκεια ζωής τους είναι μεγαλύτερη έναντι των καθοδικών λυχνιών. Η χρήση αυτών των λυχνιών εξαρτάται από διάφορους

παράγοντες που πρέπει να γνωρίζει ο αναλυτής προκειμένου να αποφασίσει τη χρησιμοποίηση καθοδικής ή EDL λυχνίας.

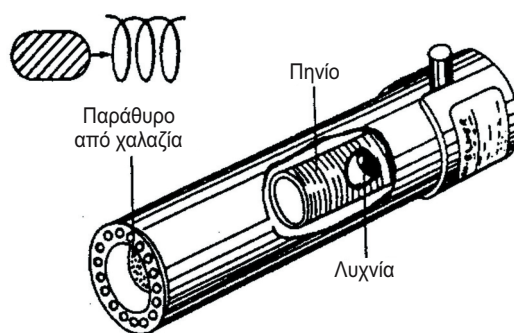
Το σύστημα φλόγας.

Το σύστημα αυτό έχει σκοπό να παράγει, να ρυθμίζει και να διατηρεί σταθερή φλόγα κατά τη διάρκεια λειτουργίας του οργάνου. Το σύστημα αυτό αποτελείται από το λύχνο, τις φιάλες των αερίων, τις σωληνώσεις, τους ρυθμιστές των αερίων, τον έλεγχο των αερίων κ.λ.π. Για τη φλόγα χρησιμοποιούνται διάφοροι συνδυασμοί αερίων ανάλογα με το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Έχουμε π.χ αέρα σαν οξειδωτικό με ασετιλίνη σαν καύσιμο ή ασετιλίνη με πρωτοξείδιο του αζώτου σαν οξειδωτικό κ.λ.π.

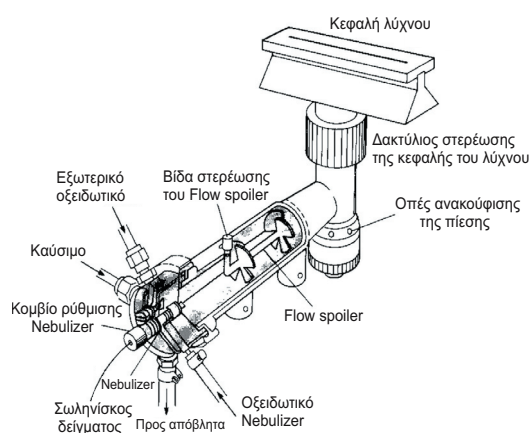
Το κύριο μέρος του συστήματος της φλόγας είναι ο λύχνος (Burner) (Εικ. 8-8). Ο λύχνος αποτελείται από την κεφαλή, το θάλαμο ανάμιξης των αερίων και του διαλύματος μέτρησης, το σύστημα αποχέτευσης και τέλος το σύστημα προστασίας από τυχόν ανωμαλίες στις πιέσεις των αερίων.

Η κεφαλή του λύχνου (Εικ. 8-9) έχει ένα μακρόστενο άνοιγμα από το οποίο βγαίνουν τα αέρια και παράγεται η φλόγα. Από το ίδιο άνοιγμα βγαίνει και το εξαιρωμένο διάλυμα μέτρησης μαζί με τα αέρια. Παράλληλα προς αυτό το άνοιγμα και ακριβώς πάνω απ' αυτό και μέσα από τη φλόγα διέρχεται η φωτεινή δέσμη της ακτινοβολίας της λυχνίας.

Πολλές φορές μέσα στο θάλαμο ανάμιξης υπάρχει ένα εξάρτημα που μοιάζει με έλικα και ονομάζεται (Flow spoiler) (Εικ. 8-9). Το εξάρτημα αυτό έχει σαν σκοπό να μετατρέπει τα μεγάλα μεγέθους σταγονίδια σε μικρότερα ώστε στη φλόγα να φτάνουν κατά το δυνατόν σταγονίδια ίδιας διαμέτρου. Η μετατροπή των σταγονιδίων μεγάλης διαμέτρου σε σταγονίδια μικρότερης γίνεται με την πρόσκρουσή τους με ορμή πάνω στα πτερύγια της έλικας. Τότε αυτά διασπώνται σε μικρότερα ευέλικτα σταγονίδια τα οποία περνούν ανάμεσα από τα πτερύγια και φτάνουν στη φλόγα. Σταγονίδια του διαλύματος που δεν διασπάστηκαν με την πρόσκρουσή τους πάνω στα πτερύγια της έλικας, βγαίνουν μέσα από το θάλαμο σε υγρή μορφή μέσω του συστήματος αποχέτευσης.



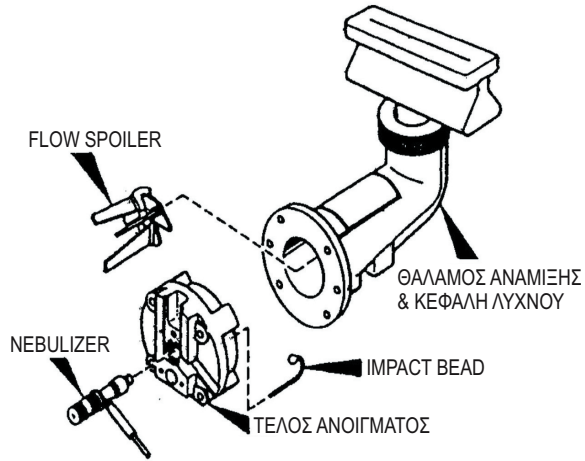
Εικόνα 8-7. Λυχνία εκκενώσεως χωρίς ηλεκτρόδια (EDL Lamp).



Εικόνα 8-8. Λύχνος Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης

Το σύστημα εξαέρωσης (Nebulizer).

Με το σύστημα αυτό (Εικ. 8-9) εξαερώνεται το διάλυμα που περιέχει το υπό μέτρηση στοιχείο και το εξαερωμένο διάλυμα πηγαίνει μέσω του θαλάμου στη φλόγα του λύχνου. Ο nebulizer παρέχει στη φλόγα ομοιόμορφα εξαερωμένο διάλυμα με τη μορφή αεροζόλ (spray) δεδομένου ότι ανομοιομορφία σ' αυτό δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στις μετρήσεις. Πολλές φορές μέσα στο θάλαμο του λύχνου και ακριβώς μπροστά από την έξοδο του nebulizer τοποθετείται μια μικρή σφαίρα που ονομάζεται (Impact bead) και είναι συνήθως κατασκευασμένη από πορσελάνη (Εικ. 8-9). Η τοποθέτηση της σφαίρας σε θέση λειτουργίας ή όχι γίνεται εξωτερικά με κάποιο μοχλό χωρίς να είναι απαραίτητο να αποσυναρμολογηθεί ο λύχνος. Με την τοποθέτηση της σφαίρας αυτής το εξαερωμένο διάλυμα διαμερίζεται σε πολύ μικρότερα σταγονίδια και με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ευαισθησία του οργάνου.



Εικόνα 8-9. Κατασκευαστικές λεπτομέρειες λύχνου φασματοφωτομέτρου A.A

Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος.

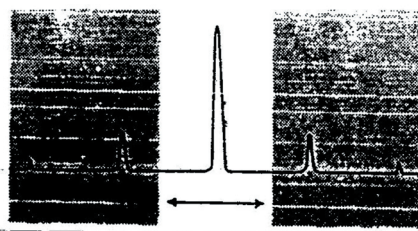
Με το σύστημα αυτό επιλέγεται το μήκος κύματος που χρησιμοποιούμε για κάθε μέτρηση. Το σύστημα αυτό αποτελείται από το μονοχρωμάτορα, από κάτοπτρα, μοχλούς, μικρούς ηλεκτροκινητήρες, μετρητές ενέργειας κ.λ.π.

Ο μονοχρωμάτορας είναι το κατ' εξοχή εξάρτημα του οργάνου το οποίο παίζει σημαντικότατο ρόλο στις μετρήσεις. Σκοπός του μονοχρωμάτορα είναι να διαχωρίζει ανάμεσα απ' όλες τις ακτινοβολίες που φτάνουν σ' αυτόν τη χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία του υπό μέτρηση στοιχείου. Για το σκοπό αυτό οι κατασκευαστές οργάνων ρίχνουν ένα μεγάλο μέρος της προσπάθειάς τους στην κατασκευή του μονοχρωμάτορα και μάλιστα τον χρησιμοποιούν σαν βασικό χαρακτηριστικό κατά τη σύγκριση μεταξύ διαφόρων οργάνων των εταιριών. Η κατασκευή του μονοχρωμάτορα καθώς και ο τρόπος λειτουργίας του έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο περί χρωματομετρίας.

Η τοποθέτηση του μήκους κύματος σε πολλά όργανα γίνεται με χειροκίνητα εξαρτήματα. Σ' αυτή την περίπτωση χρειάζεται να έχει αρκετή εμπειρία ο αναλυτής προκειμένου να επιλέξει το συγκεκριμένο μήκος κύματος και να επιβεβαιώσει ότι έχει επιτύχει τόσο το συγκεκριμένο μήκος κύματος όσο και τη μεγαλύτερη δυνατή ενέργεια. Στα νέα όργανα η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται αυτόματα μέσα από κάποιο πληκτρολόγιο αλλά και πάλι απαιτείται ο έλεγχος τόσο της σωστής επιλογής όσο και της τιμής της ενέργειας της ακτινοβολίας.

Το σύστημα επιλογής του εύρους του μήκους κύματος (Slit width).

Με το σύστημα αυτό ρυθμίζεται το εύρος της ακτινοβολίας που θα περάσει για μέτρηση (Εικ. 8-10). Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό πολύ γειτονικών γραμμών (χαρακτηριστικών μηκών κύματος) του ίδιου ή διαφορετικών στοιχείων (Εικ. 8-11). Παίζει σημαντικό ρόλο στην ευαισθησία (Sensitivity) του οργάνου. Μερικά όργανα έχουν δυνατότητα επιλογής εύρους σχισμής από 0 έως 2 nm επιλέγοντας οποιαδήποτε τιμή μέσα σ' αυτά τα όρια. Αλλα όργανα έχουν μερικές μόνο επιλογές μέσα σ' αυτά τα όρια όπως π.χ. 0,2 - 0,7 και 2 nm.

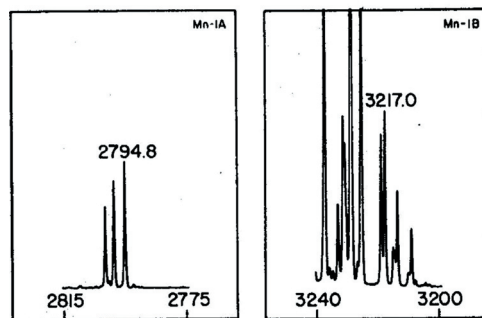


Εικόνα 8-10. Σχηματική παράσταση εύρους σχισμής

Το σύστημα μέτρησης της ενέργειας

Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει τον ενισχυτή και το μετρητή της έντασης του ρεύματος που μπορεί να είναι αναλογικός ή ψηφιακός. Συνήθως με το σύστημα αυτό ανιχνεύεται η ενέργεια η οποία φτάνει στον ανιχνευτή (Detector). Δεδομένου όμως ότι το ρεύμα που φτάνει στον ανιχνευτή είναι πάρα πολύ ασθενές ενισχύεται κατάλληλα από ένα εξάρτημα, τον ενισχυτή, προκειμένου να μπορεί να μετρηθεί από ένα άλλο που είναι ο μετρητής.

Η ένταση του ρεύματος δεν είναι συνήθως το μέγεθος εκείνο που ενδιαφέρει τον αναλυτή. Για το λόγο αυτό ο μετρητής είναι κατάλληλα κατασκευασμένος ώστε να δείχνει μονάδες απορρόφησης και πολλές φορές δείχνει τιμές διέλευσης ή ακόμη και τιμές συγκέντρωσης. Αυτό το τελευταίο χαρακτηριστικό απαλλάσσει τον αναλυτή από πρόσθετες εργασίες υπολογισμών ή κατασκευή καμπυλών και βελτιώνει σημαντικά την ακρίβεια των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 8-11. Σχηματική παράσταση μήκους κύματος διαφόρων στοιχείων

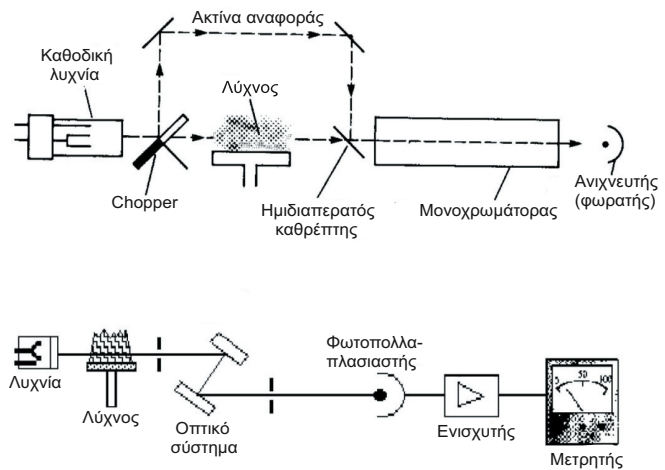
Αλλα βοηθητικά συστήματα.

Τέτοια συστήματα είναι ο καταγραφέας, το monitor, ο εκτυπωτής κ.α. Πολλές φορές τα νέα όργανα είναι εφοδιασμένα με διάφορα βοηθητικά συστήματα τα οποία παρέχουν πολλές διευκολύνσεις και δίνουν τη δυνατότητα στο χειριστή του μηχανήματος να έχει μια άμεση αντίληψη των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε μόνιτορ με γραφική παράσταση και με δυνατότητα εκτύπωσής της σε εκτυπωτή είναι ένα χαρακτηριστικό που πολλές φορές βοηθά τον αναλυτή να αποφασίσει άμεσα για την πορεία μιας ανάλυσης. Η καταγραφή επίσης των μετρήσεων σε δίσκο H/Y δίνει τη δυνατότητα άμεσης επεξεργασίας των αποτελεσμάτων χωρίς να υπάρχει ανάγκη να ξαναγραφούν τα στοιχεία σαν δεδομένα σ' άλλο πρόγραμμα.

Όργανα Απλής ή Διπλής δέσμης.

Στα όργανα απλής δέσμης η φωτεινή δέσμη περνά συνέχεια μέσα από την φλόγα (Εικ. 8-12). Σ' αυτή την περίπτωση ενδεχόμενες διακυμάνσεις της έντασης της λυχνίας επηρεάζουν την απορρόφηση με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διευκρινιστεί αν η απορρόφηση, που τελικά μετράται, οφείλεται στη συγκέντρωση του υπό μέτρηση στοιχείου ή μέρος αυτής οφείλεται στις διακυμάνσεις της λυχνίας.

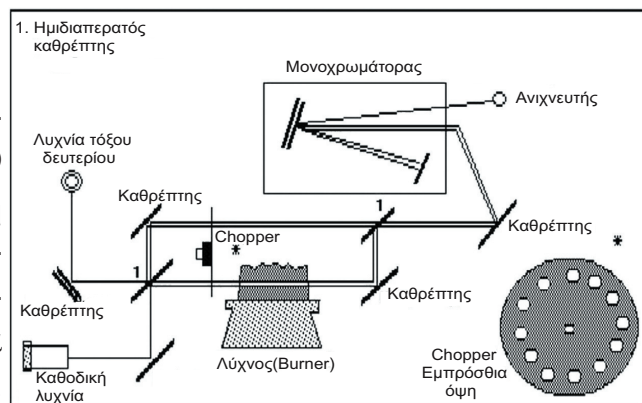
Το μειονέκτημα αυτό δεν υπάρχει στα όργανα διπλής δέσμης. Στα όργανα αυτά η φωτεινή δέσμη διασπάται με κάτοπτρα κατά τέτοιο τρόπο ώστε η μισή φωτεινή δέσμη να περνά μέσα από τη φλόγα και η άλλη μισή έξω απ' αυτή (Εικ. 8-12 και 8-13). Οι δέσμες αυτές ενώνονται ξανά μετά τη φλόγα όπως δείχνει η εικόνα. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ένας διαφραγματικός δίσκος (Chopper) γυρίζει συνεχώς με αποτέλεσμα να διακόπτει πότε τη μια δέσμη και πότε την άλλη. Το ηλεκτρικό σύστημα του οργάνου μετρά το λόγο των δύο δεσμών και με τον τρόπο αυτό οι διακυμάνσεις της λυχνίας, η ευαισθησία του φωτοπολλαπλασιαστή και η ενίσχυση του σήματος επηρεάζουν ομοιόμορφα και τα δυο σήματα ώστε τελικά να είναι η μέτρηση σωστή.



Εικόνα 8-12. Σκαρίφημα Φ.Α.Α απλής δέσμης (κάτω) και διπλής δέσμης (επάνω)

Διορθωτής θορύβου (Background Corrector).

Σε πολλά όργανα υπάρχει το σύστημα του διορθωτή θορύβου. Ο διορθωτής θορύβου είναι μια άλλη λυχνία η οποία δεν εκπέμπει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος αλλά εκπέμπει ακτινοβολία σε μια ευρεία περιοχή του φάσματος. Συνήθως χρησιμοποιείται μια λυχνία τόξου δευτερίου, που η ακτινοβολία της ακολουθεί την ίδια πορεία όπως και η ακτινοβολία της καθοδικής λυχνίας (Εικ. 8-13).



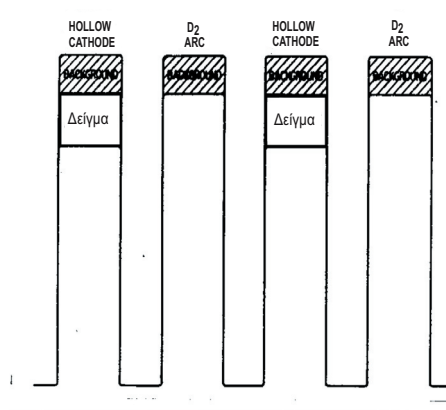
Εικόνα 8-13. Σχηματική παρουσίαση φασματοφωτομέτρου Α.Α. διπλής δέσμης με διορθωτή θορύβου

Η λυχνία αυτή χρησιμοποιείται για την περιοχή του υπεριώδους φωτός (UV). Για την περιοχή του ορατού φωτός (VIS) σε μερικά όργανα χρησιμοποιείται λυ-

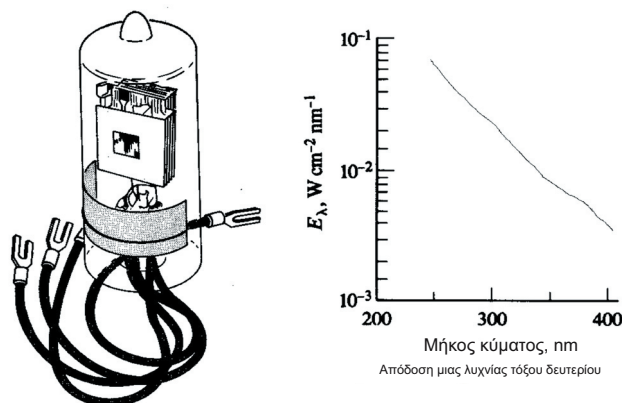
χνία βολφραμίου-ιωδίου. Στα όργανα που υπάρχει το σύστημα του διορθωτή θορύβου υπάρχει ένας μηχανισμός με τον οποίο διακόπτεται η ακτινοβολία τόσο της μιας όσο και της άλλης λυχνίας. Έτσι μετράται εναλλακτικά η απορρόφηση τόσο από τη μία όσο και από την άλλη λυχνία (Εικ. 8-14).

Επειδή ο θόρυβος επηρεάζει εξ ίσου τόσο την ακτινοβολία του χαρακτηριστικού μήκους κύματος όσο και την ακτινοβολία της λυχνίας του διορθωτή θορύβου, όταν μετράται ηλεκτρονικά ο λόγος των δύο δεσμών ελαττώνεται η επίδραση του θορύβου.

Η εικόνα 8-15 δείχνει μια λυχνία τόξου δευτερίου ενώ στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται η ισχύς της ακτινοβολίας μιας τέτοιας λυχνίας στην περιοχή 200-400 nm.



Εικόνα 8-14. Σχηματική παράσταση διόρθωσης θορύβου



Εικόνα 8-15. Διορθωτής θορύβου (αριστερά) και καμπύλη απόδοσης του σε ενέργεια (δεξιά)

ΠΑΡΕΜΒΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΗΝ Α.Α

Στην αρχή του κεφαλαίου αναφέρθηκε συνοπτικά ο τρόπος με τον οποίο γίνεται μια μέτρηση με φασματοφωτόμετρο Α.Α. Προκειμένου να εντοπιστούν διάφορα προβλήματα που έχουν σχέση με την Φ.Α.Α και να γίνει αντιληπτός ο τρόπος αντιμετώπισής τους, ας εξεταστεί ξανά η πορεία μέτρησης κάποιου στοιχείου με αυτή την τεχνική που αναλυτικά έχει ως εξής:

Η λυχνία εκπέμπει συνεχώς τη συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία που περνά λίγο πιο πάνω από τη σχισμή του λύχνου και μέσα από τη φλόγα.

Μέσα στη φλόγα παράγονται άτομα σε θεμελιώδη κατάσταση τόσο του μετρούμενου στοιχείου όσο και των διαφόρων άλλων στοιχείων που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα μέτρησης.

Ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από άτομα του στοιχείου και η υπόλοιπη ακτινοβολία που δεν απορροφήθηκε ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή του οργάνου και τελικά μετράται η ένταση της από τον μετρητή συνήθως σε μονάδες απορρόφησης.

Ταυτόχρονα σχεδόν με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα του

υπό μέτρηση στοιχείου, έχουμε διέγερση ατόμων του ίδιου του στοιχείου εξ αιτίας ακριβώς της απορρόφησης της ακτινοβολίας. Τα άτομα αυτά όταν θα επανέλθουν στη θεμελιώδη κατάσταση θα αποδώσουν την ενέργεια που πήραν με τη μορφή ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Έτσι πρακτικά στη ζώνη που γίνεται η παραγωγή ατόμων σε θεμελιώδη κατάσταση έχουμε απορρόφηση της χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολίας της λυχνίας και σε μια παραπάνω ζώνη έχουμε παραγωγή ακτινοβολίας από τα ίδια τα άτομα του στοιχείου.

Την ίδια στιγμή που συμβαίνουν τα παραπάνω έχουμε ακόμη διέγερση ατόμων άλλων στοιχείων εξ αιτίας της θερμοκρασίας της φλόγας (βλέπε φλογοφωτομετρία) καθώς επίσης και ατόμων του ίδιου του υπό μέτρηση στοιχείου. Σαν αποτέλεσμα και αυτού του φαινομένου είναι η εκπομπή της χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολίας του υπό μέτρηση στοιχείου.

Έτσι στο φωτοπολλαπλασιαστή φτάνει η χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία, του υπό μέτρηση στοιχείου, από διαφορετικές όμως πηγές με αποτέλεσμα να μη μπορεί να διαχωριστεί η ακτινοβολία που οφείλεται στην απορρόφηση από τα άτομα του στοιχείου.

Το φαινόμενο αυτό είναι μια παρέμβαση στη μέτρηση και δεδομένου ότι έχει σχέση με το φάσμα ονομάζεται φασματική παρέμβαση. Εκτός όμως από το παραπάνω παράδειγμα υπάρχουν και πολλά άλλα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης και εμποδίζουν ώστε να έχουμε μια σωστή μέτρηση. Τα φαινόμενα αυτά γενικά ονομάζονται παρεμβάσεις (Interferences). Οι παρεμβάσεις είναι κυρίως δύο ειδών οι φασματικές παρεμβάσεις (Spectra interferences) που έχουν σχέση με τις παραγόμενες ακτινοβολίες και την απορρόφησή τους ή μη και οι μη φασματικές παρεμβάσεις (Non spectra interferences)

Οι φασματικές παρεμβάσεις οφείλονται γενικά στην μη πλήρη απομόνωση της ακτινοβολίας που αφορά το υπό μέτρηση στοιχείο αλλά και σε διάφορες άλλες ακτινοβολίες που ανιχνεύονται και μετρούνται από το όργανο.

Οι μη φασματικές παρεμβάσεις επιδρούν στον αριθμό των ατόμων που απορροφούν τη συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία και που έχουν σαν αποτέλεσμα να μετράται τελικά μεγαλύτερη ή μικρότερη απορρόφηση.

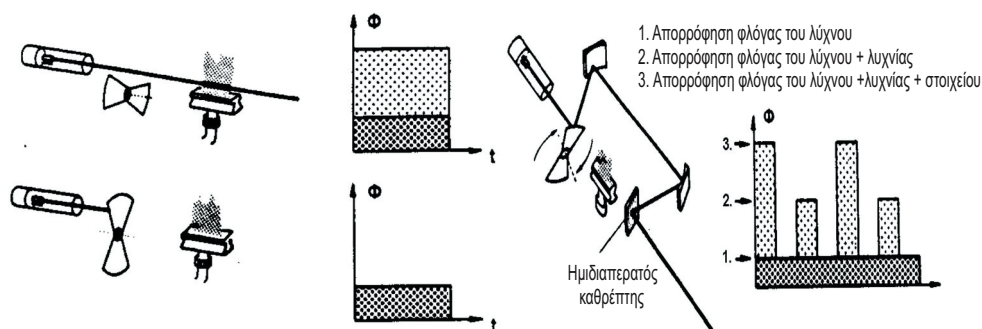
Οι μη φασματικές παρεμβάσεις προκαλούνται από διάφορες αιτίες όπως π.χ από αλλαγές της πτητικότητας του διαλύματος, από αλλαγές του κλάσματος του στοιχείου που διασπάται μέσα στη φλόγα (αριθμός ατόμων που παράγονται) ή που ιονίζεται καθώς και σε άλλα στοιχεία ή ενώσεις που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα και αποτελούν μολύσματα για το συγκεκριμένο διάλυμα μέτρησης.

Οι παρεμβάσεις σε μια μέτρηση αντιμετωπίζονται ή από τον κατασκευαστή του οργάνου ή από εκείνον που διενεργεί την ανάλυση που πρέπει να καταβάλει κάθε δυνατή προσπάθεια ώστε να παρασκευάσει ένα κατάλληλο για μέτρηση διάλυμα. Από την άλλη πλευρά οι κατασκευαστές οργάνων ατομικής απορρόφησης τα εφοδιάζουν με τέτοια συστήματα ώστε να αποκλείουν κατά το δυνατόν παρεμβολές κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Έτσι π.χ προκειμένου να απομονωθεί η ακτινοβολία που παράγεται από τη

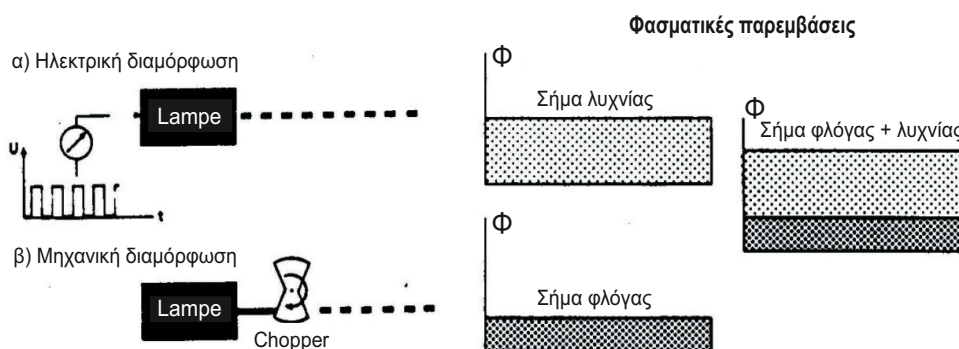
φλόγα κατά τη μέτρηση, διακόπτεται η φωτεινή δέσμη με μηχανικό τρόπο με την παρεμβολή μιας έλικας (Εικ 8-16).

Στην εικόνα 8-17 παρουσιάζεται η διαμόρφωση του σήματος (φωτεινή ακτινοβολία) με μηχανικό ή με ηλεκτρονικό τρόπο με τον οποίο ανάβει και σβήνει η λάμπα κατά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Και στις δύο περιπτώσεις το όργανο μετρά δύο σήματα: Ένα είναι το σήμα της λυχνίας και της φλόγας μαζί και ένα μόνο της φλόγας. Με αφαίρεση των δύο τιμών βρίσκεται το σήμα που οφείλεται στην απορρόφηση του στοιχείου και μόνο αυτό (Εικ. 8-17).



Εικόνα 8-16. Τρόπος απομόνωσης της ακτινοβολίας σε Φ.Α.Α απλής δέσμης (αριστερά) και διπλής δέσμης (δεξιά).

Τέτοιες κατασκευαστικές λεπτομέρειες έχουν αναπτυχθεί πάρα πολλές και σήμερα εφαρμόζονται από τους κατασκευαστές. Όμως η ανάπτυξη αυτών των τεχνικών αποτελεί αντικείμενο εξειδίκευσης και ξεφεύγουν από το σκοπό των μειώσεων.



Εικόνα 8-17. Τρόπος απομόνωσης καθαρού σήματος

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Προκειμένου να κάνουμε μετρήσεις με φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης είναι απαραίτητο να κατανοηθούν ορισμένες έννοιες που χρησιμοποιούνται απαραίτητα στη λειτουργία του οργάνου και στις μετρήσεις που παίρνονται απ' αυτό. Οι έννοιες αυτές αναπτύσσονται συνοπτικά παρακάτω.

Ακρίβεια (Accuracy).

Η ακρίβεια καθορίζεται σαν η ορθότητα της τιμής που βρίσκεται με τη μέτρηση με Ατομική Απορρόφηση, συγκρινόμενη με την πραγματική τιμή της πε-

ριεκτικότητας του διαλύματος στο στοιχείο που μετράται. Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια συγκριτική τεχνική. Αυτό σημαίνει ότι για να μετρήσουμε με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζουμε Standards διαλύματα με τα οποία βαθμονομούμε το όργανο και στη συνέχεια μετράμε το άγνωστο δείγμα με βάση την βαθμονόμηση του οργάνου που εμείς κάναμε. Αν λοιπόν τα Standards δεν έγιναν σωστά τότε οι μετρήσεις που κάναμε έστω και αν αυτές έγιναν τέλεια δε θα είναι ακριβείς. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να καταβάλλεται προσπάθεια ώστε τα standards να γίνονται τέλεια. Όμως όσο σωστή να είναι η παρασκευή των standards οι μετρήσεις δεν θα είναι καλές αν δεν υπάρχει ακρίβεια και από μέρους του οργάνου που ονομάζεται ακρίβεια οργάνου (precision).

