

ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ ΠΗΓΗΣ Co^{60} ΙΣΧΥΟΣ 10 CURIE ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΕΩΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΠΕΡΙ ΑΥΤΗΝ

Υπό ΤΡΥΦ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ, Καθηγητού
'Ανοργ. Χημείας Πανεπιστημίου 'Αθηνών και ΠΑΥΛΟΥ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ, Υφηγητού
'Ανοργ. Χημείας Πανεπιστημίου 'Αθηνών

(Εισήχθη τη 29η 'Ιανουάριον 1956)

Ως είναι γνωστόν, κατά την έκθεσιν διαφόρων σωμάτων εις την επίδρασιν της ακτινοβολίας της έκπεπομένης υπό του ατομικού αντιδραστήρος, έπέρχονται αξιοσημείωτοι μεταβολαί εις την μοριακήν κατασκευήν και τας φυσικοχημικάς ιδιότητας των εν λόγω σωμάτων. Η επίδρασις αυτή των ακτινοβολιών είναι λίαν χαρακτηριστική εις ώρισμένας περιπτώσεις, όπως επί παραδείγματι εις τὰ Ιονικής κατασκευής στερεά και τὰ πλαστικά υλικά. Εύρέθη επίσης ότι η επίδρασις αυτή των ακτινοβολιών είναι ανάλογος της έντάσεως, του χρόνου επίδράσεως και της φύσεως της ακτινοβολίας.

Εφ' όσον όμως η υπό της στήλης έκπεπομένη ακτινοβολία είναι σύνθετος, αποτελούμενη ως γνωστόν από ακτινοβολίας α , β , γ και νετρόνια, είναι αδύνατος ή εύρεσις σχέσεων μεταξύ των προκαλουμένων φαινομένων άφ' ενός και του είδους και έντάσεως της ακτινοβολίας άφ' άλλου. Δηλαδή πρακτικώς είναι αδύνατον να διαπιστωθή τό είδος της ακτινοβολίας, τό όποιον συμβάλλει βασικώς εις τας προκαλουμένας μεταβολάς.

Κατά συνέπειαν, μόνον η χρησιμοποιήσις πηγών ακτινοβολίας καθωρισμένου είδους, π. χ. αποτελούμενης αποκλειστικώς από άκτινας γ , δύναται να οδηγήσιν εις συμπεράσματα άφορώντα τας σχέσεις μεταξύ του ποσού της προσφερομένης ακτινοβολίας και της προκαλουμένης μεταβολής.

Μεταξύ των πηγών, αί όποιαι χρησιμοποιούνται σήμεραν πρός τον σκοπόν αυτόν, εύρυτάτην εφαρμογήν εύρισκε τό Ισότοπον του κοβαλτίου (Co^{60}), τό όποιον δύναται να άντικαταστήσῃ, μέ σημαντικά πλεονεκτήματα, τό ράδιον ως πηγή άκτινών γ .

Πράγματι, καιτοι η περίοδος ζωής του Co^{60} είναι κατά πολύ βραχυτέρα εκείνης του ραδίου (5,3 έτη έναντι 1500 έτών του ραδίου), ή τιμή του είναι άφαντάσως μικρότερα (55 λίραι 'Αγγλίας τὰ 10 curie).

Επί πλέον η ακτινοβολία η έκπεπομένη υπό του κοβαλτίου άντιστοιχεί εις μίαν περιοχήν ενεργείας άρκετά περιωρισμένην (2 κβάντα των 1,1 και 1,3 MeV).

Τό 'Εργαστήριον 'Ανοργάνου Χημείας παρέλαβεν έσχάτως, εκ του Κέντρου 'Ατομικών 'Ερευνών του Harwell, ποσότητα Co^{60} 10 curie * και ως εκ τούτου έπρεπε να έπιλυθή σειρά προβλημάτων άφορώντων την μεταφοράν και έγκατάστασιν της πηγής κατά τοιοϋτον τρόπον, ώστε να είναι δυνατή η μετά πλήρους άσφαλείας χρησιμοποιήσις της.

Η περιγραφή της έγκαταστάσεως και του τρόπου χρησιμοποιήσεως της πηγής θα είναι χρήσιμος δι' άλλόλους περιπτώσεις, αί όποιαι άσφαλώς θα παρουσιασθούν λίαν προσεχώς.

Προκειμένου περι μίας τόσοσν Ισχυρώσ ραδιενεργού πηγής δέν είναι έπιτρεπτή η άμεσος έκθεσις εις την πηγήν έστω και κατά τὰ μικρά χρονικά διαστήματα τὰ όποια άπαιτούνται εκάστοτε δια την εισαγωγήν και την έξαγωγήν των παρασκευασμάτων εις τον χώρον της ραδιενεργείας.

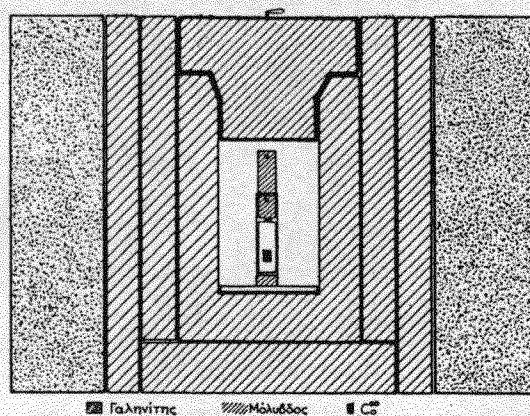
* 1 Curie Co^{60} παρέχει 3,7·10¹⁰ διασπάσεις ατόμων ανά δευτερόλεπτον και προκαλεί 13600 r/hr (roentgen ανά ώρα) εις απόστασιν 1 cm. *Αντιστοιχεί δέ πρός 1,6 curie ραδίου.

1 roentgen (r) είναι ποσότης ραδιενεργείας παράγουσα 2,082 δισεκατομμύρια ζεύγη Ιόντων ανά cm³ άέρος υπό κανονικάς συνθήκας.

Ως γνωστόν, η έντασις της ακτινοβολίας εις απόστασιν ενός μέτρου από μιάσ ραδιενεργού πηγής είναι 1, 3 milliroentgen ανά ώρα και ανά millicurie, κατά συνέπειαν η υπό 10 curie και εις απόστασιν ενός μέτρου έκπεπομένη ραδιενεργεία θα πρέπει να είναι 13 roentgen ανά ώρα.

Η έπιτρεπομένη δόσις ραδιενεργείας δια τον άνθρωπον είναι 0,3 roentgen καθ' έβδομάδα δι' οκτάωρον εργασίαν ήμερησίως επί πέντε ήμέρας. Κατά συνέπειαν, παραμονή όλίγων μόνον δευτερολέπτων ήμερησίως εις απόστασιν ενός μέτρου από της πηγής άρκει να υπερκαλύψη την έπιτρεπομένην δόσιν ραδιενεργείας. *Ανεξαρτήτως όμως του εάν υπερκαλύπτεται η μη κατά τό βραχυτάτον τουτο χρονικόν διάστημα η έβδομαδιαίως έπιτρεπομένη δόσις ραδιενεργείας, η έκθεσις εις τόσοσν Ισχυράσ πηγάσ δύναται να έξη σοβαροτάτας συνεπείας, καθόσον η έπιτρεπομένη δόσις ραδιενεργείας δέν να λαμβάνεται κατά μικρά ποσά καθ' όλον τό χρονικόν διάστημα της έβδομάδος και ούχι κατά μεγάλα ποσά εντός βραχυτάτου χρονικού διαστήματος.