Ακρίβεια οργάνου (Precision).

Σαν ακρίβεια οργάνου αναφέρεται η δυνατότητα ενός οργάνου να κάνει σωστές (ακριβείς) μετρήσεις. Είναι δηλαδή η συμφωνία των αποτελεσμάτων σε μια σειρά μετρήσεων στο ίδιο δείγμα. Αυτή η ακρίβεια ονομάζεται συχνά επαναληψιμότητα (repeatability) μιας ορισμένης μέτρησης και μπορεί να υπολογιστεί και να εκφραστεί σαν η τυπική απόκλιση (Standard Deviation). Η επαναληψιμότητα μπορεί να αναφέρεται σαν η “εντός του πειράματος”, δηλαδή μετρήσεις που παίρνονται την ίδια μέρα σε ένα απλό πείραμα, ή να αναφέρεται σε σειρά μετρήσεων, ή από μέρα σε μέρα, ή ακόμη από εργαστήριο σε εργαστήριο, οπότε συνήθως ονομάζεται αναπαραγωγικότητα (Reproducibility). Η ακρίβεια του οργάνου μπορεί να εκφραστεί σαν ο συντελεστής της παραλλακτικότητας C.V δηλαδή η τυπική απόκλιση εκφρασμένη επί τοις % του μέσου όρου μιας σειράς μετρήσεων.

Ευαισθησία (Sensitivity).

Σαν ευαισθησία στην Ατομική Απορρόφηση καθορίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου σ' ένα υδατικό διάλυμα που απορροφά το 1% της ακτινοβολίας του χαρακτηριστικού μήκους κύματος του στοιχείου. Με άλλα λόγια σαν ευαισθησία καθορίζεται η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε υδατικό διάλυμα που δίνει 0,00436A (μονάδες απορρόφησης). Η ευαισθησία είναι δυνατό να ρυθμιστεί με διάφορους τρόπους ρυθμίζοντας το όργανο, ώστε να είναι μεγάλη ή μικρή. Τελευταία αντί του όρου ευαισθησία χρησιμοποιείται ο όρος χαρακτηριστική συγκέντρωση.

Με βάση τα παραπάνω ένα μεγάλης ακρίβειας όργανο είναι άχρηστο αν δεν είναι ικανό να μετρήσει χαμηλή συγκέντρωση ενός στοιχείου σ' ένα διάλυμα. Οι συνθήκες που συντελούν στο προτέρημα της ψηλής ευαισθησίας συνήθως ελαττώνουν την ακρίβεια μιας μέτρησης και όταν χρησιμοποιείται ένα μοντέρνο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ο αναλυτής είναι υποχρεωμένος να συμβιβαστεί μεταξύ αυτών των δύο απαιτήσεων δηλαδή της ακρίβειας των μετρήσεων και της ευαισθησίας. Αυτός ο συμβιβασμός μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας το όργανο κατά διαφόρους τρόπους π.χ για μέγιστη ακρίβεια , για

μέγιστη ευαισθησία ή ενδιάμεσα. Πρέπει να γίνει κατανοητό ότι ένα όργανο που ρυθμίζεται για μέγιστη ακρίβεια θα λειτουργεί με πολύ μικρότερη ευαισθησία από εκείνη που αναφέρεται σαν άριστη από τον κατασκευαστή. Αυτό σημαίνει ότι το όργανο θα δώσει μια πολύ μικρότερη ανάγνωση απορρόφησης για ένα διάλυμα παρά αν το ίδιο όργανο ρυθμιστεί για μέγιστη ευαισθησία. Αυτό όμως είναι ένα καλό χαρακτηριστικό γιατί επιτρέπει στον αναλυτή να επιλέξει ακρίβεια ή ευαισθησία σύμφωνα με τις απαιτήσεις του.

Όριο ανίχνευσης (detection limit).

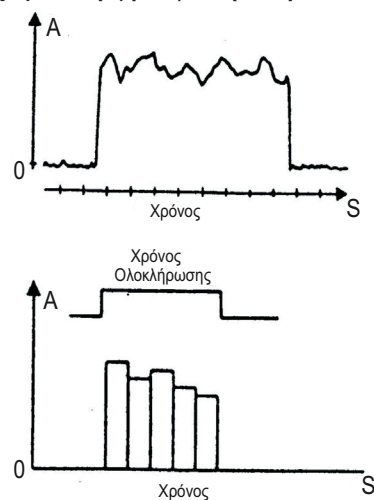
Σαν όριο ανίχνευσης καθορίζεται η μικρότερη συγκέντρωση ενός διαλύματος για ένα στοιχείο που μπορεί να προσδιοριστεί με βεβαιότητα 95%. Αυτή η συγκέντρωση είναι η συγκέντρωση που δίνει ένα σήμα απορρόφησης διπλάσιο της standard deviation σε μια σειρά τουλάχιστον 10 προσδιορισμών που γίνονται σε διαλύματα που οι συγκεντρώσεις των βρίσκονται κοντά στο επίπεδο του τυφλού. Όταν θέλουμε να ρυθμίσουμε το όργανο ώστε να μας δίνει καλύτερα όρια ανίχνευσης δεν πρέπει να παραβλέπουμε την ακρίβεια και την ευαισθησία του οργάνου.

Χρόνος Ολοκλήρωσης (Integration time).

Το χαρακτηριστικό αυτό το διαθέτουν τα νέα όργανα που έχουν τη δυνατότητα να προγραμματίζεται η λειτουργία τους. Τα όργανα αυτά όταν ρυθμιστούν σε κατάσταση συνεχούς μέτρησης παίρνουν συνεχώς μετρήσεις κάθε ένα χρονικό διάστημα το οποίο μπορεί να ρυθμιστεί από το χειριστή του οργάνου. Μέχρι πόσο μπορεί να ρυθμιστεί αυτό το διάστημα εξαρτάται από τον κατασκευαστή. Ο χρόνος αυτός συνήθως είναι 0,2sec. Έτσι αν βάζαμε κάποιο δείγμα για μέτρηση θα παίρναμε μια τιμή μέτρησης κάθε 0,2sec που όμως πρακτικά δεν θα μας εξυπηρετούσε να είχαμε αυτές τις τιμές.

Αντίθετα θα μας εξυπηρετούσε πάρα πολύ αν είχαμε τη γραφική παράσταση των μετρήσεων σε οθόνη ή σε κάποιο καταγραφέα (Recorder). Τότε οι συνεχείς μετρήσεις θα φαινόταν στην οθόνη ή στον καταγραφέα σαν μια συνεχής γραμμή (Εικ. 8-18).

Ο χρόνος ολοκλήρωσης τώρα είναι ένα χρονικό διάστημα που εμείς εισάγουμε στο όργανο ώστε να αρχίζει μια μέτρηση από κάποια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και να τελειώσει αυτή η μέτρηση όταν τελειώσει ο χρόνος ολοκλήρωσης. Μόλις τελειώσει ο χρόνος ολοκλήρωσης το όργανο υπολογίζει αυτόματα το μέσο όρο των επί μέρους μετρήσεων και παρουσιάζεται το αποτέλεσμα σε ψηφιακή μορφή στην οθόνη ή στον εκτυπωτή (Printer). Συνήθως σαν χρόνος ολοκλήρωσης επιλέγεται 1, 2



Εικόνα 8-18. Σχηματική παρουσίαση χρόνου ολοκλήρωσης.

ή και περισσότερα δευτερόλεπτα αλλά αυτό το αποφασίζει ο αναλυτής με βάση τα στοιχεία που έχει ή που θέλει να πάρει.

Για να πετύχουμε μεγάλη ευαισθησία σ' ένα όργανο μπορούμε να κάνουμε τις εξής ενέργειες.

Να ελαττώσουμε το εύρος σχισμής (slit width).

Μπορούμε να ελαττώσουμε αισθητά το ρεύμα της λυχνίας.

Να ρυθμίσουμε τον εκνεφωτή (Nebuliser).

Για να βελτιώσουμε τα όρια ανίχνευσης (detection limits):

Αυξάνουμε το εύρος σχισμής (slit width).

Αυξάνουμε το ρεύμα της λυχνίας.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ Α.Α

Πορεία μέτρησης

Κατά τη διαδικασία μέτρησης, το διάλυμα με το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε περνά μέσα από το σύστημα εξαέρωσης και εξατμίζεται στη φλόγα του λύχνου. Μετά την εξάτμιση παραμένουν στη φλόγα τα στερεά άλατα των διαφόρων στοιχείων τα οποία με τη θερμοκρασία της φλόγας διασπώνται σε μικρότερα τεμαχίδια καθώς και σε άτομα τα οποία βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση. Τα άτομα του υπό μέτρηση στοιχείου που βρίσκονται μέσα στη φλόγα απορροφούν την χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία που περνά μέσα απ' αυτή με συνέπεια η αρχική έντασή της να μειώνεται εξ αιτίας της απορρόφησης που συντελείται. Η μειωμένης έντασης ακτινοβολία λόγω της απορρόφησης, προσπίπτει στον μονοχρωμάτορα όπου γίνεται ο διαχωρισμός και η επιλογή της ακτινοβολίας που το ίδιο το στοιχείο εκπέμπει. Κατά τη διαδικασία αυτή η χαρακτηριστική ακτινοβολία (resonance line) διαχωρίζεται με το μηχανισμό της σχισμής ρυθμίζοντας το εύρος της σχισμής (slit width). Η ακτινοβολία αυτή ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή ή φωτοπολλαπλασιαστή και το ρεύμα αυτό μετράται μετά από κατάλληλη ενίσχυση σε μονάδες απορρόφησης.

Σήμερα τα περισσότερα όργανα Ατομικής Απορρόφησης είναι εφοδιασμένα και με άλλα χαρακτηριστικά που σκοπό έχουν να βελτιώσουν την ταχύτητα, την ακρίβεια, την επαναληψιμότητα κ.λ.π στις μετρήσεις. Πέρα όμως απ' αυτά, τα σύγχρονα όργανα είναι εφοδιασμένα με μικροϋπολογιστές και μπορούν να συνδεθούν με υπολογιστές ώστε να προγραμματίζεται και να αυτοματοποιείται πλήρως η λειτουργία τους παρακολουθώντας σε κάποια οθόνη (monitor) όλες τις παραμέτρους λειτουργίας του οργάνου. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά δεν μπορούν να αναπτυχθούν βέβαια σ' αυτές τις σημειώσεις αλλά μπορούν να τα σπουδάσουν εκείνοι που θέλουν να ασχοληθούν με το θέμα.

Το βασικό χαρακτηριστικό της Ατομικής Απορρόφησης είναι η ταχύτητα, η ευκολία και η ακριβής μέτρηση του στοιχείου που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Οι μετρήσεις που παίρνουμε αφορούν συνήθως συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα μέτρησης σε ppm. Τα στοιχεία που μπορούν να προσδιοριστούν με Ατομική

Απορρόφηση είναι πάρα πολλά και εξαρτώνται από τον τύπο του οργάνου. Συνήθως με Ατομική Απορρόφηση προσδιορίζονται τα στοιχεία Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Hg κ.λ.π. που αναλυτικά φαίνονται στην εικόνα 8-19

I A		II A		PERKIN-ELMER										III A	IV A	V A	VI A	VII A	O		
1	H																			2	He
3	Li	4	Be											5	6	7	8	9	10		
11	Na	12	Mg											13	14	15	16	17	18		
19	K	20	Ca	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
37	Rb	38	Sr	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
55	Cs	56	Ba	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
87	Fr	88	Ra	89	Ac**																
				* Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
				** Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Εικόνα 8-19. Πίνακας προσδιορισμού στοιχείων με A.A

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ

Για τη μέτρηση κάποιου στοιχείου με φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης γίνονται οι πιο κάτω διεργασίες:

Επιλογή και ρύθμιση λυχνίας.

Επιλέγεται και τοποθετείται στην κατάλληλη υποδοχή του οργάνου η λυχνία του στοιχείου που θέλουμε να μετρήσουμε. Πολλά όργανα έχουν μόνο μια υποδοχή λυχνίας. Για να κάνουμε μετρήσεις μ' αυτά τα όργανα τοποθετούμε τη λυχνία στην υποδοχή, την προθερμαίνουμε, την ανάβουμε και συνεχίζουμε τη διαδικασία για τις μετρήσεις. Όταν γίνουν οι μετρήσεις μπαίνει άλλη στη θέση της και περιμένουμε για την προθέρμανσή της κ.ο.κ. Αλλά όργανα έχουν δύο ή περισσότερες υποδοχές οπότε όταν κάποια λυχνία χρησιμοποιείται για μέτρηση κάποια άλλη προθερμαίνεται για να είναι έτοιμη για χρήση. Σε προηγμένης τεχνολογίας όργανα η προθέρμανση των λυχνιών γίνεται αυτόματα με προγραμματισμό και αυτόματα γίνεται και η τοποθέτηση της έντασης του ρεύματος. Σ' αυτά τα μηχανήματα πολλές διεργασίες γίνονται αυτόματα αλλά δεν μπορούν να περιγραφούν σ' αυτό το βοήθημα.

Μετά την τοποθέτηση της λυχνίας τίθεται το όργανο σε λειτουργία και αφήνεται να προθερμανθεί η λυχνία με κατάλληλη ένταση ρεύματος. Η προθέρμανση της λυχνίας γίνεται με ρεύμα μικρότερης έντασης από εκείνο των μετρήσεων. Η

προθέρμανση διαρκεί 10 περίπου λεπτά ανάλογα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρίας του οργάνου. Μετά το στάδιο της προθέρμανσης ενεργοποιείται η λυχνία με το κατάλληλο ρεύμα σύμφωνα πάντα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρίας του οργάνου αλλά και της κατασκευάστριας εταιρίας της λυχνίας. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι τιμές ρεύματος που συστήνουν οι κατασκευαστές είναι μόνο ενδεικτικές και ο αναλυτής καθορίζει τελικά την ένταση του ρεύματος λειτουργίας της λυχνίας δεδομένου ότι η ένταση αυτή παίζει σπουδαίο ρόλο στην ακρίβεια των μετρήσεων. Μετά την προθέρμανση της λυχνίας γίνεται η διευθέτησή της με ειδικούς κοχλίες που υπάρχουν στην υποδοχή. Κατά τη διευθέτηση της λυχνίας επιδιώκεται η μεγιστοποίηση της έντασης της ακτινοβολίας που πρακτικά συμπίπτει με την κάθετη πρόσπτωση της ακτινοβολίας στο κέντρο του φωτοπολλαπλασιαστή.

Επιλέγεται το μήκος κύματος του στοιχείου που θα μετρηθεί.

Η επιλογή απαιτεί ειδική διεργασία όταν το όργανο δεν είναι αυτόματο. Σ' αυτή την περίπτωση το μήκος κύματος τοποθετείται με κάποιο κοχλία περίπου στο μήκος κύματος που θέλουμε και λίγο πιο κάτω. Στη συνέχεια σιγά σιγά με ένα μικρομετρικό κοχλία αυξάνουμε το μήκος κύματος και παρατηρούμε ταυτόχρονα το δείκτη ενέργειας του οργάνου μέχρι να πάρουμε την μεγαλύτερη δυνατή ένδειξη. Αν ξεπεράσουμε αυτό το σημείο η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται από την αρχή.

Σ' αυτόματα όργανα το μήκος κύματος τοποθετείται στο όργανο από το πληκτρολόγιο του ή από το πληκτρολόγιο του υπολογιστή που συνήθως συνοδεύει το όργανο. Η επιλογή γίνεται τότε αυτόματα και το μόνο που χρειάζεται να κάνει ο αναλυτής είναι να επιβεβαιώσει την επιλογή του οργάνου και αν χρειαστεί να επέμβει.

Ρύθμιση του λύχνου.

Διευθετείται ο λύχνος ώστε η ακτινοβολία της λυχνίας να περνά μέσα από τη φλόγα σ' όλο το μήκος της σχισμής και μάλιστα σε ορισμένο ύψος. Η διευθέτηση γίνεται με κοχλίες οι οποίοι επιτρέπουν την προς τα μπρος και πίσω, πάνω και κάτω, καθώς και περιστροφική κίνηση του λύχνου. Ποια θα είναι η τελική θέση του λύχνου είναι θέμα τόσο του αναλυτή όσο και των απαιτήσεων του στοιχείου. Έτσι ένα στοιχείο μπορεί να δίνει τα καλύτερα αναλυτικά αποτελέσματα σε μια θέση του λύχνου που η κεφαλή του να είναι 2cm κάτω από τη δέσμη της ακτινοβολίας και ένα άλλο όταν η απόσταση αυτή είναι 1cm. Γενικά το θέμα της ρύθμισης του λύχνου απαιτεί αρκετή εμπειρία αλλά αρχικά τηρούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή του οργάνου. Ένας καλός οδηγός για τη ρύθμιση του λύχνου είναι οι ενδείξεις της απορρόφησης, που παίρνονται κατά τη διάρκεια μέτρησης, όταν χρησιμοποιείται ένα διάλυμα που είναι γνωστό ότι δίνει 0,3 - 0,5 μονάδες απορρόφησης. Κατά τη διάρκεια της εξαέρωσης (μέτρησης) αυτού του διαλύματος επιδιώκουμε με τη ρύθμιση να πάρουμε τη μεγαλύτερη δυνατή απορρόφη-

ση. Τότε συμπερασματικά έχει γίνει η ορθή ρύθμιση του λύχνου που όμως δεν αποκλείεται να ρυθμιστεί διαφορετικά αν οι ανάγκες μέτρησης του στοιχείου το απαιτούν.

Άναμμα της φλόγας και προθέρμανση του λύχνου.

Για τη δημιουργία της φλόγας χρησιμοποιούνται κυρίως οι συνδυασμοί των αερίων αέρας+ασετυλίνη ή πρωτοξειδίου του αζώτου+ασετυλίνη. Και στις δυο περιπτώσεις η ασετυλίνη είναι το καύσιμο ενώ τα άλλα αέρια είναι τα οξειδωτικά. Για το άναμμα της φλόγας ανοίγεται πρώτα η βαλβίδα του αέρα και με κάποιο ρυθμιστή ρυθμίζεται η πίεση του σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή του οργάνου. Στη συνέχεια ανοίγεται η βαλβίδα της ασετυλίνης και ρυθμίζεται η πίεση και αυτού του αερίου σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή. Μετά απ' αυτά γίνεται το άναμμα της φλόγας με κάποιο αναπτήρα ή με ειδικό αναπτήρα που είναι ενσωματωμένος στο όργανο και που λειτουργεί με το πάτημα κάποιου κουμπιού. Σε αυτόματα όργανα οι πιο πάνω εργασίες είναι προγραμματιζόμενες και γίνονται αυτόματα μέσα από το αναλυτικό πρόγραμμα του οργάνου.

Μετά το άναμμα της φλόγας και το ζέσταμα του λύχνου η φλόγα ρυθμίζεται από τον αναλυτή σύμφωνα με τις απαιτήσεις του στοιχείου. Έτσι λοιπόν ο αναλυτής μπορεί να ρυθμίσει τη φλόγα να είναι οξειδωτική ή αναγωγική. Η οξειδωτική φλόγα έχει μπλε χρώμα με μικρό κώνο χωρίς να φαίνεται στο εσωτερικό της κώνος με διαφορετικό χρώμα. Αντίθετα η αναγωγική φλόγα αποτελείται από μια ζώνη πλάτους ενός περίπου εκατοστού που είναι χρώματος πορτοκαλί (όπως η φλόγα ενός κεριού) και πιο πάνω είναι μια άλλη ζώνη ανοιχτότερου χρώματος. Βέβαια υπάρχουν και όλες οι διαβαθμίσεις φλόγας μεταξύ οξειδωτικής και αναγωγικής που μπορεί να χρησιμοποιήσει ο αναλυτής.

Προκειμένου να ρυθμιστεί η φλόγα ώστε να έχουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα (μέγιστο σήμα) εξαιρώνεται ένα διάλυμα του στοιχείου που να παρέχει θεωρητικά 0,3 έως 0,5 μονάδες απορρόφησης. Εξαιρώνοντας αυτό το διάλυμα ρυθμίζονται οι πιέσεις τόσο του οξειδωτικού όσο και του καύσιμου μέχρι να παρατηρηθεί η μεγαλύτερη δυνατή τιμή απορρόφησης. Στο σημείο αυτό έχει πρακτικά ρυθμιστεί η ένταση της φλόγας χωρίς όπως να αποκλείεται διαφορετική ρύθμιση ανάλογα με τις απαιτήσεις του στοιχείου.

Βαθμονόμηση του οργάνου

Για τη διενέργεια μετρήσεων με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης είναι απαραίτητο πριν αρχίσει η διαδικασία της μέτρησης των δειγμάτων να γίνουν διάφορες διαδικασίες στο όργανο ώστε να προετοιμαστεί κατάλληλα για τη σωστή λειτουργία του. Μερικές από τις διαδικασίες αυτές πρέπει να γίνουν με βάση ορισμένες επιλογές που έχει ο αναλυτής και που προσδιορίζονται τόσο από τις απαιτήσεις του στοιχείου όσο και από τις επιθυμίες του αναλυτή.

Σαν παράδειγμα αναφέρεται η περίπτωση του Ca όπου το κύριο μήκος κύματός του είναι 422,7nm. Στο μήκος κύματος αυτό η καμπύλη βαθμονόμησης

είναι ευθεία γραμμή μέχρι 5ppm και η χαρακτηριστική συγκέντρωσή του είναι 0,092ppm. Στο εναλλακτικό μήκος κύματος 239,9 nm η καμπύλη βαθμονόμησης είναι ευθεία γραμμή μέχρι 800ppm και η χαρακτηριστική συγκέντρωση είναι 14ppm. Έτσι με βάση τις δυο επιλογές που παρέχει το όργανο, ο αναλυτής είναι υποχρεωμένος να επιλέξει τη μια από τις δυο με βάση την πιθανή περιεκτικότητα του στοιχείου στο διάλυμα. Αν ακόμη ο αναλυτής δεν ενδιαφέρεται για μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις τότε μπορεί να επιλέξει ένα εναλλακτικό μήκος κύματος. Οι αρχικές αυτές επιλογές πρέπει να αποφασιστούν και να τοποθετηθούν στο όργανο πριν από την έναρξη των μετρήσεων επειδή η αλλαγή κάποιας τέτοιας επιλογής προϋποθέτει ρύθμιση του οργάνου και βαθμονόμησή του από την αρχή.

Εκτός από τις αρχικές αυτές επιλογές ο αναλυτής μπορεί σε κάποιο στάδιο ρύθμισης του οργάνου να αλλάξει ορισμένες από αυτές χωρίς να χρειάζεται ρύθμιση του οργάνου από την αρχή. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η επιλογή λειτουργίας με απλή ή διπλή δέσμη που μπορεί να γίνει πριν από τη βαθμονόμηση του οργάνου με το πάτημα απλά ενός πλήκτρου.

Τελικά είναι αναγκαίο πριν από την έναρξη των μετρήσεων να γίνουν διάφορες ρυθμίσεις που έχουν σαν σκοπό την αριστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου και τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας του. Ο έλεγχος αυτός γίνεται σε όργανα υψηλής τεχνολογίας με το τεστ της χαρακτηριστικής μάζας. Ο έλεγχος της σωστής λειτουργίας του οργάνου μπορεί ακόμη να γίνει με πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης.

Και στη μια και στην άλλη περίπτωση πριν από την έναρξη των μετρήσεων γίνεται ο έλεγχος αυτός που στη μεν πρώτη περίπτωση κατά τον έλεγχο της χαρακτηριστικής μάζας το όργανο θα πρέπει να δώσει μια τιμή ίση ή λίγο μικρότερη απ' αυτή που πρέπει να δώσει με βάση τα στοιχεία του κατασκευαστή του οργάνου. Στη δεύτερη περίπτωση πρέπει να δώσει τη συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος με ακρίβεια ή με πάρα πολύ μικρή απόκλιση. Αν κατά τον έλεγχο αυτό δε ληφθούν τα πιο πάνω αποτελέσματα γίνονται ξανά όλες οι ρυθμίσεις ή παρασκευάζονται νέα διαλύματα ελέγχου ή τέλος επανεξετάζονται όλες οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου.

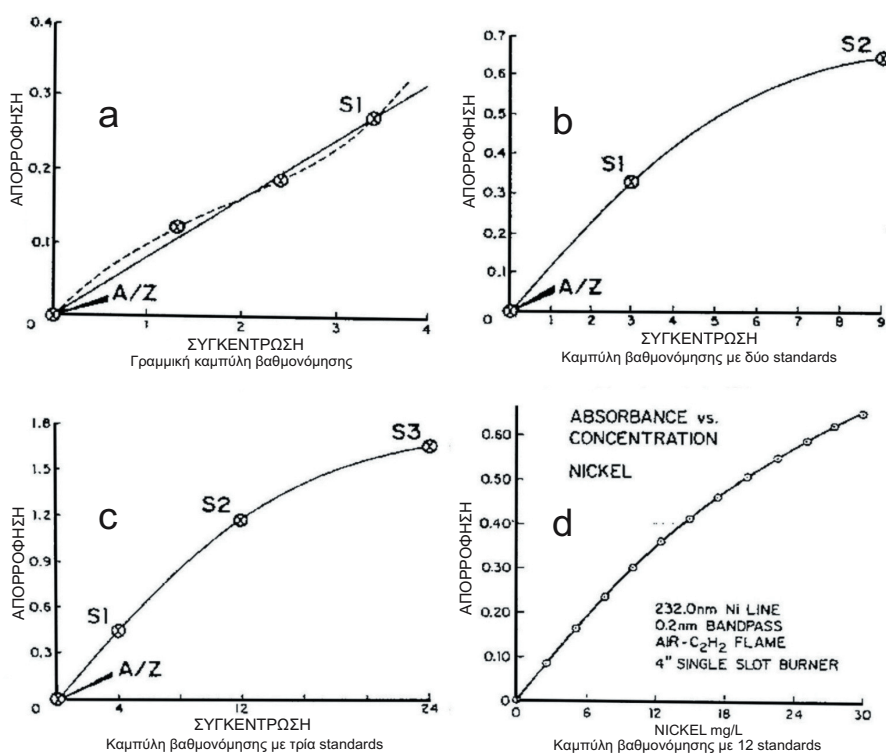
Η διεργασία που πρέπει να γίνει στο όργανο πριν από την έναρξη των μετρήσεων των άγνωστων δειγμάτων ονομάζεται βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται μετά τον έλεγχο αξιοπιστίας της λειτουργίας του οργάνου. Κατά το στάδιο αυτό μετράται η απορρόφηση των διαλυμάτων της κλίμακας (Standards) διαδοχικά και τέλος κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς ή καμπύλη βαθμονόμησης. Κατά κανόνα η καμπύλη που προκύπτει πρέπει να είναι ευθεία γραμμή όταν οι συγκεντρώσεις των standards υπακούουν στο νόμο του Beer.

Για πολλά στοιχεία τα όργανα μπορούν να βαθμονομηθούν με τρία το πολύ standards ενώ για άλλα μπορούν να βαθμονομηθούν μέχρι και με 10. Ο αριθμός των standards που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται από το στοιχείο που πρόκειται να μετρηθεί, από τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα και από το διαθέσιμο όργανο. Ο Fe π.χ χρειάζεται περισσότερα standards στην περιοχή 0 - 10ppm

ενώ στην περιοχή 0 - 2ppm χρειάζεται λιγότερα επειδή χρησιμοποιείται το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης. Το Κ στην περιοχή 0 - 4 ppm δίνει ευθεία γραμμή κ.λ.π. Συνήθως ο αριθμός των διαλυμάτων της κλίμακας είναι τρία ή τέσσερα συμπεριλαμβανομένου και του τυφλού.

Όμως δεν είναι σπάνιες οι περιπτώσεις που χρησιμοποιείται κλίμακα που δίνει καμπύλη γραμμή όταν άλλοι παράγοντες όπως π.χ οι συγκεντρώσεις των αγνώστων διαλυμάτων, αναγκάζουν να διευρυνθούν τα όρια της κλίμακας. Σε τέτοιες περιπτώσεις ο αριθμός των standards είναι οπωσδήποτε μεγαλύτερος και κυμαίνεται από 4 μέχρι και 10.

Προκειμένου να διαπιστωθεί πόσα standrads θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν για βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται πειραματική ρύθμιση με τη χρησιμοποίηση αρχικά 2 standrads πλέον του μηδενός που είναι το τυφλό (Blank). Οι συγκεντρώσεις αυτών των standrads υπολογίζονται θεωρητικά με βάση την ευαισθησία του οργάνου για το υπό μέτρηση στοιχείο. Στη συνέχεια γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης τόσο του τυφλού όσο και των standrads και σχεδιάζεται σε μιλλιμετρικό χαρτί η καμπύλη βαθμονόμησης βάζοντας στον άξονα των X τις συγκεντρώσεις των standrads και στον άξονα των Y τις αντίστοιχες τιμές απορρόφησης (Εικ. 8-20a). Αν η γραμμή βαθμονόμησης είναι καμπύλη όπως στην εικόνα 8-20b τότε προστίθεται ένα ακόμη standrad και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Αν και πάλι προκύψει καμπύλη γραμμή (Εικ. 8-20c) τότε ή επιλέγεται μικρότερη περιοχή συγκεντρώσεων ή αυξάνεται ο αριθμός των standrads ώστε να ληφθεί μια ομαλή καμπύλη βαθμονόμησης (Εικ. 8-20d).



Εικόνα 8-20. Διάφορες καμπύλες βαθμονόμησης

Ευνόητο είναι ότι αν από την πρώτη και δεύτερη προσπάθεια βαθμονόμησης ληφθεί ευθεία γραμμή τότε γίνεται αποδεκτή η βαθμονόμηση και αρχίζει η μέτρηση των αγνώστων δειγμάτων.

Πολλά όργανα με το τέλος της βαθμονόμησης παρουσιάζουν την καμπύλη αναφοράς στην οθόνη του υπολογιστή ή του οργάνου και μπορεί άμεσα να ελεγχθεί από τον αναλυτή. Ακόμη οι τιμές των αγνώστων διαλυμάτων παρουσιάζονται σε συγκέντρωση και έτσι δεν είναι απαραίτητο να γίνεται η διαδικασία υπολογισμού από το σκαρίφημα της καμπύλης αναφοράς. Μπορεί ακόμη σε μερικά όργανα, όπως αυτό που υπάρχει στο εργαστήριο φυλλοδιαγνωστικής της σχολής, να υπολογίζεται η τελική συγκέντρωση του στοιχείου με βάσει την ξερή ουσία του κάθε δείγματος όταν για όλα τα δείγματα λήφθηκε η ίδια ποσότητα σε ξερή βάση δηλαδή το ίδιο ξερό βάρος π.χ 1g.

Όταν το όργανο δεν δίνει γραφικές παραστάσεις σε οθόνη ενσωματωμένη στο όργανο ή σε οθόνη υπολογιστή, καλό είναι να σχεδιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου πριν από τη μέτρηση των αγνωστων δειγμάτων. Σε όργανα που διαθέτουν τέτοια χαρακτηριστικά, παρατηρείται στην οθόνη η καμπύλη βαθμονόμησης μήπως έχει γίνει κάποιο λάθος. Αν δεν διαπιστωθεί λάθος τότε προχωρεί η μέτρηση των αγνωστων δειγμάτων. Διαφορετικά γίνεται ξανά βαθμονόμηση του οργάνου με νέα standards. Για τη μέτρηση όμως στοιχείων με ατομική απορρόφηση οι σημειώσεις αυτές μόνο τα βασικά στοιχεία δίνουν και γι' αυτό χρειάζεται περισσότερη προσπάθεια για κάποιον που θα θελε να ασχοληθεί με το θέμα αυτό.

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι επιλογές που πρέπει να γίνουν αρχικά κατά την έναρξη λειτουργίας του οργάνου καθώς και οι ρυθμίσεις που πρέπει να γίνουν για την αριστοποίηση των παραμέτρων της λειτουργίας του. Πολλές από τις επιλογές αυτές δίνονται ενδεικτικά από τον κατασκευαστή του οργάνου (Cook book) μαζί με το βιβλίο οδηγιών (manual). Όμως τα στοιχεία αυτά είναι εντελώς ενδεικτικά και πρέπει τουλάχιστον να επιβεβαιωθούν κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας του οργάνου. Βέβαια οι γνώσεις αυτές δεν είναι οι μόνες απαραίτητες για τη διενέργεια αξιόπιστων μετρήσεων. Άλλοι παράγοντες που έχουν σχέση με φυσικές και χημικές ιδιότητες τόσο των διαλυμάτων όσο και των στοιχείων παίζουν καθοριστικό ρόλο στις μετρήσεις αλλά ξεφεύγουν από το σκοπό αυτών των σημειώσεων.

ΕΠΙΛΟΓΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.

Προκειμένου να γίνουν μετρήσεις με ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης είναι απαραίτητο να γίνουν ορισμένες αρχικές επιλογές των παραμέτρων λειτουργίας του και στη συνέχεια να ρυθμιστεί το όργανο για να αρχίσουν οι μετρήσεις. Οι επιλογές αυτές ονομάζονται αρχικές επειδή πολλές απ' αυτές δεν είναι δυνατόν να διαφοροποιηθούν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η επιλογή της πίεσης του καύσιμου που δεν είναι δυνατόν να αλλάξει κατά τη διάρκεια των μετρήσεων επειδή επηρεάζει τόσο τις

μετρήσεις όσο και τις συνθήκες με τις οποίες βαθμονομήθηκε το όργανο. Οι απαραίτητες αρχικές επιλογές αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω.

1. Επιλογή λυχνίας (απλή ή πολλαπλή HCL ή EDL).
2. Αρχική επιλογή μήκους κύματος.
3. Επιλογή μέτρησης με απλή ή διπλή δέσμη.
4. Επιλογή μέτρησης με διορθωτή θορύβου ή όχι.
5. Επιλογή οξειδωτικού αερίου (αέρας ή πρωτοξείδιο του αζώτου).
6. Επιλογή πίεσης καυσίμου αερίου.
7. Επιλογή πίεσης οξειδωτικού αερίου.
8. Επιλογή λύχνου (για ασετιλίνη ή πρωτοξείδιο του αζώτου).
9. Επιλογή επέκτασης της κλίμακας.
10. Επιλογή εκτυπωτή ή όχι.
11. Επιλογή δειγματοδότη ή όχι (sampler).
13. Επιλογή αριθμού επαναλήψεων των μετρήσεων.
14. Επιλογή χρόνου ολοκλήρωσης σε δευτερόλεπτα.
15. Επιλογή impact bead ή flow spoiler.

ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΟΥ Α.Α ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ.

Μετά τις αρχικές επιλογές των παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου πρέπει να γίνουν οι απαραίτητες ρυθμίσεις οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με το στοιχείο που θα μετρηθεί. Οι ρυθμίσεις αυτές γίνονται προκειμένου να αριστοποιηθεί η λειτουργία του οργάνου και να ελεγχθεί η αξιοπιστία των μετρήσεων. Πολλές από τις ρυθμίσεις αυτές αναφέρθηκαν αναλυτικά κατά την περιγραφή των διαφόρων εξαρτημάτων και λειτουργιών. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι ρυθμίσεις που πρέπει να γίνουν πριν από τη βαθμονόμηση του οργάνου και τη διενέργεια των μετρήσεων. Οι ρυθμίσεις αυτές είναι οι εξής:

1. Διευθέτηση της λυχνίας.
2. Ρύθμιση του turret του οργάνου (Θέση λυχνιών).
3. Ακριβής ρύθμιση του μήκους κύματος.
4. Ρύθμιση του λύχνου οριζόντια.
5. Ρύθμιση του λύχνου κατακόρυφα.
6. Περιστροφική ρύθμιση του λύχνου.
7. Ρύθμιση της φλόγας που επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση της πίεσης τόσο του αερίου όσο και του καύσιμου.
8. Ρύθμιση ρεύματος της λυχνίας.
9. Ρύθμιση του Nebulizer για μέγιστη τιμή σήματος.
10. Ρύθμιση του impact bead ανάλογα με το υπό μέτρηση στοιχείο.
11. Ρύθμιση της επέκτασης της κλίμακας (Scale expansion).
12. Έλεγχος αξιοπιστίας της λειτουργίας του οργάνου με την χαρακτηριστική μάζα.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ.

Για τον προσδιορισμό του μαγνησίου με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης απαιτείται η παρασκευή μιας κλίμακας που να καλύπτει το εύρος από 0 έως 0,5ppm Mg. Η ρύθμιση του οργάνου γίνεται συνήθως με τρία ή και περισσότερα standards. Η καμπύλη απορρόφησης σ' αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων είναι ευθεία γραμμή. Οι συγκεντρώσεις των αγνώστων δειγμάτων πρέπει να είναι μέσα στα πιο πάνω όρια. Αν τα δείγματα που θέλουμε να μετρήσουμε έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τότε καταφεύγουμε σε αραιώση των δειγμάτων προκειμένου να πετύχουμε τιμές μέσα στα όρια της κλίμακας.

Υλικά και όργανα.

- Σπεκτροφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.
- Λυχνία μαγνησίου.
- Γυαλικά και σκεύη εργαστηρίου.

Αντιδραστήρια.

- Ⓜ Standard διάλυμα Mg 1000ppm. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται αραιώνοντας το περιεχόμενο μιας ειδικής αμπούλας (Titrisol) σε 1L νερό.
- Ⓜ Φύλλα μαγνησίου. Αν δεν υπάρχει έτοιμη αμπούλα titrisol όπως πιο πάνω αναφέρεται, τότε παρασκευάζουμε διάλυμα Mg 1000ppm διαλύοντας 1000mg μεταλλικού φύλλου μαγνησίου σε 1L νερού με τη βοήθεια κάποιου οξέος.
- Ⓜ Οξειδίο του λανθανίου (La_2O_3). Το αντιδραστήριο αυτό χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαλύματος La 50000ppm. Προκειμένου να παρασκευαστεί το διάλυμα αυτό διαβρέχονται 58,64 g οξειδίου του λανθανίου με 50 ml νερού. Στη συνέχεια σιγά-σιγά και προσεκτικά προσθέτονται 250 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος για να διαλυθεί το οξειδίο του λανθανίου. Τελικά συμπληρώνουμε τον όγκο του διαλύματος με νερό μέχρι 1L ακριβώς.
- Ⓜ Standards Mg 0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 και 0,5 ppm.

Η παρασκευή των standards γίνεται με βάση το stock διάλυμα Mg 1000ppm αφού πρώτα παρασκευάσουμε απ' αυτό ένα αραιότερο standard που να έχει συγκέντρωση 10ppm.

Κατά την παρασκευή τόσο των standards όσο και των αγνώστων διαλυμάτων προσθέτουμε ποσότητα διαλύματος La 50.000ppm στα τελικά διαλύματα μέτρησης ώστε να περιέχουν το λανθάνιο σε συγκέντρωση 1000 έως 10000ppm. Η συγκέντρωση αυτή πρέπει να είναι η ίδια σ' όλα τα διαλύματα και στα standards. Το διάλυμα του λανθανίου χρησιμοποιείται για να εμποδίσει τον ιονισμό ατόμων του μαγνησίου.

Τρόπος εργασίας.

Οι παράμετροι λειτουργίας που τοποθετούνται στο όργανο προκειμένου

να γίνει η μέτρηση του μαγνησίου εκτός εκείνων που γενικά πρέπει να τοποθετούνται είναι οι εξής:

- Κύριο μήκος κύματος 258.2 nm.
- Για τη φλόγα χρησιμοποιείται ο συνδυασμός αέρα και ασετιλίνης.
- Η φλόγα πρέπει να είναι οξειδωτική.
- Καλό είναι να χρησιμοποιείται διπλή δέσμη καθώς και το σύστημα διορθωτή θορύβου.

Οι προετοιμασία του οργάνου για μέτρηση και η βαθμονόμησή του γίνονται σύμφωνα με αυτά που έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Με τη μέτρηση που γίνεται παίρνουμε συνήθως τη συγκέντρωση του μαγνησίου σε ppm στο τελικό διάλυμα που μετρήσαμε (Stock διάλυμα, αραιωμένο stock, κ.λ.π).

Υπολογισμός αποτελεσμάτων.

Έστω ότι κατά τη μέτρηση του stock διαλύματος Φ.Ι είχαμε τα πιο κάτω θεωρητικά στοιχεία:

- ⊕ Πραγματικό βάρος 1,2365 g.
- ⊕ Stock διάλυμα 200 ml.
- ⊕ Αραίωση του stock 1:49
- ⊕ Μέτρηση αραιωμένου stock 0,235 ppm.

Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων προκειμένου να εκφράσουμε την εκατοστιαία περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε μαγνήσιο εργαζόμαστε ως εξής:

Επειδή το stock διάλυμα που μετρήσαμε είναι αραιωμένο 1:49, για να βρούμε τη συγκέντρωση του Mg στο αναραίωτο stock πολλαπλασιάζουμε τη μέτρηση επί 50 που είναι ο Σ.Α.

Έχουμε τότε $50 \times 0,235 = 11,75 \text{ ppm Mg}$.

Άρα το αναραίωτο stock έχει συγκέντρωση :11,75 ppm.

Τα 1000000 mg του stock περιέχουν 11,75 mg Mg.

Τα 200000 mg που είναι το stock περιέχουν X; “ “

$X=2,35 \text{ mg Mg}$.

Τα 1,2365 g Φ.Ι περιέχουν 2,35 mg Mg.

ή τα 1236,5 mg Φ.Ι περιέχουν 2,35mg Mg.

Τα 100 mg “ “ X; “ “

$X= 100 \times 2,35 / 1236,5 = 0,190$

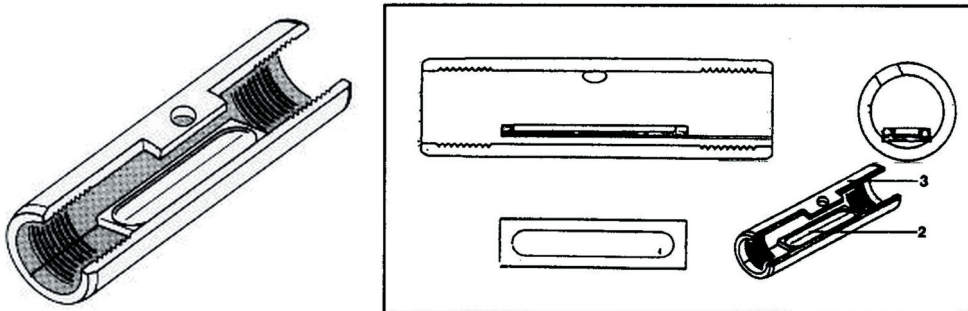
Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Mg είναι 0,190 %

ΦΟΥΡΝΟΣ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

Ο φούρνος γραφίτη ή θάλαμος θερμαινόμενου γραφίτη είναι ένα εξάρτημα του φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων όταν αυτά περιέχονται σε πολύ μικρή ποσότητα σε κάποια ουσία ή σε διάλυμα. Με το φούρνο γραφίτη καταργείται το σύστημα της φλόγας και ο προσδιορισμός γίνεται σε μικροποσότητες δειγμάτων που όταν πρόκειται για υγρά δεν ξεπερνούν πολλές φορές τα 50 μ L (μ L=μικρόλιτρα = εκατομμυριοστά του λίτρου) ενώ για τα στερεά δείγματα το μέγεθος του κάθε δείγματος είναι λίγα μ g (μικρογραμμάρια). Πιο κάτω γίνεται μια απλή περιγραφή ενός φούρνου γραφίτη καθώς και η αρχή λειτουργίας του.

Περιγραφή.

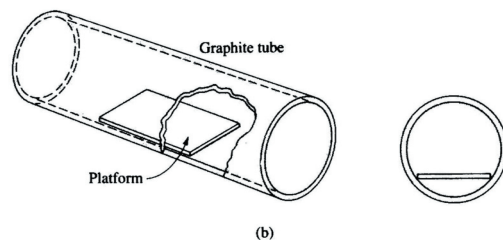
Ο φούρνος γραφίτη είναι ένας σωλήνας κατασκευασμένος από γραφίτη μήκους περίπου 2,5 cm και διαμέτρου περίπου 8mm ανάλογα με τον τύπο και την κατασκευάστρια εταιρία (Εικ. 8-21). Στη μέση περίπου έχει μια οπή από την οποία τοποθετείται το δείγμα στο εσωτερικό τοίχωμα του σωλήνα ή σε κάποια ειδική υποδοχή (Εικ. 8-21 και 8-22). Ο σωλήνας αυτός του γραφίτη τοποθετείται σε μια ειδική βάση που έχει τη δυνατότητα μετακίνησης πάνω-κάτω, μπρος-πίσω καθώς και δυνατότητα μικρής περιστροφής (Εικ. 8-23).



Εικόνα 8-21. Σωλήνας φούρνου γραφίτη (αριστερά) και σε διάφορες τομές (δεξιά).

Η βάση τοποθέτησης έχει επίσης τη δυνατότητα απομάκρυνσης όλου του συστήματος από τη φωτεινή δέσμη. Με τους μηχανισμούς αυτούς διευθετείται η θέση του φούρνου έτσι ώστε να περνά η δέσμη της λυχνίας από το κέντρο του σωλήνα (φούρνου). Κατά τη διευθέτηση αυτή το όργανο πρέπει να δείχνει μηδενική τιμή απορρόφησης ή μια ελάχιστη τιμή που να οφείλεται μόνο στην παρεμβολή των υλικών των δύο παραθύρων που υπάρχουν μπρος και πίσω από το φούρνο.

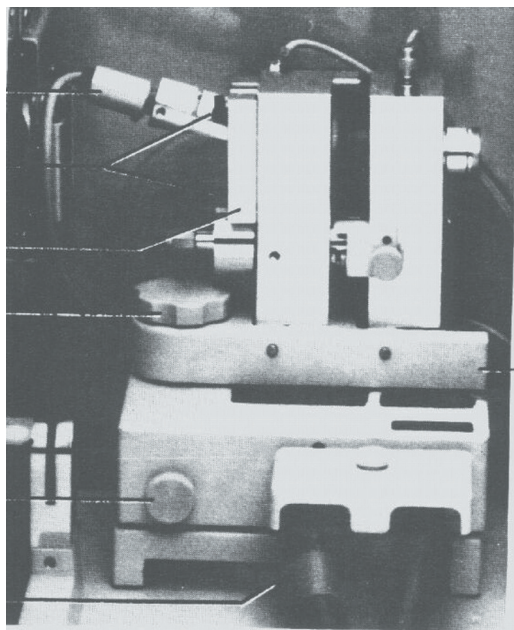
Εξωτερικά από το φούρνο υπάρχει ένας μανδύας μέσα στον οποίο κυκλοφορεί νερό για την ψύξη του φούρνου μετά από κάθε μέτρηση. Μέσα από το φούρνο περνά ένα αδρανές αέριο όπως άζωτο ή αργό που σκοπό έχει να εμποδίζει την οξείδωση του φούρνου, να



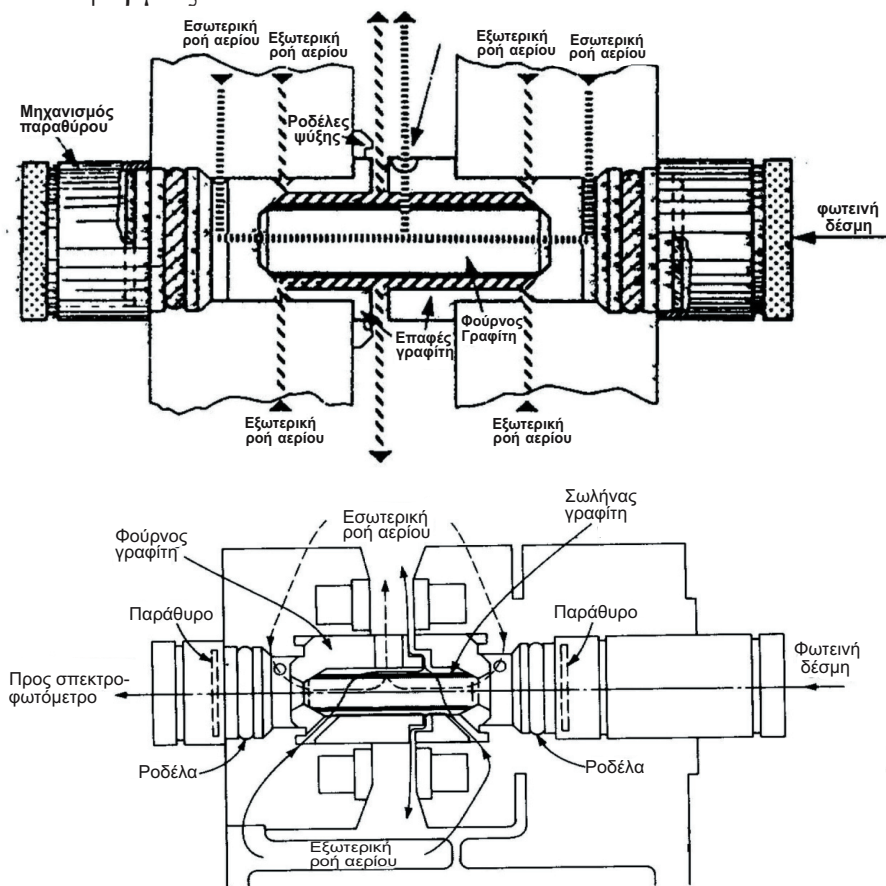
Εικόνα 8-22. Φούρνος γραφίτη με πλατφόρμα

βοηθά στην προετοιμασία του δείγματος για μέτρηση και να βοηθά στον καθαρισμό του. Αδρανές αέριο κυκλοφορεί και εξωτερικά του φούρνου κατά τέτοιο τρόπο ώστε να περιλούει όλο το σύστημα του φούρνου. Το αδρανές αέριο σ' αυτή την περίπτωση χρησιμεύει στην αποφυγή οξειδώσεων των μεταλλικών μερών των διαφόρων εξαρτημάτων. Μια σχηματική παρουσίαση του φούρνου γραφίτη δίνεται στην εικόνα 8-24.

Οι δυο βάσεις τοποθέτησης του φούρνου είναι και αυτές κατασκευασμένες από γραφίτη και είναι αρκετά καλά στερεωμένες σε μεταλλικές υποδοχές που χρησιμοποιούνται σαν ακροδέκτες μέσα από τις οποίες μπορεί να διαβιβαστεί ηλεκτρικό ρεύμα στο φούρνο γραφίτη. Με την παροχή του ρεύματος ο φούρνος γραφίτη πυρακτώνεται και η θερμοκρασία του μπορεί να φτάσει μέχρι περίπου 2.700°C ανάλογα με την ένταση του ρεύματος που εφαρμόζεται.



Εικόνα 8-23. Εικόνα φούρνου γραφίτη.



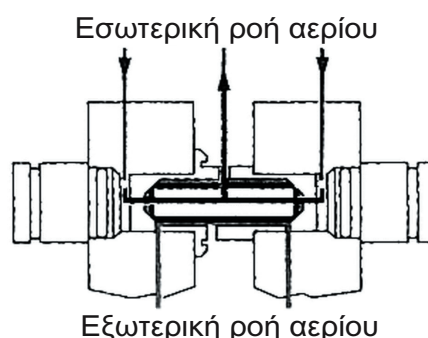
Εικόνα 8-24. Λεπτομέρειες στήριξης του σωλήνα και λοιπών εξαρτημάτων.

Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να γίνει σε σύγχρονα μηχανήματα σε ορισμένα στάδια (βήματα, steps) που προγραμματίζονται ανάλογα με την ανάλυση που πρόκειται να γίνει.

Στην εικόνα 8-24 φαίνονται επίσης τα διάφορα εξαρτήματα για την τοποθέτηση και στήριξη του φούρνου γραφίτη καθώς και η πορεία της φωτεινής δέσμης. Στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται δαγραμματικά και η πορεία της ροής των αερίων μέσα και έξω από το φούρνο γραφίτη που πιο απλοποιημένα παρουσιάζεται στην εικόνα 8-25.

Αρχή Λειτουργίας.

Το δείγμα που θέλουμε να μετρήσουμε τοποθετείται πάνω στο εσωτερικό τοίχωμα του φούρνου γραφίτη μέσα από την οπή που υπάρχει στα πλάγια. Η τοποθέτηση γίνεται με ειδική μικροσύριγγα ή με αυτόματο δειγματοδότη. Στη συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία του φούρνου σε τέτοιο σημείο ώστε να εξατμιστεί το διάλυμα που τοποθετήσαμε και να παραμείνουν στα τοιχώματα τα στερεά υπολείμματα του δείγματος που δεν εξατμίζονται. Το αδρανές αέριο που περνά μέσα από το φούρνο εμποδίζει την οξειδωση αυτών των υπολειμμάτων.



Εικόνα 8-25. Διάγραμμα ροής των αερίων σε φούρνο γραφίτη

Μετά την εξάτμιση του δείγματος ακολουθεί ανύψωση της θερμοκρασίας μέχρι να φύγουν τα διάφορα πτητικά συστατικά που υπάρχουν στο δείγμα και σ' αυτό βοηθά το ρεύμα του αδρανούς αερίου. Μετά το στάδιο αυτό ακολουθεί η γρήγορη ανύψωση της θερμοκρασίας του φούρνου μέχρι τη θερμοκρασία ατομοποίησης (atomization) που συνήθως είναι πάνω από 2000°C. Με τη θερμοκρασία αυτή τα στερεά συστατικά του δείγματος που βρίσκονται στο τοίχωμα του σωλήνα διασπώνται σε άτομα που γεμίζουν με μορφή νέφους το φούρνο. Τη στιγμή ακριβώς εκείνη γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης του στοιχείου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σαν συγκέντρωση ή σαν απορρόφηση.

Μέτρηση με φούρνο γραφίτη

Για να γίνει μια μέτρηση με φούρνο γραφίτη είναι αναγκαίο να προγραμματιστεί η λειτουργία του. Κατά τον προγραμματισμό αυτό λαμβάνονται υπόψη τρεις διαδικασίες: η εξάτμιση, η θερμική προμεταχείριση και η ατομοποίηση. Κατά τη διαδικασία της εξάτμισης το υγρό δείγμα εξατμίζεται στα τοιχώματα του φούρνου και παραμένουν μόνο τα στερεά συστατικά.

Κατά τη θερμική προμεταχείριση καταστρέφονται διάφορα συστατικά του δείγματος π.χ οργανική ουσία και απομακρύνονται από το φούρνο με τη βοήθεια του αδρανούς αερίου. Τέλος κατά την ατομοποίηση παράγονται άτομα σε θεμελιώδη κατάσταση και μετράται η απορρόφηση της χαρακτηριστικού μήκους κύ-

ματος ακτινοβολίας.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι λίγο πριν αρχίσει το στάδιο της ατομοποίησης (atomization) σταματά η εσωτερική ροή του αδρανούς αερίου για να μη συμπαρασύρει άτομα του στοιχείου έξω από τον θάλαμο του φούρνου. Πριν από κάθε μέτρηση γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου με standards όπως ακριβώς γίνεται και με τη φλόγα. Και στις τρεις παραπάνω διαδικασίες χρησιμοποιούνται διάφορα στάδια (βήματα = steps) ενός προγράμματος μέτρησης. Το κάθε στάδιο περιλαμβάνει τις παραμέτρους: θερμοκρασία του φούρνου, χρόνος επίτευξης της θερμοκρασίας (ramp time), χρόνος διατήρησης της θερμοκρασίας (hold time), ποσότητα εσωτερικής ροής του αδρανούς αερίου και τέλος χρόνος έναρξης της μέτρησης της απορρόφησης. Ένα παράδειγμα τέτοιου προγράμματος για το στοιχείο Pb παρουσιάζεται στην εικόνα 8-26. Αναλύοντας το πρώτο στάδιο παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία του φούρνου με βάση το πρόγραμμα θα ανέβει στους 90°C σε 2sec και θα παραμείνει σ' αυτή τη θερμοκρασία για 20sec ενώ μέσα από το φούρνο θα περνά αδρανές αέριο σε ποσότητα 300ml ανά λεπτό. Κατά τον ίδιο τρόπο αναλύονται και τα υπόλοιπα βήματα του προγράμματος. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι οι χρόνοι του κάθε βήματος, η θερμοκρασία καθώς και η εσωτερική ροή του αερίου παίζουν σημαντικότατο ρόλο στις μετρήσεις.

Program Element	HGA - Page	Date:
Element: Pb	Wavelength: 283.4 nm	Slit: 0.7 L
Pre-Temp.: 750	At-Temp.: 1800	MO:10.0
		Modif.: Mg NH ₄ H ₂ PO ₄

Step Number	Furnace Temperature	Time Ramp	Time Hold	Internal Gas Flow	Read On	Repeat
1	90	2	20	300	-	-
2	130	15	10	300	-	-
3	750	20	30	300	-	-
4	1800	0	3	0	-1.0	-
5	2650	1	3	300	-	-
6		1	1	300	-	-
7		1	1	300	-	-
8		1	1	300	-	-
9		1	1	300	-	-

Injection Temperature: °C
 HGA: Idle Step of 5 Temp.: °C Time: s A/S Pos: 3

Default Page	Delete Step	Insert Step			Autos. Section	Instr. Section	Main Page
F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8

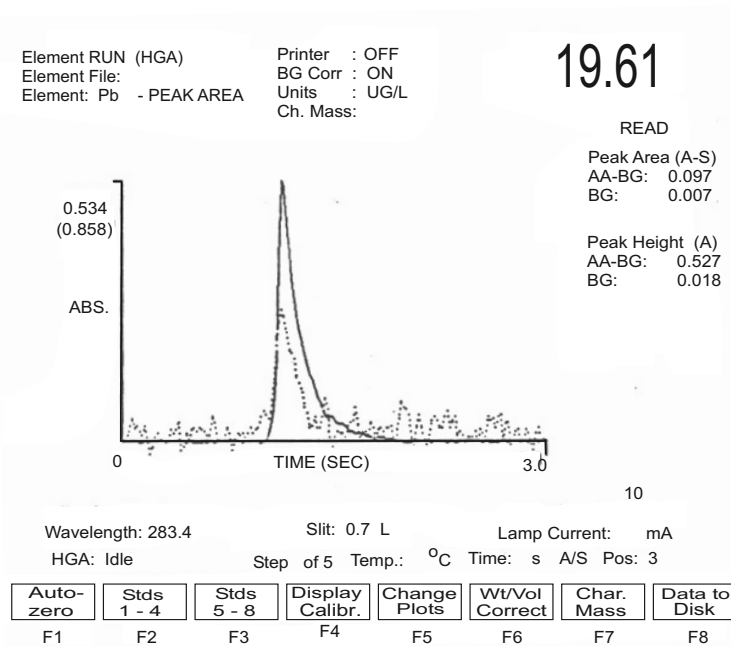
Εικόνα 8-26. Πρόγραμμα φούρνου γραφίτη.

Για το λόγο αυτό είναι πολλές φορές απαραίτητο να διαφοροποιούνται όχι μόνο μεταξύ σειρών δειγμάτων αλλά ακόμη και μεταξύ δύο δειγμάτων. Οι παράγοντες που επιδρούν στη διαφοροποίηση των παραμέτρων του κάθε βήματος είναι πολλοί και η ανάπτυξή τους ξεφεύγει από το σκοπό των σημειώσεων.

Πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις που γίνονται με το φούρνο γραφίτη αφορούν κυρίως το ύψος του σήματος (Peak Height) που δίνει η μέτρηση

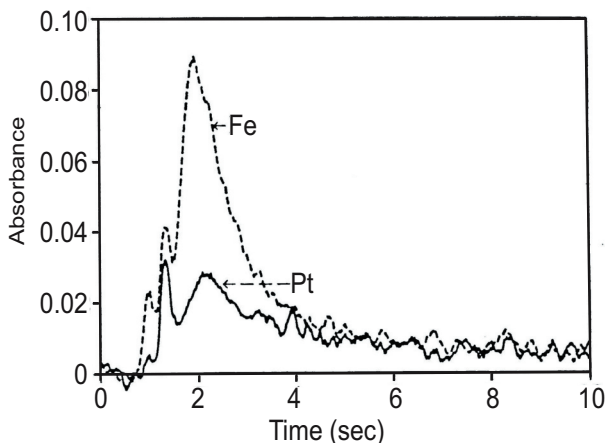
ή την επιφάνεια που δημιουργείται από τις μετρήσεις και τον άξονα του χρόνου (Peak Area) μέσα στα όρια του χρόνου ολοκλήρωσης (Integration Time).

Η εικόνα μιας μέτρησης σε όργανο που διαθέτει οθόνη και ηλεκτρονικό σύστημα προηγμένης τεχνολογίας, παρουσιάζεται στην εικόνα 8-27. Σ' αυτή την εικόνα η συνεχής γραμμή παρουσιάζει το σήμα της απορρόφησης μείον το σήμα του θορύβου ενώ η διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζει το σήμα μόνο του θορύβου.