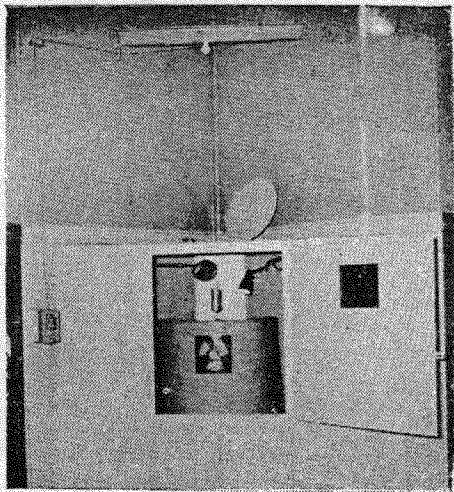
*Απαιτούμένη θωράκισις εκ μολύβδου. Δια την μείωσιν της έντάσεως της ραδιενεργείας του Co^{60} εις τό 1/2 άπαιτείται πάχος μολύβδου 1,27 cm ή 4,11 cm δια την μείωσιν αυτής εις τό 1/10. Κατά συνέπειαν θωράκισις μολύβδου πάχους 15 cm εις πηγήν 10 curie περιορίζει την έντασιν της διερχομένης ραδιενεργείας εις όλιγώτερα των 10 millicurie ανά ώρα. Η ποσότης αυτή της διερχομένης ραδιενεργείας έπιτρέπει την άνευ κινδύνου επί μακρόν χρονικόν διάστημα παραμονήν, εις την αθούσαν όπου είναι έγκατεστημένη η πηγή. Τό εκ μολύβδου δοχείον εντός του όποιου έγκα-



τεστάθη η πηγή είναι κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 40 cm και ύψους 45 cm. Ο εις τό κέντρον αυτού κενός χώρος εις τον όποιον έτοποθετήθη τό Co^{60} και ό όποιος άποτελεί τον χώρον ραδιενεργείας, έχει διάμετρον 12 cm και ύψους 18 cm. Τό συνολικόν βάρος του δοχείου είναι περίπου 700 Kgr. Δια την εύκολώτεραν δέ κατασκευήν, μεταφοράν και τοποθέτησιν του τό δοχείον τουτο κατεσκευάσθη εκ πέντε συναρμολογουμένων τμημάτων τό βάρος εκάστου των όποιων δέν υπερβαίνει τὰ 160—180 Kgr. Τό σχήμα

καί αι σχετικαί διαστάσεις ενός έκάστου εκ των τμημάτων αυτών εμφαίνονται εις το σχήμα (1) ένψ ή ειικών (2) παριστά έξωτερικήν δψιν τής πηγής.

Το δλον δοχείον έτοποθετήθη έντός χυτοσιδηρού θαλάμου πάχους 0,5 cm με άνοιγματα τόσον εις το έμπροσθεν όσον και εις το άνω μέρος αυτού. Τη βοήθεια κινητού κατόπτρου και ήλεκτρικού λαμπτήρος προσημοσμένων εις το έσωτερικόν του θαλάμου είναι δυνατή η παρατήρησις έξ άποστάσεως εις το έσωτερικόν του μολυβδίνου δοχείου κατά την διάρκειαν τής έξαγωγής και εισαγωγής των παρασκευασμάτων εις τον χώρον τής ραδιενεργείας. Το άνοιγμα του πώματος του δοχείου γίνεται μηχανικώς έξ άποστάσεως. Διά του μεγαλύτεραν προφύλαξιν, πέριξ του μολυβδίνου δοχείου έτοποθετήθη συμπληρωματική θωράκισις άποτελουμένη από στρώμα πάχους 12 cm έκ λεπτιώς κοτισοποιηθέντος καθαρού γαληνίου συμπιεσμένου έντός σιδηρού κυλινδρικού δοχείου.



Μεταφορά και έγκατάστασις τής πηγής εις την όριστικήν τής θέσιν. Προκειμένου περι έγκατάσεως μιας τόσον ισχυράς ραδιενεργού πηγής είχουμεν να έκλέξωμεν μεταξύ δύο λύσεων. Η πρώτη έξ αυτών προϋποθέτει μετακινουμένην πηγήν. Θα πρέπει δηλαδή η τοποθέτησις του Co^{60} έντός του μολυβδίνου θώρακος να γίνη κατά τοιοϋτιον τρόπον ώστε να είναι δυνατή η άπομάκρυνσις τής πηγής έκάστοτε εκ του χώρου τής ραδιενεργείας, κατερχομένη έντός κρύπτις εκ μολυβδίνης θωρακίσεως άρκετής ώστε να έκτελήται άνευ κινδύνου η τοποθέτησις και άπομάκρυνσις των προς ραδιενέργειαν υλικών εις το έσωτερικόν του δοχείου. Η λύσις αυτή άπαιτεί άφ' ενός μεν μηχανικήν μετακίνησιν τής πηγής μετά μεγίστης ακριβείας ούτως ώστε μετά έκάστην άπομάκρυνσίν τής αυτή να έπαναφέρεται εις έπακριβώς καθωρισμένην θέσιν έντός του χώρου ραδιενεργείας, άφ' έτέρου δε συμπληρωματικήν θωράκισιν εκ μολύβδου εις τον πυθμένα του δοχείου.

Η δευτέρα λύσις συνίσταται εις την τοποθέτησιν τής πηγής εις σταθεράν θέσιν εις το κέντρον του χώρου ραδιενεργείας και εισαγωγήν έξαγωγήν των προς ραδιενέργειαν σωμάτων εις τον περι την πηγήν χώρον, διά χειρισμού έξ άποστάσεως.

Έκ των δύο λύσεων έπροτιμήσαμεν την δευτέραν ως δημιουργούσαν όλιγωτέρας δυσκολίας τεχνικής πραγματοποιήσεως.

Διά την τοποθέτησιν τής πηγής εις τον κεντρικόν χώρον τής μολυβδίνης θωρακίσεως κατεσκευάσθη ειδικός φορέας έξ άργιλλίου. Ουτός άποτελείται εκ κυκλικής βάσεως πάχους 10 mm και διαμέτρου 113 mm.