Εικόνα 8-27. Μέτρηση σε φούρνο γραφίτη του στοιχείου Pb.

Μια πληρέστερη εικόνα της μέτρησης φαίνεται στην εικόνα 8-27 ενώ στην εικόνα 8-28 παρουσιάζονται σήματα (μετρήσεις) που στην πάνω μέτρηση εμφανίζονται πολλαπλές κορυφές που δεν είναι επιθυμητές ενώ στην κάτω εικόνα παρουσιάζεται το κανονικό σήμα. Στην εικόνα αυτή παρουσιάζεται ταυτόχρονα το σήμα του στοιχείου Pt και το σήμα του θορύβου που δίνει ο Fe που βρίσκεται στο διάλυμα μέτρησης. Οι μετρήσεις βέβαια αυτές απαιτούν εξειδίκευση και πείρα που δεν μπορούν να δοθούν μέσα στα πλαίσια των σημειώσεων. Για περισσότερες πληροφορίες όποιος ενδιαφέρεται πρέπει να καταφεύγει στη βιβλιογραφία.



Εικόνα 8-28. Σήμα Pt και σήμα θορύβου που δημιουργείται από το Fe.

9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΛΙΠΑΝΣΗΣ

Οι γενικές γνώσεις για τον πειραματισμό αναφέρονται στα εγχειρίδια του μαθήματος της Στατιστικής. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρατεθούν στοιχεία που θα βοηθήσουν κάθε ενδιαφερόμενο να κατανοήσει τη σημασία των πειραμάτων για την αντιμετώπιση προβλημάτων λίπανσης των καλλιεργειών.

Απλά πειράματα.

Λέγοντας απλά πειράματα εννοούμε τη κατάστρωση και εκτέλεση πειραμάτων στα οποία μελετούνται συγκεκριμένες περιπτώσεις εφαρμογής λιπασμάτων όπως είναι είδη λιπασμάτων, δόσεις λιπασμάτων, τρόποι εφαρμογής κ.λπ. Η κάθε εφαρμογή δόσης λιπάσματος ή συνδυασμός δόσεων λιπασμάτων ή οποιαδήποτε άλλη εφαρμογή αποτελεί και μια επέμβαση. Έτσι π.χ μια επέμβαση είναι η χρησιμοποίηση 15 μονάδων Κ ανά στρέμμα. Μια δεύτερη είναι 15 μονάδες Κ + 2 m³ κοπριάς ανά στρέμμα. Μια τρίτη είναι 15 μονάδες Ρ + 15 μονάδες Κ ανά στρέμμα κ.ο.κ. Οι επεμβάσεις ενός πειράματος αποτελούν τη βασική επιλογή δεδομένου ότι ο στόχος του πειράματος είναι να ανακαλύψει αν υπάρχουν διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων κάτω από τις συνθήκες διεξαγωγής του. Έτσι ο κάθε ενδιαφερόμενος πρέπει να καθορίσει πόσες επεμβάσεις θα πρέπει να χρησιμοποιήσει για το πείραμα που θα διενεργήσει καθώς επίσης και τι θα αφορά η κάθε επέμβαση. Στον πίνακα 9-1 παρατίθενται παραδείγματα επεμβάσεων που έχουν διεξαχθεί στο εργαστήριο του μαθήματος Θρέψη φυτών-Γονιμότητα εδαφών και στον πίνακα 9-2 δίνεται μια λεπτομερέστερη εικόνα των επεμβάσεων. Στη δεύτερη περίπτωση όπου γίνεται αναφορά γι' αυτές αναφέρονται μόνο οι αριθμοί για χάριν συντομίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-1. Παραδείγματα επεμβάσεων σε πειράματα

Επεμβάσεις	Επεμβάσεις		Επεμβάσεις
Κοπριά Βοδινή	A	Φύλλα ελιάς	Κοπριά
Προβατσουλιά A	B	Στέμφυλα	Φύλλα ελιάς
Προβατσουλιά B	C	Λάσπη + φύλλα ελιάς	Σκουπίδια
Compost A	D	Λάσπη + ροκανίδια	Στέμφυλα
Compost B	E	Τριοχούμ	Τύρφη Πρεβέζης
Deka	F	Μάστουρας (εδαφος)	Τύρφη Ξανθιά
Μάρτυρας	G	Κουτσουλιά	Λάσπη Βιολ. καθαρισμού

Από τη βιομετρία είναι γνωστό ότι μετά τον καθορισμό των επεμβάσεων θα πρέπει να καθοριστεί ο αριθμός των επαναλήψεων, ο αριθμός φυτών ανά πειραματικό τεμάχιο, το μέγεθος του πειραματικού τεμαχίου και τέλος το πειραματικό σχέδιο λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιομορφίες της κάθε περίπτωσης καθώς επίσης και το στόχο του πειράματος. Αναλύοντας ένα-ένα τα στοιχεία που αναφέρθηκαν

παραπάνω το πρώτο που απασχολεί κάθε ερευνητή είναι ο αριθμός των επαναλήψεων. Ο αριθμός αυτός καθορίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε λαμβάνοντας υπόψη και το πειραματικό σχέδιο που θα ακολουθηθεί θα πρέπει να δίδει 20 περίπου βαθμούς ελευθερίας για το πειραματικό λάθος ώστε το πείραμα να είναι αξιόπιστο αλλά και οικονομικό. Για την κατανόηση του ρόλου που παίζει τόσο η επιλογή του πειραματικού σχεδίου όσο και ο αριθμός των επαναλήψεων έχουν καταστρωθεί δύο πειραματικά σχέδια με διαφορετικές επαναλήψεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 9-3.

Μετά τον καθορισμό του πειραματικού σχεδίου που θα εφαρμοστεί καθώς και των επαναλήψεων, μεγάλη σημασία έχει το μέγεθος του πειραματικού τεμαχίου που εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Μερικοί απ' αυτούς είναι το είδος του φυτού, ο αριθμός των φυτών ανά πειραματικό τεμάχιο, η διαθέσιμη έκταση για τον πειραματικό κ.α. Ειδικότερα ενδιαφέρει για το σχεδιασμό ενός πειράματος ο αριθμός φυτών ανά πειραματικό τεμάχιο (Plot).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-2. Λεπτομερής περιγραφή των επεμβάσεων

1. Κοπριά βοδινή 10 m ³ /στρέμμα δηλαδή 50 λίτρα στην επέμβαση
2. Κοπριά βοδινή 5 m ³ /στρέμμα δηλαδή 25 λίτρα στην επέμβαση
3. Compost A 10 m ³ /στρέμμα δηλαδή 50 λίτρα στην επέμβαση
4. Compost A 5 m ³ /στρέμμα δηλαδή 25 λίτρα στην επέμβαση
5. Compost του εμπορίου 10 m ³ /στρέμμα δηλαδή 50 λίτρα στην επέμβαση
6. Compost του εμπορίου 5 m ³ /στρέμμα δηλαδή 25 λίτρα στην επέμβαση
7. Μάρτυρας

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-3. Παραδείγματα υπολογισμού των βαθμών ελευθερίας του σφάλματος ανάλογα με το πειραματικό σχέδιο

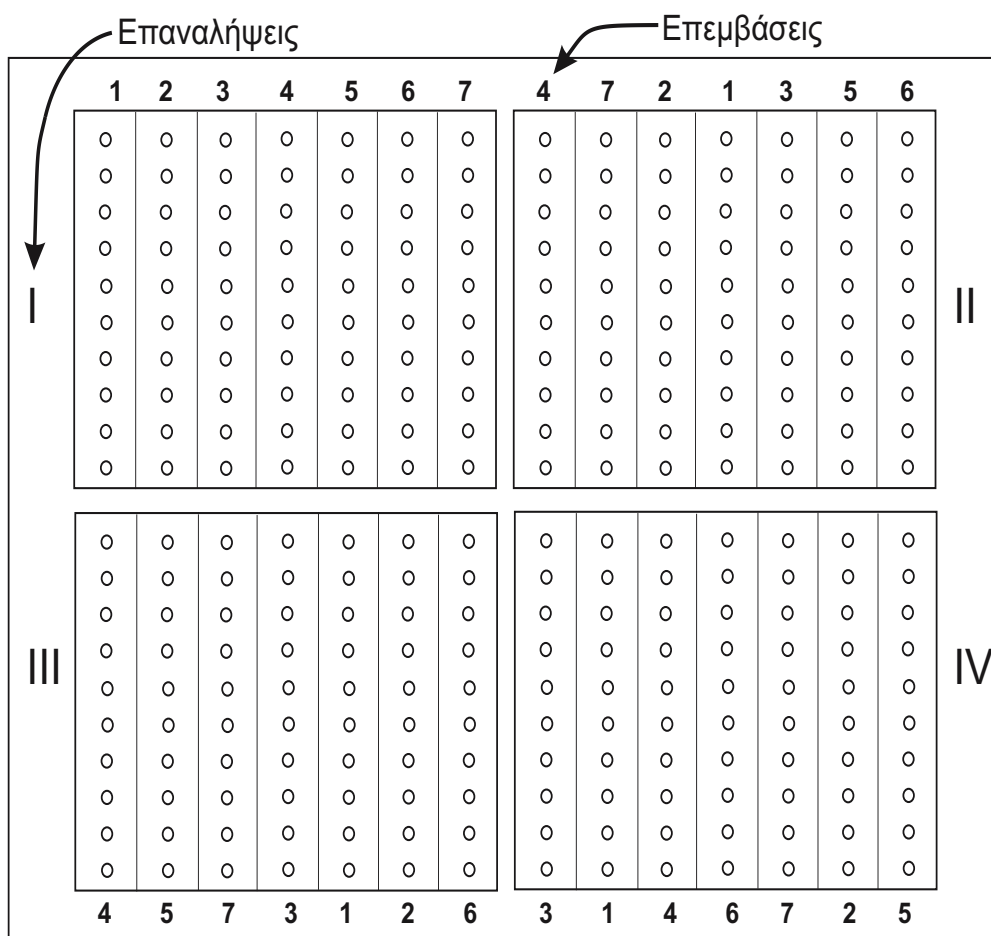
			Πλήρως τυχαιοποιημένο (Complete Randomization)	Πλήρως τυχαιοποιημένες ομάδες (Randomized Blocks)
	Πηγή Παραλλάξεως	Αριθμός	B.E	B.E
Πρώτο Παράδειγμα	Επαναλήψεις	4	-	3
	Επεμβάσεις	7	6	6
	Σφάλμα	28	21	18
	Ολικό	28	27	27
Δεύτερο Παράδειγμα	Επαναλήψεις	5	-	4
	Επεμβάσεις	7	6	6
	Σφάλμα		28	24
	Ολικό	35	34	34

Ο αριθμός φυτών πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να εξασφαλίζει μικρή τυπική απόκλιση αν από κάθε φυτό λαμβάνονταν και μια παρατήρηση. Βέβαια θα μπορούσε κάποιος να εφαρμόσει ένα αρκετά μεγάλο αριθμό φυτών, προκειμένου να

μειώσει την τυπική απόκλιση, αλλά αυτό θα είχε σαν αποτέλεσμα το μεγάλο κόστος του πειράματος.

Για τον καθορισμό των φυτών ανά πειραματικό τεμάχιο υπάρχει μια ειδική διαδικασία που προϋποθέτει περισσότερες γνώσεις. Για μια εύκολη λύση μπορεί κάποιος να συμβουλευτεί ειδικούς πίνακες που κυκλοφορούν κατά καιρούς και που αναφέρουν τα φυτά ανά πειραματικό τεμάχιο ανάλογα με το φυτικό είδος.

Κατά το σχεδιασμό του πειράματος αποτυπώνεται σε χαρτί το σχέδιο του πειραματικού στο οποίο φαίνεται που τοποθετείται κάθε επέμβαση καθώς και κάθε επανάληψη σύμφωνα με το πειραματικό σχέδιο. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θέση της κάθε επέμβασης καθώς και κάθε επανάληψης καθορίζεται με τυχαιοποίηση και το σχέδιο εφαρμόζεται αυστηρά στον αγρό. Ένα τέτοιο σχέδιο (σκαρίφημα) με διάφορες επεμβάσεις παρουσιάζεται στην εικόνα 9-1.



Εικόνα 9-1. Σχέδιο πειραματικού με 7 επεμβάσεις σε 4 επαναλήψεις

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος καταβάλλεται προσπάθεια ώστε όλες οι καλλιεργητικές φροντίδες όπως είναι π.χ. κλαδεύματα, ψεκασμοί, πότισμα κ.λπ. να γίνονται ομοιόμορφα σε όλα τα πειραματικά τεμάχια. Οι διάφορες παρατηρήσεις που αφορούν τον πειραματικό και παίρνονται κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος όπως επίσης και εκείνες που παίρνονται στο τέλος του πειράματος καταγράφονται σε ειδικά φύλλα χαρτιού ή σε ειδικά βιβλία παρατηρή-

σεων όπου για κάθε επέμβαση και κάθε επανάληψη καταγράφεται ξεχωριστά η κάθε παρατήρηση. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη μεταφορά των παρατηρήσεων από το φύλλο παρατηρήσεων ή από το βιβλίο παρατηρήσεων σε άλλα φύλλα χαρτιού ή σε υπολογιστικά φύλλα Η/Υ (spreadsheets) όπως είναι π.χ το excel, οι παρατηρήσεις ταξινομούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι επαναλήψεις να λαμβάνουν τις στήλες και οι επεμβάσεις τις σειρές σύμφωνα με την εικόνα 9-2.

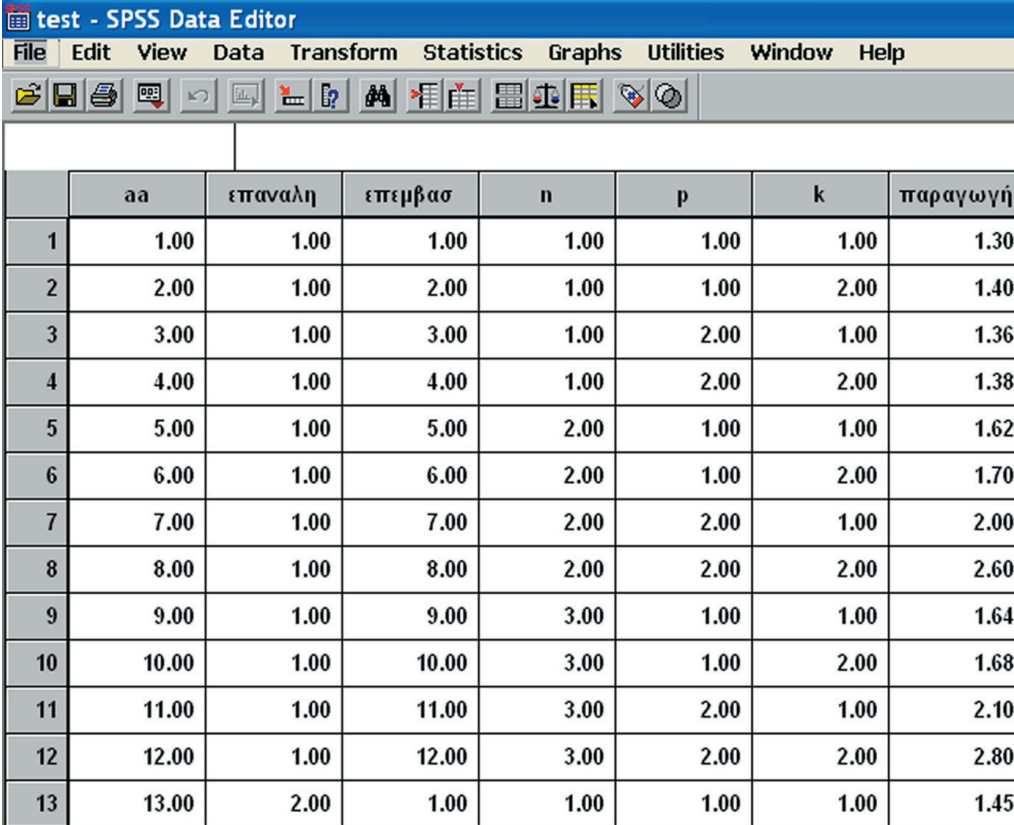
Επανάληψεις							
A/A	Επεμβάσεις	I	II	III	IV	Σχ	Μ.Ο
1	DEKA	45	38	60	56	199	49.8
2	Κοπριά	65	45	48	55	213	53.3
3	Compost	24	62	52	50	188	47.0
4	Περίλιπς	23	54	55	38	170	42.5
5	Αμμος	25	55	62	40	182	45.5
6	Μάρτυρας	60	50	46	59	215	53.8
		242	304	323	298	1167	

Εικόνα 9-2. Τρόπος καταγραφής πειραματικών αποτελεσμάτων

Ειδικότερα οι παρατηρήσεις που λαμβάνονται από τα βιβλία παρατηρήσεων μεταφέρονται με ειδική σειρά σε προγράμματα (πακέτα) στατιστικής ηλεκτρονικών υπολογιστών (Η/Υ) όπως είναι π.χ το SPSS, το SAS, το STATISTICA, το SYSTAT κ.α. Στα πακέτα αυτά τα φύλλα εισαγωγής δεδομένων είναι περίπου τα ίδια με τα φύλλα του excel και κάθε στήλη αντιπροσωπεύει μια μεταβλητή (variable) που μπορεί να είναι συνεχής μεταβλητή δηλαδή μεταβλητή που παίρνει διάφορες τιμές που εξαρτώνται από το πείραμα ή να είναι μεταβλητή ομαδοποίησης (grouping variable) που παίρνει συγκεκριμένες τιμές όπως είναι π.χ οι επαναλήψεις, οι επεμβάσεις, οι δειγματοληψίες κ.λπ. Στο σημείο αυτό θα μπορούσε κάποιος να παρατηρήσει ότι είναι προτιμότερο κατά τη λήψη των παρατηρήσεων να ακολουθείται μια σειρά που θα βοηθούσε την εισαγωγή των δεδομένων στο φύλλο του προγράμματος του υπολογιστή παρά να αναζητείται κάθε μια επέμβαση σε συγκεκριμένη επανάληψη προκειμένου να καταχωρηθεί. Ένα τέτοιο παράδειγμα δείχνει η εικόνα 9-3.

Μετά το τέλος του πειράματος γίνεται στατιστική ανάλυση κάθε παρατήρησης προκειμένου να εξευρεθεί ποια ή ποιες επεμβάσεις έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα για τη συγκεκριμένη παρατήρηση. Η ανάλυση γίνεται κατά τα γνωστά και εκείνο που ενδιαφέρει είναι να εξεταστεί η τιμή του F. Αν η τιμή του F στο επίπεδο σημαντικότητας που μας ενδιαφέρει π.χ 0,05 είναι μεγαλύτερη από την τιμή του πίνακα για τους βαθμούς ελευθερίας της πηγής που εξετάζεται (π.χ οι επεμβάσεις) και του πειραματικού λάθους, τότε υπάρχει ένδειξη ότι υπάρχουν διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων χωρίς όμως να προσδιορίζεται ποια ή ποιες επεμβάσεις διαφέρουν μεταξύ τους. Στην εικόνα 9-4 παρουσιάζεται μια σελίδα του πίνακα της F κατανομής. Στο πάνω μέρος του πίνακα αυτού επιλέγουμε τους βαθμούς ελευθερίας της πηγής που εξετάζεται π.χ επεμβάσεις, επίπεδα παραγόντων, αλληλεπίδραση κ.λ.π ενώ στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι βαθμοί ελευθερίας του πειραματικού λάθους. Στο σημείο τομής της στήλης των βαθμών

ελευθερίας της πηγής που εξετάζεται και της γραμμής των βαθμών ελευθερίας του σφάλματος επιλέγουμε την τιμή του πίνακα στο επίπεδο σημαντικότητας που θέλουμε και την οποία τιμή συγκρίνουμε με την τιμή του F που παίρνουμε από την ανάλυση του πειράματος.



	aa	επαναλη	επεμβασ	n	p	k	παραγωγή
1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.30
2	2.00	1.00	2.00	1.00	1.00	2.00	1.40
3	3.00	1.00	3.00	1.00	2.00	1.00	1.36
4	4.00	1.00	4.00	1.00	2.00	2.00	1.38
5	5.00	1.00	5.00	2.00	1.00	1.00	1.62
6	6.00	1.00	6.00	2.00	1.00	2.00	1.70
7	7.00	1.00	7.00	2.00	2.00	1.00	2.00
8	8.00	1.00	8.00	2.00	2.00	2.00	2.60
9	9.00	1.00	9.00	3.00	1.00	1.00	1.64
10	10.00	1.00	10.00	3.00	1.00	2.00	1.68
11	11.00	1.00	11.00	3.00	2.00	1.00	2.10
12	12.00	1.00	12.00	3.00	2.00	2.00	2.80
13	13.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.45

Εικόνα 9-3. Τρόπος καταγραφής πειραματικών δεδομένων σε στατιστικό πακέτο

Για να διαπιστωθούν οι διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων εφαρμόζεται ένα κριτήριο (γίνεται μια συγκεκριμένη διαδικασία) όπως είναι π.χ η ελάχιστη σημαντική διαφορά (LSD), η δοκιμή Duncan, η δοκιμή κατά Tukey κ.λ.π. Για την παρουσίαση των επεμβάσεων που διαφέρουν μεταξύ τους τοποθετούνται γράμματα δίπλα στους μέσους όρους ή πολλές φορές γραμμές όπως δείχνει η εικόνα 9-5.

Μέσοι όροι που έχουν κοινό γράμμα ή υπογραμμίζονται με κοινή γραμμή δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους στο επίπεδο σημαντικότητας που γίνεται η δοκιμή. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι όταν οι διαφορές των μέσων όρων των επεμβάσεων παρουσιάζονται με υπογραμμίσεις τότε οι Μ.Ο θα πρέπει να έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα ή φθίνουσα σειρά.

Με τον παραπάνω τρόπο πειραματισμού είναι δυνατόν να ευρεθεί ότι κάποια επέμβαση ή κάποιες επεμβάσεις δίδουν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις άλλες κάτω από τις συνθήκες του πειράματος. Για να γενικευτεί όμως το αποτέλεσμα ενός πειράματος είναι απαραίτητο να δικτυωθεί όπως λέγεται στο χώρο και στο χρόνο.

Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να γίνουν πολλά όμοια πειράματα σε διάφορες

τοποθεσίες μιας περιοχής που επιλέγονται τυχαία ώστε τα πειράματα να γίνουν κάτω από διαφορετικές εδαφοκλιματικές συνθήκες. Έτσι γίνεται η δικτύωση στον χώρο. Δεδομένου όμως ότι και ο χρόνος παίζει σπουδαίο ρόλο και επηρεάζει θετικά ή αρνητικά κάποιες επεμβάσεις θα έπρεπε και ο χρόνος να τυχαιοποιηθεί. Όμως αυτό θα ήταν μια πολύ δύσκολη υπόθεση και για το λόγο αυτό θεωρείται ότι οι χρονολογίες που διεξάγονται τα πειράματα είναι τυχαίες και σαν τέτοιες έχουν επιλεγεί. Στην περίπτωση των δικτυωμένων πειραμάτων στο χώρο και στο χρόνο η ανάλυση τους γίνεται περισσότερο πολύπλοκη και για να αναλυθούν τέτοια πειράματα χρειάζονται ειδικές γνώσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ ΤΗΣ F ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ										
Παρανομα- στής ή Β.Ε	Πιθανότητα μεγαλύτερου F	Αριθμητής ή Β.Ε								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.1	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86
	0.05	161.40	199.50	215.70	224.60	230.20	234.00	236.80	238.90	240.50
	0.025	647.80	799.50	864.20	899.60	921.80	937.10	948.20	956.70	963.30
	0.01	4052.00	4999.50	5403.00	5625.00	5764.00	5859.00	5928.00	5982.00	6022.00
	0.005	16211.00	20000.00	21615.00	22500.00	23056.00	23437.00	23715.00	23925.00	24091.00
2	0.1	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38
	0.05	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38
	0.025	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39
	0.01	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39
	0.005	198.50	199.00	199.20	199.20	199.30	199.30	199.40	199.40	199.40
3	0.1	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24
	0.05	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81
	0.025	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47
	0.01	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35
	0.005	55.55	49.80	47.47	46.19	45.39	44.84	44.43	44.13	43.88
4	0.1	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94
	0.05	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00
	0.025	12.22	10.65	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90
	0.01	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66
	0.005	31.33	26.28	24.26	23.15	22.46	21.97	21.62	21.35	21.14
5	0.1	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32
	0.05	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77
	0.025	10.01	8.43	7.76	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68
	0.01	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16
	0.005	22.78	18.31	16.53	15.56	14.94	14.51	14.20	13.96	13.77
6	0.1	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96
	0.05	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10
	0.025	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52
	0.01	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98
	0.005	18.63	14.54	12.92	12.03	11.46	11.07	10.79	10.57	10.39
7	0.1	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72
	0.05	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68
	0.025	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82
	0.01	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72
	0.005	16.24	12.40	10.88	10.05	9.52	9.16	8.89	8.68	8.51
8	0.1	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56
	0.05	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39
	0.025	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36
	0.01	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91
	0.005	14.69	11.04	9.60	8.81	8.30	7.95	7.69	7.50	7.34

Εικόνα 9-4. Σελίδα πίνακα της F κατανομής

ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΛΙΠΑΝΣΗΣ.

Πολλές φορές η επίδραση μιας επέμβασης στην ανάπτυξη ή την παραγωγή διαφοροποιείται όταν συνδυαστεί με κάποιον άλλο παράγοντα. Η διαφοροποίηση αυτή είναι δυνατόν να είναι θετική ή αρνητική. Εύκολα μπορεί να κατανοηθεί κανείς ότι η προσθήκη καλιούχου λιπάσματος είναι δυνατόν να επηρεάσει θετικά την απόδοση μιας καλλιέργειας αλλά η επίδραση αυτή να είναι μεγαλύτερη αν συνδυαστεί η προσθήκη του λιπάσματος και με κατάλληλο πότισμα. Σαν ένα άλλο ακόμη παράδειγμα μπορεί να θεωρηθεί η προσθήκη δύο λιπασμάτων ταυτόχρονα π.χ. καλιούχου και αζωτούχου. Αν αυτή η διαδικασία επεκταθεί και σε άλλα στοιχεία είναι εύκολο να κατανοηθεί ότι μεταξύ των στοιχείων που προστίθενται στο έδαφος είναι δυνατόν να επηρεάζεται η επίδραση κάποιου στοιχείου από ένα ή περισσότερα στοιχεία. Στην περίπτωση αυτή γίνεται λόγος για αλληλεπιδράσεις των στοιχείων που είναι πολλές φορές πολύ σοβαρές και που για να μελετηθούν θα πρέπει να καταστρωθούν ειδικά πειράματα που ονομάζονται παραγοντικά (Factorial). Στα πειράματα αυτά κάθε ένα στοιχείο, με την ευρύτερη έννοια, που δοκιμάζεται καλείται παράγοντας. Έτσι π.χ παράγοντας μπορεί να είναι το καλιούχο λίπασμα, το φωσφορικό, το αζωτούχο, η άρδευση, η εποχή κλαδεύματος, η απόσταση φύτευσης κ.λ.π. Οι δόσεις του κάθε παράγοντα που δοκιμάζεται (μελετάται) αποτελούν τα επίπεδα του παράγοντα. Έτσι όταν ένα αζωτούχο λίπασμα δοκιμάζεται π.χ σε τρεις δόσεις 5, 10 και 15 μονάδες N ανά στρέμμα τότε ο παράγον είναι το N και τα 3 επίπεδα είναι οι 5, 10 και 15 μονάδες ανά στρέμμα.

Επεμβάσεις	N%	P%	K%
Compost A	1,660 b ¹	1.871 a	2.776 a
Compost B	2.341 a	1.574 b	1.761 ab
Deka	0,996 b	0.181 d	0.833 b
Κοπρ. Προβάτων	1.027 c	0.876 c	3.091 a
Βοδινή κοπριά	1.994 ab	1.836 a	2.798 a

1. Καθορίζεται η δοκιμή που χρησιμοποιήθηκε για τις διαφορές των Μέσων Ορων

Compost B	Βοδινή κοπριά	Compost A	Κοπριά προβάτων	Deka
2.341	1.994	1.660	1.027	0.996

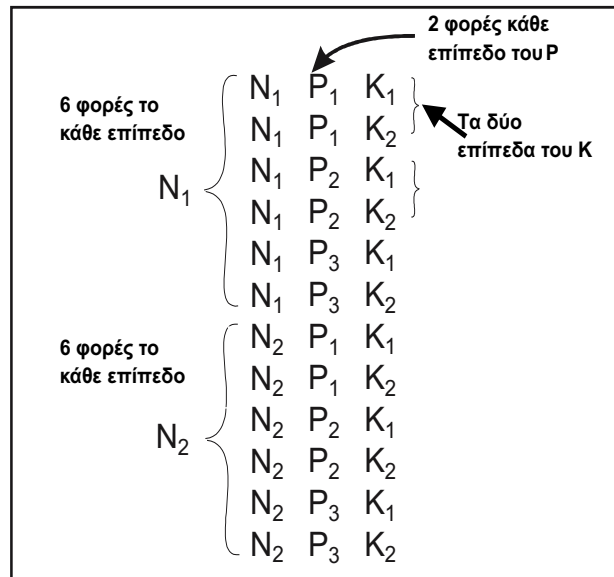
Εικόνα 9-5. Τρόποι παρουσίασης πειραματικών αποτελεσμάτων

Στα παραγοντικά πειράματα έχει μεγάλη σημασία η κατάστρωση των επεμβάσεων που θα πρέπει να γίνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ελέγχεται και η κύρια δράση των παραγόντων του πειράματος αλλά και οι ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις. Ένας εύκολος σχετικά τρόπος για την κατάστρωση των επεμβάσεων εί-

ναι ο εξής: Κατ' αρχήν επιλέγονται οι παράγοντες που θα χρησιμοποιηθούν στο πείραμα καθώς και τα επίπεδα του κάθε παράγοντα. Επειδή ο συνολικός αριθμός των επεμβάσεων υπολογίζεται από το γινόμενο των επιπέδων των παραγόντων, είναι εύκολο να γίνει κατανοητό ότι μικρή διαφοροποίηση στον αριθμό των επιπέδων ενός παράγοντα αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των επεμβάσεων. Έτσι σ' ένα πείραμα τριών παραγόντων π.χ N σε τρία επίπεδα, P σε δύο επίπεδα και K σε δύο επίπεδα δίδει $3 \times 2 \times 2 = 12$ επεμβάσεις. Αν τα επίπεδα του P γίνουν τρία θα έχουμε $3 \times 3 \times 2 = 18$ επεμβάσεις και αν γίνουν 4 τότε θα έχουμε $3 \times 4 \times 2 = 24$ επεμβάσεις. Με τα παραγοντικά πειράματα, όπως παραπάνω αναφέρθηκε, εξετάζεται η δράση πολλών παραγόντων ταυτόχρονα καθώς και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Όμως η χρησιμοποίηση περισσότερων των τριών παραγόντων δημιουργεί σοβαρά προβλήματα τόσο κατά τη στατιστική ανάλυση όσο πολύ περισσότερο κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Αν πάρουμε σαν παράδειγμα ένα πείραμα $2 \times 3 \times 2$ για την κατάστροψη των επεμβάσεων γράφουμε το κάθε επίπεδο του πρώτου παράγοντα τόσες φορές όσο είναι το γινόμενο των επιπέδων των υπόλοιπων παραγόντων. Στην προκειμένη περίπτωση γράφουμε το N1 6 φορές και το N2 επίσης 4 φορές. Στη συνέχεια γράφουμε το κάθε επίπεδο του επόμενου παράγοντα τόσες φορές όσα είναι τα επίπεδα του τρίτου παράγοντα. Στην περίπτωση μας 3. Τέλος γράφουμε τα επίπεδα του τρίτου παράγοντα όπως είναι δηλαδή K1 και K2. Με τον τρόπο αυτό έχουμε τις επεμβάσεις που παρουσιάζονται στην εικόνα 9-6.

Είναι εύκολο να κατανοηθεί ότι μπορεί να ακολουθηθεί και άλλη διαδικασία προκειμένου να καταστρωθούν οι επεμβάσεις. Μπορεί π.χ κάποιος να ακολουθήσει άλλη σειρά και να γράψει πρώτα τα επίπεδα του N με τη σειρά N1 και N2, 6 φορές. Όμως όποια διαδικασία και αν ακολουθηθεί εκείνο που προέχει είναι να γραφούν σωστά οι επεμβάσεις και να είναι εύκολη η αναγραφή τους και η κατανόησή τους κατά τη στατιστική επεξεργασία. Μετά την κατάστροψη των επεμβάσεων και τη μετατροπή τους σε πραγματικά στοιχεία δηλαδή τι αντι-



Εικόνα 9-6. Τρόπος σύνταξης παραγοντικών επεμβάσεων

προσωπεύει στην πράξη κάθε επίπεδο του κάθε παράγοντα (π.χ το N1 σημαίνει 15 μονάδες N ανά στρέμμα) τότε εφαρμόζεται το πειραματικό σχέδιο που θα ακολουθηθεί π.χ πλήρως τυχαιοποιημένο, πλήρεις τυχαιοποιημένες ομάδες, split plot κ.λ.π. Το σχέδιο του πειραματικού σχεδιάζεται στο χαρτί, αποφασίζονται οι καλλιεργητικές φροντίδες που θα γίνουν, καθορίζεται κάθε λεπτομέρεια του πει-

ράματος και εφαρμόζεται πιστά στην πράξη δηλαδή στον αγρό ή στο θερμοκήπιο ή στο εργαστήριο κ.λ.π.

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος παίρνονται διάφορα δείγματα, καταγράφονται παρατηρήσεις και γενικά συλλέγεται κάθε πληροφορία που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Οι παρατηρήσεις που λαμβάνονται μεταφέρονται στα στατιστικά πακέτα συνήθως με μια συγκεκριμένη διαδικασία (Εικ. 9-3) προκειμένου να ακολουθήσει η στατιστική ανάλυση. Κατά τη στατιστική ανάλυση για κάθε παρατήρηση παίρνεται ο πίνακας ανάλυσης παραλλακτικότητας που εδώ παρουσιάζει κάποια ιδιομορφία δεδομένου ότι δεν μας ενδιαφέρει μόνο η τιμή του F των επεμβάσεων αλλά ελέγχεται και η τιμή του F για κάθε παράγοντα χωριστά όπως επίσης και για κάθε αλληλεπίδραση. Έτσι η εικόνα του πίνακα ανάλυσης παραλλακτικότητας για το παραπάνω παράδειγμα αν το πείραμα είχε εγκατασταθεί με 4 επαναλήψεις με το πειραματικό σχέδιο των πλήρως τυχαιοποιημένων ομάδων θα είχε τη μορφή του πίνακα 9-4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-4. Πηγές παραλλάξεως και βαθμοί ελευθερίας σε παραγοντικό πείραμα

Πηγή Παραλλάξεως	B.E	Αθροίσματα Τετραγώνων	Μέσα τετράγωνα	F
Επαναλήψεις	3			n.s
Επεμβάσεις	11			**
N	2			*
P	1			n.s
K	1			n.s
NxP	2			**
NxK	2			n.s
PxK	1			n.s
NxPxK	2			n.s
Σφάλμα	33			
Ολικό	47			

Στον πίνακα αυτό δεν έχουν γραφεί αριθμητικά δεδομένα επειδή εκείνο που ενδιαφέρει να γίνει περισσότερο κατανοητό είναι η διάσπαση των B.E των επεμβάσεων καθώς και πως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στη στήλη της τιμής του F. Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι από τα στοιχεία που δοκιμάστηκαν σημαντική επίδραση στην παραγωγή είχε μόνο το N αλλά υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ N και P. Αυτό σημαίνει ότι το N μόνο του διαφοροποιεί τα αποτελέσματα του πειράματος ανάλογα ή αντιστρόφως ανάλογα με τα επίπεδα του δηλαδή μπορεί όπου χρησιμοποιείται το μικρότερο επίπεδο του N να έχουμε μικρότερη απόδοση έναντι του μεγαλύτερου (ανάλογα) ή μπορεί να συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο (αντιστρόφως ανάλογα). Για να διαπιστωθεί αυτό θα πρέπει να βγουν οι μέσοι όροι των επιπέδων του N και να γίνει η σύγκριση τους με κάποιο κριτήριο όπως π.χ LSD, Duncan κ.λ.π.

Προκειμένου να μελετηθεί η αλληλεπίδραση και να γίνει κατανοητή σχεδι-

άζομε ένα πίνακα που να παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης NxP. Ο πίνακας αυτός παίρνει συνήθως τη μορφή του πίνακα 9-5 όπου στα γκρίζα κελιά μπαίνουν τα αθροίσματα των αντίστοιχων συνδυασμών ανεξάρτητα από ποιο επίπεδο K συνοδεύονται. Για να γίνουν περισσότερο κατανοητά τα όσα παραπάνω αναφέρθηκαν ας πάρουμε ένα συγκεκριμένο παράδειγμα από το βιβλίο του Κ. Χριστούλα “ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΣΜΟΥ”.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-5. Παράδειγμα κατάστρωσης πίνακα αλληλεπίδρασης

	N1	N2	N3	Συνολικά P
P1				
P2				
Συνολικά N				

Παράδειγμα: Ένα παραγοντικό πείραμα λίπανσης σταριού με παράγοντες τα στοιχεία N, P και K στα επίπεδα N1=0, N2=10 και N3=20, P1=0, P2=10 και K1=0 και K2=10 μονάδες N, P₂O₅ και K₂O ανά στρέμμα εγκαταστάθηκε με το σχέδιο των πλήρως τυχαιοποιημένων ομάδων σε τρεις επαναλήψεις. Οι επεμβάσεις καθώς και η παραγωγή φαίνονται στον πίνακα 9-6 όπου η παραγωγή αναφέρεται σε Kg/5m² που ήταν η έκταση κάθε πειραματικού τεμαχίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-6. Αποτελέσματα διεξαγωγής πειράματος σταριού (παραγωγή)

Επεμβάσεις			Επαναλήψεις					
			I	II	III	Σχ Επεμβ.		
N1	P1	K1	1.30	1.45	1.35	4.10		
N1	P1	K2	1.40	1.31	1.41	4.12	8.22	
N1	P2	K1	1.36	1.41	1.36	4.13		
N1	P2	K2	1.38	1.44	1.42	4.24	8.37	16.59
N2	P1	K1	1.62	1.48	1.25	4.35		
N2	P1	K2	1.70	1.61	1.44	4.75	9.10	
N2	P2	K1	2.00	2.18	2.08	6.26		
N2	P2	K2	2.60	2.71	2.44	7.75	14.01	23.11
N3	P1	K1	1.64	1.55	1.31	4.50		
N3	P1	K2	1.68	1.64	1.59	4.91	9.41	
N3	P2	K1	2.10	2.21	2.44	6.75		
N3	P2	K2	2.80	2.94	2.84	8.58	15.33	24.74
Σχ Επαναλήψεων			21.58	21.93	20.93	64.44	64.44	64.44
Γενικό συνολικό άθροισμα Σχ						64.44		

Η στατιστική ανάλυση γίνεται με κάποιο στατιστικό πακέτο και λαμβάνεται ο πίνακας ανάλυσης της παραλλακτικότητας κατά τα γνωστά που παρουσιάζεται στον πίνακα 9-7. Από τον πίνακα αυτό βγαίνει το συμπέρασμα ότι τα τρία στοιχεία διαφοροποιούν την παραγωγή από μόνα τους τα καθένα (κύριες δράσεις) αλλά υπάρχει όμως και μεταξύ τους αλληλεπίδραση σε όλα τα επίπεδα δηλαδή

το N αλληλεπιδρά με τον P αλλά και με το K όπως επίσης και το K με τον P. Τέλος υπάρχει και αλληλεπίδραση δεύτερου βαθμού δεδομένου ότι και τα τρία μαζί (NxPxK) δίδουν τιμή του F που είναι στατιστικώς σημαντική.

Οι διαφορές των μέσων όρων στα παραγοντικά πειράματα ελέγχονται με κάποιο κριτήριο όπως παραπάνω αναφέρθηκε αλλά εκείνο που πολλές φορές έχει ενδιαφέρον είναι η παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Οι μέσοι όροι των κυρίων δράσεων δηλαδή των επιπέδων του κάθε παράγοντα παρουσιάζονται ή αριθμητικά όπως αναφέρθηκε στην περίπτωση των απλών πειραμάτων (Εικ. 9-5) ή γραφικά. Κατά τη γραφική παρουσίαση παρουσιάζονται ιστογράμματα, γραμμές σημεία κ.λπ. Κάποια δυσκολία παρουσιάζεται στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων.

Για να κατανοηθεί αυτό είναι εύκολο να παρατηρήσει κάποιος τους πίνακες 9-8, 9-9 και 9-10 όπου έχουν καταγραφεί οι αλληλεπιδράσεις NxP και NxK και PxK. Στους πίνακες αυτούς φαίνονται και τα αθροίσματα της κύριας δράσης για το N, το P και το K. Το N και στους δύο πίνακες είναι το ίδιο. Ενώ λοιπόν μπορεί να παρουσιαστεί εύκολα η κύρια δράση (στην περίπτωσή μας είναι 3, 2 και 2 αριθμοί) στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων είναι κάπως δύσκολη η παρουσίασή τους με τέτοιο τρόπο. Για το λόγο αυτό προτιμάται η παρουσίαση με γραφικές παραστάσεις τις οποίες μπορεί κάποιος να επιλέξει με γνώμονα την κατανόηση του φαινομένου από κάποιο τρίτο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-7. Αποτελέσματα ανάλυσης παραλλακτικότητας στο πείραμα σταριού

Πηγή Παραλλάξεως	B.E	Αθροίσματα Τετραγώνων	Μέσα τετράγωνα	F
Επαναλήψεις	2	0,0634	0,0317	
Επεμβάσεις	11	8,8443	0,8040	4,03*
N	2	2,9933	1,4966	165***
P	1	3,2280	3,2280	356***
K	1	0,5526	0,5526	60***
NxP	2	1,5094	0,7547	83***
NxK	2	0,2426	0,1213	13***
PxK	1	0,2177	0,2177	24***
NxPxK	2	0,1007	0,0504	5,56*
Σφάλμα	22	0,1992	0,00905	
Ολικό	35	9,1069		

Οι εικόνες 9-7, 9-8 και 9-9 παρουσιάζουν τις αλληλεπιδράσεις του πειράματος που αναλύθηκε παραπάνω με διάφορους τρόπους που όμως δεν είναι οι μοναδικοί.

Με τα παραγοντικά πειράματα είναι δυνατόν να εξευρεθεί ένας λιπαντικός συνδυασμός που να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για μια καλλιέργεια και για μια περιοχή. Είναι φανερό ότι το ίδιο αποτέλεσμα δεν θα μπορούσε εύκολα να επιτευχθεί με απλά πειράματα και για το λόγο αυτό τα πειράματα αυτά έχουν μεγάλη

εφαρμογή στην αντιμετώπιση προβλημάτων λίπανσης των καλλιεργειών. Ευνόητο είναι ότι για να αντιμετωπιστούν τέτοια προβλήματα σε μια ευρύτερη περιοχή πρέπει τα πειράματα λίπανσης να δικτυωθούν στο χώρο κατά τα γνωστά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-8. Αλληλεπίδραση N x P

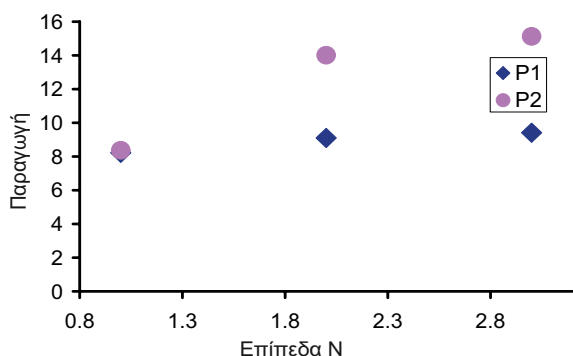
	No	N1	N2	Συνολικά
P0	8.22	9.10	9.41	26.73
P1	8.37	14.01	15.13	37.51
Συνολικά	16.59	23.11	24.54	64.24

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-9. Αλληλεπίδραση N x K

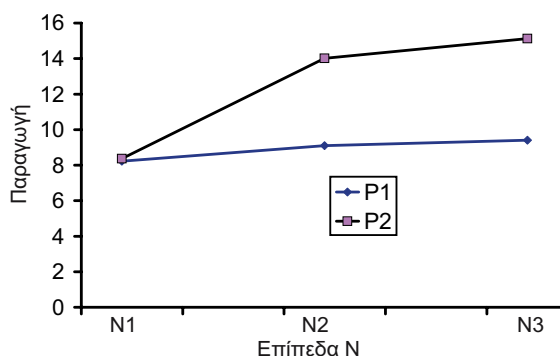
	No	N1	N2	Συνολικά
K0	8.23	10.61	11.05	29.89
K1	8.36	12.50	13.49	34.35
Συνολικά	16.59	23.11	24.54	64.24

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-10. Αλληλεπίδραση P x K

	P1	P2	Συνολικά
K1	12.950	17.140	30.090
K2	13.780	20.570	34.350
Συνολικά	26.730	37.710	64.440



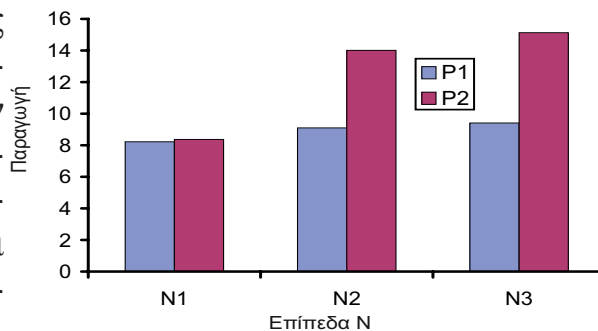
Εικόνα 9-7. Γραφική παρουσίαση αλληλεπίδρασης N x P με σημεία (Scatter plot).



Εικόνα 9-8. Γραφική παρουσίαση αλληλεπίδρασης N x P με γραμμές (Lines).

Πολλαπλή Παλινδρόμηση.

Είναι γνωστό ότι οι παράγοντες που επιδρούν στην ανάπτυξη και απόδοση μιας καλλιέργειας είναι πολλοί. Όμως μερικοί από αυτούς παίζουν καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή και καθορίζουν την απόδοση. Για παράδειγμα η άρδευση είναι γνωστό ότι παίζει σπουδαίο ρόλο στην απόδοση όπως επίσης και το N του εδάφους. Όμως όσο και αν διαφοροποιηθεί η άρδευση δεν θα αυξηθεί η παραγωγή όταν το N βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα. Ενώ αυτή η εικόνα εί-



Εικόνα 9-9. Γραφική παρουσίαση αλληλεπίδρασης N x P με στήλες (Bars).

ναι πάρα πολύ απλουστευμένη για τη δράση των παραγόντων στην απόδοση των καλλιεργειών αν λάβει κανείς υπόψη την αλληλεπίδραση των παραγόντων θα καταλάβει ότι η όλη διαδικασία είναι πολύ δύσκολο να κατανοηθεί. Σήμερα με την εφαρμογή των ηλεκτρονικών υπολογιστών δίδεται η δυνατότητα μελέτης πολλών παραγόντων καθώς και της αλληλεπίδρασης τους με την πολλαπλή παλινδρόμηση (multiple regression). Η θεωρία και εφαρμογή της πολλαπλής παλινδρόμησης αναφέρεται στο μάθημα της βιομετρίας ή στατιστικής. Εδώ μόνο για πρακτικούς λόγους θα δώσουμε κάποια στοιχεία προκειμένου να κατανοηθεί η όλη διαδικασία.

Όπως παραπάνω αναφέρθηκε οι παράγοντες που επιδρούν στην παραγωγή είναι πολλοί και μπορούν να καταγραφούν σε προγράμματα στατιστικής σε εγγραφές (records) όπου κάθε εγγραφή θα αφορά μια συγκεκριμένη περίπτωση και θα περιλαμβάνει όλες τις παρατηρήσεις που έγιναν για την περίπτωση αυτή. Για παράδειγμα μια εγγραφή μπορεί να περιλαμβάνει την παραγωγή σε σταφύλια ενός στρέμματος αμπελιού για ένα συγκεκριμένο χρόνο αλλά και όλες τις ενέργειες που έγιναν το χρόνο αυτό. Έτσι οι ποσότητες του λιπάσματος, ο αφομοιώσιμος P του εδάφους, το K του εδάφους, η ποσότητα του νερού άρδευσης, η περιεκτικότητα κάθε στοιχείου στα φύλλα, η μέση θερμοκρασία κάθε μήνα, η μέση σχετική υγρασία κάθε μήνα αλλά και ότι άλλο έχει γίνει και μπορεί να καταγραφεί, αποτελούν παράγοντες που ενδεχόμενα επηρεάζουν την παραγωγή θετικά ή αρνητικά. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις καταγράφονται στο στατιστικό πακέτο και αποτελούν μια εγγραφή. Ένα παράδειγμα εγγραφής παρατηρήσεων παρουσιάζεται στην εικόνα 9-10.

Τέτοιες εγγραφές είναι δυνατόν να γίνουν για κάθε αμπέλι, για κάθε χρόνο σε

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Αρ. Εγγρ.	Παραγωγή Kg/str	N Λίπασμα Kg	Οργ. Ουσία %	pH	E.C Ms/cm	N εδάφους %	P Olsen ppm	K εδάφους ppm	Νερό/στρ.
1										
2	1	3000	100	1.2	7.40	1.6	0.8	12	89	120
3	2	2800	120	1.3	7.00	0.9	0.9	18	64	100
4	3	3600	150	2.0	6.50	2.1	1.2	11	98	130
5										
6										
7										
8										

Εικόνα 9-10. Παράδειγμα καταγραφής παρατηρήσεων σε φύλλο εγγραφής.

κάθε περιοχή κ.λπ. Με τον τρόπο αυτό συγκεντρώνονται πάρα πολλές εγγραφές που αφορούν τα αμπέλια και που δεν γνωρίζει κανείς την επίδραση κάθε παράγοντα στην παραγωγή δεδομένης της πολυπλοκότητας που υπάρχει λόγω του πλήθους των εγγραφών και των παρατηρήσεων. Σ' αυτή την περίπτωση γίνεται στατιστική επεξεργασία των δεδομένων με πολλαπλή παλινδρόμηση για την εξεύρεση των παραγόντων εκείνων που επιδρούν και καθορίζουν την παραγωγή. Για την απλοποίηση της διαδικασίας ας υποθέσουμε ότι η παραγωγή που μας ενδιαφέρει παρίσταται με το γράμμα y. Μπορεί τότε να γραφεί μια εξίσωση της μορφής $y = a + bx + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$ όπου το y αφορά την παραγωγή μιας εγγραφής το a είναι ένα αστάθμητος παράγων που υπολογίζεται με τη διαδικασία της πολ-

λαπλής παλινδρόμησης, τα b , b_1 , b_2 κ.λπ είναι οι συντελεστές του x , x_1 , x_2 , x_3 κ.λπ όπου αυτά είναι οι τιμές των παρατηρήσεων των παραγόντων για τη συγκεκριμένη εγγραφή. Έτσι στην περίπτωση της εικόνας 9-10 η εξίσωση θα μπορούσε να γραφεί για την πρώτη εγγραφή και για μόνο του πρώτους τέσσερις παράγοντες ως εξής:

$$3000 = a + b \cdot 100 + b_1 \cdot 1.2 + b_2 \cdot 7.4 + b_3 \cdot 1.6$$

Αν τώρα θεωρήσουμε ότι γράφουμε την ίδια εξίσωση για όλες τις εγγραφές αλλά για τους ίδιους παράγοντες (μεταβλητές) τότε θα είχαμε ένα σύστημα πολλών εξισώσεων με τέσσερις αγνώστους, στην προκειμένη περίπτωση, το οποίο θα έπρεπε να επιλύσουμε ώστε να βρούμε τις τιμές των συντελεστών b , b_1 , b_2 , b_3 καθώς και την τιμή του a . Κατά την επίλυση αυτού του συστήματος υπολογίζονται οι τιμές των συντελεστών των παραγόντων και ελέγχεται η πιθανότητα κάποιος συντελεστής να πάρει τιμή ίση προς το 0 ή να πάρει κάποια τιμή διαφορετική από το 0. Στην περίπτωση που κάποιος συντελεστής ισούται με το 0 τότε ο όρος αυτός της εξίσωσης μηδενίζεται και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ο παράγων αυτός δεν επιδρά στην παραγωγή. Ο έλεγχος των συντελεστών γίνεται με πιθανότητα που καθορίζεται από μας π.χ 0,05 και αποκλείονται από την εξίσωση οι παράγοντες που η στατιστική επεξεργασία έδειξε ότι οι συντελεστές τους είναι ίσοι προς το μηδέν με πιθανότητα λάθους 0,05.

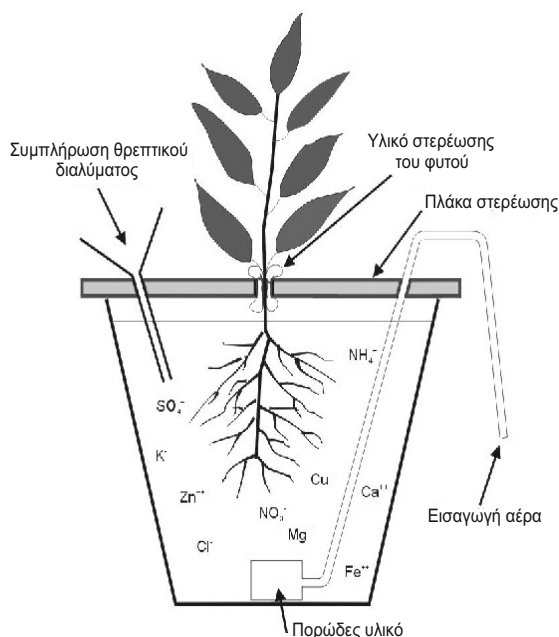
Είναι εύκολο να κατανοηθεί ότι με την πολλαπλή παλινδρόμηση μπορούμε σήμερα που έχουμε τη δύναμη των ηλεκτρονικών υπολογιστών να αντιμετωπίσουμε πολλά και σύνθετα προβλήματα που πριν από σχετικά ολίγα χρόνια αυτό ήταν αδύνατον. Μπορούμε να εξετάσουμε τη δράση πολλών παραγόντων στην παραγωγή, προκειμένου να βρούμε ποιοι είναι οι καθοριστικοί παράγοντες. Για περισσότερες πληροφορίες οι ενδιαφερόμενοι μπορούν να καταφεύγουν σε βιβλία στατιστικής δεδομένου ότι εδώ έγινε μόνο μια μικρή προσπάθεια κυρίως για την κατανόηση εννοιών και διαδικασιών.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.

Τα φυτά είναι δυνατόν να καλλιεργηθούν σε ένα μέσον ανάπτυξης εφόσον παρέχονται σ' αυτά όλες οι απαραίτητες προϋποθέσεις για την ομαλή διεξαγωγή των διαφόρων λειτουργιών τους. Ένα μέσον το οποίο αρχικά χρησιμοποιήθηκε και θεωρήθηκε ότι θα ήταν ιδανικό ήταν το νερό μέσα στο οποίο θα μπορούσαν να διαλυθούν τα απαραίτητα για τη θρέψη του φυτού στοιχεία. Δεδομένου όμως ότι οι ρίζες του φυτού χρειάζονται οξυγόνο για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε μια αντλία αέρος προκειμένου να εμπλουτίζει το νερό (θρεπτικό διάλυμα) με οξυγόνο. Μια εικόνα ενός συστήματος υδροπονίας παρουσιάζεται στην εικόνα 9-11. Μετά την επίλυση διαφόρων προβλημάτων όπως είναι η στερέωση του φυτού, ο αερισμός του θρεπτικού διαλύματος, ενδεχόμενα ο τρόπος ανανέωσης του διαλύματος κ.λ.π. εκείνο που πραγματικά αποτελεί πρόβλημα είναι το θρεπτικό διάλυμα. Ο προβληματισμός συνίσταται τόσο στην σύνθεση του θρεπτικού διαλύμα-

τος όσο και στη συγκέντρωση του κάθε στοιχείου. Σαν αποτέλεσμα της σύνθεσης και της συγκέντρωσης των στοιχείων ανακύπτει η ρύθμιση του pH καθώς επίσης και η διαμόρφωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος.

Σχετικά με τις παραπάνω προϋποθέσεις του θρεπτικού διαλύματος διάφοροι ερευνητές ασχολήθηκαν κατά καιρούς με τη σύνθεση και τη συγκέντρωση. Πρώτος ο Hoagland ασχολήθηκε συστηματικά με το θέμα αυτό και πρότεινε τη σύνθεση του διαλύματος που παρουσιάζεται στον πίνακα 9-11. Με τη χρήση των διαλυμάτων αυτών εξασφαλίζεται ο εφοδιασμός των φυτών με μακροστοιχεία και μικροστοιχεία ενώ τα στοιχεία C, O και H τα φυτά τα προσλαμβάνουν όπως είναι γνωστό κυρίως από την ατμόσφαιρα. Ο πίνακας 9-11 παρουσιάζει τα διαλύματα Hoagland τροποποιημένα από τον Reed. Στον πίνακα αυτό φαίνονται οι ποσότητες από κάθε αντιδραστήριο που πρέπει να ληφθούν προκειμένου να επιτευχθούν οι συγκεντρώσεις που για ευκολία παρουσιάζονται σε mmol/l, μmol/l καθώς και σε ppm. Αργότερα έγιναν διάφορες τροποποιήσεις και εξακολουθούν να γίνονται μέχρι σήμερα προκειμένου να διαλύματα αυτά να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις του κάθε φυτικού είδους ή της κάθε ειδικής περίπτωσης. Στον πίνακα 9-12 παρουσιάζονται αναλυτικά η σύνθεση και οι συγκεντρώσεις θρεπτικού διαλύματος κατά Hoagland τροποποιημένα όμως για να καλύψουν συγκεκριμένες απαιτήσεις.



Εικόνα 9-11. Τυπική μορφή υδροπονικής καλλιέργειας

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-11. Σύνθεση και συγκεντρώσεις θρεπτικού διαλύματος κατά Hoagland.

Hoagland Solution (Hoagland and Arnon, 1938) modified by D. Reed							
Μακροστοιχεία	MM/L	ppm/L		Μικροστοιχεία	μM/L	ppm/L	
KH ₂ PO ₄	1	39 K	31 P	MnSO ₄ ·1 H ₂ O	9.0	0,5 Mn	0,3 S
KNO ₃	5	195 K	70 N	ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	0.7	0,05 Zn	0,02 S
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	5	200 Ca	70 N	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	0.3	0,02 Cu	0,01 S
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2	48 Mg	64 S	NH ₄ MoO ₄ ·4 H ₂ O	0.1	0,001 Mo	0,0014 N
				H ₃ BO ₃	46.0	0,5 B	
				Ferric-NaEDTA	24.0	1,35 Fe	

Εναλλακτικές μορφές υδροπονικής καλλιέργειας

Η τυπική υδροπονική καλλιέργεια με τη μορφή της εικόνας 9-11 σήμερα γίνεται μόνο σε εργαστηριακά πειράματα. Όμως η υδροπονία έχει αναπτυχθεί πάρα πολύ κυρίως όμως σαν καλλιέργεια με τη γενική ονομασία «καλλιέργεια εκτός εδάφους» που γίνεται σε γλάστρες ή δοχεία με μίγματα που δεν περιέχουν έδαφος όπως είναι τύρφη, βερμικουλίτης, άμμος φλοιός δένδρων, περλίτης, ελαφρόπετρα κ.α. Με τη χρήση των υλικών αυτών αντιμετωπίζονται διάφορα προβλήματα της υδροπονικής καλλιέργειας όπως είναι η στερέωση των φυτών, το πότισμα που σ' αυτές τις περιπτώσεις το υπόστρωμα συγκρατεί κάποιες μικρές ποσότητες νερού και έτσι αποφεύγονται ενδεχόμενες ζημιές καθώς και η ρύθμιση του θρεπτικού διαλύματος. Σαν παραδοσιακή υδροπονική καλλιέργεια εξακολουθεί να παραμένει η καλλιέργεια σε πλαστικούς σωλήνες με την κοινή ονομασία NFT (Nutrient Film Technique) όπου το θρεπτικό διάλυμα ρέει μέσα σε ένα πλαστικό σωλήνα μέσα στον οποίο υπάρχει το ριζικό σύστημα των φυτών. Το θρεπτικό διάλυμα σ' αυτή την περίπτωση ανακυκλώνεται και περιοδικά ελέγχεται και ρυθμίζεται κατάλληλα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9-12. Αναλυτικές συγκεντρώσεις μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων

Μακροστοιχεία				
Αλας (M)	g/L stock	Συγκέντρωση (Αναραίωτο)	ppm	ppm
Ca(NO ₃) ₂ • 4 H ₂ O	235	1.0	40000 Ca	28000 N
KNO ₃	100	1.0	39100 K	14000 N
MgSO ₄ • 7H ₂ O	80	0.33	24320 Mg	10560 S
KH ₂ PO ₄	136	1.0	39100 P	30990 P
NaCl	2.9	0.05	34557 Cl	
Συγκέντρωση αραιωμένων διαλυμάτων				
Ca			1mM	40 ppm
Mg			0.33mM	8 ppm
K			2mM	78.2 ppm
Na			0.05mM	1.15 ppm
NO ₃			3mM	186 ppm
Pi			1mM	31 ppm
Cl			0.05mM	1.773 ppm
Μικροστοιχεία				
Salt (mM)	g/L stock	Συγκέντρωση (Αναραίωτο) mM/L	ppm	
H ₃ BO ₃	1.55	25	271	
MnSO ₄ • H ₂ O	.34	2	84	
ZnSO ₄ • 7H ₂ O	0.575	2	131	
CuSO ₄ • 5H ₂ O	0.125	0.5	31	
MoO ₃	0.081	0.5	54	
Fe-stock				
NaFe-EDTA	20	1	?	