Έπί τής βάσεως ύπάρχει τριγωνική έγκοπη βάθους 7 mm επίτόξου χορδής 39 mm, η όποία χρησι-

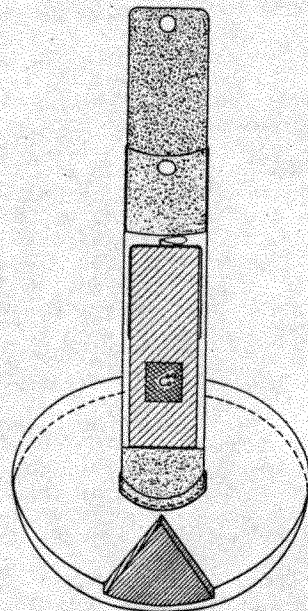
μεύει ως οδηγός διά την τοποθέτησιν εις την αυτήν πάντοτε θέσιν του φορέως των προς ραδιενέργειαν σωμάτων. Εις το κέντρον τής βάσεως είναι προσηρμοσμένος σωλήν έξ άργιλλίου πάχους 1 mm διαμέτρου 25 mm, και ύψους 120 mm, εις τον πυθμένα του όποίου προσετέθη χυτός μολύβδος μέχρις ύψους 22 mm περίπου.

Εις το άνω μέρος του σωλήνος ύπάρχουν μικραί κυκλικαί όπαι χρησιμεύουσαι εις την λήψιν του δλου φορέως, δι' ειδικής λαβίδος έξ άποστάσεως και τοποθέτησιν αυτού εις τον χώρον ραδιενεργείας.

Η πηγή έστάλη εκ του Harwell έντός ειδικού μολυβδίνου δοχείου διαστάσεων 40 x 50 cm βάρους 680 Kgr. Το Co^{60} του όποίου αι διαστάσεις είναι κύβος πλευράς 12 mm εύρίσκετο συντετηγμένον εις το κέντρον όρειχαλκίνου κυλίνδρου διαμέτρου 22 mm και ύψους 66 mm. Ο κύλινδρος αυτός διά την εύκολον μεταφοράν φέρει εις το άνω μέρος αυτού δακτύλιον εκ λεπτού σύρματος, εύρίσκετο δε τοποθετημένον εις το κέντρον του μολυβδίνου δοχείου έντός κενού κυλινδρικού χώρου διαμέτρου 35 mm και ύψους 80 mm.

Διά την έξαγωγήν του Co^{60} το δοχείον το περιέχον την πηγήν έτοποθετήθη όριζοντιώς επί του δαπέδου με το πώμα του προς το δοχείον ραδιενεργείας και εις μικράν άπόστασιν άπ' αυτού.

Μετά το άνοιγμα του δοχείου, έξήχθη ο όρειχαλκίνος κύλινδρος, ο φέρων την πηγήν τη βοήθεια λαβί-

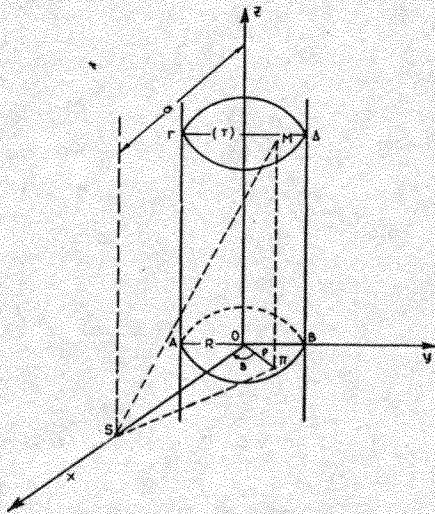


δος μήκους 3 μέτρων και έτοποθετήθη ταχέως έντός του φορέως αυτής, εύρισκομένου επίσης επί του δαπέδου και εις μικράν άπόστασιν από του πώματος του δοχείου. Έν συνεχεία, τη βοήθεια έτέρας λαβίδος μήκους επίσης 3 μέτρων, ο φορέας τής πηγής έλήφθη διά μιας των όπών των εύρισκομένων εις το άνω μέρος του σωλήνος αυτής και έτοποθετήθη έντός του χώρου ραδιενεργείας. Το χρονικόν διάστημα, το όποιον άπήτηθη διά τους άνωτέρω χειρισμούς κατέστη δυνατόν να περιορισθη εις 30' περίπου. Το σχήμα (3) παριστά τον φορέα τής πηγής με την πηγήν τοποθετημένην έντός αυτού.

Θεωρητικός ύπολογισμός τής έντάσεως τής πηγής. Πρόκειται να ύπολογισθη η ύπό ώρισμένου όγκου άποροφωμένη ακτινοβολία (εις r/min). Έστω ότι ο όγκος αυτός είναι ο κατεχόμενος ύπό του κυλίνδρου ΑΒΓΔ (άκτινος R και ύψους h), του όποίου ο κεντρικός άξων ΟΑ εύρίσκεται εις άπόστασιν a από τής πηγής S (σχήμα 4). Έστω σημείον Μ τής διά των ΓΔ διερχο-

μένης τομής T καθέτου πρὸς τὸν ἄξονα OZ καὶ Π ἡ προβολὴ αὐτοῦ ἐπὶ παραλλήλου τομῆς εὐρισκομένης εἰς τὸ ὕψος τῆς πηγῆς S .

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (4) ἔχομεν :



$$(\overrightarrow{SM})^2 = (\overrightarrow{PS})^2 + (\overrightarrow{PM})^2 \quad (1)$$

ἐξ ἄλλου εἶναι :

$$(\overrightarrow{PS})^2 = (\overrightarrow{OP})^2 + (\overrightarrow{OS})^2 + 2(\overrightarrow{OP})(\overrightarrow{OS}) \cos\theta \quad (2)$$

θέτοντες : $|\overrightarrow{OP}| = v, |\overrightarrow{OS}| = \alpha, |\overrightarrow{PM}| = h, |\overrightarrow{SM}| = \rho$
ἔχομεν ἐκ τῶν (1) καὶ (2)

$$\rho^2 = \alpha^2 + h^2 + v^2 + 2 \alpha v \cos\theta \quad (3)$$

Ἡ ἔνταση τῆς ἀκτινοβολίας εἰς τὸ σημεῖον M (ἄνευ ἀπορροφῆσεως) εἶναι $I_M = \frac{I_0}{\rho^2}$, ὅπου I_0 ἡ ἔντασις εἰς ἀπόστασιν 1 cm ἀπὸ τῆς πηγῆς S καὶ συνεπῶς :

$$I_M = \frac{I_0}{\alpha^2 + h^2 + v^2 + 2 \alpha v \cos\theta} \quad (4)$$

Ἡ μέση ἔντασις $I(s)$, εἰς τὴν τομὴν T τοῦ κυλίνδρου παρέχεται ἀπὸ τὸ διπλοῦν ὀλοκλήρωμα :

$$I(s) = \frac{1}{\pi R^2} \int_T I_M v d\theta \quad (5)$$

(ὅπου R ἡ ἀκτίς τῆς τομῆς T)

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς $I(s)$ γίνεται ὡς ἐξῆς :

Ἐκ τῆς (5) — λόγω καὶ τῆς (4) — ἔχομεν :

$$I(s) = \frac{I_0}{\pi R^2} \int_0^R \left(\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\alpha^2 + h^2 + v^2 + 2\alpha v \cos\theta} \right) v \quad (6)$$

Ἐπίσης ἔχομεν :

$$A_0^{2\pi} \equiv \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\alpha^2 + h^2 + v^2 + 2\alpha v \cos\theta} = \frac{1}{2\alpha} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{K^2 + \cos\theta}$$