Οι συγκεντρώσεις επιτυγχάνονται διαλύοντας 1 ml stock ανά λίτρο τελικού διαλύματος

Όλα τα άλατα εκτός από το Fe-EDTA είναι στο ίδιο διάλυμα.

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Η υδροπονική καλλιέργεια με την ευρύτερη έννοια δηλαδή οι καλλιέργειες εκτός εδάφους (soil less cultures) παρέχουν διάφορα πλεονεκτήματα σε σχέση με

τις καλλιέργειες στο έδαφος που μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Είναι δυνατόν να εφαρμοστούν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των στοιχείων με τις ενδεικνυόμενες αναλογίες ώστε να λαμβάνεται μεγαλύτερη παραγωγή.
- Γίνεται πολύ καλύτερα ο έλεγχος των εχθρών και ασθενειών των καλλιεργειών επειδή αποφεύγονται οι ασθένειες κυρίως του εδάφους.
- Επειδή οι καλλιέργειες αυτές γίνονται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες ο έλεγχος των καλλιεργειών είναι καλύτερος και επιτυγχάνονται πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις.

Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά που έχουν οι καλλιέργειες εκτός εδάφους μειονεκτούν έναντι των παραδοσιακών καλλιεργειών στα παρακάτω:

- Το αρχικό κόστος μιας εγκατάστασης είναι σχετικά μεγάλο.
- Το θρεπτικό διάλυμα χρειάζεται συχνή παρακολούθηση τόσο ως προς τις συγκεντρώσεις των στοιχείων όσο και ως προς τις μεταξύ τους αναλογίες καθώς και το pH και η συνολική E.C του διαλύματος.
- Το λειτουργικό κόστος είναι σχετικά μεγαλύτερο.

10. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ

ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ

Τα ανόργανα λιπάσματα παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας σαν πρώτες ύλες το φυσικό αέριο και φωσφορικά ορυκτά. Μερικά παρασκευάζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να απελευθερώνουν γρήγορα τις θρεπτικές ουσίες ενώ άλλα να τις απελευθερώνουν αργά. Η μορφή τους μπορεί να είναι υγρή ή στερεά (κόκκοι ή ταμπλέτες). Όταν τα λιπάσματα είναι σε στερεά κατάσταση μπορεί να είναι σε μορφή σκόνης, κρυσταλική ή κοκκώδη. Τα κοκκώδη λιπάσματα συνήθως απελευθερώνουν ένα μέρος του στοιχείου σχετικά γρήγορα μετά την εφαρμογή τους και με το πότισμα θα διαλυθεί και το υπόλοιπο κατά τη διάρκεια των επόμενων εβδομάδων. Το χημικό λίπασμα περιέχει τα τρία βασικά μακροστοιχεία (N, P και K), που είναι αυτά που μειώνονται ευκολότερα και γίνονται οι περιοριστικοί παράγοντες για την αύξηση της παραγωγικότητας ενός εδάφους. Τα N, P και K εμφανίζονται πάντα στην ετικέτα ενός λιπάσματος με αυτή την κατάταξη.

Ανάλυση ενός λιπάσματος.

Η ανάλυση ενός λιπάσματος είναι μια δήλωση της ποσότητας και των θρεπτικών στοιχείων που περιλαμβάνονται σ' αυτό. Οι τρεις αριθμοί στις ετικέτες λιπάσματος αναφέρονται στο ποσοστό του αζώτου εκφρασμένο σαν στοιχειακό άζωτο, το ποσοστό φωσφόρου σαν πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) και το ποσοστό του καλίου σαν οξείδιο του καλίου (K_2O). Εάν π.χ. μια ετικέτα λιπάσματος αναγράφει 5-10-20, σημαίνει ότι το λίπασμα περιέχει 5% του βάρους του άζωτο, 10% πεντοξείδιο του φωσφόρου και 20% οξείδιο του καλίου. Το υπόλοιπο βάρος στη συσκευασία του λιπάσματος είναι αδρανή υλικά.

Αναλογία ενός λιπάσματος.

Η αναλογία ενός λιπάσματος είναι το ποσοστό των τριών σημαντικών στοιχείων που βρίσκονται σ' αυτό. Ένα λίπασμα π.χ. με ανάλυση 5:10:5 έχει αναλογία 1:2:1 και ένα λίπασμα 16:20:0 έχει αναλογία 4:5:0. Ο τύπος λιπάσματος είναι η δήλωση των υλικών που περιέχει καθώς και η ποσότητα κάθε χημικής ουσίας που συμμετέχει στο λίπασμα. Παραδείγματος χάριν, η νιτρική αμμωνία περιέχει δύο ιόντα ως πηγή αζώτου, το θειϊκό άλας αμμωνίου (περιλαμβάνει το θείο), κ.λπ.

Άλλα χαρακτηριστικά.

Τα λιπάσματα με περισσότερο από 30% συνολικά N, P και K ανά συσκευασία καλούνται υψηλής ανάλυσης ενώ αυτά με λιγότερο από 30% χαμηλής. Τα χαμηλής ανάλυσης λιπάσματα είναι ακριβότερα δεδομένου ότι ένα μεγάλο μέρος

του βάρους τους είναι αδρανή υλικά αλλά το κόστος χειρισμού τους είναι το ίδιο όπως τα υψηλής. Αντίθετα, τα υψηλής ανάλυσης λιπάσματα απαιτούν περισσότερη προσοχή για την εφαρμογή τους δεδομένου ότι μια υπερβολική δόση είναι πολύ πιθανόν να κάψει τα νέα φυτά.

Τα λιπάσματα μπορούν όχι μόνο να καλύψουν τις ανάγκες για θρεπτικά στοιχεία αλλά μπορούν επίσης να υποκινήσουν ορισμένα φυτά να ανθίσουν ή να παρατείνουν τη βλάστηση. Κατά γενικό κανόνα, εάν ένα λίπασμα είναι υψηλό σε άζωτο, το φυτό θα τείνει να παρατείνει τη βλάστηση και να παράγει πλούσια βλάστηση. Εάν ο φώσφορος είναι υψηλός θα ευνοηθεί η άνθιση των φυτών. Ο φώσφορος επίσης μπορεί να υποκινήσει την αύξηση της ρίζας. Αυτό είναι σημαντικό δεδομένου ότι καλλιεργούμε φυτά για διαφορετικούς λόγους. Θέλουμε π.χ. τα φύλλα του σπανακιού, του μπρόκολου και του μαρουλιού, αλλά θέλουμε τους καρπούς της τοματιάς. Το κάλιο, εξ άλλου μπορεί να βοηθήσει για μια σφριγηλή ανάπτυξη και θα ενισχύσει την αντοχή του φυτού στις ασθένειες και το κρύο δεδομένου ότι συμμετέχει σε πολλές μεταβολικές διαδικασίες.

Η χρήση των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων έχει βελτιώσει την παραγωγικότητα των καλλιεργειών σε πολλές περιοχές του πλανήτη μας, αλλά πρέπει να γνωρίζουμε τα προβλήματα που υπάρχουν στην εφαρμογή και το χειρισμό των τοξικών χημικών ουσιών. Είναι γνωστό ότι οι άνθρωποι που εργάζονται στη γεωργία έχουν φορτιστεί με φυτοφάρμακα (που μερικές φορές απορροφώνται μέσω του δέρματος ή της αναπνευστικής οδού). Έτσι εάν πρέπει να χρησιμοποιηθούν αυτά τα υλικά, η χρήση τους απαιτεί τη μέγιστη δυνατή προσοχή.

Τα οργανικά λιπάσματα προέρχονται από την αποσύνθεση των φυτικών και ζωικών προϊόντων και σ' αυτά μπορεί να συμπεριληφθούν οστεάλευρα, κοπριάς και απόβλητα λύματα. Τα οργανικά λιπάσματα έχουν το πλεονέκτημα της βραδείας απελευθέρωσης των θρεπτικών ουσιών που γίνεται με την πρόοδο της αποσύνθεσης και του μειωμένου κινδύνου καψίματος των φυτών. Αυτό είναι δυνατόν να παρατηρηθεί από την εφαρμογή μεγάλης ποσότητας χημικού λιπάσματος όταν διαλύεται στο έδαφος. Ακόμη τα οργανικά λιπάσματα είναι λιγότερο πιθανό να συμβάλουν στον ευτροφισμό και να μειώσουν έτσι την παραγωγικότητα υδατικών όγκων. Ευτροφισμός είναι η υπερβολική αύξηση των βακτηριδίων και των αλγών που εμποδίζει την αύξηση άλλων οργανισμών (όπως τα ψάρια), των μικρών ή μεγάλων λιμνών. Είναι λιγότερο ακριβά από τα χημικά ή ανόργανα λιπάσματα δεδομένου ότι δεν παράγονται βιομηχανικά. Εν τούτοις, δεδομένου ότι η αποσύνθεση είναι αργή, είναι λιγότερο αξιόπιστα στις περισσότερες περιοχές με τους βαρείς χειμώνες και τις κάπως ψυχρές εποχές της άνοιξης.

Ένα άλλο οργανικό λίπασμα που συνήθως χρησιμοποιείται είναι το στρώμα φύλλων. Αυτό έχει συνήθως όξινη αντίδραση (ειδικά εάν διαμορφώνεται από τα φύλλα βελανιδιών και πεύκων), περιέχει σχεδόν διπλάσια ποσότητα θρεπτικών ουσιών από την κοπριά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προστασία από τις αλλαγές της θερμοκρασίας. Αυτό μπορεί να προστεθεί σε composts και τεμαχίζεται με τη μηχανή κοπής χορτοταπήτων. Για τη μείωση της οξύτητάς του μπορεί να

προστεθεί ασβέστης.

Κομπόστα (Compost) μπορεί να γίνει από άχυρα, πριονίδια, φύλλα, κοπριά, φλούδες λαχανικών και φρούτων, μη μολυσμένα απορρίμματα κήπων, αποκόμματα χορτοταπήτων, μη πλήρως αναπτυγμένα ζιζάνια, κ.λπ. Η παρασκευή του στηρίζεται στην άποψη να ζυμωθεί το μίγμα του οργανικού υλικού (στρώμα περίπου 18 cm βάρους και στρώμα 2 cm εδάφους) σε ένα δοχείο με επιφάνεια 1,2 m² και 1,2-1,5 m ύψος. Ο όγκος αυτός πρέπει να ψεκαστεί με ασβέστη ή ανθρακικό κάλιο (ή κάποιο άλλο λίπασμα προκειμένου να προστεθεί λίγο άζωτο), να διατηρείται με υγρασία και να ανακατεύεται τουλάχιστον μία φορά το μήνα. Το compost μπορεί να εφαρμοστεί στον κήπο ένα μήνα πριν τη φύτευση ή να διασκορπιστεί σε χορτοτάπητα.

Τα composts σπάνια διατίθενται σε φρέσκια κατάσταση επειδή μυρίζουν αλλά και επειδή μπορεί να κάψουν τις νέες φυτείες. Όμως αν υπάρχει υπόνοια τέτοιου κινδύνου καλό είναι να εφαρμόζονται το φθινόπωρο.

Εφαρμογή των λιπασμάτων.

Τα λιπάσματα μπορούν να προστεθούν λίγο πριν το χρόνο φύτευσης (για τις ποώδεις καλλιέργειες), αλλά τα δέντρα πρέπει να λιπανθούν το φθινόπωρο ή το χειμώνα. Τα λιπάσματα μπορούν να εφαρμοστούν με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με τον τύπο λίπανσης των καλλιεργειών. Όμως βασικός κανόνας είναι ότι το λίπασμα πρέπει να φθάσει στη ζώνη που αναπτύσσονται οι ρίζες.

Διασκορπισμός

Είναι η επιφανειακή λίπανση κατά την οποία το λίπασμα διασκορπίζεται στην επιφάνεια του εδάφους μετά το φύτευμα της καλλιέργειας. Κατά την εφαρμογή αυτή θα πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια ώστε να αφαιρεθεί το λίπασμα γύρω από το μίσχο ή πάνω από τα φύλλα. Οι καλλιέργειες με επιφανειακές ρίζες όπως είναι τα γρασίδια και οι ποώδεις καλλιέργειες, τα ετήσια λουλούδια και μερικοί θάμνοι πρέπει να λιπαίνονται μ' αυτό τον τρόπο και να ακολουθεί στη συνέχεια άρδευση.

Λίπανση κατά λωρίδες

Είναι η επιφανειακή λίπανση κατά την οποία το λίπασμα εφαρμόζεται δίπλα στη σειρά των φυτών. Είναι χρήσιμη για λαχανοκομικές καλλιέργειες και μερικές εκτατικές καλλιέργειες. Μια στενή ζώνη λιπάσματος εφαρμόζεται κατά μήκος της μιας ή των δύο πλευρών της σειράς πάνω από την περιοχή της ρίζας των καλλιεργειών αλλά μακριά από την περιοχή όπου θα μπορούσε να προκαλέσει ζημιές καίγοντας με την επαφή τους φυτικούς ιστούς. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αποφεύγεται η σπατάλη λιπάσματος και αποφεύγεται η άμεση επαφή των κόκκων του λιπάσματος με το έδαφος. Το λίπασμα σ' αυτή την περίπτωση διαλυτοποιείται σιγά σιγά. Έτσι αποτρέπεται η αντίδραση των ευαίσθητων θρεπτικών στοιχείων, όπως είναι ο φώσφορος, με το έδαφος.

Λίπανση με ενέσεις

Είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την τοποθέτηση του λιπάσματος στη ζώνη της ριζόσφαιρας των δέντρων. Μια συσκευή (ένας σωλήνας με μια αιχμηρή άκρη) είναι συνδεδεμένη με μάνικα με το δοχείο του λιπάσματος (τούμπο). Όταν ανοίγεται το νερό, περνά μέσα από το τούμπο του λιπάσματος, διαλύει το λίπασμα (φυσικά υπάρχει και υγρή μορφή) και μέσω της άκρης του σωλήνα εγχύεται στο έδαφος.

Τοποθέτηση σε τρύπες

Με τη μέθοδο αυτή ανοίγονται τρύπες στο έδαφος, γεμίζονται με κοκκώδες λίπασμα σύμφωνα με την ποσότητα που συνιστάται σε κάθε περίπτωση και καλύπτονται με βρύα ή με τύρφη. Για να είναι αποτελεσματικός αυτός ο τρόπος λίπανσης πρέπει να ανοίγονται 10-20 τρύπες για κάθε 2,5 cm διαμέτρου του κορμού κάθε δένδρου και πρέπει να γίνονται σε όλη τη ζώνη της ρίζας του δέντρου. Οι τρύπες μπορούν να γίνουν με ειδικό μοχλό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης ράβδοι λιπάσματος.

Λίπανση με το σύστημα άρδευσης (Fertigation)

Τα λιπάσματα εφαρμόζονται μέσω του συστήματος άρδευσης. Ευνόητο είναι ότι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα χαρακτηριστικά του λιπάσματος, οι συνιστώμενες δόσεις για κάθε καλλιέργεια, οι συγκεντρώσεις των πυκνών διαλυμάτων (stocks), οι τελικές συγκεντρώσεις που φτάνουν στο έδαφος κ.λ.π. Όταν εφαρμόζεται στάγδην άρδευση τότε τα λιπάσματα πηγαίνουν στα σημεία που στάζουν οι σταλακτήρες και το σύστημα προσομοιάζει με εκείνο της τοποθέτησης του λιπάσματος κατά θέσεις.

Διαφυλλική λίπανση

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να εφαρμοστούν μικρές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων στις καλλιέργειες. Τα αραιωμένα υδατοδιαλυτά λιπάσματα ψεκάζονται στο φύλλωμα των καλλιεργειών και απορροφούνται μικρές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων. Για το λόγο αυτό η διαφυλλική λίπανση εφαρμόζεται καλύτερα για τα ιχνοστοιχεία. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν διαπιστώνονται συμπτώματα ελλείψεων όπου η βελτίωση των καλλιεργειών που λιπαίνονται με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί σε λίγες ημέρες. Οι καλλιέργειες σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να λιπανθούν και με άλλα λιπάσματα που να παρέχουν ιχνοστοιχεία.

Εφαρμογή κατά ειδικές θέσεις (Site-specific application)

Μια μοντέρνα τεχνική τοποθέτησης του λιπάσματος είναι εκείνη που εφαρμόζει τα πλεονεκτήματα της εξέλιξης της τεχνολογίας διανέμοντας το λίπασμα κατά θέσεις ανάλογα με τα αποτελέσματα εδαφολογικών αναλύσεων που έχουν προηγηθεί. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ειδικά προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών που καθορίζουν την ποσότητα του λιπάσματος που θα πρέπει να εφαρμοστεί σε κάθε συγκεκριμένη γεωγραφική θέση σε σχέση με τα αποτελέσματα των εδαφολογικών αναλύσεων για κάθε θέση.

ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.

Τα θρεπτικά στοιχεία μέσα στο έδαφος υπόκεινται σε μετατροπές και αλληλεπιδράσεις που διαδραματίζουν σοβαρό ρόλο στη διαθεσιμότητα και την αφομοιωσιμότητα των στοιχείων. Τέτοιες μετατροπές και αλληλεπιδράσεις είναι:

Ανοργανοποίηση (Mineralization)

Ανοργανοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία θρεπτικά στοιχεία του οργανικού υλικού μετατρέπονται σε ανόργανες μορφές που τα φυτά μπορούν να προσλάβουν. Για παράδειγμα το N των πρωτεϊνών ανοργανοποιείται και μετατρέπεται σε αμμωνιακό N.

Ακινητοποίηση (Immobilization)

Η προσθήκη στο έδαφος οργανικού υλικού που περιέχει μικρές ποσότητες N καθώς και άλλα ανόργανα στοιχεία μπορούν να οδηγήσουν τα μικρόβια να προσλάβουν θρεπτικά στοιχεία από το έδαφος και έτσι να μειώσουν τις ποσότητες των στοιχείων που υπάρχουν στο έδαφος για τα φυτά. Το φαινόμενο αυτό καλείται ακινητοποίηση. Για το σκοπό αυτό όταν προστίθενται στο έδαφος ξυλώδη οργανικά υλικά καλό είναι να προστίθεται και N ώστε να ελαττωθεί ο κίνδυνος ακινητοποίησης του N στο έδαφος.

Κατιονική εναλλαγή. (Cation exchange)

Η άργιλος του εδάφους καθώς και τα οργανικά κolloειδή φέρουν αρνητικό φορτίο. Αυτό το αρνητικό φορτίο μπορεί να συγκρατήσει (προσροφήσει) θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα). Κυριότερα κατιόντα που είναι απαραίτητα για τη θρέψη του φυτού είναι το κάλιο (K^+), το ασβέστιο (Ca^{+2}), το μαγνήσιο (Mg^{+2}) και το αμμώνιο (NH_4^+). Αυτά τα κατιόντα συγκρατούνται από τα κolloειδή του εδάφους και μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά. Έτσι η κατιονική εναλλακτική ικανότητα του εδάφους είναι ένα καλός δείκτης της ικανότητας του εδάφους να συγκρατεί στοιχεία και να έχει υψηλή γονιμότητα. Στα όξινα εδάφη το υδρογόνο (H^+) και το αργίλιο (Al^{+3}) είναι τα επικρατούντα κατιόντα που όμως δεν είναι απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για το φυτό.

Διήθηση (Leaching)

Η κίνηση του νερού προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταφορά θρεπτικών στοιχείων κάτω από τη ριζόσφαιρα του φυτού με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα των λιπασμάτων αλλά και να δημιουργούνται σοβαροί κίνδυνοι για τη μόλυνση των υπόγειων νερών. Το N με τη νιτρική του μορφή υπόκειται σε έκπλυση ενώ ο φώσφορος συγκρατείται από το έδαφος και δεν υπόκειται σε έκπλυση παρά μόνο στα αμμώδη εδάφη.

Επιφανειακή απορροή (Surface Runoff)

Οι απώλειες θρεπτικών στοιχείων που συμβαίνουν όταν έχουμε διάβρωση του εδάφους μπορεί να είναι σημαντικές. Τα θρεπτικά στοιχεία μπορεί να είναι σε δι-

αλυτή μορφή και να συμπαρασυρθούν από τα μόρια του εδάφους καθώς και από το οργανικό υλικό με την απορροή. Η μόλυνση με φώσφορο είναι δυνατόν να συμβεί με την παραπάνω διαδικασία.

Απώλειες στοιχείων με αέριες μορφές (Gaseous Losses of Nutrients)

Απώλειες θρεπτικών στοιχείων μετά από μετατροπή τους σε αέριες μορφές μπορούν να συμβούν με τις διαδικασίες της αεριοποίησης, της απονιτροποίησης και των οξειδοαναγωγικών διαδικασιών. Η αεριοποίηση της αμμωνίας λαμβάνει χώρα όταν προστίθενται αμμωνιακά λιπάσματα στην επιφάνεια του εδάφους και το αμμώνιο μετατρέπεται σε αμμωνία. Απονιτροποίηση είναι η μετατροπή των νιτρικών σε αέριες μορφές αζώτου. Τέλος οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος μπορούν να έχουν σαν αποτέλεσμα την απώλεια διαφόρων στοιχείων όπως N και S.

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ

Για την επιλογή του λιπάσματος που πρέπει να εφαρμοστεί σε μια καλλιέργεια εκτός από τους εδαφοκλιματικούς παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη υπάρχουν και άλλοι που έχουν άμεση σχέση με τις ιδιότητες των λιπασμάτων. Οι παράγοντες αυτοί αναφέρονται ονομαστικά παρακάτω και εύκολα μπορεί κανείς να κατανοήσει τη σημασία τους. Όμως για τη διαλυτότητα και το δείκτη αλατότητας των λιπασμάτων γίνεται μια πρόχειρη ανάπτυξη επειδή περιέχουν έννοιες που δεν είναι εύκολα κατανοητές.

Διαθεσιμότητα (Availability)

Περιεκτικότητα σε στοιχεία

Κόστος και ευκολία εφαρμογής

Διαθεσιμότητα στοιχείων και χημική δραστηριότητα

Μέγεθος και μορφή κόκκων

Αντίδραση του λιπάσματος

Διαλυτότητα λιπασμάτων

Πολλές φορές χρησιμοποιούνται υγρά λιπάσματα σε μεγάλη συμπύκνωση (Starter solutions ή stocks) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή των τελικών διαλυμάτων για σπορόφυτα. Τα λιπάσματα σε διαλύματα είναι γνωστό ότι προσλαμβάνονται εύκολα από τα φυτά. Αυτά προάγουν την ανάπτυξη των φυτών καθώς και την επιβίωσή τους. Για την παρασκευή των πυκνών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται πολλές φορές όχι

μόνο υγρά αλλά και στερεά λιπάσματα. Για να αποφευχθεί συγκέντρωση αλάτων στο διάλυμα καλό είναι να χρησιμοποιείται σ' αυτές τις περιπτώσεις νερό με μικρή περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Καλύτερα είναι σε τέτοιες περιπτώσεις να χρησιμοποιείται νερό της βροχής ή απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό. Η μέγιστη ποσότητα λιπάσματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε stock διαλύματα εξαρτάται από τη μορφή της ένωσης του στοιχείου ή διαφορετικά του φορέα. Πυκνά υγρά λιπάσματα διαλύονται συνήθως σε μια ποσότητα νερού που είναι 100-150 φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα του λιπάσματος που θα διαλυθεί. Αντίθετα τα στερεά λιπάσματα διαλύονται συνήθως σε μια αναλογία περίπου 1:99. Σε πολλές περιπτώσεις θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ζεστό νερό. Η διαλυτότητα των διαφόρων λιπασμάτων παρουσιάζει σοβαρές διαφορές. Στον παρακάτω πίνακα 10-1, παρουσιάζεται η διαλυτότητα μερικών συχνά χρησιμοποιούμενων λιπασμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10-1. Διαλυτότητες κατά προσέγγιση μερικών κοινών λιπασμάτων

Διαλυτά μέρη του λιπάσματος σε 100 μέρη κρύου νερού	
Νιτρική αμμωνία	118
Θειϊκό μαγγάνιο	105
Νιτρικό ασβέστιο	102
Ουρία	78
Θειϊκός ψευδάργυρος	75
Νιτρικό νάτριο	73
Θειϊκή αμμωνία	71
Θειϊκό μαγνήσιο	71
Χλωριούχο ασβέστιο	60
Φωσφορικό διαμμώνιο	43
Χλωριούχο κάλιο	34
Φωσφορικό μοναμμώνιο	23
Νιτρικό κάλιο	13
Υπερφωσφορικό (0-46-0)	4
Βόρακας	1

Δείκτης αλατότητας λιπασμάτων (Salt index)

Όλα τα λιπάσματα είναι δυνατόν να προκαλέσουν ζημιές όταν χρησιμοποιηθούν σε υπερβολικές ποσότητες. Ακόμη και τα υγρά λιπάσματα στην εμπορική τους μορφή είναι πολύ τοξικά μέχρις ότου αραιωθούν με νερό. Η προοπτική να προκαλέσουν ζημιά μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί από το δείκτη αλατότητας (salt index) του κάθε λιπάσματος ο οποίος συγκρίνει ένα συγκεκριμένο λίπασμα με ίσο βάρος νιτρικού νατρίου. Ειδικά τα υγρά λιπάσματα που παρασκευάστηκαν για διαφυλλική εφαρμογή στα σπορόφυτα καθώς και στα καλλωπιστικά φυτά στις αυλές των σπιτιών, πρέπει να έχουν χαμηλό δείκτη αλατότητας. Άλατα θρεπτικών στοι-

χείων όπως η φωσφορική αμμωνία και το φωσφορικό κάλιο βοηθούν να διατηρηθεί ο δείκτης αλατότητας χαμηλός. Για περισσότερες πληροφορίες μπορεί κάποιος να καταφύγει στη βιβλιογραφία. Παρακάτω παρατίθεται πίνακας (10-2) λιπασμάτων με τους αντίστοιχους δείκτες αλατότητας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10-2. Δείκτης αλατότητας (Salt index) για διάφορα κοινά λιπάσματα.

Άλας (Salt)	Δείκτης αλατότητας Salt index*
Χλωριούχο κάλιο	116
Νιτρική αμμωνία	105
Νιτρικό νάτριο	100
Ουρία	75
Νιτρικό κάλιο	74
Θειϊκή αμμωνία	69
Νιτρικό ασβέστιο	65
Θειϊκό κάλιο	46
Φωσφορικό διαμμώνιο	34
Φωσφορικό μοναμμώνιο	30
Υπερφωσφορικό (0-46-0)	10
Δισόξινο φωσφορικό κάλιο	8

Rader et. al., Soil Sci. 55:201-218.

Ασκήσεις σχετικές με τα λιπάσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο των ασκήσεων.

11. ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΓΕΝΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Παραδείγματα ασκήσεων για το ολικό N.

- ☞ Μετά από εκχύλιση 5 g εδάφους με 100 ml νερού λήφθηκαν 4 ml για να προσδιοριστεί το ολικό N στο διάλυμα αυτό. Η μέτρηση ήταν 4 ml 0,1 N HCl. Πόση η συγκέντρωση του N στο έδαφος επί τοις %;
(Για υδατικά διαλύματα το ειδικό βάρος θεωρείται ότι είναι 1)
(Η κανονικότητα του διαλύματος τιτλοδότησης ήταν 0,1 N)
(Ο συντελεστής μετατροπής του οξέος σε N είναι 1,4 mg N / ml 0,1 N HCl)
- ☞ Σε 500 ml νερό διαλύονται 10 g λιπάσματος. Από το διάλυμα αυτό λήφθηκε ποσότητα 3 ml και προσδιορίστηκε το N με τη μέθοδο Kjeldahl. Κατά τη μέτρηση καταναλώθηκαν 14,357 ml 0,1 N HCl. Πόσο το καθαρό N σε 50 Kg λιπάσματος;
(Για υδατικά διαλύματα το ειδικό βάρος θεωρείται ότι είναι 1).
(Ο συντελεστής μετατροπής του οξέος σε N είναι 1,4 mg N / ml 0,1 N HCl)
- ☞ Από ένα μικτό λίπασμα που περιείχε N λήφθηκε ποσότητα 0,1 g και προσδιορίστηκε το N. Η μέτρηση ήταν 5 ml οξέος. Πόσο από αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να αυξηθεί το N του εδάφους κατά 0,2 % σε επιφάνεια ενός τετραγωνικού μέτρου και βάθους 10 cm;
(Φαινόμενο ειδικό βάρος εδάφους 1,2 g/cm³)
(Μοριακότητα του διαλύματος του οξέος 0,1M)*
(Ο συντελεστής μετατροπής του οξέος σε N είναι 1,4 mg N / ml 0,1 N HCl)
- ☞ Από διάλυμα N 28000 ppm λήφθηκε κάποια ποσότητα και συμπληρώθηκε με νερό μέχρι 100 ml. Από το διάλυμα που προέκυψε λήφθηκαν 5 ml και μετρήθηκε το N με τη μέθοδο Kjeldahl. Η μέτρηση ήταν 5 ml οξέος. Πόση η ποσότητα του διαλύματος που λήφθηκε από το αρχικό διάλυμα;
(Για υδατικά διαλύματα το ειδικό βάρος θεωρείται ότι είναι 1)
(Μοριακότητα του διαλύματος του οξέος 0,1)
(Ο συντελεστής μετατροπής του οξέος σε N είναι 1,4 mg N / ml 0,1 N HCl)

Υπολογισμός αποτελεσμάτων για Νιτρικό Αζωτο.