μὲ $K^2 \equiv \frac{\alpha^2 + h^2 + v^2}{2\alpha}$

Εἶναι τώρα φανερόν ὅτι :

$$A_0^{2\pi} = \frac{1}{2\alpha} \left[\int_0^\pi \frac{d\theta}{K^2 + \cos\theta} + \int_0^\pi \frac{d\theta}{K^2 - \cos\theta} \right] \quad (8)$$

εἶναι ἐξ ἄλλου :

$$B \equiv \int \frac{d\theta}{K^2 + \cos\theta} = \frac{1}{\sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} \operatorname{arctan} \sqrt{\frac{K^2-1}{K^2+1}} \tan \frac{\theta}{2} + G$$

καὶ

$$\Gamma \equiv \int \frac{d\theta}{K^2 - \cos\theta} = \frac{1}{\sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} \operatorname{arctan} \sqrt{\frac{K^2+1}{K^2-1}} \tan \frac{\theta}{2} + C$$

καὶ συνεπῶς :

$$B_0^\pi = \Gamma_0^\pi = \frac{\pi}{\sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} \quad \delta\theta \text{ εν}$$

$$A_0^{2\pi} = \frac{\pi}{\alpha \sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} = \frac{2\pi}{\sqrt{(\alpha^2 + h^2 + v^2)^2 - 4\alpha^2 v^2}} \quad (9)$$

Ἡ (6) — λόγω τῆς (9) γίνεται :

$$I(s) = \frac{2 I_0}{R^2} \int_0^R \frac{v dv}{\sqrt{(\alpha^2 + h^2 + v^2)^2 - 4\alpha^2 v^2}} \quad (10)$$

θέτοντες $v^2 = \omega$ ἔχομεν ἐκ τῆς (10) :

$$I(s) = \frac{I_0}{R^2} \int_0^R \frac{d\omega}{\sqrt{\omega^2 + 2(h^2 + \alpha^2)\omega + (h^2 + \alpha^2)^2}}$$

Ὅθεν τελικῶς προκύπτει :

$$I(s) = \frac{I_0}{R^2} \ln \frac{h^2 - \alpha^2 + R^2 + \sqrt{(h^2 + \alpha^2 + R^2)^2 - 4R^2\alpha^2}}{2h^2} \equiv f(h) \quad h \neq 0 \quad (11)$$

Ἡ σχέση ἀπὸ τὴν παρέχει τὴν μέση ἔντασιν εἰς πᾶσαν κάθετον τομὴν τοῦ κυλίνδρου πλὴν τῆς διὰ τῆς πηγῆς S διερχομένης τομῆς ($h=0$). Διὰ τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὑπολογίζομεν τὴν ὀριακὴν τιμὴν τῆς f διὰ $h \rightarrow 0$ ἐκ τῆς σχέσεως :

$$\lim_{h \rightarrow 0} f(h) = \frac{I_0}{R^2} \ln \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - R^2} \quad (12)$$

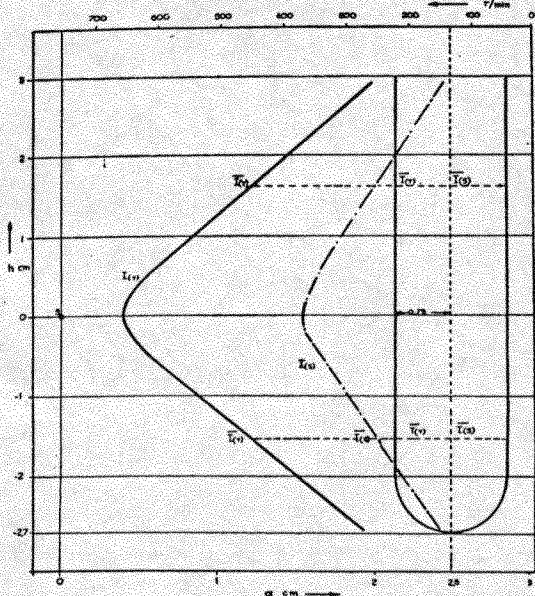
Ἀφ' ἑτέρου ἡ σχέση (11) πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ πR^2 μᾶς παρέχει τὸ ποσὸν τῆς ραδιενεργίας (I_T) τὸ διερχόμενον διὰ μιᾶς τομῆς T καθέτου πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ κυλίνδρου καὶ εἰς ὕψος h ἐνῶ ἡ ἀντίστοιχος τιμὴ (I_{T0}) τῆς τομῆς T_0 εἰς ὕψος $h=0$ προκύπτει ἐκ τῆς (12) διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ πR^2 .

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς μέσης ἐντάσεως εἰς ἕν τιμῆμα τοῦ κυλίνδρου π. χ. ἀπὸ o ἕως h ἔχομεν :

$$I(v) = \frac{1}{h} \int_0^h f(h) dh \quad (13)$$

Ἡ σχέση ἀπὸ τὴν πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ $\pi R^2 h$ μᾶς παρέχει τὸ διὰ τοῦ ὄγκου V διερχόμενον ποσὸν ραδιενεργίας.

Ἡ ὡς ἄνω ὀλοκλήρωσις πρέπει νὰ γίνῃ γραφικῶς ἀφοῦ πρῶτον σχεδιασθῇ τὸ διάγραμμα τῆς f. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχ. (5) παρίσταται ἡ μετα-



βολῆ τῶν $I_{(S)}$ καὶ $I_{(T)}$ εἰς τὴν περίπτωσηί κυλίνδρου 10 cm³ ἀκτίνου 0,75 cm καὶ ὕψους 5,68 cm, εὐρισκομένου εἰς ἀπόστασιν 2,5 cm ἐκ τῆς πηγῆς.

Ἡ εὐρεθεῖσα μέση τιμὴ τοῦ μὲν $I_{(S)} = 225,23 \text{ r/min}$ τοῦ δὲ $I_{(T)} = 450,55 \text{ r/min}$.

Κατὰ συνέπειαν ἡ διὰ τοῦ ὄγκου τῶν 10 cm³ μέση τιμὴ τῆς διερχομένης ποσότητος ραδιενέργειας ἀνά cm³ καὶ ἀνά λεπτόν εἶναι 1ση πρὸς:

$$\frac{450,55 \pi R^2 h}{10} = \frac{450,55 \cdot 3,14 \cdot 0,563 \cdot 5,68}{10} = 256 \text{ r/min}$$

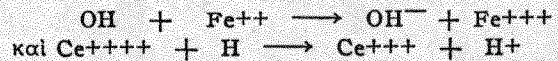
Μέτρησις τῆς κατανομῆς τῆς ἐντάσεως τῆς πηγῆς διὰ χημικῆς ὁδοῦ. Αἱ διὰ χημικῆς ὁδοῦ μέθοδοι προσδιορισμοῦ ἐντάσεως ἀκτινοβολίας παρουσιάζουν σημαντικὰ πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν φυσικῶν μεθόδων, ἴδια προκειμένου περὶ λίαν ἰσχυρῶν καὶ οὐχὶ ὁμοιογενῶν πηγῶν. Συνίστανται εἰς τὴν μετ' ἀκριβείας μέτρησιν τῆς ἀποδόσεως μιᾶς χημικῆς μεταβολῆς προκαλουμένης ὑπὸ τινος ἀκτινοβολίας. Ὁ ὑπολογισμὸς δὲ τῆς ἐντάσεως τῆς ραδιενεργοῦ πηγῆς γίνεται βάσει ποσοτικῶν σχέσεων μεταξὺ τῆς ἀποδόσεως τῆς προκαλουμένης χημικῆς μεταβολῆς εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου καὶ τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας.