☞ Δίνονται τα πιο κάτω στοιχεία:

- ☞ Βάρος φυτικών ιστών που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του νιτρικού N 500 mg.
- ☞ Υγρασία των φυτικών ιστών 8,24%
- ☞ Ποσότητα εκχυλίσματος 50 ml.
- ☞ Ποσότητα εκχυλίσματος που λήφθηκε για τον προσδιορισμό 20 ml.
- ☞ Μέτρηση του δείγματος 0,14 ml H₂SO₄ 0,05 N.
- ☞ Μέτρηση του τυφλού 0,04 ml H₂SO₄ 0,05 N.

Ζητείται η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε NO₃-N.

Τα 100 mg φυτικών ιστών περιέχουν 8,24 mg νερού

Τα 500 mg “ “ “ X mg “

$$X = 500 \times 8,24 / 100 = 41,2 \text{ mg νερού.}$$

Ξηρό βάρος φυτικών ιστών 500 mg - 41,2 mg = 458,8 mg.

Βρίσκουμε πόση ποσότητα διαλύματος H₂SO₄ 0,05 N καταναλώθηκε για το δείγμα.

$$0,14 - 0,04 = 0,1 \text{ ml}$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε πόση ποσότητα διαλύματος θειϊκού οξέος 0,05 N θα χρειαζόταν για την ογκομέτρηση όλου του αρχικού εκχυλίσματος.

Για τα 20 ml χρειάστηκαν 0,1 ml H₂SO₄ 0,05 N

Για τα 50 ml “ “ X “ “

$$X = 0,1 \times 50 / 20 = 0,25 \text{ ml}$$

Το NO₃-N υπολογίζεται στη συνέχεια με βάση τον τύπο:

$$\text{NO}_3\text{-Nppm} = (700000 \times E) / B$$

$$700000 \times 0,25 / 458,8 = 381,43 \text{ ppm NO}_3\text{-N.}$$

Στον παραπάνω τύπο έχουμε:

E = ml H₂SO₄ 0,05 N που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση μετά την αφαίρεση του τυφλού.

B = Πραγματικό ξηρό βάρος των φυτικών ιστών.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων για το Αμμωνιακό Αζωτο.

☞ Δίνονται τα πιο κάτω θεωρητικά στοιχεία:

- ☞ Βάρος φυτικών ιστών που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του NH₄-N 500 mg.
- ☞ Υγρασία των φυτικών ιστών 8,24%
- ☞ Μέτρηση του δείγματος 0,34 ml 0,05 N H₂SO₄.
- ☞ Μέτρηση του τυφλού 0,04 ml 0,05 N H₂SO₄.

Ζητείται η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε NH₄-N.

Τα 100 mg φυτικών ιστών περιέχουν 8,24 mg νερού

Τα 500 mg “ “ “ X “ “

$$X = 500 \times 8,24 / 100 = 41,2 \text{ mg νερού.}$$

$$\text{Ξηρό βάρος φυτικών ιστών } 500 \text{ mg} - 41,2 \text{ mg} = 458,8 \text{ mg.}$$

Βρίσκουμε πόση ποσότητα διαλύματος 0,05 N H₂SO₄ καταναλώθηκε για το δείγμα.

$$0,34 - 0,04 = 0,3 \text{ ml}$$

Το NH₄-N υπολογίζεται στη συνέχεια με βάση τον τύπο:

$$\text{NH}_4\text{-N ppm} = (700000 \times E) / B$$

$$700000 \times 0,3 / 458,8 = 457,71 \text{ ppm NH}_4\text{-N.}$$

Στον παραπάνω τύπο έχουμε:

E = ml 0,05 N H₂SO₄ που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση μετά την αφαίρεση του τυφλού.

B = Πραγματικό ξηρό βάρος των φυτικών ιστών.

Παραδείγματα ασκήσεων για το P.

- ☞ Δίνονται 100 ml stock διαλύματος που προήλθαν από καύση 1,2 g φυτικών ιστών. Από το διάλυμα αυτό λήφθηκε ποσότητα 5 ml και τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο των 50 ml για την παρασκευή του διαλύματος μέτρησης. Η μέτρηση ήταν 4,5 ppm. Πόση η επί τοις % συγκέντρωση του P στους φυτικούς ιστούς;
- ☞ Παρασκευάστηκε διάλυμα 50 ml που προήλθε μετά από καύση 1,2 g φυτικών ιστών. Αν υποθέσουμε ότι λήφθηκαν 5 ml από αυτό για τον προσδιορισμό του P σε φιαλίδιο των 50 ml και η μέτρηση ήταν 6 ppm, πόση η επί τοις % συγκέντρωση του P στους φυτικούς ιστούς;
- ☞ Δίδεται διάλυμα με συγκέντρωση 500 ppm σε P. Υπολογίστε πόσα ml από αυτό το διάλυμα πρέπει να ληφθούν ώστε αν αραιωθούν στα 50 ml η μέτρηση να είναι 8 ppm.
- ☞ Δίδεται διάλυμα που έχει συγκέντρωση 500 ppm σε P μετά από αραιώση 1:1 που έγινε σ' αυτό. Υπολογίστε πόσα ml θα πρέπει να ληφθούν από το αναραιωτό διάλυμα ώστε αν αραιωθούν στα 50 ml η μέτρηση να είναι 16 ppm.
- ☞ Αν η μέτρηση για τον P είναι 12 ppm και με βάση ότι λήφθηκε ποσότητα stock 10 ml και φιαλίδιο των 50 ml, υπολογίστε τη συγκέντρωση του διαλύματος από το οποίο λήφθηκε η ποσότητα του stock.
- ☞ Πόση η περιεκτικότητα 100 g εδάφους σε P όταν: 20 g εδάφους εκχυλίστηκαν με 100 ml εκχυλιστικού. Από αυτό λήφθηκαν 5 ml για την παρασκευή του διαλύματος μέτρησης του P και χρησιμοποιήθηκε φιαλίδιο 50 ml. Η μέ-

τρηση ήταν 0,6 ppm.

- ☞ Δίδεται διάλυμα 500 ppm σε P. Μια ποσότητα από αυτό συμπληρώνεται με νερό μέχρι 100 ml. Από το δεύτερο αυτό διάλυμα παίρνεται ποσότητα 10 ml σε φιαλίδιο των 50 ml προκειμένου να μετρηθεί ο P. Η μέτρηση που λήφθηκε ήταν 5 ppm σε P. Υπολογίστε πόσα ml ήταν η ποσότητα που λήφθηκε από το αρχικό διάλυμα.

Παραδείγματα ασκήσεων για το Cl.

- ☞ Δίδεται διάλυμα για προσδιορισμό Cl με συγκέντρωση 2127 ppm σε Cl. Από αυτό λήφθηκε κάποια ποσότητα που αραιώθηκε στα 100 ml με νερό. Αν η μέτρηση του Cl έγινε σε 10 ml του αραιού διαλύματος και καταναλώθηκαν 2 ml διαλύματος νιτρικού αργύρου, πόσα ml ήταν η ποσότητα του διαλύματος που αραιώθηκε στα 100 ml;
(1 ml 0,05 N νιτρικού αργύρου ισοδυναμεί με 1,77285 mg Cl)
- ☞ Δίδεται διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης σε Cl. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνεται ποσότητα 5 ml και αραιώνεται σε τελικό όγκο 100 ml. Από αυτό παίρνεται ποσότητα 10 ml και μετράται το Cl. Αν η μέτρηση του Cl είναι 1,5 ml νιτρικού αργύρου πόση η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος;
(1ml 0,05 N νιτρικού αργύρου ισοδυναμεί με 1,77285 mg Cl)
- ☞ Δίδεται εκχύλισμα 5 g εδάφους με 100 ml νερό. Αν υποθέσουμε ότι η μέτρηση έγινε σε 5 ml από αυτό το εκχύλισμα και η μέτρηση είναι 2 ml νιτρικού αργύρου, πόση η συγκέντρωση σε ppm του Cl στο έδαφος;
(1ml 0,05 N νιτρικού αργύρου ισοδυναμεί με 1,77285 mg Cl)

Παραδείγματα ασκήσεων για το Mg.

- ☞ Δίδεται διάλυμα με συγκέντρωση σε Mg 730 ppm. Από αυτό παίρνεται κάποια ποσότητα και αραιώνεται μέχρι 100 ml με νερό. Σε 10 ml από το δεύτερο αυτό διάλυμα έγινε η μέτρηση του Mg και βρέθηκε ότι η ποσότητα του EDTA που καταναλώθηκε αποκλειστικά για το Mg ήταν 2,5 ml. Πόση η ποσότητα του διαλύματος που λήφθηκε και αραιώθηκε στα 100 ml;
(1ml 0,01 N EDTA ισοδυναμεί με 0,1216 mg Mg)
- ☞ Δίδεται διάλυμα 5 ml το οποίο συμπληρώνεται στα 100 ml. Από το διάλυμα αυτό παίρνεται ποσότητα 10 ml και προσδιορίζεται το Mg. Αν η ποσότητα του EDTA που καταναλώθηκε αποκλειστικά για το Mg ήταν 2,5 ml πόση η συγκέντρωση του Mg στο αρχικό διάλυμα;
(1ml 0,01 N EDTA ισοδυναμεί με 0,1216 mg Mg)

- ☞ Δίδεται διάλυμα που προήλθε από εκχύλιση 5 g εδάφους με 100 ml νερό. Από αυτό παίρνεται ποσότητα 10 ml και προσδιορίζεται το Mg. Αν υποθέσουμε ότι κατά την ογκομέτρηση η ποσότητα του EDTA που καταναλώθηκε αποκλειστικά για το Mg ήταν 2,5 ml πόση η συγκέντρωση του Mg σε ppm στο έδαφος;
(1ml 0,01 N EDTA ισοδυναμεί με 0,1216 mg Mg)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.

Παράδειγμα 1: Προσδιορισμός Cl.

- ☞ Για την κατανόηση του υπολογισμού των αποτελεσμάτων ας πάρουμε το παρακάτω υποθετικό παράδειγμα.
- ☞ SP εδάφους 45.
 - ☞ Ποσότητα εκχυλίσματος 30 ml.
 - ☞ Συμπλήρωση του εκχυλίσματος στα 100 ml με νερό.
 - ☞ Ποσότητα που λήφθηκε από το παραπάνω διάλυμα για τον υπολογισμό του Cl 10 ml.
 - ☞ Μέτρηση 1,2 ml διαλύματος νιτρικού αργύρου 0,05 N.
 - ☞ Συντελεστής μετατροπής Cl: 1ml νιτρικού αργύρου = 1,77285 mg Cl.

Ζητούνται:

- A. Η συγκέντρωση του Cl στο εκχύλισμα του εδάφους σε ppm και
B. Η συγκέντρωση του εδάφους σε Cl σε ppm.

Αρχικά υπολογίζουμε την ποσότητα του Cl στο διάλυμα που μετρήσαμε που είναι:

$$1,2 \times 1,77285 = \text{mg Cl.}$$

Η παραπάνω ποσότητα Cl περιέχεται στα 10 ml διαλύματος άρα σε ολόκληρο το διάλυμα θα περιέχεται:

Στα 10ml περιέχεται 2,12742 mg Cl.

Στα 100 ml “ X;

$$X = 2,12742 \times 100 / 10 = 21,2742 \text{ mg Cl.}$$

Όμως η ποσότητα αυτή προήλθε από τα 30 ml εκχυλίσματος οπότε:

Τα 30 ml ή τα 30000 mg περιέχουν 21,2742 mg Cl.

Τα 1000 ml ή τα 1000000 mg “ X mg Cl;

$$X = 21,2742 \times 1000000 / 30000 = 709,14 \text{ ppm (Πρώτη απάντηση)}$$

Τα 30 ml περιέχουν 21,2742 mg Cl.

Τα 45 ml (SP) περιέχουν X; mg Cl

$$X = 21,2742 \times 45 / 30 = 31,9113 \text{ mg Cl.}$$

Όμως τα 100 g ή τα 100000 mg του εδάφους περιέχουν 31,9113 mg Cl.

Τα 1000 g ή τα 1000000 mg του εδάφους περιέχουν X; mg Cl.
 X= 319,113 mg ή 319,113 ppm. (Δεύτερη απάντηση).

Παράδειγμα 2: Προσδιορισμός Ca

☞ Δίνονται τα παρακάτω στοιχεία:

4 g εδάφους εκχυλίστηκαν με 100 ml οξικού αμμωνίου για τον προσδιορισμό των εναλλακτικών κατιόντων. Σε 10 ml του παραπάνω εκχυλίσματος προσδιορίστηκε το Ca με τη μέθοδο EDTA και κατά τον προσδιορισμό καταναλώθηκαν 4,2 ml διαλύματος EDTA που είχε συντελεστή διόρθωσης 1,2.

Ζητούνται α) η συγκέντρωση του Ca στο εκχύλισμα σε ppm και

β) τα χιλιοστογραμμοϊσοδύναμα (me) του Ca στο έδαφος.

(1 ml 0,01 N EDTA εξουδετερώνει 0,2 mg Ca).

(Ατομικό βάρος Ca = 40,04).

4,2 ml 0,01 N EDTA x 1,2(ΣΔ) = 5,04 ml 0,01 N EDTA (Διορθωμένη μέτρηση)

1 ml 0,01 N EDTA εξουδετερώνει 0,2 mg Ca

5,04 ml 0,01 N EDTA “ X; mg Ca

X=0,2 x 5,04 = 1,008 mg Ca

Άρα τα 10 ml του εκχυλίσματος περιέχουν 1,008 mg Ca

ή τα 10.000 mg του εκχυλίσματος περιέχουν 1,008 mg Ca

τα 1000000 mg του εκχυλίσματος περιέχουν X; mg Ca

X = 100,8 mg Ca ή 100,8 ppm (Πρώτη απάντηση)

Από τα παραπάνω στοιχεία βρέθηκε ότι

τα 10 ml του εκχυλίσματος περιέχουν 1,008 mg Ca

τα 100 ml (όλη η ποσότητα του εκχυλίσματος) X; mg Ca περιέχει;

X = 100 x 1,008/10 = 10,08 mg Ca

Όμως η ποσότητα αυτή του Ca περιέχεται στα 4 g του εδάφους

Στα 100 g εδάφους πόση ποσότητα Ca περιέχεται;

X = 10,08 x 100 / 4 = 252 mg Ca

Όμως

Τα 20,04 mg του Ca είναι 1 me

Τα 252 mg πόσα me Ca είναι;

X= 12,57 me.

Άρα το έδαφος περιέχει 12,57 me Ca / 100 g εδάφους. (Δεύτερη απάντηση)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.

- ☞ Κατά την εδαφολογική ανάλυση για τον αφομοιώσιμο P στο έδαφος με τη μέθοδο Olsen βρέθηκε ότι η τιμή του ήταν 42 ppm. Πόση ποσότητα φωσφορικού λιπάσματος (0-20-0) πρέπει να προστεθεί προκειμένου η τιμή αυτή να αυξηθεί στα 60 ppm.

Σημείωση: Ο υπολογισμός θα πρέπει να γίνει για επιφάνεια ενός στρέμματος σε βάθος μέχρι 30 cm και ειδικό βάρος εδάφους $1,3 \text{ g/cm}^3$.

Ο όγκος του εδάφους σε επιφάνεια ενός στρέμματος και βάθος 30 cm είναι:
 $1000 \text{ m}^2 \times 0,3 \text{ m} = 300 \text{ m}^3$

Το βάρος του εδάφους του παραπάνω όγκου είναι
 $300 \text{ m}^3 \times 1,3 = 390 \text{ τόνοι ή } 390.000 \text{ Kg}$.

Με βάση το αποτέλεσμα της ανάλυσης (42 ppm) και της επιδιωκόμενης τιμής 60 ppm η διαφορά ανά χιλιόγραμμο εδάφους είναι $60 - 42 = 12 \text{ ppm ή } 12 \text{ mg P}$.

Η ποσότητα P που απαιτείται για το συνολικό βάρος του εδάφους (390000 Kg) είναι $390000 \times 12 = 4680000 \text{ mg ή } 4680 \text{ g ή } 4,680 \text{ Kg}$.

Άρα η ποσότητα του P που πρέπει να προστεθεί στο έδαφος για να πάει η τιμή του P από 42 σε 60 ppm είναι 4,680 Kg. Την ποσότητα αυτή θα την πάρουμε από φωσφορικό λίπασμα 0-20-0. Το λίπασμα αυτό περιέχει 20 Kg P_2O_5 στα 100 Kg λιπάσματος. Όμως η περιεκτικότητα του λιπάσματος σε καθαρό P είναι:

Τα 142 Kg (M.B του P_2O_5) του P_2O_5 περιέχουν 62 Kg P.

Τα 20 Kg του P_2O_5 που περιέχουν τα 100 Kg του λιπάσματος X; P περιέχουν;

$$X = 20 \times 62 / 142 = 8,73 \text{ Kg}.$$

Άρα τα 100 Kg του λιπάσματος 0-20-0 περιέχουν 8,73 Kg P.

Κατά συνέπεια η ποσότητα του λιπάσματος που χρειάζεται για το συνολικό βάρος του εδάφους είναι:

Τα 100 Kg του λιπάσματος 0-20-0 περιέχουν 8,73 Kg P.

X; Kg λιπάσματος « « 4,68 Kg P.

$$X = 100 \times 4,68 / 8,73 = 53,60 \text{ Kg λιπάσματος}$$

Άρα πρέπει να προστεθούν 53,6 Kg λιπάσματος για να αυξηθεί ο P από 42 σε 60 ppm σε έδαφος επιφάνειας 1000 m^2 και βάθος 30 cm.

Παρασκευή τύπου

- ☞ Δίνονται τα λιπάσματα νιτρικό κάλιο (13-0-46), φωσφορικό λίπασμα (0-20-0) και θειϊκή αμμωνία (21-0-0). Να παρασκευαστεί ο τύπος 6-8-8.

Το ζητούμενο μίκτο λίπασμα πρέπει να περιέχει 6 Kg N, 8 Kg P_2O_5 και 8 Kg K_2O .

Παίρνοντας το λίπασμα 13-0-46 για να πάρουμε το K έχουμε:

46 Kg K_2O περιέχονται στα 100 Kg Νιτρικού Καλίου

8 Kg K_2O περιέχονται σε X; Kg Νιτρικού Καλίου;

$$X = 8 \times 100 / 46 = 17,4 \text{ Kg}$$

Έτσι παίρνοντας 17,4 Kg λιπάσματος εξασφαλίζουμε τα 8 Kg του K_2O . Όμως ταυτόχρονα παίρνουμε και κάποια ποσότητα N που είναι:

Τα 100 Kg του λιπάσματος 13-0-46 περιέχουν 13 Kg N

Τα 17,4 Kg « « « X; Kg N περιέχουν;

$$X = 13 \times 17,4 / 100 = 2,262 \text{ Kg N.}$$

Δεδομένου ότι χρειαζόμαστε 6 Kg N τη διαφορά $6 - 2,262 = 3,738 \text{ Kg N}$ θα την πάρουμε από το λίπασμα θειϊκή αμμωνία (21-0-0).

Τα 100 Kg του λιπάσματος 21-0-0 περιέχουν 21 Kg N

X; Kg « « « « 3,738 Kg N;

$$X = 3,738 \times 100 / 21 = 17,8 \text{ Kg λιπάσματος 21-0-0.}$$

Τα 100 Kg του λιπάσματος 0-20-0 περιέχουν 20 Kg P_2O_5

X; Kg « « « « 8 Kg P_2O_5 ;

$$X = 100 \times 8 / 20 = 40 \text{ Kg λιπάσματος 0-20-0}$$

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα η συνολική ποσότητα λιπασμάτων είναι:

17,4 Kg νιτρικό κάλιο

17,8 Kg θειϊκή αμμωνία

40 Kg φωσφορικού λιπάσματος 0-20-0

Το σύνολο των ποσοτήτων των τριών λιπασμάτων είναι:

$$17,4 + 17,8 + 40 = 75,2 \text{ Kg.}$$

Δεδομένου όμως ότι τα στοιχεία που αναφέρονται στο υπό παρασκευή λίπασμα πρέπει να υπάρχουν σε 100 Kg λιπάσματος αναγκαζόμαστε να προσθέσουμε στις παραπάνω ποσότητες και $100 - 75,2 = 24,8 \text{ Kg}$ αδρανούς υλικού ώστε να συμπληρωθούν τα 100 Kg. Έτσι το μικό λίπασμα που παρασκευάστηκε είναι του τύπου 6-8-8.

Προσθήκη στοιχείου

☞ Δίνονται τα λιπάσματα:

Νιτρικό κάλιο (13-0-46)

Φωσφορικό (0-20-0) και

Νιτρική αμμωνία (33,5-0-0)

Να υπολογιστούν οι ποσότητες που πρέπει να ληφθούν από αυτά προκειμένου να γίνει λίπανση ενός στρέμματος με 12 μονάδες N, 10 μονάδες P και 14 μονάδες K.

(Οι μονάδες αναφέρονται σε N, P_2O_5 και K_2O)

Παίρνοντας τις μονάδες του K από το νιτρικό K έχουμε:

Τα 100 Kg 13-0-46 περιέχουν 46 μονάδες K

X; Kg “ “ 14 “ “;

$$X=100 \times 14 / 46 = 30.44 \text{ Kg } 13-0-46$$

Όμως η ποσότητα αυτή δεν περιέχει μόνο Κ αλλά και Ν. Η ποσότητα Ν που περιέχει σε μονάδες Ν είναι:

Τα 100 Kg 13-0-46 περιέχουν 13 μονάδες Ν

Τα 30,44 X; « «;

$$X= 30.44 \times 13 / 100 = 3.9572 \text{ μονάδες Ν.}$$

Δεδομένου όμως ότι χρειαζόμαστε 12 μονάδες Ν τις υπόλοιπες που είναι $12 - 3.9572 = 8.0428$ θα τις πάρουμε από τη νιτρική αμμωνία. Έτσι έχουμε:

Τα 100 Kg 33,5-0-0 περιέχουν 33,5 Kg Ν.

X; 8,0428 “;

$$X= 8,0428 \times 100 / 33,5 = 24 \text{ Kg } 33,5-0-0$$

Τέλος υπολογίζουμε την ποσότητα του φωσφορικού λιπάσματος ως εξής:

Τα 100 Kg 0-20-0 περιέχουν 20 Kg P_2O_5 .

X; 10 Kg P_2O_5 ;

$$X = 100 \times 10 / 20 = 50 \text{ Kg } 0-20-0$$

Τελικά οι ποσότητες των παραπάνω λιπάσμάτων που πρέπει να εφαρμοστούν για να προσθέσουμε 12 μονάδες Ν, 10 μονάδες Ρ και 14 μονάδες Κ είναι:

24 Kg 33,5-0-0

50 Kg 0-20-0 και

30.44 Kg 13-0-46

Παρασκευή διαλύματος στοιχείων.

☞ Δίδεται το λίπασμα νιτρική αμμωνία (33,5-0-0):

Να παρασκευαστεί διάλυμα 100 λίτρων με συγκέντρωση 200 ppm σε Ν:

200 ppm σημαίνει στα 1000000 μέρη διαλύματος 200 μέρη Ν ή

στα 1000000 mg 200 mg Ν ή

στα 1000 ml 200 mg Ν ή

στο 1 λίτρο 200 mg Ν ή 0,2 g Ν.

Άρα στα 100 λίτρα διαλύματος χρειάζονται $0,2 \times 100 = 20 \text{ g Ν}$

Την ποσότητα αυτή του Ν θα την πάρουμε από το λίπασμα Νιτρικής αμμωνίας όπου:

Τα 100 g Νιτρικής αμμωνίας περιέχουν 33,5 g Ν

« X; “ “ “ 20 g Ν;

$$X=100 \times 20 / 33,5 = 59.7 \text{ g λιπάσματος.}$$

☞ Δίδεται το φωσφορικό λίπασμα (0-20-0):

Να παρασκευαστεί διάλυμα 500 λίτρων με συγκέντρωση 80 ppm σε Ρ:

Με βάση την παραπάνω διαδικασία το 1 λίτρο του διαλύματος πρέπει να περιέχει 80 mg Ρ. Άρα τα 500 λίτρα πρέπει να περιέχουν $500 \times 80 = 40000 \text{ mg Ρ}$ ή

40 g P.

Την ποσότητα αυτή του P πρέπει να την πάρουμε από το φωσφορικό λίπασμα που η περιεκτικότητα του δεν εκφράζεται σε P αλλά σε P_2O_5 . Έτσι υπολογίζουμε την ποσότητα των 40 g P σε πόση ποσότητα P_2O_5 αντιστοιχεί ως εξής:

$$A.B P=31 \quad \text{άρα } P_2= 31 \times 2 =62$$

$$A.B O=16 \quad \text{άρα } O_5 = 16 \times 5 =80$$

$$\text{Μοριακό βάρος } P_2O_5 = 62 + 80 =142$$

Τα 142 g P_2O_5 περιέχουν 62 g P

X g P_2O_5 περιέχουν 40 g P;

$$X = 40 \times 142 / 62 = 91.62 \text{ g } P_2O_5$$

Την ποσότητα αυτή του P_2O_5 θα πάρουμε από το φωσφορικό λίπασμα όπου:

Τα 100 g 0-20-0 περιέχουν 20 g P_2O_5

X g 0-20-0 περιέχουν 91.62 g P_2O_5 ;

$X = 100 \times 91,62 / 20 = 458$ g λιπάσματος πρέπει να διαλυθούν στα 500 λίτρα νερό.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε P 0,8%
 - Ποσότητα Φ.Ι. που ζυγίστηκε 1,2 g
 - Ποσότητα του stock 100 mL.
 - Αραίωση 1:1
 - Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 20 mL.
 - Φιαλίδιο που χρησιμοποιήθηκε των 100 mL.
- Πόση η συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης σε P.
Αποτέλεσμα: 9.6 ppm

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα του P στο stock διάλυμα 20 mg
 - Συγκέντρωση του P στο διάλυμα μέτρησης 4 ppm
 - Φιαλίδιο παρασκευής του διαλύματος μέτρησης 50 mL
 - Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 10 mL
 - Αραίωση του stock 1:4
- Πόση η ποσότητα του stock
Αποτέλεσμα: 200 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών ιστών σε P 0,6%
- Ποσότητα Φ.Ι. που ζυγίστηκε για καύση 1,2 g.
- Ποσότητα stock 100 mL.
- Ποσότητα που λήφθηκε από αραιωμένο stock 20 mL.

- Μέτρηση 14,4 ppm
- Φιαλίδιο που χρησιμοποιήθηκε 50 mL
Πόση η αραιώση του stock ?
Αποτέλεσμα: Σ.Α=2

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα του stock διαλύματος σε Fe 0,15 mg.
- Φιαλίδιο παρασκευής του διαλύματος μέτρησης 25 mL
- Συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης 0,3 ppm
Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 10 mL
Πόση είναι η συνολική ποσότητα του stock διαλύματος
Αποτέλεσμα: 200 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα του stock διαλύματος σε Fe 0,3 mg.
- Ποσότητα του stock 200 mL.
- Συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης 0,3 ppm
- Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 20 mL
Σε τι φιαλίδιο έγινε η παρασκευή του διαλύματος μέτρησης
Αποτέλεσμα: 100 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Συγκέντρωση του stock διαλύματος σε Fe 1,5 ppm
- Συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης 0,3 ppm
- Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 20 mL
Σε τι φιαλίδιο έγινε η παρασκευή του διαλύματος μέτρησης
Αποτέλεσμα: 100 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Fe 625 ppm
- Ποσότητα stock διαλύματος 200 mL.
- Φιαλίδιο παρασκευής του διαλύματος μέτρησης 25 mL
- Συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης 1,2 ppm
- Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 10 mL
Πόση ποσότητα Φ.Ι ζυγίστηκε για καύση
Αποτέλεσμα: 0.96 g

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Fe 625 ppm.

- Ποσότητα Φ.Ι που ζυγίστηκε για καύση 1,0000 g.
- Φιαλίδιο παρασκευής του διαλύματος μέτρησης 25 mL.
- Συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης 1 ppm.
- Ποσότητα που λήφθηκε από το stock 10 mL.

Πόση είναι η συνολική ποσότητα του stock διαλύματος

Αποτέλεσμα: 250 mL

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών ιστών σε Κάλι 3,2%
- Συγκέντρωση του K στο Stock διάλυμα 325 ppm
- Ποσότητα stock 200 mL.

Πόση ποσότητα Φυτικών Ιστών ζυγίστηκε για καύση

Αποτέλεσμα: 2.031 g

Δίνονται τα στοιχεία:

- Διάλυμα K 500 ppm

Πόση ποσότητα από το διάλυμα αυτό πρέπει να ληφθεί ώστε όταν αραιωθεί σε 50 mL το διάλυμα που προκύπτει να έχει συγκέντρωση 20 ppm Καλίου

Αποτέλεσμα: 2 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε K 3,2%
- Ποσότητα που ζυγίστηκε 1 g
- Ποσότητα stock διαλύματος 100 mL
- Συγκέντρωση του διαλύματος μέτρησης σε K 16 ppm.

Τι αραιώση έγινε στο stock διάλυμα

Αποτέλεσμα: 1:19

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών ιστών σε Κάλι 4,0%
- Ποσότητα stock 200 mL.
- Αραίωση του stock 1:4
- Ποσότητα Φ.Ι που ζυγίστηκε 1,2025 g.

Πόση η περιεκτικότητα K σε 100 mL αραιωμένου διαλύματος

Αποτέλεσμα: 4.81 mg

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών ιστών σε Κάλι 4,0%
- Ποσότητα stock 200 mL.