Ὁ μηχανισμὸς τοῦ χημικοῦ φαινομένου τοῦ προκαλουμένου ὑπὸ τῆς ἀκτινοβολίας εἶναι ὁ ἀκόλουθος: Σωματίτια ἐνέργειας μεγαλυτέρας ἀπὸ μερικὰ KeV διασχιζόντα τὴν ὕλην, δύνανται νὰ μεταδώσουν μέρος ἢ καὶ τὸ σύνολον τῆς ἐνέργειας τῶν εἰς τὰ περιφερειακὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἀτόμων, ἀπὸ τὰ ὁποῖα εἶναι κατασκευασμένον τὸ ἐν λόγω μέσον. Τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ προσλαμβάνοντα τὴν ἐνέργειαν τῆς ἀκτινοβολίας ἢ προκαλοῦν μετὰπτωσιν τοῦ ἀτόμου εἰς μίαν διηγεμένην κατάστασιν ἀνωτέραν τῆς προηγουμένης ἢ ἀποσπῶνται τελείως ἀπὸ τὸ ἄτομον καὶ κατὰ συνέπειαν, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, προκύπτουν ἰονισμένα ἄτομα ἢ μόρια, τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ προκαλέσουν τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν.

Ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἡ ὁποία θὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἀναλυτικὴ μέθοδος πρὸς προσδιορισμὸν τῆς ἐντάσεως μιᾶς ἀκτινοβολίας, πρέπει νὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τόσοσιν τῆς ἀπορροφωμένης ἐνέργειας καὶ τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, ὅσον καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιδρώντος σώματος.

Μεταξὺ τῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι ἔχουν χρησιμοποιηθῆ μέχρι σήμερον, εἶναι αἱ ὁποῖαι δίδουν τὰ περισσότερον ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα εἶναι ἡ ὀξειδῶσις (εἰς ὕδατικὸν διάλυμα 0,8 N H₂SO₄) τοῦ ἰόντος τοῦ δισθενοῦς σιδήρου πρὸς τρισθενές καὶ ἡ ἀναγωγὴ τοῦ τετρασθενοῦς δημητρίου πρὸς τρισθενές.

Αἱ ἀντιδράσεις αὐτὰ ὀξειδῶσεως καὶ ἀναγωγῆς προκαλοῦνται ὑπὸ τῶν ριζῶν OH καὶ H, αἱ ὁποῖαι σχηματίζονται ἐν ὕδατι κατὰ τὴν διέλευσιν τῶν πυρηνικῶν ἀκτινοβολιῶν. Σχηματικῶς αἱ ἀντιδράσεις αὐτὰ δύνανται νὰ ἀναγραφοῦν ὡς ἐξῆς:



Ἡ ἀπόδοσις τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἐνέργειας τῆς ἀκτινοβολίας γ ἐφ' ὅσον αὐτὴ περιλαμβάνεται μεταξὺ 100 KeV καὶ 2 MeV καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιδρώντος ἰόντος, ἐφ' ὅσον αὐτὴ περιλαμβάνεται μεταξὺ 10⁻² καὶ 10⁻⁵ M. Ἡ πρώτη ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων, δηλαδὴ ἡ ὀξειδῶσις $\text{Fe}^{++} \longrightarrow \text{Fe}^{+++}$ εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ποσοῦ τῆς διερχομένης ἀκτινοβολίας ἀνά μονάδα τοῦ χρόνου μεταξὺ τῶν ὁρίων 0,02 καὶ 200 r/sec ἐνῶ διὰ τὴν δευτέραν ἀντίδρασιν τὸ ὅριον τοῦτο εἶναι 0,02 μέχρι μερικῶν ἑκατομμυρίων r/sec.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων καὶ ἄλλαι τοιαῦται ἐχρησιμοποίηθησαν διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν ὅπως π.χ. ἡ μετατροπὴ τοῦ βενζολίου πρὸς φαινόλην καὶ ἡ διάσπασις τῶν χλωροπαραγῶν τῶν ὑδρογονανθράκων κατὰ τὴν ὁποῖαν ἐλευθεροῦνται ὑδροχλωρίον τὸ ὁποῖον προκαλεῖ ἀλλαγὴν εἰς τὸ χρῶμα δεικτοῦ, τὸ ὁποῖον συγκρίνεται χρωματομετρικῶς μὲ σειρὰν γνωστῶν διαλυμάτων.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐντάσεως τῆς ἡμετέρας πηγῆς ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν πρώτην ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων. Πρὸς τοῦτο γνωστὴ ποσότης Fe τοποθετεῖται ἐπὶ ὄρισμένον χρονικὸν διάστημα εἰς τὴν καθωρισμένην θεσίον ἐντός τοῦ χώρου ραδιενέργειας τῆς πηγῆς. Ὁ ὑπὸ τῆς ἀκτινοβολίας γ προκαλούμενος βαθμὸς ὀξειδῶσεως εἰς τὸ ἰόν τοῦ δισθενοῦς σιδήρου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς διαφορᾶς τοῦ μὴ ὀξειδωθέντος σιδήρου τοῦ ὁποῖου τὸ ποσὸν προσδιορίζεται ὀγκομετρικῶς διὰ γνωστοῦ διαλύματος τετρασθενοῦς δημητρίου.

Τὸ δυναμικὸν τῆς ἀντιδράσεως



εἶναι σχετικῶς ὕψηλόν (1,68 V ἔναντι 1,50 τοῦ KMnO₄ καὶ 0,78 τοῦ Fe⁺⁺⁺ → Fe⁺⁺). Τὸ δυναμικὸν τοῦτο καὶ ἡ σταθερότης τοῦ Ce⁺⁺⁺⁺ ἐπηρεάζονται σημαντικῶς λόγῳ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἐν διαλύματι. Τὸ εὐνοϊκώτερον μέσον διὰ τὴν σταθερότητα τοῦ σθένους αὐτοῦ εἶναι τὸ θεϊκὸν ὀξύ.

Ὁὗτω τὰ θεϊκὰ του διαλύματα ἀκόμη καὶ εἰς μεγάλας ἀραιώσεις διατηροῦνται πολὺ καλῶς. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ὡς ἄλλας τετρασθενοῦς δημητρίου χρησιμοποιεῖται συνήθως τὸ ἐναμμώνιον θεϊκὸν δημητρίου [(NH₄)₂Ce(SO₄)₄ · 2H₂O] ἐν διαλύματι ἐντός 0,8 N H₂SO₄. Ἐκ τῶν ὀξειδο-ἀναγωγικῶν δεικτῶν προτιμᾶται ὁ ὀρθο-φαινανθρολινικός δισθενῆς σίδηρος, τοῦ ὁποῖου τὸ δυναμικὸν ἀλλαγῆς χρώματος εἶναι σχετικῶς ὕψηλόν (1,24 V) τὸ δὲ χρῶμα του μεταβάλλεται ἐκ τοῦ ζωηρῶς ἐρυθροῦ πρὸς τὸ ἀσθενῶς κυανοῦν, εἰς τὸ ση-

μεῖον δὲ τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος ὁ λόγος $\frac{\text{Ce}^{++++}}{\text{Ce}^{+++}}$

κατέρχεται εἰς τὸ 10⁻³ (διὰ κανονικὸν περίπου διάλυμα).

Αἱ συνθήκαι προσδιορισμοῦ πρέπει ἐκάστοτε νὰ τηροῦνται αὐστηρῶς. Ἐπὶ πλέον ἐφ' ὅσον καθε ὄργανικὴ ἔνωσις, ἡ ὁποία τυχόν ὑπάρχει, τόσοσιν εἰς τὰ ἀντιδραστήρια ὅσον καὶ εἰς τὰς χρησιμοποιουμένας συσκευὰς, δύνανται νὰ προκαλέσῃ ὀξειδῶσιν τοῦ δισθενοῦς σιδήρου, πρέπει νὰ δοθῇ μεγάλῃ προσοχῇ εἰς τὴν ἀπόλυτον καθαρότητα, τόσοσιν τῶν ἀντιδραστηρίων ὅσον καὶ τῶν χρησιμοποιουμένων οὐκων.

Τὰ άπειριτητα διαλύματα διά τούς προσδιορισμούς είναι τά ακόλουθα :

α) 5 λίτρα 0,8 N H₂SO₄ τιτλοδοτιθέντος υπό άνθρακικού νατρίου χρησιμοποιουμένου ως δείκτου πορτοκαλλιοχρόου του μεθυλίου.

β) 1 λίτρον 0,01 M Fe SO₄ (NH₄)₂ SO₄ · 6H₂O. Δοθέντος ότι τó μοριακόν βάρος αúτου είναι 392,15, διαλύθησαν 3,9215 γρ. εις 1 λίτρον 0,8 N H₂SO₄.

γ) 1 λίτρον 0,001 M FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O. "Ητοι 100cm³ εκ του 0,01 FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O άραιούνται εις 1 λίτρον διά 0,8 N H₂SO₄.

δ) 1 λίτρον 0,01 M Ce(SO₄)₂ η (NH₄)₂Ce(SO₄)₄ · 6H₂O του όποιου τó μοριακόν βάρος είναι 648,2. Τó διάλυμα τούτο, ίδίως άν χρησιμοποιηθή Ce(SO₄)₂, αφήνεται 24 ώρας πρós κατακάθισιν του τυχόν σχηματισθέντος βασικού θειικού δημητρίου. Εις τήν περίπτωσην αúτην διηθείται.

ε) 1 λίτρον 0,001 M Ce(SO₄)₂ η (NH₄)₂Ce(SO₄)₄ · 2H₂O. "Ητοι 100 cm³ εκ του προηγουμένου διαλύματος άραιούνται εις έν λίτρον υπό 0,8 N H₂SO₄.

στ) Διάλυμα όρθο - φαινανθρολιτικού σιδήρου. Πειραματικώς εύρεθή ότι τά καλύτερα άποτελέσματα παρέχονται διά τής χρησιμοποιήσεως διαλύματος 0,025 M εις 0,8 N H₂SO₄.

Διά τόν προσδιορισμόν τής έντάσεως τής πηγής, άριθμός δοκιμαστικών σωλήνων χωρητικότητος 10cm³ με έσμυρισμένον πώμα έπλόθησαν κατ' άρχάς με χρωμοεικόν όξύ πρós καταστροφήν πάσης λιπαρής ούσιας, έν συνεχεία δι' άπσταγμένου ύδατος, άλκοόλης και άφου έξηράνησαν, έτοποθετήθησαν έντός ειδικού φορέως και εις θέσεις άντιστοιχούσας εις διαφόρους άποστάσεις άπό τής πηγής του Co⁶⁰. Ό ειδικός αυτός φορέας άποτελείται άπό κυκλικήν μεταλλικήν βάση διαμέτρου 115mm, άνωθεν τής όποιας και εις άποστάσεις άντιστοιχούσας 10 και 100mm ύπάρχουν δύο έτερα κυκλικά πλάκες τής ίδιας διαμέτρου διάτρητοι εις διάφορα σημεία αναλόγως του άριθμού και τής διαμέτρου τών δοκιμαστικών σωλήνων τούς όποιους προκειται νά φέρη ό φορέας.

ΑΙ τρεις πλάκες συγκροτούνται μεταξύ των διά τριών μεταλλικών στελεχών τοποθετημένων συμμετρικώς επί τής έξωτερικής περιφερείας τών πλακών. Εις τó κέντρον των και αι τρεις πλάκες φέρουν όπην διαμέτρου 33mm. "Επί τής κεντρικής δέ όπης τής άνωτάτης πλάκος είναι προσηρμοσμένος σωλήν διαμέτρου ήπίσης 33mm και ύψους 80mm εις τó άνω μέρος του όποιου ύπάρχουν μικρά όπαλ χρησιμεύουσαι διά τήν λήψιν του όλου φορέως έξ άποστάσεως διά τήν εισαγωγήν και έξαγωγήν του εις τόν χώρον άκτινεργείας τής πηγής.

"Εντός εκάστου τών σωλήνων έτοποθετήθησαν 10cm³ εκ του διαλύματος 0,001 M FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O, τó δέ σύνολον του φορέως μετά τών σωλήνων εισάγεται έν συνεχεία εις τόν χώρον ραδιενεργείας τής πηγής και αφήνεται πρós άκτινοβολίαν επί 20 λεπτά συμπεριλαμβανομένων 30 δευτερολέπτων περίπου, τά όποια άπαιτούνται διά τήν εισαγωγήν και έξαγωγήν του φορέως εις τόν χώρον τής πηγής.

Μετά τήν έξαγωγήν εκ τής πηγής τών σωλήνων, τó διάλυμα ένός εκάστου έξ αúτων φέρεται έντός κωνικής φιάλης τών 250cm³, ή όποία έχει προηγουμένως πλυθή με διάλυμα 0,8 M H₂SO₄. Προστίθενται 10cm³ 0,8 M H₂SO₄ και τά ούτα προκύπτοντα διαλύματα έξ ένός εκάστου σωλήνος όγκομετρούνται διά διάλυματος 0,001 M (NH₄)₂Ce(SO₄)₂ · H₂O χρησιμοποιουμένου ως δείκτου όρθο-φαινανθρολιτικού σιδήρου μέχρις έμφανίσεως άσθενος κυανής χροιάς.

"Υπολογισμοί: "Αναφερομεν ως παραδείγματα ένα εκ τών εκτελεσθέντων ύπολογισμών. "Η περίπτωση άφορά διάλυμα σωλήνος τοποθετηθέντος εις άπόσταση 2,5cm εκ τής πηγής (άπόστασις του κεντρικού άξονος του σωλήνος εκ του κέντρον τής πηγής 10η πρós 2,5cm).