- Αραίωση του stock 1:8
- Ποσότητα Φ.Ι που ζυγίστηκε 1,2025 g.
Πόση η συγκέντρωση του Κ στο αραιωμένο stock διάλυμα
Αποτέλεσμα: 26,7222 ppm

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών ιστών σε Κάλι 4,25%
- Αραίωση ένα μέρος stock και 5 μέρη νερό.
- Συγκέντρωση του Κ στο αραιωμένο stock διάλυμα 72 ppm
- Ποσότητα stock 200 mL.
Πόση ποσότητα Φυτικών Ιστών ζυγίστηκε για καύση
Αποτέλεσμα: 2,0329 g

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών ιστών σε Κάλι 4,25%
- Συγκέντρωση του Κ στο Stock διάλυμα 432 ppm
- Ποσότητα stock 200 mL.
Πόση ποσότητα Φυτικών Ιστών ζυγίστηκε για καύση
Αποτέλεσμα: 2,0329 g

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ Ca ΚΑΙ Mg

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών Ιστών σε Ca 7,984%
- Πραγματικό βάρος ξηρών φυτικών ιστών (καύση) 1,2024 g.
- Ποσότητα Stock διαλύματος που μετρήθηκε 10 mL
- Αραίωση 1:9
- Μέτρηση Ca 2,4 mL EDTA
- Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
Πόση είναι η ποσότητα του stock
Αποτέλεσμα: 200 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Stock διάλυμα 200 mL.
- Περιεκτικότητα του stock σε Ca 32 mg.
- Αραίωση 1:1 για τον προσδιορισμό Ca+Mg.
- Η μέτρηση έγινε σε 10 mL αραιωμένου διαλύματος
- Ενδειξη μέτρησης Ca+Mg 6 mL EDTA
- Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Συντελεστής Mg: 1 mL EDTA = 0,0001216 g Mg.
Πόση η περιεκτικότητα του stock σε Μαγνήσιο;

Αποτέλεσμα: 9,728 mg

Δίνονται τα στοιχεία:

- Stock διάλυμα 100 mL.
- Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Ca 5,32%
- Αραίωση 1:11
- Η μέτρηση έγινε σε 10 mL αραιωμένου διαλύματος
- Ενδειξη μέτρησης 3,2 mL 0,01 N EDTA
- Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.

Πόση η ποσότητα Φυτικών ιστών ζυγίστηκε για καύση

Αποτέλεσμα: 1,4436 g

Δίνονται τα στοιχεία:

- Stock διάλυμα 200 mL
- Αραίωση 1:10
- Ποσότητα του stock που μετρήθηκε 10 mL.
- Μέτρηση Ca: 2,8 mL EDTA 0,01 N.
- Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Συντελεστής διόρθωσης του διαλύματος 0,01 N EDTA 1,02
- Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Ca 4,84%

Πόση ποσότητα φυτικών ιστών ζυγίστηκε για καύση

Αποτέλεσμα: 2,5963 g

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα του stock σε Ca+Mg 70,656 mg
- Stock διάλυμα 200 mL.
- Η μέτρηση του Ca και του Ca+Mg έγινε σε 10 mL
- αραιωμένου διαλύματος
- Ενδειξη μέτρησης Ca 3,2 mL EDTA
- Ενδειξη μέτρησης Ca+Mg 5.2 mL EDTA
- Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Συντελεστής Mg: 1 mL EDTA = 0,0001216 g Mg.

Πόση η αραίωση του stock

Αποτέλεσμα: 1:3 Δηλ. Σ.Α=4

Δίνονται τα στοιχεία:

- Συγκέντρωση του stock σε Ca 80 ppm
- Ποσότητα Stock διαλύματος που μετρήθηκε το Ca 5 mL
- Ποσότητα αραιωμένου 1:2 stock που μετρήθηκε το Mg 10 mL.
- Μέτρηση μόνο Μαγνησίου 2 mL EDTA.
- Συντελεστής Ca 0,0002 g ανά mL EDTA.

Πόση η μέτρηση του Ca+Mg σε 10 mL αναραιώτου stock

Αποτέλεσμα: 10 mL EDTA

Δίνονται τα στοιχεία:

- Stock διάλυμα 200 mL.
 - Πραγματικό βάρος ξηρών φυτικών ιστών (καύση) 1,2024 g
 - Ποσότητα Stock διαλύματος που μετρήθηκε 10 mL
 - Αραίωση 1:9
 - Μέτρηση Ca 2,4 mL EDTA
 - Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Πόση είναι η % περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Ca
Αποτέλεσμα: 7,984%

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα των Φυτικών Ιστών σε Ca 3.992%
 - Πραγματικό βάρος ξηρών φυτικών ιστών (καύση) 1,2024 g
 - Stock διάλυμα 200 mL
 - Συντελεστής αραίωσης 5
 - Μέτρηση Ca 2,4 mL EDTA
 - Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Πόση ποσότητα αραιωμένου stock λήφθηκε για τη μέτρηση του Ca
Αποτέλεσμα: 10 mL

Δίνονται τα στοιχεία:

- Περιεκτικότητα του stock σε Ca+Mg 70,656 mg
 - Stock διάλυμα 200 mL.
 - Αραίωση 1:3
 - Η μέτρηση έγινε σε 10 mL αραιωμένου διαλύματος
 - Ενδειξη μέτρησης Ca 3,2 mL EDTA
 - Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Πόση η ποσότητα του Μαγνησίου στο stock
Αποτέλεσμα: 19,456 mg

Δίνονται τα στοιχεία (θεωρητικά).

- Ποσότητα Φ.Ι. που ζυγίστηκε 0.9624 g.
 - Περιεκτικότητα των Φ.Ι σε Ca 5,32%
 - Ποσότητα stock 100 mL
 - Συντελεστής Ca: 1 mL EDTA = 0,0002 g Ca.
- Πόση η μέτρηση σε 10 mL αραιωμένου 1:3 stock
Αποτέλεσμα: 6,4 mL EDTA

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΑΛΕΞΙΑΔΗ, Κ.Α., 1977. Φυσική και Χημική ανάλυσις του εδάφους. Παν. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.
- BARKER, A.V., 1974. Nitrate determination in soil, water and plants. Massachusetts Agr. Exp. St. Bull No. 611.
- BLACK, C.A., EVANS, D.D., WHITE, J.L., ENSMINGER, L and CLARK, F. Methods of soil analysis. Am. Soc. At Agr. Inc.
- CHAPMAN, H.D. and PRATT, P.F., 1981. Methods of analysis for soils, plants and waters. Univ. of Callifornia.
- EVENHUIS, B., and DE WAARD, P.W.F., 1977. Principles and practices in plant analysis. FAO. Soil Bulletin 38/1:152-163.
- GAINES, P.T and MITCHELL, G.A., 1979. Chemical methods for soil and plant analysis. Univ. of Georgia. Agr. Handbook No.1
- GORSUCH, T. T. 1970. Destruction of organic matter. Vol. 39. International Series in Monographs in Analytical Chemistry. Pergamon Press, New York.
- HALVIN J. L. and P.N. SOLTANPOUR. 1980. A nitric acid plant tissue digest method for use with inductively couple plasma spectrometry. Commun. Soil. Sci. Soc. Amer, Madison, Winsconsin.
- HESSE, P, 1971. A textbook of soil chemical analysis. John Murray.
- HORWITZ, (ed). 1980. Official methods of analysis of the association of the analytical chemists. Section AOAC. Arlington Virginia.
- JACKSON, M.L., 1962. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall Inc.
- MARTIN-PREVEL, P. GAGNARD, J and GAUTIER, P., 1984. Plant Analysis. Lavoisier Pub.Inc. New York.
- MILLS, K.J., 1974. Sensitivity, Accuracy and Precision in Atomic Absorption Spectrophotometry. Apli. News, Issue 16.
- PIPER, C. S. 1942. Soil and plant analysis. Hassel Press, Adelaide Australia.
- SAHRAWAT, K.L and PONNAMPERUMA, F.N., 1978. Measurement of Exchangeable NH_4 in tropical Rice soils. Soil sci. soc. Am. J. 42:228-283.
- ΤΣΙΤΣΙΑΣ, Κ. 1980. Φυλλοδιαγνωστική. ΥΠΕΠΘ.
- VOGEL, A., 1978. Textbook of quantitative inorganic analysis. John Wiley and Sons, Inc, New York.
- ΧΑΤΖΗΩΑΝΝΟΥ, Θ.Π., 1980. Εργαστηριακές ασκήσεις ποσοτικής αναλυτικής Χημείας. Παν. ΑΘΗΝΑ.

13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΒΑΡΩΝ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όνομα	Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	Ατομικό Βάρος	Όνομα	Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	Ατομικό Βάρος
Arsenic	As	33	74.91	Germanium	Ge	32	72.60
Astatine	At	85	210	Gold	Au	79	197
Barium	Ba	56	137.36	Hafnium	Hf	72	178.6
Berkelium	Bk	97	249	Helium	He	2	4.003
Beryllium	Be	4	9.013	Holmium	Ho	67	164.94
Bismuth	Bi	83	209	Hydogen	H	1	1.008
Boron	B	5	10.82	Indium	In	49	114.76
Bromine	Br	35	79.916	Iodine	I	53	126.91
Cadmium	Cd	48	112.41	Iridium	Ir	77	192.2
Calcium	Ca	20	40.08	Iron	Fe	26	55.85
Californium	Cf	98	249	Krypton	Kr	36	83.8
Carbon	C	6	12.010	Lanthanum	La	57	138.92
Cerium	Ce	58	140.13	Lead	Pb	82	207.21
Cesium	Cs	55	132.91	Lithium	Li	3	6.940
Chlorine	Cl	17	35.457	Lutetium	Lu	71	174.99
Chromium	Cr	24	52.01	Magnesium	Mg	12	24.32
Cobalt	Co	27	58.94	Manganese	Mn	25	54.94
Columbium	δεξ	Niobium		Mendelevium	Md	101	256
Copper	Cu	29	63.54	Mercury	Hg	80	200.61
Curium	Cm	96	245	Molybdenum	Mo	42	95.95
Dysprosium	Dy	66	162.46	Neodymium	Nd	60	144.27
Einsteinium	Es	99	254	Neon	Ne	10	20.183
Erbium	Er	68	168.94	Neptunium	Np	93	237
Europium	Eu	63	152	Nickel	Ni	28	58.69
Niobium	Nb	41	92.91	Silicon	Si	14	28.09
Nitrogen	N	7	14.008	Silver	Ag	47	107.880
Nobelium	No	102	253	Sodium	Na	11	22.991
Osmium	Os	76	190.2	Strondium	Sr	38	87.63
Oxygen	O	8	16	Sulfur	S	16	32.066
Palladium	Pd	46	106.7	Tantalum	Ta	73	180.95
Phosphorus	P	15	30.975	Technetium	Tc	43	99
Platinum	Pt	78	195.23	Tellurium	Te	52	127.61
Plutonium	Pu	94	242	Terbium	Tb	65	158.93
Polonium	Po	84	210	Thallium	Tl	81	204.39
Potassium	K	19	39.1	Thorium	Th	90	232.05
Praseodymium	Pr	59	140.92	Thulium	Tm	69	169.4
Promethium	Pm	61	145	Tin	Sn	50	118.70
Protactinium	Pa	91	231	Titanium	Ti	22	47.90
Radium	Ra	88	226.05	Tungsten	W	74	183.92
Radon	Rn	86	222	Uranium	U	92	238.07
Rhenium	Re	75	186.31	Vanadium	V	23	50.95
Rhodium	Rh	45	102.91	Xenon	Xe	54	131.3
Rubidium	Rb	37	85.48	Ytterbium	Yb	70	173.04
Ruthenium	Ru	44	101.1	Yttrium	Y	39	88.92
Samarium	Sm	62	150.43	Zinc	Zn	30	65.38
Scandium	Sc	21	44.96	Zirconium	Zr	40	91.22
Selenium	Se	34	78.96				

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα	2-1. Πληροφοριακό έντυπο δείγματος εδάφους	10
Εικόνα	2-2. Πληροφοριακό έντυπο δείγματος φυτικών ιστών	11
Εικόνα	3-1. Τρόποι χωρισμού τεμαχίων για δειγματοληψία.	12
Εικόνα	3-2. Τρόποι χωρισμού αγροτεμαχίων για δειγματοληψία σε ανομοιογενείς συνθήκες.	13
Εικόνα	3-3. Παραστατική παρουσίαση καθορισμένου φυτικού τμήματος.....	13
Εικόνα	3-4. Πληροφοριακό έντυπο ανάλυσης φυτικών ιστών.	16
Εικόνα	3-5. Πυριαντήριο ξήρανσης φυτικών ιστών.	18
Εικόνα	3-6. Διάφοροι τύποι γουδιών	19
Εικόνα	3-7. Μύλοι με μαχαίρια.	19
Εικόνα	3-8. Μύλος άλεσης φυτικών ιστών με μπίλιες	19
Εικόνα	3-9. Τρόπος στερέωσης των κύπελων.	20
Εικόνα	3-10. Κύπελα και μπίλιες.....	20
Εικόνα	3-11. Μηχανισμός λειτουργίας στο μύλο άλεσης με μπίλιες.	20
Εικόνα	3-12. Μύλος με μαχαίρια.....	21
Εικόνα	3-13. Θάλαμος κοπής και τρόπος διάταξης των μαχαιριών	21
Εικόνα	3-14. Παλαιότεροι τύποι αναλυτικών ζυγών.	22
Εικόνα	3-15. Ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός.....	22
Εικόνα	3-16. Ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός.	24
Εικόνα	3-17. Δοχεία προσδιορισμού υγρασίας.....	25
Εικόνα	3-18. Διάφοροι τύποι ξηραντήρων.....	25
Εικόνα	3-19. Πυριαντήριο	26
Εικόνα	3-20. Διάφοροι τύποι χωνευτηρίων.	31
Εικόνα	3-21. Διάφοροι τύποι πλακών θέρμανσης.	31
Εικόνα	3-22. Φούρνος αποτέφρωσης.....	31
Εικόνα	4-1. Ημιαυτόματη συσκευή πέψης και απόσταξης αζώτου.....	37
Εικόνα	4-2. Φιάλη Kjeldahl.	37
Εικόνα	4-3. Αριστερά: Χωριστές συσκευές. Δεξιά: Πέψη και απόσταξη μαζί.....	38
Εικόνα	4-4. Τρόπος διατήρησης διαλύματος NaOH για τον προσδιορισμό του N.	38
Εικόνα	4-5. Συσκευή απόσταξης αζώτου με ατμό.....	42
Εικόνα	6-1. Μήκος κύματος	54
Εικόνα	6-2. Περιοχές φάσματος του φωτός.....	54
Εικόνα	6-3. Χαρακτηριστικά μήκη κύματος διαφόρων στοιχείων.....	55
Εικόνα	6-4. Παραστατική παρουσίαση διέγερσης ατόμων.	55

Εικόνα	6-5. Παραστατικό διάγραμμα της αρχής της φλογοφωτομετρίας.	55
Εικόνα	6-6. Φλογοφωτόμετρο τύπου Jenway.....	56
Εικόνα	6-7. Διάφορα μέρη της φλόγας.....	56
Εικόνα	6-8. Διάγραμμα του συστήματος τροφοδοσίας του διαλύματος.....	57
Εικόνα	6-9. Βασικά μέρη του φλογοφωτομέτρου	57
Εικόνα	6-10. Παραστατική παρουσίαση φλογοφωτομέτρου με τα διάφορα εξαρτήματα	58
Εικόνα	6-11. Καμπύλη αναφοράς φλογοφωτόμετρου με standards από 0 έως 100 ppm.....	60
Εικόνα	7-1. Σχέσεις προσπίπτουσας και διερχόμενης ακτινοβολίας.....	63
Εικόνα	7-2. Ακτινοβολίες που υπάρχουν σε μια κυψελίδα με διάλυμα.....	64
Εικόνα	7-3. Σχηματική παράσταση φωτόμετρου.....	65
Εικόνα	7-4. Λυχνία Βολφραμίου.	65
Εικόνα	7-5. Διάφοροι τύποι κυψελίδων.....	65
Εικόνα	7-6. Τρόποι διάσπασης του φωτός.....	66
Εικόνα	7-7. Παραστατικός τρόπος διάσπασης του φωτός με μονοχρώματα.....	66
Εικόνα	7-8. Φωτοπολλαπλασιαστής.....	67
Εικόνα	7-9. Οπτικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου απλής δέσμης.....	67
Εικόνα	7-10. Μηχανισμός επιλογής μήκους κύματος σε φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης.....	67
Εικόνα	7-11. Παραστατικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer διπλής δέσμης.....	68
Εικόνα	7-12. Φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης Sectronic 20.....	68
Εικόνα	8-1. Περιοχές φάσματος και εκπομπής ακτινοβολίας K και Na.....	80
Εικόνα	8-2. Μήκη κύματος διαφόρων στοιχείων.....	80
Εικόνα	8-3. Παραστατική παρουσίαση της αρχής της Ατομικής Απορρόφησης.....	81
Εικόνα	8-4. Λειτουργία Α.Α.....	81
Εικόνα	8-5. Φ.Α.Α. με χρήση φλόγας (αριστερά) και χρήση φούρνου γραφίτη (δεξιά).....	81
Εικόνα	8-6. Τύποι καθοδικών λυχνιών	82
Εικόνα	8-7. Λυχνία εκκενώσεως χωρίς ηλεκτρόδια (EDL Lamp).....	83
Εικόνα	8-8. Λύχνος Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης.....	83
Εικόνα	8-9. Κατασκευαστικές λεπτομέρειες λύχνου φασματοφωτομέτρου Α.Α.....	84
Εικόνα	8-10. Σχηματική παράσταση εύρους σχισμής.....	85
Εικόνα	8-11. Σχηματική παράσταση μήκους κύματος διαφόρων στοιχείων....	85
Εικόνα	8-12. Σκαρίφημα Φ.Α.Α απλής δέσμης (κάτω) και διπλής δέσμης (επάνω)	86
Εικόνα	8-13. Σχηματική παρουσίαση φασματοφωτομέτρου Α.Α.....	

	διπλής δέσμης με διορθωτή θορύβου.....	86
Εικόνα 8-14.	Σχηματική παράσταση διόρθωσης θορύβου.....	87
Εικόνα 8-15.	Διορθωτής θορύβου (αριστερά) και καμπύλη απόδοσης του σε ενέργεια (δεξιά).....	87
Εικόνα 8-16.	Τρόπος απομόνωσης της ακτινοβολίας σε Φ.Α.Α απλής δέσμης (αριστερά) και διπλής δέσμης (δεξιά).....	89
Εικόνα 8-17.	Τρόπος απομόνωσης καθαρού σήματος.....	89
Εικόνα 8-18.	Σχηματική παρουσίαση χρόνου ολοκλήρωσης.....	91
Εικόνα 8-19.	Πίνακας προσδιορισμού στοιχείων με Α.Α.....	93
Εικόνα 8-20.	Διάφορες καμπύλες βαθμονόμησης.....	97
Εικόνα 8-21.	Σωλήνας φούρνου γραφίτη (αριστερά) και σε διάφορες τομές (δεξιά).....	102
Εικόνα 8-22.	Φούρνος γραφίτη με πλατφόρμα.....	102
Εικόνα 8-23.	Εικόνα φούρνου γραφίτη.....	103
Εικόνα 8-24.	Λεπτομέρειες στήριξης του σωλήνα και λοιπών εξαρτημάτων.....	103
Εικόνα 8-25.	Διάγραμμα ροής των αερίων σε φούρνο γραφίτη.....	104
Εικόνα 8-26.	Πρόγραμμα φούρνου γραφίτη.....	105
Εικόνα 8-27.	Μέτρηση σε φούρνο γραφίτη του στοιχείου Pb.....	106
Εικόνα 8-28.	Σήμα Pt και σήμα θορύβου που δημιουργείται από το Fe.....	106
Εικόνα 9-1.	Σχέδιο πειραματικού με 7 επεμβάσεις σε 4 επαναλήψεις.....	109
Εικόνα 9-2.	Τρόπος καταγραφής πειραματικών αποτελεσμάτων.....	110
Εικόνα 9-3.	Τρόπος καταγραφής πειραματικών δεδομένων σε στατιστικό πακέτο.....	111
Εικόνα 9-4.	Σελίδα πίνακα της F κατανομής.....	112
Εικόνα 9-5.	Τρόποι παρουσίασης πειραματικών αποτελεσμάτων.....	113
Εικόνα 9-6.	Τρόπος σύνταξης παραγοντικών επεμβάσεων.....	114
Εικόνα 9-7.	Γραφική παρουσίαση αλληλεπίδρασης N x P με σημεία (Scatter plot).....	118
Εικόνα 9-8.	Γραφική παρουσίαση αλληλεπίδρασης N x P με γραμμές (Lines).....	118
Εικόνα 9-9.	Γραφική παρουσίαση αλληλεπίδρασης N x P με στήλες (Bars).....	118
Εικόνα 9-10.	Παράδειγμα καταγραφής παρατηρήσεων σε φύλλο εγγραφής.....	119
Εικόνα 9-11.	Τυπική μορφή υδροπονικής καλλιέργειας.....	121

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ	3-1. Διαφορές μεταξύ ξηράς και υγρής καύσης.....	28
ΠΙΝΑΚΑΣ	3-2. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ανάλογα με το φυτικό είδος και το στοιχείο κατά την υγρή καύση.	29
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-1. Παραδείγματα επεμβάσεων σε πειράματα	107
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-2. Λεπτομερής περιγραφή των επεμβάσεων.....	108
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-3. Παραδείγματα υπολογισμού των βαθμών ελευθερίας του σφάλματος ανάλογα με το πειραματικό σχέδιο	108
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-4. Πηγές παραλάξεως και βαθμοί ελευθερίας σε παραγοντικό πείραμα.....	115
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-5. Παράδειγμα κατάστρωσης πίνακα αλληλεπίδρασης.....	116
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-6. Αποτελέσματα διεξαγωγής πειράματος σταριού (παραγωγή)	116
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-7. Αποτελέσματα ανάλυσης παραλλακτικότητας στο πείραμα σταριού	117
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-8. Αλληλεπίδραση N x P	118
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-9. Αλληλεπίδραση N x K	118
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-10. Αλληλεπίδραση P x K.....	118
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-11. Σύνθεση και συγκεντρώσεις θρεπτικού διαλύματος κατά Hoagland.	121
ΠΙΝΑΚΑΣ	9-12. Αναλυτικές συγκεντρώσεις μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων	122
ΠΙΝΑΚΑΣ	10-1. Διαλυτότητες κατά προσέγγιση μερικών κοινών λιπασμάτων	130
ΠΙΝΑΚΑΣ	10-2. Δείκτης αλατότητας (Salt index) για διάφορα κοινά λιπάσματα.	131

INDEX ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΡΩΝ

Absorbance 7-65, 7-67, 7-71
Accuracy 8-89
atomization 8-104, 8-105
autoclave 3-28
Availability 10-129
ball mill 3-19, 3-20
Beer 7-63, 7-64
Bernoulli 6-54, 6-57
Blank 4-40
Blender 3-19
buffer 5-49
burner 5-44
Burner 8-83
C.V 8-90
Cation exchange 10-128
Chapman and Pratt (1961) 3-33
Chopper 8-86
Colorimeter 7-65
Concentration 7-66, 7-67
detection limit 8-91
detection limits 8-92
detector 7-66
Detector 8-85
dilution factor = df 5-47
Dry ashing 3-27
EDL 8-83
EDL=Electrodeless discharge lamps 8-82
exited state 6-54
Factorial 9-113
Fertigation 10-127
Flow spoiler 8-83
freeze-drying 3-18
Gaseous Losses of Nutrients 10-128
Gorsuch, 1970 3-29
ground state 6-54, 8-80

Halvin and Soltanpour, 1980 3-28
Hoagland 9-120, 9-121, 9-122
hold time 8-105
Horwitz, 1980 3-29
ICAP 3-35
ICP 3-35
Immobilization 10-128
Impact bead 8-84
Integration time 8-91
Interferences 8-88
IR=Infrared 8-80
Jackson 1962 3-31, 3-33
JEENWAY 6-56
Kjeldahl 3-27, 3-34, 4-36, 4-37, 4-38, 4-39, 4-41
Lambert-Beer 7-63
Leaching 10-128
MACROKJELDAHL 4-36
MacroKjeldahl 4-36
Matrix effect 3-35
matrix effects 6-56
MicroKjeldahl 4-37, 4-43
microwave dryin 3-18
Mineralization 10-127
multiple regression 9-118
Nebuliser 8-92
Nebulizer 8-84
Non spectra interferences 8-88
pH 4-38, 5-46, 5-49, 5-52, 5-53, 7-69, 7-73
Photometer 7-65
Piper 1942 3-34
Plot 9-108
Precision 8-90
predigestion 3-33
Pumice Stone 4-39
quartz 3-29
ramp time 8-105
Recorder 8-91
records 9-118
repeatability 8-90
Reproducibility 8-90
Salt index 10-130
Scale expansion 8-99

scanning 7-67
Sensitivity 8-85, 8-90
Site-specific application 10-127
Slit width 8-84
slit width 8-91, 8-92
Spectra interferences 8-88
splash head 4-39
Standard Deviation 8-90
standards 6-59, 6-60, 6-62, 7-64, 7-69, 7-71, 7-73, 7-74, 7-75, 7-76, 8-90, 8-96, 8-98, 8-99, 8-100, 8-105
Starter solutions 10-129
Steam distillation 4-41, 4-43
steps 8-104
Sung et al., 1984 3-28
Surface Runoff) 10-128
tall form 3-33
test samples 3-21
Transmittance 7-63, 7-65, 7-67, 7-71
triethanolamine 5-46, 5-49
UV 8-86
UV=Ultra-violet 8-80
variable 9-110
versenate 5-45, 5-49
Vibro spatula 3-25, 3-31
VIS 8-86
VIS= Visible 8-80
Wet oxidation 3-27
Whatman 3-32, 7-77
WHATMAN 7-78
Willey mill 3-20
Ακινητοποίηση 10-128
αναλυτικός ζυγός 3-21
Ανοργανοποίηση 10-127
Απονιτροποίηση 10-128
Απώλειες στοιχείων με αέριες μορφές 10-128
ασετιλίνη 6-57, 8-83, 8-94, 8-98
ατομοποίησης 8-104
αυτοαπορρόφηση 6-56
Βαναδικό αμμώνιο 7-70
βήματα 8-104
βορικού οξέος 4-41
Δείκτης αλατότητας λιπασμάτων 10-130

Διήθηση 10-128
δοκιμή Duncan 9-112
δοκιμή κατά Tukey 9-112
εγγραφές 9-118
επέμβαση 9-107, 9-108, 9-109, 9-110, 9-112
Επιφανειακή απορροή 10-128
ερυθρού μεθυλίου 4-38
ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός 3-21
ηλεκτροοπτικός 3-21
καθοδική λυχνία 8-82
καλλιέργεια 9-120
Κατιονική εναλλαγή 10-128
κάψες 3-25
κυψελίδα 7-66
μεταβλητή 9-110
μικρογραμμάρια 3-35, 8-102
μικρόλιτρα 8-102
μονοχρωμάτορας 7-66
Ξερή καύση 3-30
Ξηραντήρας 3-25
παραγοντικά 9-113
Πολλαπλή Παλινδρόμηση. 9-118
προβλημάτων 9-120
Πυριαντήριο ακριβείας 3-25
σάρωσης 7-67
σημαντική διαφορά (LSD) 9-112
στερέωση 9-120
συντελεστή αραίωσης 5-47
τύπος λιπάσματος 10-124
υδροπονική 9-120
φούρνος γραφίτη 8-102
φωτόμετρο 7-65
χημικές αποκλίσεις 7-64
χρωματόμετρο 7-65
Χωνευτήρια 3-25
χωνευτήρια 3-29

INDEX ANTIΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

- 6N HCl 3-31, 3-32
Ag₂CrO₄ 5-52
Ag₂SO₄ 7-77, 7-78
AgNO₃ 5-51
Ca(OH)₂ 7-77
Ca(OH)₂ - MgCO₃ 7-78
CaCl₂ 5-45, 5-46
CaCO₃ 5-45, 6-62
calcon 5-46
CaSO₄ 3-28
Charcoal activated 7-77
CO₂ 4-38, 5-45
CuSO₄·5H₂O 4-37, 7-78
Devarda's alloy 4-41
devarda's alloy 4-42
Disodium dihydrogen Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid 5-45
DTPA 7-72
EDTA 11-135, 11-136, 11-137, 11-144, 11-145, 11-146, 5-44, 5-45, 5-46, 5-47,
5-48, 5-49, 5-50, 5-51, 6-61, 7-77, 7-78, 9-122, 9-123
eriochrome 5-49, 5-50
eriochrome black T (EBT) 5-49
H₂O₂ 3-28
H₂SO₄ 11-133, 11-134, 3-28, 3-33, 4-37, 4-41, 5-51, 5-52, 7-73, 7-75, 7-76, 7-
77
H₃BO₃ 4-38, 4-41
H₃PO₄ 7-75, 7-76
HCl 5-46
HCL =Hollow cathode lamp 8-82
HClO₄ 3-28, 3-33
HNO₃ 3-28, 3-31, 3-33
K₂CrO₄ 5-52
K₂SO₄ 4-37
KCl 4-43, 6-59
KJO₄ 7-75, 7-76
KMnO₄ 7-75
KOH 4-41
La₂O₃ 8-100

methanol 5-46
methyl red 4-41
methylene blue 4-41
 $MgCl_2$ 5-45, 5-49
 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 5-45
 MgO 4-41, 4-42, 4-43
 Na_2CO_3 4-37, 5-51
 Na_2SO_3 7-75
 $NaCO_3$ 5-52
 $NaJO_4$ 7-75
 $NaOH$ 4-38, 5-45, 5-46, 5-51, 5-522
 NH_4OH 7-78
Phenolphthalein 5-52
Sulfamic acid 4-41
EDTA 5-48
 H_2O_2 5-51, 5-52
 HCl 5-466
Hg 7-77
 HNO_3 5-46, 7-70
KCN 5-46, 5-49
 KH_2PO_4 7-70, 7-71
 KNO_3 7-77
Μίγμα $Ca(OH)_2$ - $MgCO_3$ 7-77
Μικτός δείκτης πράσινου βρωμοκρεσόλης-ερυθρού μεθυλίου 4-38
Μολυβδαινικό αμμώνιο 7-70
 $NaCl$ 5-52, 6-61
 $NaOH$ 4-37
 NH_4Cl 5-49
 NH_4OH 7-77
νιτρικού Mg 3-31
Οξείδιο του Λανθανίου 8-100
οξικού Mg 3-31
Οξυζενέ 5-51
ορθοφαινανθρολίνης 3-34, 7-73
πράσινου βρωμοκρεσόλης 4-38
Ρυθμιστικό διάλυμα 5-49
Τριαιθανολαμίνη 5-46, 5-49
Υπεροξειδίου του Υδρογόνου 5-51
Φαινανθρολίνη 7-69
Φαινολδισουλφονικό οξύ 7-77
φαινολοφθαλείνης 5-52
Φύλλα μαγνησίου 8-100