Μία σειρά πειραμάτων, κατά τά όποια έχρησιμοποιήθησαν πάντοτε 10cm³ διαλύματος 0,001 N FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O με χρόνον παραμονής εις τόν χώρον άκτινεργείας 20' έδωσεν ως μέσην τιμήν του όξειδωθέντος όγκου διαλύματος Fe⁺⁺ 10η 0,84cm³.

Κατά συνέπειαν έχομεν :

$$\begin{aligned} 0,48 \cdot 10^{-6} \text{ γραμμοίοντα Fe } \delta\text{ξειδούμενα } \text{ανά } 10 \text{ cm}^3 & \text{ εις } 20' \\ = 0,84 \cdot 10^{-7} & \text{ » » » } \text{ ανά } 1 \text{ cm}^3 \text{ » } \\ = 0,84 \cdot 16^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ } \delta\text{ξειδούμενα } \text{ανά } 1 \text{ cm}^3 & \text{ εις } 20' \\ = 0,42 \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} & \text{ » » » } \text{ ανά } 1 \text{ cm}^3 \text{ εις } 1' \end{aligned}$$

"Αφ' έτέρου τó 1 ίον Fe⁺⁺ όξειδούμενον πρós Fe⁺⁺⁺ άπορροφά 5 eV. Κατά συνέπειαν έχομεν άπορρόφην :

$$\begin{aligned} 0,42 \cdot 5 \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ eV/cm}^3 \text{ εις } 1' \\ = 12,842 \cdot 10^{15} \text{ eV/cm}^3 \text{ εις } 1' \end{aligned}$$

Τó 1r (roentgen) άντιστοιχεί εις άπορρόφην 58,12 · 10¹² eV/cm³ εις ύδωρ. "Επομένως τó άπορροφώμενον ποσόν άκτινοβολίας θά είναι :

$$\frac{12,842 \cdot 10^{15}}{58,12 \cdot 10^{12}} \text{ r/min} = \mathbf{220,95 \text{ r/min}}$$

Κατά συνέπειαν ή πειραματικώς εύρεθείσα τιμή άντιστοιχεί εις τó 86% περίπου τής θεωρητικώς ύπολογισθείσης (256 r/min).

ΑΙ άπαιτηθείσαι δαπάναι διά τήν άγοράν και έγκατάστασιν τής ραδιενεργού πηγής, καθώς έπίσης διά τήν άγοράν τών άπαιτητών όργάνων, έκαλύφθησαν έξ ίδιωτικών δωρεών. Τó "Εργαστήριον "Ανοργάνου Χημείας έκφράζει και δημόσια τάς θερμότητας του εύχαριστίας πρós τήν Α. Ε. "Ελληνικού Πυρτιδοποιείου και Καλυκοποιείου διά τήν δωρεάν του άπαιτηθέντος μολύβδου και γαλνιτου καθώς έπίσης διά τήν άγοράν του ραδιενεργού Κοβαλτίου και τών ατομικών μετρητών Geiger. "Ομοίως εύχαριστούμεν θερμώς τήν Τράπεζαν τής "Ελλάδος και τούς κ. κ. Κ. Δαμβέργην, Α. Δεληγιάνην, Γ. Καταπόδη, Ο. Κολοκοτρώνην, Γ. Παναγιάνη και Τ. Παναγιώτου διά τήν οικονομικήν των συνδρομήν πρós συμπλήρωσιν του "Εργαστηρίου Ραδιοχημείας.

R É S U M É

INSTALLATION D'UNE SOURCE DE 10c DE RADIOCOBALT DESTINÉE A DES RECHERCHES RADIOCHIMIQUES.

Par T. Karantassis et P. Sakellariδis

Dans cet article on décrit l'installation au laboratoire de Chimie Minérale de l'Université d'Athènes, d'une source de 10 curie de radiocobalt destinée aux recherches en radiochimie. L'installation a été montée de sorte que le Co⁶⁰ soit situé dans une position fixe au centre de la chambre d'irradiation dont les dimensions sont : cylindre de 12 cm diamètre et 15 cm de hauteur. Cette chambre est entourée de tout côté d'un blindage de plomb de 15 cm et d'un autre complémentaire de galène de 12 cm d'épaisseur. L'ouverture de la chambre d'irradiation et la manipulation nécessaire pour placer ou retirer les produits à irradier ont lieu à distance.

Le calcul théorique et les mesures chimiques (en utilisant la méthode de dosimétrie au sulfate ferreux) de la répartition de l'intensité moyenne du rayonnement émis par la source montrent que les valeurs théoriques diffèrent à peu près 15% de celles qui ont été trouvées par expérience.

Η ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΣ ΕΛΛΗΝ. ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ ΕΙΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΑΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΑΥΤΩΝ

Υπό Δρος Κ. Γ. ΜΑΚΡΗ, Χημικού και Π. Ν. ΔΗΜΟΤΑΚΗ, Χημικού

Εισήχθη η 29η Ιανουαρίου 1956

1. Εισαγωγή

Αι υποθέσεις επί της ύπαρξης πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων εις την Ελλάδα υπήρξαν πάντοτε εσίοι. Πράγματι αι τελευταίως (1951) διατυπωθείσαι πιθανότητες υπό του καθηγητού Dr von Loscy (*) καλύπτουν μέγα μέρος της ελληνικής υπαίθρου. Κατ' αυτόν, ευρείαι έκτασεις της Θεσσαλίας, της Ήπειρου, της Θράκης και της Πελοποννήσου παρουσιάζουν πιθανότητα να έγκλειουν τον υγρόν πλούτον.

Φυσικαί ξεοδοι πετρελαίου ήσαν εκπαλαι γνωσταί, ως π.χ. ή της περιοχής της Ζακύνθου, εις την όποιαν από δεκαετηρίδων ειγεν έπιχειρηθή ή εκμετάλλευσις εις μικράν κλίμακα. Ήδη, ως ανεγράφη, Αμερικανός ιδιώτης ανέλαβε την εκμετάλλευσιν των πετρελαίων της Ζακύνθου. Επίσης αι έπιτελούμεναι γεωτρήσεις εις την περιοχήν του Έβρου φαίνεται πως οδηγούν εις θετικά άποτελέσματα. Έξ άλλου, αι περιέργως διακοπέσαι γεωτρήσεις εις την περιοχήν του Πύργου της Ηλείας, γενόμεναι κατά το πρόσφατον παρελθόν, δέν άποκλείεται να έδωσαν ένθαρρυντικά άποτελέσματα, άτινα όμως δέν έγέγοντο γνωστά.

Τό συνεχώς αύξανόμενον ένδιαφέρον πάντων περι των ελληνικών πετρελαίων έδωσεν άφορμήν εις ήμάς να μελετήσωμεν δύο ελληνικά δείγματα, έν εκ Ζακύνθου και έν εκ του Αγίου Τρύφου Αιτωλοακαρνανίας, ως και έν ξένης προελεύσεως (Ras Tanura) * πρós σύγκρισιν. Αντικείμενον της μελέτης ήτο ή άπομόνωσις των ύπαρχουσών έντός αυτών πορφυρινών και ό χαρακτηρισμός τούτων εκ του φάσματος άπορροφήσεως, καθ' όσον αυταί άποτελούν κριτήριον της πιθανής προελεύσεως των πετρελαίων εκ του ζωϊκού ή φυτικού κόσμου.

2. Θεωρητικόν μέρος

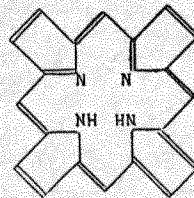
Τά άνερχόμενα της γης πετρέλαια, ως προϊόντα γεωχημικών μεταβολών ζωϊκών ή φυτικών οργανισμών, περιέχουν διάφορα οργανικά παράγωγα συμπλόκου δομής, κατά προφανή λόγον άποδιδόμενα εις χαρακτηριστικάς ένώσεις βιολογικής σημασίας των ζώων και των φυτών. Ούτω εις πετρώματα διαφόρων ηλικιών, άνευρέθησαν έντός των πετρελαίων πορφυρίναι (*), χιτίνη (*), χρωστικά άνθρακίνονης (*), οιστρογόνοι ένώσεις (*) κλπ.

Κατά τό 1933 άνευρέθησαν εις υποστρώματα της τριτογενούς περιόδου άνέπαφα παράγωγα της χλωροφύλλης (*) πρασίνου χρώματος, ως και της αιματίνης (*). Η διαπίστωσις της ύπαρξεως αυτών ώδήγησε τον Treib: εις τό να έπιληφθή συστηματικής μελέτης πρós καθορισμόν των οργανικών τούτων ένώσεων. Ουτός παρετήρησεν ότι τά εκχυλίματα των βιτωμενιούχων σχιστολιθών λίαν παλαιάς γεωλογικής έποχής, ως του τριαδικού, ως έπίσης και τά εκχυλίματα των πετρελαίων, παρουσίαζον τά χαρακτηριστικά φάσματα των συμπλόκων άλάτων των πορφυρινών μετά διαφόρων μετάλλων (*). Τελευταίως ή έντός των πετρελαίων παρουσία των μετά βαναδίου συμπλόκων των πορφυρινών έπεβεβαιώθη υπό του Skinner (*), ό δέ Overberger κ. ά. (*), έπροχώρησαν μέχρι της άπο-

μώσεως αυτών. Έξ άλλου ό Dunning κ. ά. (11) απέδειξαν ότι αι σύμπλοκοι μεταλλοπορφυρίναι είναι οι κύριοι συντελεσταί της μεσεπιφανειακής ένεργείας των όρυκτελαίων.

Η άνεύρεσις εις ίχνη τοιαύτης φύσεως ένώσεων ηύξησε μεγάλως τό ένδιαφέρον αυτών, άφ' ενός επί της όλης πορείας της κλασματώσεως των πετρελαίων * και άφ' έτέρου επί του προβλήματος της προελεύσεως αυτών. Πράγματι, αι πορφυρίναι, ως κατάλοιπα προϊστορικών ζωϊκών ή φυτικών οργανισμών, δύνανται να συμβάλουν εις την διερεύνησιν του όλου γεωχημικού προβλήματος των πετρελαίων, αλλά και να καθορίσουν την ζωϊκήν και φυτικήν προέλευσιν αυτών.

Υπό τό δνομα πορφυρίναι υποδηλοϋται έν εύρεία έννοιία όλόκληρος τάξις οργανικών ένώσεων έχουσών την ως έπεται γενικήν δομήν:



* Ητοι συνίσταται εκ τεσσάρων πυρρολικών δακτυλίων ήνωμένων μεταξύ των, ούτως ώστε να σχηματίζεται εις μεγαλύτερος δακτύλιος.

Γνωστοϋ όντος ότι τά μόρια της χλωροφύλλης (της πρασίνης χρωστικής των φυτών) και της αιματίνης (της έρυθράς χρωστικής του αίματος) έχουν τον βασικόν σκελετόν της πορφυρίνης, δύναται τις εύκόλως ν' άντιληφθή την βιολογικήν σπουδαιότητα των πορφυρινών, ως καταλοίπων των άνωτέρω ένώσεων.

Αι πορφυρίναι, άτινες άπαντούν εις την φύσιν υπό ποικίλας μορφάς, είναι στερεά σώματα ύψηλού σημείου τήξεως. Αδται, ως μη δύναμναι να κρυσταλλωθούν εύκόλως, λαμβάνονται συνήθως υπό μορφήν φαιάς κόμην. Διαλύονται εις οργανικούς διαλύτες προσδίδουσαι ώραίους έρυθρούς χρωματισμούς, ή δέ παρουσία των εις έν διάλυμα δύναται να πιστοποιηθί και εις έλαχίστην ακόμη ποσότητα φασματοσκοπικώς. Τό φάσμα άπορροφήσεως αυτών δεικνύει χαρακτηριστικάς τινας ζώνας εις τό όρατόν φώς (εκ του πρασίνου μέχρι του έρυθρού), τέσσαρες δέ εκ των ζωνών αυτών είναι τόσον χαρακτηριστικά δια την τάξιν αυτήν των χρωστικών, ώστε ούδεμία παραμένει άμφιβολία περί της ταυτότητός των. Αι τέσσαρες αυταί ζώναι έμφανίζονται εις την καμπύλην του φάσματος άπορροφήσεως ως τέσσαρα μέγιστα. Ταϋτα δια μέν τάς πορφυρίνας εκ της χλωροφύλλης είναι εις τά μήκη κύματος 497,5, 531,7, 567,5 και 621,6 μμ, δια δέ τάς εκ της αιματίνης εις τά μήκη κύματος 494,9, 528,2, 567,6 και 623,3 μμ. Παρ' όλον ότι αι δύο αυταί καμπύλαι έχουν βασικώς την αυτήν μορφήν, δύναμεθα να διακρίνωμεν τό είδος των πορφυρινών δι' έπακριβούς παρατήρησεως των μεγίστων τούτων.

Αι πορφυρίναι εύρίσκονται έντός των πετρελαίων ως σύμπλοκα άλατα μετά διαφόρων μετάλλων, ως

* Τά συγκρατούμενα μέταλλα υπό μορφήν συμπλόκων άλάτων των πορφυρινών (Fe, V, Ni), δηλητηριάζουν τούς καταλύτας της κατεργασίας των πετρελαίων.

* Τό εκ Ζακύνθου δείγμα προσεκομίσθη εις ήμάς υπό του χημικού κ. Ίωάννου Βαβουγιού, όστις συνέλεξε τούτο κατόπιν παρακλήσεώς μας. Τό εκ Αγίου Τρύφου δείγμα προσεκομίσθη υπό ίδιούτου, έσφραγισμένον υπό της Χωροφυλακής, πρós άνάλυσιν εις τό Χημικόν και Μικροβιολογικόν Ίνστιτούτον. Τό εκ Ras Tanura δείγμα μας παρεχωρήθη υπό της Έταιρείας ΕΛΒΥΝ τή εύγενεί φροντίδι του τεχνικού συμβούλου αυτής Δρος Άναστασ. Κώνστα.